

Р. Л. СТРАТОНОВИЧ и Э. А. ЖИЛЬКОВ

НЕКОТОРЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ И ИХ ТЕОРЕТИКО-ИНФОРМАЦИОННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Показано, что точная формула связи свободных энергий Гиббса и Гельмгольца соответствует не преобразованию Лежандра, а преобразованию Фурье—Лапласа.

Преобразование Лежандра является приближенной асимптотической формой точного преобразования. Через термодинамические функции по точным формулам выражаются как плотности вероятности, так и характеристические функции равновесных флуктуаций. Выведена имеющая прямой теоретико-информационный смысл формула связи энтропий состояний с фиксированным и не фиксированным внутренним параметром, учитывающая неинформацию, возникающую вследствие флуктуаций этого параметра.

Введение

Как известно, в термодинамике рассматриваются различные свободные энергии: одна свободная энергия (обозначим ее $\Psi(\vec{A})$) является функцией внутренних параметров \vec{A} , а другая ($\Phi(\vec{a})$) — функцией внешних параметров \vec{a} [1, 2]. Эти функции обычно связываются между собой преобразованием Лежандра

$$\Phi(\vec{a}) = \Psi(\vec{A}(\vec{a})) - \vec{A} \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{A}}(\vec{A}(\vec{a})), \quad (1)$$

где $\vec{A}(\vec{a})$ есть решение уравнения $\vec{a} = \frac{\partial \Psi(\vec{A})}{\partial \vec{A}}$.

Простым хорошо известным примером является частный случай, когда $A=V$ — объем термодинамической системы, а $a=-p$ — давление. Под $\Psi(A)$ мы понимаем ту свободную энергию, которая устанавливается в системе, когда в ней насильственно зафиксировано некоторое точное значение внутреннего параметра (не следует путать это с фиксацией среднего значения $\bar{A} = \langle A \rangle$ данного параметра).

При более детальном рассмотрении, а именно при исследовании равновесных флуктуаций (особенно не гауссовых), обнаруживается, однако, что формула связи (1) имеет приближенный характер. Она является лишь асимптотическим следствием из более точного соотношения связи (см. формулу (22)), при свободной энергии системы $\Psi(\vec{A})$,

неограниченно увеличивающейся пропорционально массе M системы

$$\Psi(\vec{A}) = M\psi(\vec{A})[1 + o(1)],$$

где $\psi(\vec{A}) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\Psi(\vec{A})}{M}$ — удельная свободная энергия. Тогда аналогично можно записать и вторую свободную энергию

$$\Phi(\vec{a}) = M\phi(\vec{a}) \cdot [1 + o(1)],$$

где $\phi(\vec{a}) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\Phi(\vec{a})}{M}$ — удельный термодинамический потенциал, причем функции $\psi(\vec{A})$, $\phi(\vec{a})$ (а значит и $M\psi$, $M\phi$) действительно связаны соотношением Лежандра (1) (см. (32)). При фиксированной (хотя и большой) массе M точная формула связи между $\Psi(\vec{A})$ и $\Phi(\vec{a})$ отличается от (1).

Выводимую в дальнейшем формулу связи можно считать следствием формулы Гиббса [3], а также следствием еще более фундаментальных соотношений термодинамики.

Если исходить из формулы Гиббса и гамильтониана системы

$$H(\vec{X}, \vec{a}) = H_0(\vec{X}) - \vec{A}(\vec{X}) \vec{a},$$

то, следуя работе [4], можно считать $\vec{A}(\vec{X})$ частью динамических переменных. Пусть \vec{X}' — остальные переменные (т. е. $\vec{X} = (\vec{A}, \vec{X}')$), тогда обозначая

$$e^{-\beta\Psi(\vec{A})} = \int e^{-\beta H(\vec{X}, \vec{a})} d\vec{X}',$$

из известной формулы $\left(\beta = \frac{1}{\theta}\right)$

$$e^{-\beta\Phi(\vec{a})} = \int e^{-\beta H(\vec{X}, \vec{a})} d\vec{A} d\vec{X}'$$

получим формулу (22).

Описанная выше свободная энергия $\Psi(\vec{A})$ удобна в том отношении, что через нее точным образом записывается распределение вероятности флуктуаций параметра в самом общем случае (безразлично, большие или малые флуктуации, гауссовы или негауссовы). Кроме того, оказывается, характеристическая функция произвольных равновесных флуктуаций может быть точно записана через вторую свободную энергию $\Phi(\vec{a})$ (см. формулу (24), а также [5]). Это служит основанием применения так называемого метода Гиббса [6] при исследовании равновесных флуктуаций.

То обстоятельство, что излагаемая теория применительно к малым гауссовым флуктуациям приводит к известным результатам обычной теории, не должно уменьшать принципиальной важности универсальных точных соотношений.

В настоящей статье в процессе изложения привлекаются понятия теории информации. Выводится формула связи энтропии (негинформации) системы с фиксированным и не фиксированным внутренним параметром. Оказывается, что эта формула совпадает с основной формулой теории информации, касающейся условной энтропии. Тем самым

показано, что основные идеи и результаты прекрасно согласуются с идеями теории информации.

Интересным следствием излагаемой теории является тот факт, что флуктуирующая термодинамическая система описывается двумя (вообще несовпадающими) уравнениями состояния. Одно из них связывает точное значение параметра a со средним значением A второго параметра. Второе связывает значение $a_0 = \frac{\partial \Psi(A)}{\partial A}$ (его можно интерпретировать как некоторое среднее $\langle a \rangle$) с точным значением внутреннего параметра A . В асимптотическом приближении ($M \rightarrow \infty$) указанные уравнения состояния отождествляются.

В заключение статьи проводится исследование двух асимптотических случаев (большие M), причем учитываются отклонения свободных энергий $\Psi(A)$ и $\Phi(a)$ от их асимптотических значений $M\psi(A)$, $M\phi(a)$. Получены формулы преобразования этих отклонений.

§ 1. Основные соотношения и их интерпретация

Возьмем за исходное основную формулу статистической физики

$$\omega(\vec{A}) \Delta \vec{A} = \text{const} \cdot \Omega(\vec{A}, \vec{A} + \Delta \vec{A}) \cdot e^{-\beta V(|\vec{A}|)}. \quad (2)$$

Здесь $V(|\vec{A}|)$ — энергия, соответствующая фиксированному значению параметра \vec{A} , $\Omega(\vec{A}, \vec{A} + \Delta \vec{A})$ — кратность вырождения состояния $(\vec{A}, \vec{A} + \Delta \vec{A})$.

Если ввести энтропию

$$S(\vec{A}, \vec{A} + \Delta \vec{A}) = \ln \Omega(\vec{A}, \vec{A} + \Delta \vec{A}),$$

то (2) можно записать в виде

$$\omega(\vec{A}) \Delta \vec{A} = \text{const} \cdot e^{-\beta V(|\vec{A}|) + S(\vec{A}, \vec{A} + \Delta \vec{A})} = \text{const} \cdot e^{-\beta \Psi(\vec{A}, \vec{A} + \Delta \vec{A})}, \quad (3)$$

где $\Psi(\vec{A}, \vec{A} + \Delta \vec{A}) = V(|\vec{A}|) - \Theta S(\vec{A}, \vec{A} + \Delta \vec{A})$ — свободная энергия состояния $(\vec{A}, \vec{A} + \Delta \vec{A})$.

Если \vec{A} дискретный параметр, то формулу (3) запишем в виде

$$\omega(\vec{A}) = \text{const} \cdot e^{-\beta V(|\vec{A}|) + S(|\vec{A}|)}, \quad (4)$$

где $S(|\vec{A}|)$ — энтропия (неинформация), соответствующая фиксированному значению \vec{A} .

В случае непрерывного параметра формула для плотности распределения вероятностей, соответствующая (3), имеет вид

$$\omega(\vec{A}) = \text{const} \cdot g(\vec{A}) e^{-\beta V(|\vec{A}|) + S(|\vec{A}|)}, \quad (5)$$

где $g(\vec{A})$ — плотность некоторой вспомогательной меры (см., например, [7]).

Она, в частности, может иметь смысл густоты $g(A) = \frac{dN}{dA}$ близко распо-

ложенных дискретных значений квазинепрерывного параметра A .

Константу в (4), (5) определяем из условия нормировки

$$\int \omega(\vec{A}) d\vec{A} = 1. \quad (6)$$

Так, для дискретного случая из (4) будем иметь

$$\omega(\vec{A}) = e^{\beta\Phi - \beta\Psi(|\vec{A}|)}, \quad (7)$$

где

$$\Psi(|\vec{A}|) = \vec{V}(|A|) - \Theta S(|\vec{A}|) \quad (8)$$

и

$$e^{-\beta\Phi} = \sum_{\vec{A}} e^{-\beta\Psi(|\vec{A}|)}.$$

Функция Φ есть свободная энергия

$$\Phi = V - \Theta S, \quad (9)$$

где V — средняя энергия, а S — полная энтропия системы. Выясним связь формулы (7) с теорией информации. Энтропия или негинформация, соответствующая флуктуациям дискретного параметра \vec{A} , равна

$$S_{\vec{A}} = - \langle \ln \omega(\vec{A}) \rangle \quad (10)$$

или в силу (7)

$$S_{\vec{A}} = \beta \langle \Psi(|\vec{A}|) \rangle - \beta\Phi. \quad (11)$$

Воспользовавшись термодинамическими соотношениями (8) и (9) и тем, что средняя энергия системы равна

$$V = \langle V(|\vec{A}|) \rangle, \quad (12)$$

находим из (11)

$$S = \langle S(|\vec{A}|) \rangle + S_{\vec{A}}. \quad (13)$$

Мы получили хорошо известный в теории информации результат [8]: энтропия составной системы равна сумме энтропии $\vec{S}_{\vec{A}}$ флуктуаций переменной \vec{A} и усредненной по \vec{A} энтропии $\langle S(|A|) \rangle$ флуктуаций остальных переменных (условной энтропии). Приведенные рассуждения обобщаются и на случай непрерывного параметра \vec{A} . Формула (8) при этом сохраняется, а (7) принимает вид

$$\omega(\vec{A}) = g(\vec{A}) \cdot e^{\beta\Phi - \beta\Psi(|\vec{A}|)}. \quad (14)$$

Вместо (10) следует воспользоваться формулой

$$S_{\vec{A}} = - \left\langle \ln \frac{\omega(\vec{A})}{g(\vec{A})} \right\rangle.$$

Поскольку $\omega(\vec{A})$ и $g(\vec{A})$ в (14) представляют собой скалярные плотности, очевиден инвариантный характер формулы (14), а также энтропий $S_{\vec{A}}$, S относительно замены переменных $\vec{A}' = \vec{A}'(\vec{A})$.

Частным случаем сформулированных выше утверждений является каноническое распределение Гиббса. Для него нужно положить

$$\vec{A} = (\vec{p}, \vec{q}); S(\vec{p}, \vec{q}) = 0; \Psi(\vec{A}) = H(\vec{p}, \vec{q}); g(\vec{p}, \vec{q}) = 1. \quad (15)$$

Подстановка (14) в (6) дает

$$\omega(\vec{p}, \vec{q}) = e^{\beta\Phi - \beta H(\vec{p}, \vec{q})}.$$

Не представляет труда распространить полученные результаты на случай, когда имеется цепочка параметров $\dots, A_{k-1}, A_k, A_{k+1}, \dots$. Плотность распределения «внутреннего» параметра A_k при условии, что зафиксированы значения «внешних» параметров A_{k+1}, \dots , определяется формулой

$$\omega(A_k | A_{k+1}, \dots) = e^{\beta\Psi(\dots, A_k | A_{k+1}, \dots) - \beta\Psi(\dots, A_{k-1} | A_k, A_{k+1}, \dots)}, \quad (16)$$

являющейся обобщением формулы (7).

Здесь $\Psi(\dots, A_k | A_{k+1}, \dots)$ — функция от A_{k+1}, \dots (но не от \dots, A_k), имеющая смысл свободной энергии системы при условии, что зафиксированы параметры A_{k+1}, \dots . Очевидно, что в силу условия нормировки функции цепочки $\dots, \Psi(\dots, A_k | A_{k+1}, \dots), \dots$, связаны между собой соотношениями

$$e^{-\beta\Psi(\dots, A_k | A_{k+1}, \dots)} = \sum_{A_k} e^{-\beta\Psi(\dots, A_{k-1} | A_k, A_{k+1}, \dots)}.$$

Кроме (16) можно также указать внешне более общую формулу

$$\omega(A_k, \dots, A_{k+m} | A_{k+m+1}, \dots) = e^{\beta\Psi(\dots, A_{k+m} | A_{k+m+1}, \dots) - \beta\Psi(\dots, A_{k-1} | A_k, \dots)} \quad (17)$$

$(k + m > k)$

Аналогично предыдущему можно записать выражения для энтропии и энергии «внутренних» параметров \dots, A_k при фиксированных «внешних» параметрах A_{k+1}, \dots .

$$S(\dots, A_k | A_{k+1}, \dots) = -\langle \ln \omega(\dots, A_k | A_{k+1}, \dots) | A_{k+1}, \dots \rangle, \quad (18)$$

$$V(\dots, A_k | A_{k+1}, \dots) = \langle V(\dots, A_{k-1} | A_k, A_{k+1}, \dots) | A_{k+1}, \dots \rangle. \quad (19)$$

Обозначение $\langle \dots | \dots \rangle$ означает усреднение по всем переменным, стоящим до черты, при фиксировании переменных, стоящих после нее.

Формула (18) есть просто определение понятия энтропии или нег-информации переменных \dots, A_k , а формула (19) — определение частич-но усредненной энергии всей системы. Как частный случай из них вы-текают соответствующие выражения (10) и (12). Обобщением основной формулы теории информации, касающейся условной энтропии, на це-

почку параметров является формула

$$S(\dots, A_k | A_{k+1}, \dots) = S(A_k | A_{k+1}, \dots) + \langle S(\dots, A_{k-1} | A_k, A_{k+1}, \dots) | A_{k+1}, \dots \rangle \quad (20)$$

(в последнем члене усреднение по A_k).

Частным случаем ее является выражение (13). В самом деле, обозначая переменные \dots, A_{k-1} через B , имеем

$$S_{\vec{A}|B} = S_{\vec{B}|\vec{A}} + S_{\vec{A}},$$

где

$$S_{\vec{B}|\vec{A}} = \langle S(\vec{B} | \vec{A}) \rangle$$

(усреднение по \vec{A}).

Пока не делаем никаких предположений относительно вида свободных энергий и соотношения (17), (18), (19), (20) справедливы без каких-либо ограничений. Конкретизируем результаты для важного класса задач, когда термодинамические параметры являются сопряженными.

§ 2. Переход к статистической термодинамике

По определению термодинамические параметры A_k и A_{k+1} являются сопряженными, если в свободной энергии состояния с фиксированными A_k, A_{k+1}, \dots , смешанный член имеет линейный по A_{k+1} вид

$$\Psi(\dots, A_{k-1} | A_k, A_{k+1}, \dots) = \Psi_0(A_k) + \Psi_1(A_k) A_{k+1} + \Psi_2(A_{k+1}, \dots).$$

Очевидно, что заменой переменной A_k мы всегда можем добиться того, чтобы $\Psi_1(A_k)$ обратилось в $-A_k$, поэтому

$$\Psi(\dots, A_{k-1} | A_k, A_{k+1}, \dots) = \Psi_0(A_k) - A_k \cdot A_{k+1} + \Psi_2(A_{k+1}, \dots),$$

Чтобы наши обозначения совпали с обычными, обозначим посредством $A_k = A$ внутренний термодинамический параметр, а $A_{k+1} = a$ — сопряженный ему внешний термодинамический параметр. Применяя общую формулу для плотности распределения вероятностей (16), находим распределение внутреннего параметра

$$\omega(A | a) = e^{\beta\Phi(a) - \beta\Psi_0(A) + \beta a A}, \quad (21)$$

где в силу (6)

$$e^{-\beta\Phi(a)} = \int e^{-\beta\Psi_0(A) + \beta a A} dA. \quad (22)$$

Выражение (22) можно рассматривать как одну из формул интегрального преобразования Фурье—Лапласа. Совершая обратное преобразование при соответствующем выборе контура интегрирования C , имеем

$$e^{-\beta\Psi_0(A)} = \frac{1}{2\pi i} \int_C e^{-\beta\Phi(a) - \beta a A} d(\beta a). \quad (23)$$

Функции $\Phi(a)$ и $\Psi_0(A)$ являются соответственно термодинамическим потенциалом Гиббса и свободной энергией Гельмгольца, фигурирую-

щими в методе Гиббса [3]. Зная функцию распределения, находим характеристическую функцию

$$\Theta(iu) = \int w(A) e^{i u A} dA. \quad (24)$$

Подставляя (21) в (24) и учитывая (22), получаем

$$\Theta(iu) = e^{\beta\Phi(a) - \beta\Phi(a + kT u)}. \quad (25)$$

Следовательно, моменты и коммулянты равновесных флуктуаций внутреннего параметра могут быть получены из $\Phi(a)$ простым дифференцированием. Для справок выпишем, например, формулу для коммулянтов

$$K_n(a) = \frac{1}{i^n} \left. \frac{d^n \ln \Theta}{du^n} \right|_{u=0} = -(kT)^{n-1} \cdot \frac{d^n \Phi(a)}{da^n}.$$

В связи с возможностью описания термодинамической системы двумя функциями, имеется два уравнения состояния. Первое уравнение состояния связано с $\Phi(a)$

$$\bar{a} = - \frac{\partial \Phi(a)}{\partial a} = f_1(a), \quad (26)$$

а второе с $\Psi_0(A)$

$$\bar{a} = \frac{\partial \Psi_0(A)}{\partial A} = f_2(A) \quad (27)$$

(черта означает усреднение).

Функции $f_2(A)$ и $f_1(a)$ в общем случае не являются взаимно обратными. В асимптотическом пределе ($M \rightarrow \infty$) § 3 одно уравнение состояния переходит в другое. О физическом смысле обоих уравнений говорилось во введении.

§ 3. Асимптотическое поведение термодинамических функций

Посмотрим, во что переходит при большом M основное соотношение (22), если положить

$$\Psi_0(A) = M\psi(A_1) + \psi_1(A_1), \quad (28)$$

где $\psi(A_1) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\Psi_0(A)}{M}$ — удельная свободная энергия, $A_1 = \frac{A}{M}$ — удель-

ное значение внутреннего параметра, $\psi_1(A_1)$ — добавка к термодинамическому потенциалу, не зависящая от M . Поскольку полное число частиц в системе очень велико (в асимптотическом пределе $M \rightarrow \infty$), то при подстановке (28) в (22) показатель у экспоненты можно разложить в ряд по степеням $x = A_1 - A_{10}$. Удельное равновесное значение A_{10} удовлетворяет уравнению

$$a = \left. \frac{\partial \Psi_0}{\partial A} \right|_{A_1=A_{10}} = \left. \frac{\partial \psi(A_1)}{\partial A_1} \right|_{A_1=A_{10}} \quad (29)$$

В результате мы получаем

$$\Phi(\vec{a}) = M\psi(A_{10}) - kT \ln I(a), \quad (30)$$

причем в (30) A_{10} выражается через a посредством уравнения (29), а $I(a)$ определяются так:

$$I(a) = \int \exp \left\{ -\frac{M\beta}{2} \psi'' x^2 - \frac{M\beta}{6} \psi''' x^3 - \frac{M\beta}{24} \psi^{IV} x^4 - \beta\psi' x - \frac{\beta}{2} \psi_1 x^2 \right\} dx. \quad (31)$$

Делая в (31) замену переменных $x = \frac{y}{\sqrt{M}}$, вычисляем интеграл, исполь-

зуя разложение экспонент по малому параметру $\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{M}}$.

Окончательно имеем

$$\Phi(a) = M\varphi(a) + \varphi_1(a) + \frac{\theta}{2} \ln \beta \psi''(A(a)) + O\left(\frac{1}{M^{1/2}}\right), \quad (32)$$

где

$$\varphi(a) = \psi(A_{10}(a)) - a A_{10}(a); \quad \varphi_1(a) = \psi_1(A_{10}(a)).$$

Полагая

$$\Phi(a) = M\varphi(a) + \varphi_1(a) \quad (33)$$

и подставляя (33) в (23), мы находим

$$\Psi_0(A) = M\psi(A) + \psi_1(A) - \frac{\theta}{2} \ln \beta^{-1} \psi''(a_1(A)), \quad (34)$$

причем

$$\psi(A) = \varphi(a_1(A)) + a_1(A) A; \quad A = -\left. \frac{\partial \Phi(a)}{\partial a} \right|_{a=a_1}; \quad \psi_1(A) = \varphi_1(a_1(A)).$$

В выражениях (32) и (34) члены

$$\frac{\theta}{2} \ln \beta \psi'' = \frac{\theta}{2} \ln \sigma(a); \quad \frac{\theta}{2} \ln \beta^{-1} \psi'' = \frac{\theta}{2} \ln \sigma(A)$$

(σ — дисперсия флуктуирующего параметра) являются поправками, отличающими преобразование Фурье — Лапласа от преобразования Лежандра. Эти поправки к термодинамическим функциям обусловлены учетом флуктуаций и при обратных преобразованиях взаимно ликвидируют друг друга. Согласно (26) и (27) с учетом конкретного вида термодинамических функций $\Phi(a)$ и $\Psi_0(A)$ (32) и (28) получим следующие уравнения состояния:

$$\bar{a} = \frac{\partial \varphi(A)}{\partial A} + \frac{1}{M} \frac{\partial \varphi_1(A)}{\partial A}, \quad (35)$$

$$\bar{A}_1 = -\frac{\partial \varphi(a)}{\partial a} - \frac{1}{M} \left[\frac{\partial \varphi_1(a)}{\partial a} + \frac{\theta}{2\psi''(a)} \frac{\partial \psi''(a)}{\partial a} \right]. \quad (36)$$

Таким образом, в асимптотическом пределе $M \rightarrow \infty$ уравнения состояния (35) и (36) совпадают друг с другом. При любом конечном значении M флуктуирующая система описывается двумя разными уравнениями состояния. Отличие обусловлено наличием флуктуаций внутреннего параметра. Аналогично просчитывается случай, когда добавка к свободной энергии обусловлена поверхностными эффектами

$$\Psi_0(A_1) = M\psi(A_1) + M^{2/3}\psi_2(A_1), \quad (37)$$

где $\psi_2 = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\Psi_2(A)}{M^{2/3}}$ — удельная поверхностная энергия.

Термодинамический потенциал для случая (37) равен

$$\Phi(a) = M\phi(a) + M^{2/3}\phi_2(a) - M^{2/3} \frac{[\phi'_2(a)]^2}{2\phi''(a)} + O(1). \quad (38)$$

Отметим, что во втором примере роль флуктуаций особенно существенна. Это видно из того, что член, обремененный флуктуациями внутреннего параметра, увеличивается с увеличением числа частиц. Мы не будем приводить уравнений состояний, соответствующих (37) и (38). Ясно, что, как и в первом примере, они при любом конечном M различны и только в пределе $M \rightarrow \infty$ становятся одинаковыми.

В заключение авторы выражают благодарность В. Л. Гинзбургу и С. М. Рытову за обсуждение вопросов, затронутых в настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Леонтович М. А. Статистическая физика. Гостехиздат, 1944.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Гостехиздат, 1951.
3. Гиббс Д. В. Основные принципы статистической механики. Гостехиздат, 1946.
4. Богуславский С. А. Избранные труды по физике. Физматгиз, 1961.
5. Стратонович Р. Л. ЖЭТФ, 39, 1647, 1960.
6. Магалинский В. Б., Терлецкий Я. П. ЖЭТФ, 34, 729, 1958.
7. Стратонович Р. Л. ЖЭТФ, 28, 409, 1955.
8. Теория передачи электрического сигнала при наличии помех. Под ред. Н. А. Железнова. ИЛ, М., 1963, стр. 54—57.

Поступила в редакцию
25. 2 1964 г.

Кафедра
общей физики
для мехмата