

ОТ СУЩЕСТВУЮЩЕГО К ВОЗНИКАЮЩЕМУ: ВРЕМЯ И СЛОЖНОСТЬ В ФИЗИЧЕСКИХ НАУКАХ

Книга посвящена анализу фундаментальных понятий современной статистической физики: обратимости механического движения, неустойчивости динамических систем, необратимости. В качестве основного постулата принимается сформулированный на микроскопическом уровне второй закон термодинамики — закон, возрастания энтропии и тем самым несимметрия времени. Переход от динамического обратимого по времени описания к вероятностному осуществляется путем специального преобразования, нарушающего временную симметрию. При этом вводится новое понятие — внутреннее время, характеризующее процессы в неустойчивых динамических системах. На многочисленных примерах из физики, химии и биологии демонстрируется конструктивная роль необратимых процессов.

Для широкого круга читателей различных специальностей — физиков, химиков, биологов и представителей других смежных профессий.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	3
Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие	9
Глава 1. Введение. Время в физике	21
Динамическое описание и его пределы	21
Второе начало термодинамики	25
Молекулярное описание необратимых процессов	30
Время и динамика	32
Часть I. ФИЗИКА СУЩЕСТВУЮЩЕГО	35
Глава 2. Классическая динамика	37
Введение	37
Гамильтоновы уравнения движения и теория ансамблей	39
Операторы	45
Равновесные ансамбли	47
Интегрируемые системы	47
Эргодические системы	50
Динамические системы не интегрируемы и не эргодичны	56
Слабая устойчивость	60
Глава 3. Квантовая механика	64
Введение	64
Операторы и дополнительность	67
Правила квантования	69
Изменение во времени в квантовой механике	74
Теория ансамблей в квантовой механике	77
Представления Шредингера и Гейзенберга	80

Равновесные ансамбли	82
Проблема измерения	82
Распад нестабильных частиц	85
Полна ли квантовая механика?	87
Часть II. ФИЗИКА ВОЗНИКАЮЩЕГО	90
Глава 4. Термодинамика	92
Энтропия и больцмановский принцип порядка	92
Линейная неравновесная термодинамика	99
Теория термодинамической устойчивости	105
Применение к химическим реакциям	108
Глава 5. Самоорганизация	116
Устойчивость, бифуркация и катастрофы	116
Бифуркации — брюсселятор	122
Разрешимая модель бифуркации	126
Когерентные структуры в химии и биологии	130
Экология	133
Заключительные замечания	137
Глава 6. Неравновесные флуктуации	138
Нарушение закона больших чисел	138
Химические игры	142
Неравновесные фазовые переходы	146
Критические флуктуации в неравновесных системах	149
Колебания и нарушение временной симметрии	150
Пределы сложности	152
Влияние окружающего шума	154
Заключительные замечания	156
Часть III. МОСТ ОТ СУЩЕСТВУЮЩЕГО К ВОЗНИКАЮЩЕМУ	158
Глава 7. Кинетическая теория	160
Введение	160
Кинетическая теория Больцмана	164
Корреляции и энтропия омоложения	170
Энтропия Гиббса	175
Теорема Пуанкаре — Мисры	176
Новая дополнительность	178
Глава 8. Микроскопическая теория необратимых процессов	182
Необратимость и обобщение формализма классической и квантовой механики	182
Новая теория преобразований	184
Построение оператора энтропии и теория преобразований, преобразование пекаря	190
Оператор энтропии и катастрофа Пуанкаре	193
Микроскопическая интерпретация второго начала термодинамики;	196

коллективные моды	
Частицы и диссипация; негамильтонов микромир	198
Глава 9. Законы изменения	201
Дилемма Эйнштейна	201
Время и изменение	204
Время и энтропия как операторы	207
Уровни описания	211
Прошлые и будущее	213
Открытый мир	215
Глава 10. Необратимость и структура пространства-времени	217
Второе начало термодинамики как динамический принцип	217
Наведение моста между динамикой и термодинамикой	222
Внутреннее время	232
От прошлого к будущему	236
Энтропийный барьер	239
Необратимость и нелокальность	241
Предел Больцмана — Грэда	243
Переход к макроскопической формулировке	244
Новая структура пространства-времени	246
Состояния и законы как результат взаимодействия существующего и возникающего	249
Заключительные замечания	250
ПРИЛОЖЕНИЯ	255
Приложение А. Операторы времени и энтропии для преобразования пекаря	255
Приложение В. Необратимость и кинетический подход	261
Динамика корреляций	261
Квантовомеханическая теория рассеяния в суперпространстве	266
Приложение С. Энтропия, измерения и принцип суперпозиции в квантовой механике	270
Чистые и смешанные состояния	270
Оператор энтропии и генератор движения	272
Супероператор энтропии	274
Приложение D. Когерентность и случайность в квантовой теории	276
Операторы и супероператоры	276
Классические коммутационные соотношения	278
Квантовые коммутационные соотношения	280
Заключительные замечания	281
Послесловие редактора перевода	283
Список литературы	313

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Имя Ильи Пригожина — директора отделения физики и химии Брюссельского университета и директора Института термодинамики и статистической физики Техасского университета хорошо известно советскому читателю как по его книгам, многие из которых изданы и на русском языке [1—5], так и по многочисленным оригинальным статьям. За работы по химической термодинамике И. Пригожин в 1977 г. был удостоен Нобелевской премии. Академия наук СССР избрала И. Пригожина в 1982 г. своим иностранным членом.

Предлагаемая читателю новая книга И. Пригожина как по стилю, так и по характеру изложения существенно отличается от написанных им ранее книг. Основное внимание уделяется здесь принципиальным вопросам современного естествознания. Так, на с. 11 автор пишет: «Основная цель этой книги — попытаться показать читателю, что мы переживаем период научной революции, когда коренной переоценке подвергается место и само существо научного подхода, — период, несколько напоминающий возникновение научного подхода в Древней Греции или его возрождение во времена Галилея».

Это высказывание автора, быть может, излишне эмоционально. Основная направленность книги более конкретна. Главная задача состоит в выявлении роли необратимых процессов в природе, фундаментальности и вместе с тем конструктивности этого понятия.

Автор выдвигает три основных тезиса.

1. Необратимые процессы столь же реальны, как и обратимые, а не являются лишь следствием приближенного описания обратимых процессов.

2. Необратимые процессы играют *конструктивную* роль в физике, химии и биологии. Ими определяется возможность возникновения когерентных структур, возможность процессов самоорганизации в открытых системах.

3. Необратимость глубоко связана с динамикой и возникает там, где основные понятия классической и кванто-

вой механики (понятия траектории и волновой функции) перестают отвечать опытным данным.

В связи с выявлением фундаментальной роли понятия необратимости автор считает необходимым вновь пересмотреть и понятие времени. Предисловие автора начинается словами: «Эта книга о времени».

Если в классической и квантовой механике время входит как параметр, то в теории необратимых процессов появляется «второе время», тесно связанное с флуктуационными процессами в макроскопических системах. На с. 15 автор пишет: «Это новое время не является более простым параметром, как время в классической или квантовой механике. Второе время — скорее оператор, подобно операторам, соответствующим различным величинам в квантовой механике».

Рассматриваемые в книге вопросы являются чрезвычайно сложными. Не на все из них; естественно, даны окончательные ответы. Несомненно, однако, что развиваемые в книге идеи будут в значительной степени способствовать решению этих фундаментальных проблем не только физики, но и химии, и биологии.

Естественно также, что в такой сравнительно небольшой книге автор не смог охватить все направления современной теории необратимых процессов. Более того, со времени написания книги (1979) прошло уже несколько лет и по некоторым вопросам за это время достигнуто большее понимание.

С целью, хотя бы в незначительной степени, восполнить этот пробел и написано послесловие к книге. В нем на более конкретной и единой основе дано сопоставление важнейших идей книги с теми, которые развивались в течение ряда лет в работах других авторов.

Уже после окончания работы по подготовке русского издания от профессора И. Пригожина поступил дополнительный материал: предисловие к русскому изданию; новая гл. 10, написанная автором в 1984 г.; новый вариант приложения В. Внесены также небольшие изменения в текст глав 7—9.

Благодаря этим дополнениям книга отражает «сегодняшнюю» позицию автора по всем затронутым в книге вопросам. Это делает, естественно, книгу еще более интересной для читателей.

Ю. Л. Климонтович

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Я очень рад предстоящему выходу этой монографии на русском языке. Со времени ее первого издания интерес к необратимым процессам продолжает экспоненциально возрастать. Ныне ни у кого нет сомнений в том, что необратимые процессы играют решающую роль в большинстве областей науки. Об этом свидетельствуют, в частности, труды последних конференций*). С точки зрения, излагаемой в этой монографии, особенно важно подчеркнуть, что необратимость приводит к глубоким изменениям понятий пространства, времени и динамики. Даже в простейших ситуациях, например в неустойчивости Бенара, легко прослеживаются нарушения пространственной симметрии, возникающие, по-видимому, как следствия необратимости. Химические часы обнаруживают нарушение временной симметрии, поскольку роль двух различных моментов времени становится существенно различной. Развитие самой природы во времени происходит в результате последовательных бифуркаций.

Открывающаяся перед нами новая перспектива делает все более затруднительным принятие традиционных взглядов, согласно которым необратимость возникает на макроскопическом уровне, в то время как фундаментальный «элементарный» уровень может быть описан законами, обратимыми по времени. Эта проблема уже рассматривалась, хотя и весьма поверхностно и бегло, в первом издании данной книги. Учитывая важность проблемы, я счел необходимым добавить новую главу «Необратимость и

*) См., например: *Chemical Instabilities: Application in Chemistry, Engineering, Geology and Material Science*/Ed. G. Nicolis and F. Baras.— Dordrecht: Reidel, 1982; *Instabilities, Bifurcations and Fluctuations in Chemical Systems*/Ed. L. E. Reidel and W. C. Schieve.— Austin: University of Texas Press, 1982.

структура пространства-времени», которая может оказаться полезной в качестве введения в затронутый нами круг вопросов. В нее включены некоторые результаты, полученные после выхода первого издания.

В общих чертах наш подход сводится к следующему. Мы исходим из непреложного фундаментального факта — закона возрастания энтропии и вытекающего из него существования «стрелы времени». Своей задачей мы ставим изучение тех изменений в концептуальной структуре пространства, времени и динамики, к которым приводит принятие второго начала термодинамики в качестве основополагающего постулата. Обоснованием принятой нами точки зрения может служить ссылка на то, что происходящие вокруг нас явления природы несимметричны во времени. Мы все с возрастом стареем. Никому еще не удавалось наблюдать звезду, которая бы, находясь на Главной последовательности, эволюционировала в обратном направлении. Этот эмпирический факт подводит нас к исследованию возможности отобразить допустимые состояния в сжимающую полугруппу, описывающую приближение к состоянию равновесия в будущем. Не вдаваясь в детали, можно сказать, что при таком подходе второе начало термодинамики предстает перед нами как своего рода принцип отбора, вытекающий из законов динамики. Кратко его можно сформулировать следующим образом: в неустойчивых динамических системах невозможно задать начальные условия, которые привели бы к одинаковому будущему для всех степеней свободы. Именно поэтому мы наблюдаем при квантовом рассеянии расходящиеся сферические волны, а не сходящиеся волны, связанные через рассеяние с одним и тем же квантовым состоянием. Как уже отмечалось в первом издании, такой принцип отбора справедлив лишь для сильно неустойчивых классических или квантовых систем. Никто, разумеется, не ожидает, что идеальный (без затухания) гармонический осциллятор будет подчиняться второму началу термодинамики.

Мне представляется весьма знаменательным, что намеченную нами программу в настоящее время удастся последовательно провести для одного важного класса динамических систем — так называемых K -потоков (K — в честь А. Н. Колмогорова), которым посвящена большая часть гл. 10. Переход от динамического, обратимого во времени описания, характерного для классической механики, к вероятностному описанию осуществляется через не-

локальное преобразование специального вида, включающее в себя нарушенную временную симметрию.

Важную роль в этом переходе играет новое понятие времени — внутреннее время, в корне отличное от астрономического времени. Внутреннее время также можно измерить по наручным часам или с помощью какого-нибудь другого динамического устройства, но оно имеет совершенно иной смысл, поскольку возникает из-за случайного поведения траекторий, встречающегося в неустойчивых динамических системах.

Нелокальное преобразование, осуществляющее переход от обратимого во времени описания к вероятностному, приводит к нелокальному описанию как в пространстве, так и во времени. Характерный масштаб определяется мерой неустойчивости движения (например, введенными в гл. 10 показателями Ляпунова). Именно нелокальность позволяет избежать неустойчивостей, присущих динамическому описанию, и приводит к описанию, позволяющему достичь того тонкого баланса, который мы наблюдаем во многих областях естествознания.

Замечательная особенность нашего подхода состоит в том, что он позволяет «овременить пространство» — наделить его временной структурой, задаваемой происходящими в пространственном континууме необратимыми процессами. Мы далеки от традиционной статической картины пространства-времени.

Разумеется, мы сознаем существование «стрелы времени» в нашей собственной жизни. Кроме того, биология познакомила нас с эволюционной парадигмой. В данной монографии эволюционная парадигма расширена и возведена в ранг основы всех процессов, входящих в сферу действия второго начала термодинамики. Время как необратимость более не отделяет нас от природы. Наоборот, второе начало термодинамики выражает нашу принадлежность к непрестанно эволюционирующей Вселенной.

Наша программа (введение второго начала термодинамики в качестве основополагающего динамического принципа) возникла сравнительно недавно, и многие пункты в ней потребуют дополнительных исследований и уточнений. Многое предстоит еще сделать, прежде чем нам удастся до конца раскрыть все те следствия, к которым приводит понятие второго начала термодинамики в качестве фундаментального принципа. Однако вопрос этот настолько важен для нашего понимания принципов динамики и теории вероятностей, с одной стороны, и структу-

ры пространства, с другой стороны, что мы сочли уместным включить во второе издание этой книги своего рода «отчет о проделанной работе». Мы надеемся, что он привлечет внимание читателя к области, в которой столь великолепно сочетаются последние достижения неравновесной термодинамики и теории динамических систем.

Я хотел бы выразить благодарность моему другу и коллеге проф. Ю. Л. Климонтовичу, взявшему на себя труд по редактированию русского издания. Без достижений советской школы, которой принадлежит ведущая роль в теории динамических систем, прогресс в микроскопической теории необратимых процессов был бы невозможен. Надеюсь, что русское издание моей книги будет способствовать расширению плодотворного обмена в области, которая в равной мере близка и практическим приложениям, и фундаментальным принципам современной науки.

И. Пригожин

Моим коллегам и друзьям
в Брюсселе и Остине,
без помощи которых эта книга
не была бы написана.

Прижми к груди свое дитя!
Но — бережно, чтоб не разбилась склянка.
Вот неизбежная вещей изнанка:
Природному Вселенная тесна,
Искусственному ж замкнутость нужна!

Гете. Фауст, часть II,
сцена в лаборатории Вагнера
(пер. Б. Пастернака)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга о времени. На мой взгляд, ей вполне подошло бы название *«Время — забытое измерение»*, хотя некоторым читателям такой заголовок показался бы странным. Разве время, возразили бы они, не включено с самого начала в динамику, в изучение движения? Разве не время является предметом особого рассмотрения специальной теории относительности? Все это так, но в динамическое описание, будь оно классическим или квантовым, время входит лишь весьма ограниченным образом — уравнения механики инвариантны относительно обращения времени $t \rightarrow -t$. Хотя взаимодействие специального типа (так называемое сверхслабое взаимодействие), по-видимому, нарушает эту временную симметрию, оно не играет никакой роли в круге проблем, рассматриваемых в нашей книге.

Еще в 1754 г. Даламбер заметил, что время входит в динамику лишь как «геометрический параметр» [Даламбер, 1754]. Лагранж более чем за сто лет до работ Эйнштейна и Минковского зашел так далеко, что назвал динамику четырехмерной геометрией [Лагранж, 1796]. Согласно воззрениям Даламбера и Лагранжа будущее и прошлое играют одинаковую роль. Мировые линии (траектории составляющих нашу Вселенную атомов или частиц) можно проводить и в будущее, и в прошлое.

Такая статическая картина мира уходит корнями в далекое прошлое западной науки [Самбурский, 1963]. Милетской школе, одним из наиболее известных представителей которой был Фалес Милетский, принадлежит идея о

праматерии, тесно связанная с концепцией сохранения материи. По Фалесу праматерию образует единая субстанция (такая, как вода). Все изменения, протекающие в физических явлениях, например рост и распад, — не более чем иллюзии.

Физикам и химикам хорошо известно, что описание, в котором прошлое и будущее играют одинаковую роль, применимо не ко всем явлениям. Всякому случалось наблюдать, как две жидкости, налитые в один сосуд, обычно диффундируют, образуя некоторую однородную смесь. В таком опыте направление времени весьма существенно: мы наблюдаем постепенную гомогенизацию смеси, и односторонность времени проявляется в том, что мы не наблюдаем спонтанного разделения фаз двух смешанных жидкостей. Тем не менее на протяжении долгого времени такие явления исключались из фундаментального описания физики. Считалось, что все процессы с ориентированным временем обусловлены «неудачным» выбором начальных условий.

Как мы узнаем из гл. 1, в начале нашего века такую статическую точку зрения почти единодушно разделяло все ученое сообщество. Мы далеко ушли от подобных воззрений. Ныне почти во всех областях науки главенствующую роль играет динамическая точка зрения, учитывающая односторонность времени. Концепция эволюции, по-видимому, занимает центральное место в нашем понимании физической Вселенной. Концепция эволюции в полную силу заявила о себе в XIX в. Весьма замечательно, что возникла она почти одновременно в физике, биологии и социологии, хотя в каждой из этих наук в нее вкладывали свой специфический смысл, отличный от других наук. В физике понятие эволюции было введено посредством *второго начала термодинамики* — знаменитого закона возрастания энтропии, одного из «главных действующих лиц» нашей книги.

Согласно классическим представлениям второе начало термодинамики выражает увеличение молекулярного хаоса. По мнению Больцмана, термодинамическое равновесие соответствует состоянию с максимумом «вероятности». Но в биологии и социологии основной смысл эволюции диаметрально противоположен: эволюция описывает переход на более высокие уровни сложности. Можно ли каким-то образом установить связь между столь различными пониманиями времени — временем как движением в динамике, временем, связанным с необратимостью, в термоди-

намике, временем как историей в биологии и социологии? Ясно, что установление такой связи — задача не из легких. И все же мы живем в единой Вселенной, и, чтобы достичь согласованной картины мира, частью которого мы являемся, нам необходимо изыскать способ, позволяющий переходить от одного описания к другому.

Основная цель этой книги — попытаться показать читателю, что мы переживаем тот период научной революции, когда коренной переоценке подвергается место и самое существо научного подхода, — период, несколько напоминающий возникновение научного подхода в Древней Греции или его возрождение во времена Галилея.

Многие интересные и фундаментальные открытия расширили наш научный горизонт. Достаточно назвать лишь некоторые из них: кварки в физике элементарных частиц, необычные объекты типа пульсаров в астрофизике, паразитические успехи молекулярной биологии. Это знаменательные вехи нашего времени, особенно богатого важными открытиями. Однако, говоря о научной революции, я имею в виду нечто совсем другое, нечто, быть может, более тонкое. С самого зарождения западной, или европейской, науки мы свято верили в «простоту» всего микроскопического: молекул, атомов, элементарных частиц. Необратимость и эволюция входили в нашу картину мира как иллюзии, связанные со сложностью коллективного поведения внутренне простых объектов. Этой концепции (исторически одной из движущих сил западной науки) вряд ли можно придерживаться сегодня. Элементарные частицы, как мы теперь знаем, представляют собой сложные объекты, способные рождаться и претерпевать распады. Если в физике и химии где-то и существует простота, то заведомо не в микроскопических моделях. Она скорее кроется в идеализированных макроскопических представлениях, например, о простых движениях типа гармонического осциллятора или задачи двух тел. Но стоит воспользоваться такими моделями для описания поведения больших или очень маленьких систем, как простота оказывается безвозвратно утерянной. А коль скоро мы утрачиваем веру в простоту микроскопического, у нас не остается иного выхода, как должным образом вновь включить время. Так мы подходим к главным тезисам этой книги, которые можно сформулировать следующим образом.

Во-первых, необратимые процессы столь же *реальны*, как и обратимые, и не соответствуют дополнительным

ограничениям, которые нам приходится налагать на законы, обратимые по времени.

Во-вторых, необратимые процессы играют существенную *конструктивную* роль в физическом мире. Они лежат в основе важных когерентных процессов, с особой отчетливостью проявляющихся на биологическом уровне.

В-третьих, необратимость глубоко связана с динамикой. Можно сказать, что необратимость возникает там, где основные понятия классической или квантовой механики (такие, как траектории или волновые функции) перестают соответствовать наблюдаемому. Необратимость отвечает не какому-то дополнительному приближению, вводимому в законы динамики, а включению динамики в какой-нибудь более широкий формализм. Как будет показано в дальнейшем, существует макроскопическая формулировка, выходящая за рамки традиционных формулировок классической и квантовой механики и позволяющая *в явном виде* проследить за ролью необратимых процессов.

Эта формулировка приводит к единой картине, помогающей нам установить взаимосвязь многих аспектов наших наблюдений, производимых над физическими системами, и наблюдений, производимых над биологическими системами. Наше намерение состоит не в «сведении» физики и биологии к единой схеме, а к четкому определению различных уровней описания и в выяснении условий, позволяющих переходить от одного уровня к другому.

Роль геометрических представлений в классической физике хорошо известна. Евклидова геометрия служит фундаментом классической физики, и современные успехи теории относительности и других разделов физики тесно связаны с обобщением геометрических понятий. Обратимся теперь к другой крайности: теорию поля эмбриологи используют для описания сложных явлений морфогенеза. Поразительное зрелище (в особенности для не биолога) — фильм, показывающий развитие, например, зародыша цыпленка! Мы видим последовательные стадии организации биологического пространства, в которой каждый процесс происходит тогда и там, где это позволяет координировать его со всем процессом в целом. Это — функциональное, а не геометрическое пространство. Стандартное геометрическое пространство (евклидово пространство) инвариантно относительно параллельных переносов или поворотов. Биологическое пространство лишено такой инва-

риантности. В биологическом пространстве события представляют собой процессы, локализованные во времени и в пространстве, а не только траектории. В этом мы близки к аристотелевым представлениям о Космосе [Самбурский, 1963; Аристотель*, 1981а, б и в, Рожанский*, 1979 и 1980], противопоставлявшим мир божественных и вечных траекторий миру подлунной природы, описание которого несет на себе явственный отпечаток биологических наблюдений:

«Великолепие небесных светил, несомненно, наполняет нас большим восторгом, чем созерцание низменных вещей, ибо Солнце и Луна не рождаются и не уничтожаются, они вечны и божественны. Но небо высоко и далеко, и о небесных телах наши чувства дают нам скудные и туманные сведения. С другой стороны, живые существа встречаются нас у порога, и при желании мы можем получить о всех и каждом из них полные и достоверные сведения. Нам доставляет наслаждение красота статуи, можем ли мы не преисполниться восторгом при виде живо-го, тем более если, следуя духу философии, мы будем стремиться найти причины и обнаружим признаки общего замысла. Тогда цель природы и ее глубоко скрытые законы откроются нам повсюду, и во всем ее многообразии мы увидим стремление то к одной, то к другой форме Прекрасного».

Аристотель (цитировано по Харавею, 1976).

Хотя представление Аристотеля о существовании двух автономных, управляемых своими законами миров — мире подлунном и мире небесных явлений — долгое время тормозило познание природы, современная теория бифуркаций и неустойчивостей показывает, что две концепции, о которых идет речь (геометрического мира и организованного, функционального мира), отнюдь не являются несовместимыми. Мне кажется, что понимание взаимной дополнительности этих двух концепций имеет непреходящее значение.

Вера в «простоту» микроскопического уровня отошла ныне в невозвратное прошлое. Существует, однако, еще одна причина, по которой я убежден, что мы переживаем сейчас расцвет научной революции. Классический (нередко называемый «галилеевским») подход к науке требует, чтобы мир мы рассматривали как некий «объект» и пытались строить описание физического мира как бы извне,

анализируя его, но не принадлежа ему. В прошлом такой подход был необычайно успешным. Ныне же мы достигли его пределов [Койре, 1968]. Для дальнейшего продвижения нам необходимо более глубокое понимание нашей позиции — тех представлений, из которых мы исходим при описании физического мира. Разумеется, это отнюдь не означает, будто мы должны вернуться к субъективистским взглядам на науку — но наши знания должны в известном смысле коррелировать с характерными особенностями жизни. Жак Моно называл живые системы «эти странные объекты», и они действительно очень необычны по сравнению с «неживым» миром [Моно, 1970]. Одна из целей, которые я ставлю перед собой в этой книге, — попытаться выявить несколько общих характерных особенностей живых объектов. Существенный прогресс, без которого такое обсуждение невозможно, был достигнут в молекулярной биологии, однако я хочу подчеркнуть другие аспекты. Живые организмы — это объекты, далекие от равновесия, отделенные от него неустойчивостями. Кроме того, живые организмы непременно должны быть «большими», макроскопическими объектами, требующими когерентного состояния материи для производства сложных биомолекул, без которых невозможно продолжение жизни.

Эти общие особенности живого необходимо включить в ответ на вопрос: «В чем смысл нашего физического мира, т. е. с какой точки зрения мы его описываем?» Единственно возможный ответ сводится к следующему. Мы начинаем описание на макроскопическом уровне, и все результаты наших измерений, даже те, которые относятся к микроскопическому миру, в каком-то пункте содержат ссылку на макроскопический уровень. Как подчеркивал Бор, существуют *первообразные понятия*. Априори они не известны, но всякий раз нам необходимо удостовериться в том, что наше описание согласуется с их существованием [Бор, 1948]. Так в наше описание физического мира вводится элемент самосогласованности. Например, живые системы наделены способностью ощущать направление времени. В этом нас убеждают эксперименты даже с простейшими одноклеточными организмами. Направление времени принадлежит к числу тех «первообразных понятий», о которых говорил Бор. Без учета этого понятия невозможна никакая наука, изучающая поведение, обратимое во времени, как динамика, или необратимые процессы. Следовательно, один из наиболее интересных аспектов теории диссипативных структур, излагаемой в гл. 4 и 5, со-

стоит в том, что она позволяет нам обнаружить на основе физики и химии, чем вызвана направленность времени. Это открытие в свою очередь дает самосогласованное обоснование ощущения времени, которое ранее мы приписывали себе. Понятие времени намного сложнее, чем мы думаем. Время, связанное с движением, — лишь первый из многих аспектов этого понятия, который удалось непротиворечивым образом включить в схему таких теоретических построений, как классическая или квантовая механика.

Можно пойти дальше. Один из наиболее поразительных новых результатов, мимо которых мы просто не сможем пройти в нашей книге, — появление «второго времени», глубоко связанного с флуктуациями на макроскопическом, динамическом уровне. Это новое время не является более простым параметром, как время в классической или квантовой механике. Второе время — скорее оператор, подобно операторам, соответствующим различным величинам в квантовой механике. Почему для описания неожиданной сложности микроскопического уровня нам необходимы операторы — один из наиболее интересных вопросов, рассматриваемых в нашей книге.

Происшедшая за последние годы эволюция науки может привести к более тесной интеграции научного мировоззрения в рамках западной культуры. Нет сомнения в том, что развитие науки, несмотря на все ее успехи, вызывало и своего рода культурный стресс [Сноу, 1964]. Существование «двух культур»*) обусловлено не только отсутствием взаимной любознательности, но и (по крайней мере отчасти) тем, что научный подход был мало эффективен в решении таких проблем литературы и искусства, как проблема времени и эволюции. Хотя в этой книге мы не затрагиваем проблем, связанных с философией и гуманитарными науками, они рассмотрены моим коллегой Изабеллой Стенгерс и мной в другой книге «La nouvelle alliance» [Галлимар, 1979] (готовится к изданию ее английский перевод). Интересно отметить, что и в Европе, и в Соединенных Штатах Америки существует сильное течение за более тесное объединение философского и естественно-научного подходов. Достаточно упомянуть работы Серра, Московичи, Морена и других авторов во Фран-

*) Подробнее о двух культурах (естественно-научном и гуманитарном взглядах на мир) см., например, в книге Сноу Ч. Л. Две культуры/Под ред. А. И. Арнольдова. — М.: Прогресс, 1973. (Прим. перев.)

ции или недавнюю полемическую статью Роберта Бруштейна «Драма в век Эйнштейна», опубликованную в газете «New York Times» 7 августа 1977 г. и давшую новую оценку роли причинности в литературе.

Не будет преувеличением сказать, что время — одно из основных понятий всей западной цивилизации. Возможно, эта особенность каким-то образом связана с наиболее важной отличительной чертой точки зрения, принятой и в Ветхом и в Новом Завете.

Столкновение «бевременной» концепции классической физики с метафизическими концепциями западно-европейского мира было неизбежно. Не случайно вся история философии от Канта до Уайтхеда представляла собой либо попытку исключить эту трудность за счет введения другой реальности (например, мир нуменов Канта), либо новый способ описания, в котором основную роль играл не детерминизм, а время и свобода. Так, время и изменение существенны в проблемах биологии и в социокультурной революции. Действительно, одной из наиболее привлекательных особенностей культурных и социальных изменений в отличие от биологической эволюции является та, что эти изменения происходят за сравнительно короткое время.

Следовательно, тому, кто интересуется вопросами культуры или общественного развития, необходимо так или иначе учитывать проблему времени и законы изменения. Наоборот, тот, кто интересуется проблемой времени, вряд ли сумеет обойти вниманием культурные и социальные изменения нашей эпохи.

Классическая физика, даже если включить в нее квантовую механику и теорию относительности, дает сравнительно бедные модели эволюции во времени. Детерминистские законы физики, некогда бывшие единственными приемлемыми законами, ныне предстают перед нами как чрезмерные упрощения, почти карикатура на эволюцию. И в классической, и в квантовой механике считалось, что если бы в некоторый момент времени состояние системы было «известно» с достаточной точностью, то будущее можно было бы предсказать (а прошлое восстановить) по крайней мере в принципе. Разумеется, такого рода предсказания реально не выполнимы: как хорошо известно, мы не можем предсказать даже, например, дождь на месяц вперед. Тем не менее такого рода теоретическая схема указывает, что в некотором смысле настоящее «содержит» в себе прошлое и будущее. Как мы увидим, в дей-

ствительности это не так. Будущее не входит в качестве составной части в прошлое. Даже в физике (как и в социологии) предсказуемы лишь различные возможные «сценарии».

Именно поэтому мы становимся участниками удивительных приключений, являясь по словам Нильса Бора одновременно «и зрителями, и актерами».

Эта книга написана, если можно так выразиться, на «промежуточном» уровне. Так, предполагается, что читатель знаком с основными методами и понятиями теоретической физики и химии. Надеюсь, однако, что, избрав этот уровень, я смогу предложить большой группе читателей доступное введение в область, которая, как мне кажется, имеет большое будущее.

Книга написана по следующему плану. Вслед за вводной главой идет краткий обзор того, что можно назвать физикой «существующего» (классическая и квантовая механика).

Основное внимание я уделяю выяснению границ классической и квантовой механики: мне хотелось бы, чтобы читатель разделил мое глубокое убеждение в том, что эти области науки далеко не замкнуты и переживают в настоящее время период бурного развития. Разумеется, удовлетворительного понимания удастся достичь лишь после того, как рассмотришь хотя бы простейшие задачи. К сожалению, в основе многих распространенных концепций структуры науки лежат неправомерные обобщения простейших ситуаций.

Далее, я сосредоточиваю внимание на физике «возникающего» — на термодинамике в ее современном виде, на самоорганизации и роли флуктуаций. В трех главах излагаются методы, позволяющие построить мост между существующим, данным, и возникающим, в частности кинетическая теория газов и ее недавние обобщения. Детали более технического характера излагаются только в гл. 8. Читатели, не имеющие необходимой подготовки, могут без ущерба для понимания переходить непосредственно к гл. 9, которая содержит основные выводы, полученные в гл. 8. Быть может, самый важный вывод заключается в том, что необратимость начинается там, где заканчиваются классическая и квантовая механика. Это отнюдь не означает, будто классическая и квантовая механика неверны — они скорее соответствуют идеализациям, выходящим за рамки концептуальных возможностей наблюдения. Траектории или волновые функции обладают физическим

смыслом только в том случае, если они соответствуют наблюдаемому, а такая возможность исчезает, когда необратимость становится частью физической картины. Таким образом, наша книга разворачивает перед читателем панораму проблем, могущих подготовить его к более глубокому пониманию времени и изменения.

Ссылки на литературу приведены в конце книги. В списке литературы читатель найдет ключевые ссылки, из которых сможет почерпнуть более подробные сведения. Другие оригинальные публикации, представляющие специальный интерес, указаны по ходу изложения. Разумеется, отбор литературы весьма произволен, и я приношу читателю извинения за невольные пропуски. С темой этой книги особенно тесно связана книга «Самоорганизация в неравновесных системах» (М.: Мир, 1978), написанная мной в соавторстве с Грегуаром Николисом.

В предисловии к изданию 1959 г. своей книги «Логика научного открытия» Карл Поппер писал: «Существует по крайней мере одна философская проблема, в которой заинтересовано все мыслящее человечество. Это проблема космологии, проблема понимания мира, включая и нас самих, и нашего знания как части мира». Цель нашей книги — показать, что недавние успехи физики и химии внесли некий вклад в решение проблемы, столь изящно сформулированной Поппером.

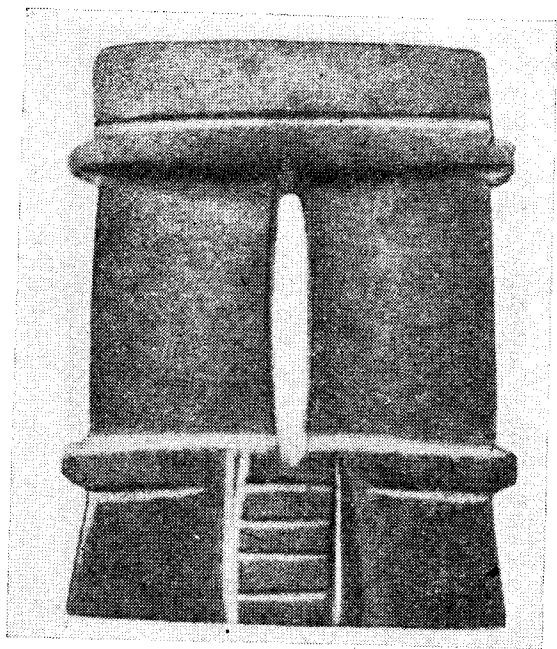
Как все значительные научные продвижения, прогресс физики и химии, о котором мы только что упомянули, не лишен элемента неожиданности. Мы находимся в преддверии подъема на новую, более высокую ступень познания. Этим подъемом мы обязаны главным образом изучению элементарных частиц и решению космологических проблем. Неожиданно выясняется, что понятие необратимости на промежуточном, макроскопическом уровне приводит к пересмотру основ физики и химии — пересмотру классической и квантовой механики. Необратимость приносит неожиданные свойства. При правильном понимании они дают ключ к переходу от существующего (бытия) к возникающему (становлению).

С зарождения западной науки проблема времени была одновременно и увлекательной, и неприступно трудной. Она была тесно связана с ньютоновским переворотом в науке и являлась основным стимулом в трудах Больцмана. Проблема времени бросает вызов и нам, но мы занимаем позицию, более близкую к синтетической, которая сулит в ближайшем будущем новые продвижения вперед.

Я глубоко признателен моим сотрудникам в Брюсселе и Остине за огромную помощь, оказанную ими при определении и развитии идей, положенных в основу этой книги. Хотя поблагодарить каждого из них не представляется возможным, я хотел бы выразить свою особую признательность д-ру Алкису Грекосу, д-ру Роберту Герману и мисс Изабелле Стенгерс за конструктивную критику. Я хочу поблагодарить также д-ра Марию Теодосопулу, д-ра Ягдиша Мехра и д-ра Грегуара Николиса за их постоянную помощь в подготовке рукописи.

Октябрь 1979 г.

Илья Пригожин



Модель храма из кальцита доколумбовой эпохи (датируется около 300 г. до н. э., штат Гуэрреро, Мексика). Высота 10 см. Частная коллекция.



Глава 1

ВВЕДЕНИЕ. ВРЕМЯ В ФИЗИКЕ

Динамическое описание и его пределы

Естественные науки достигли в наше время поистине грандиозных успехов. Физический мир, доступный исследованию, охватывает ныне фантастический диапазон масштабов. В микроскопических масштабах, например в физике элементарных частиц, мы имеем дело с величинами порядка 10^{-22} с и 10^{-15} см. В макроскопических масштабах, например в космологии, времена могут достигать порядка 10^{10} лет (возраст Вселенной), а расстояния — порядка 10^{28} см (радиус горизонта событий, т. е. максимальное расстояние, с которого можно принимать физические сигналы). Но сколь ни огромен диапазон размеров доступного описанию физического мира, он все же уступает по значимости недавно открытому изменению в поведении физического мира.

В начале нашего века физики были очень близки к тому, чтобы свести структурные единицы вещества к небольшому числу «элементарных частиц», таких, как электроны и протоны. Теперь мы далеки от столь простого описания. Как бы ни сложилась в будущем судьба теоретической физики, «элементарные» частицы обладают слишком сложной структурой, для того чтобы утверждение о «простоте микроскопического» можно было принять всерьез.

Не менее разительная перемена произошла и в наших астрофизических представлениях. В то время как творцы западной астрономии всячески подчеркивали правильность и неизменность небесных движений, в наши дни подобные высказывания применимы в лучшем случае к весьма немногим, ограниченным аспектам небесных движений, например к движениям планет. Вместо устойчивости и гармонии мы видим повсюду, куда ни обращаем свой взор, эволюционные процессы, приводящие ко все большему разнообразию и все возрастающей сложности. Сдвиг, происшедший в нашем видении физического мира, заставляет нас развивать такие разделы математики и теоретической физики, которые могут представлять интерес для будущего.

Для Аристотеля физика была наукой о процессах, изменениях, происходящих в природе [Росс, 1955; Аристотель*, 1981а; Рожданский*, 1979, 1980]. Однако для Галилея [Галилей*, 1964] и других основателей современной науки единственным изменением, представимым в точных математических терминах, было ускорение — вариация в состоянии движения. В конечном счете это привело к фундаментальному уравнению классической механики, устанавливающему зависимость между ускорением и силой F :

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}. \quad (1.1)$$

Таким образом, физическое время было отождествлено с временем t , входящим в классические уравнения движения. Следуя Галилею и другим основателям современной физики, мы могли бы рассматривать физический мир как набор траекторий. Такая «одномерная» Вселенная показана на рис. 1.1.

Каждая траектория задает положение $X(t)$ пробной частицы как функцию времени. Важная особенность динамики состоит в том, что динамика не проводит разли-

чия между прошлым и будущим. Уравнение (1.1) инвариантно относительно обращения времени $t \rightarrow -t$: одинаково возможны и движения A «вперед» по времени, и движения B «назад» по времени. Но если не ввести направление времени, то эволюционные процессы невозможно описать сколько-нибудь нетривиальным образом. Неудивительно, что Александр Койре (1968) назвал движение

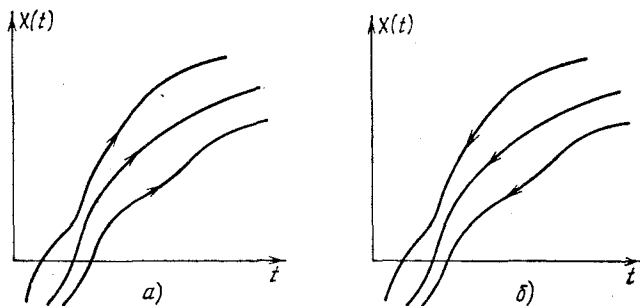


Рис. 1.1. Мировые линии, показывающие эволюцию во времени координаты $X(t)$ в зависимости от различных начальных условий: а) эволюция вперед по времени, б) эволюция назад по времени.

в классической динамике «движением, не связанным со временем, или, что еще более странно, движением, происходящим во вневременном времени,— понятием столь же парадоксальным, как изменение без изменения».

Кроме того, из всех изменений, происходящих в природе, классическая физика выделяет только движение. Следовательно, как подчеркивал Анри Бергсон [*«Evolution créatrice»*, 1907; Бергсон, 1963] и другие авторы, все, что дает классическая физика, сводится к следующему утверждению: изменение есть не что иное, как отрицание возникновения нового, и время есть всего лишь параметр, не затрагиваемый преобразованием, которое он описывает. Образ устойчивого мира — мира, избегающего процесса возникновения, вплоть до нашего времени оставался идеалом теоретической физики. Динамика Исаака Ньютона, дополненная его великими последователями Пьером Лапласом, Жозефом Лагранжем и сэром Уильямом Гамильтоном, представляла собой *замкнутую* универсальную систему, способную дать ответ на любой поставленный вопрос. Любой вопрос, на который динамика не могла дать ответ, отвергался как псевдопроблема почти по определению. Тем самым создавалось впечатление, что динамика позволяет человеку получить доступ к перво-

основам реальности. В такой картине все остальное (включая человека) представлялось лишь своего рода иллюзией, лишенной фундаментального значения.

Соответственно, главную цель физики усматривали в установлении микроскопического уровня, к которому была бы применима динамика. Такой микроскопический мир можно было бы затем использовать как основу для объяснения всех наблюдаемых явлений. В этом классическая физика разделяла программу древнегреческих атомистов, сформулированную Демокритом: «Только атомы и пустота».

Ныне мы знаем, что ньютоновская динамика описывает лишь часть наших физических данных, она применима к объектам, имеющим размеры порядка размеров нашего тела, и массы, которые измеряются в граммах или тоннах, а скорости гораздо меньше скорости света. Мы знаем, что классическая динамика выполняется лишь в определенных пределах, задаваемых универсальными постоянными, наиболее важными из которых являются постоянная Планка h (в системе СГС $h \sim 6 \cdot 10^{-27}$ эрг $\cdot$ с) и скорость света c ($c \sim 3 \cdot 10^{10}$ см/с). При переходе к микроскопическим масштабам (атомы, «элементарные» частицы) или к сверхплотным объектам (нейтронные звезды или черные дыры) мы встречаемся с новыми явлениями. Для их описания ньютоновскую динамику необходимо заменить квантовой механикой (учитывающей, что постоянная Планка отлична от нуля) и релятивистской динамикой (в которую входит скорость света c). Однако эти новые формы динамики, сами по себе вполне революционные, унаследовали основную идею ньютоновской физики: представление о статической Вселенной, Вселенной *существующего без возникающего*.

Прежде чем мы продолжим обсуждение этих понятий, уместно спросить, насколько правомерно отождествлять физику с той или иной формой динамики. Сформулируем тот же вопрос иначе. Наука не является чем-то замкнутым. Примером тому могут служить недавние открытия в области элементарных частиц, показывающие, как сильно наши теоретические представления отстают от имеющихся экспериментальных данных. Но сначала скажем несколько слов о роли классической и квантовой механики в молекулярной физике, которая особенно понятна. Можно ли описать (по крайней мере качественно) основные свойства вещества в терминах только классической или квантовой механики? Рассмотрим последовательно

некоторые наиболее типичные свойства вещества. Что касается спектроскопических свойств, например испускания и поглощения света, то квантовая механика весьма успешно предсказала положение линий испускания и поглощения. Но если обратиться к другим свойствам вещества (например, удельной теплоемкости), то нам придется выйти за рамки собственно динамики. Почему на нагревание одного моля газообразного водорода, например от 0 до 100 °C, всегда необходимо затратить одно и то же количество энергии, если нагревание производится при постоянном объеме или постоянном давлении? Ответ на этот вопрос требует не только знания структуры молекул (описываемой классической или квантовой механикой), но и принятия предположения о том, что любые два образца водорода, каковы бы ни были их предистории, через некоторое время переходят в одно и то же «макроскопическое» состояние. Так мы прослеживаем связь со вторым началом термодинамики, кратко изложенным в следующем разделе и играющим существенную роль во всей книге.

Значение нединамических элементов еще более возрастает, если мы перейдем к рассмотрению неравновесных свойств, например вязкости и диффузии. Для вычисления коэффициентов вязкости и диффузии нам необходимо ввести в том или ином виде кинетическую теорию или формализм, включающий в себя «основное уравнение» (master equation) (см. гл. 7). Детали вычислений несущественны. Главное заключается в том, что помимо средств, предоставляемых классической или квантовой динамикой, нам необходимы дополнительные средства, которые мы сейчас кратко опишем, прежде чем займемся исследованием того, какое положение они занимают по отношению к динамике. Именно здесь мы и столкнемся с главной темой нашей книги — ролью времени в описании физической Вселенной.

Второе начало термодинамики

Как мы уже упоминали, динамика описывает процессы, в которых направление времени несущественно. Ясно, что в других ситуациях именно направление времени имеет первостепенное значение. Если нагреть какую-нибудь часть макроскопического тела, а затем отделить тело тепловой изоляцией от окружающей среды, то температура частей тела постепенно выравнивается. Ясно, что в таких

некоторые наиболее типичные свойства вещества. Что касается спектроскопических свойств, например испускания и поглощения света, то квантовая механика весьма успешно предсказала положение линий испускания и поглощения. Но если обратиться к другим свойствам вещества (например, удельной теплоемкости), то нам придется выйти за рамки собственно динамики. Почему на нагревание одного моля газообразного водорода, например от 0 до 100 °C, всегда необходимо затратить одно и то же количество энергии, если нагревание производится при постоянном объеме или постоянном давлении? Ответ на этот вопрос требует не только знания структуры молекул (описываемой классической или квантовой механикой), но и принятия предположения о том, что любые два образца водорода, каковы бы ни были их предыстории, через некоторое время переходят в одно и то же «макроскопическое» состояние. Так мы прослеживаем связь со вторым началом термодинамики, кратко изложенным в следующем разделе и играющим существенную роль во всей книге.

Значение нединамических элементов еще более возрастает, если мы перейдем к рассмотрению неравновесных свойств, например вязкости и диффузии. Для вычисления коэффициентов вязкости и диффузии нам необходимо ввести в том или ином виде кинетическую теорию или формализм, включающий в себя «основное уравнение» (master equation) (см. гл. 7). Детали вычислений несущественны. Главное заключается в том, что помимо средств, предоставляемых классической или квантовой динамикой, нам необходимы дополнительные средства, которые мы сейчас кратко опишем, прежде чем займемся исследованием того, какое положение они занимают по отношению к динамике. Именно здесь мы и столкнемся с главной темой нашей книги — ролью времени в описании физической Вселенной.

Второе начало термодинамики

Как мы уже упоминали, динамика описывает процессы, в которых направление времени несущественно. Ясно, что в других ситуациях именно направление времени имеет первостепенное значение. Если нагреть какую-нибудь часть макроскопического тела, а затем отделить тело тепловой изоляцией от окружающей среды, то температура частей тела постепенно выравнивается. Ясно, что в таких

процессах явная «односторонность» времени играет заметную роль. Инженеры и физикохимики занимались интенсивным изучением такого рода процессов с конца XVIII в. Второе начало термодинамики в том виде, как его сформулировал Рудольф Клаузиус [Планк, 1930], удивительно точно охватило наиболее характерные особенности таких процессов. Клаузиус рассматривал изолированные системы, не обменивающиеся с внешним миром ни энергией, ни веществом. Из второго начала термодинамики для таких систем следует, что существует некоторая функция S (энтропия), монотонно возрастающая до тех пор, пока не достигнет своего максимального значения в состоянии термодинамического равновесия:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (1.2)$$

Формулировка Клаузиуса без труда обобщается на системы, обменивающиеся энергией и веществом с внешним миром (рис. 1.2).

В приращении энтропии dS необходимо различать два члена: первый $d_e S$ описывает перенос энтропии через гра-

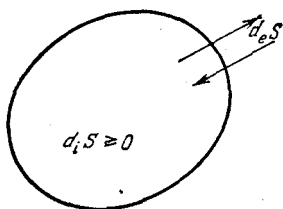


Рис. 1.2. Открытая система, в которой $d_i S$ означает производство энтропии, а $d_e S$ — обмен энтропией между системой и окружающей средой.

ницы системы, второй $d_i S$ означает энтропию, произведенную в системе. Согласно второму началу производство энтропии внутри системы положительно:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad d_i S \geq 0. \quad (1.3)$$

В этой формулировке становится существенным основное различие между обратимыми и необратимыми процессами. Вклад в производство энтропии дают только необратимые процессы. Примерами необратимых процессов могут служить химические реакции, теплопроводность и диффузия. С другой стороны, обратимые процессы могут соответствовать распространению волн в пределе, когда поглощение волн пренебрежимо мало. Итак, второе начало термоди-

намики утверждает, что необратимые процессы приводят к своего рода односторонности времени: положительное направление времени второе начало связывает с возрастанием энтропии. Подчеркнем, сколь сильно и своеобразно проявляется односторонность времени во втором начале. Оно постулирует существование функции с весьма специфическими свойствами, такой, что в изолированной системе эта функция может только возрасти со временем. Такие функции играют важную роль в современной теории устойчивости, основы которой были заложены в классических трудах А. М. Ляпунова. (Ссылки на литературу приведены, например, в книге [Николис и Пригожин, 1977]; см. также [Ляпунов*, 1935].)

Существуют и другие примеры односторонности времени (так, в случае сверхслабого взаимодействия уравнения динамики не допускают обращения времени $t \rightarrow -t$), но все они служат проявлениями *более слабых* форм односторонности. Их можно включить в схему динамического описания, и они не будут соответствовать необратимым процессам в отличие от односторонности, вводимой вторым началом.

Поскольку в дальнейшем мы сосредоточим внимание на процессах, приводящих к функциям Ляпунова, эти функции заслуживают более подробного изучения. Рассмотрим систему, эволюцию которой описывают переменные X_i , например концентрации химических веществ. Эволюцию такой системы можно задать уравнениями скоростей реакций

$$\frac{dX_i}{dt} = F_i(\{X_i\}), \quad (1.4)$$

где F_i — суммарная скорость производства («наработки») компоненты X_i . Для каждой компоненты имеется свое уравнение (примеры приведены в гл. 4 и 5). Предположим, что при $X_i = 0$ все скорости реакций обращаются в нуль. Тогда $X_i = 0$ — точка равновесия рассматриваемой системы. Что произойдет, если мы начнем с ненулевых значений концентраций X_i ? Будет ли наша система эволюционировать к точке равновесия $X_i = 0$? Если воспользоваться современной терминологией, то тот же вопрос можно сформулировать иначе: является ли состояние $X_i = 0$ *аттрактором*? Функции Ляпунова позволяют нам справиться с этой задачей. Пусть функция концентраций $\mathcal{V} = \mathcal{V}(X_1, \dots, X_n)$ положительна во всем интересующем нас диапазоне концентраций и обращается в нуль при

$X_i = 0$ *). Рассмотрим, как изменяется $\mathcal{V}(X_1, \dots, X_n)$ при изменении концентраций X_i . Но эволюцию концентраций X_i со временем описывают уравнения (1.4), поэтому производную функции $\mathcal{V}$ по времени можно представить в виде

$$\frac{d\mathcal{V}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial X_i} F_i(\{X_i\}). \quad (1.5)$$

Теорема Ляпунова утверждает, что состояние равновесия является аттрактором, если производная $d\mathcal{V}/dt$ функции $\mathcal{V}$ по времени имеет знак, противоположный знаку функции $\mathcal{V}$ (в нашем примере производная $d\mathcal{V}/dt$ должна быть

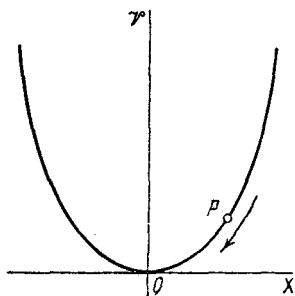


Рис. 1.3. Понятие асимптотической устойчивости: если возмущение вынуждает систему перейти в точку P , то система, эволюционируя в ответ, возвращается в положение равновесия — точку O .

отрицательной). Геометрический смысл этого условия очевиден (рис. 1.3). Второе начало термодинамики позволяет утверждать, что для изолированных систем функция Ляпунова существует и термодинамическое равновесие является аттрактором для неравновесных состояний. Это важное обстоятельство можно проиллюстрировать на примере одной простой задачи, связанной с теплопроводностью. Изменение температуры T со временем описывается классическим уравнением Фурье

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (1.6)$$

где κ — теплопроводность ($\kappa > 0$). Функция Ляпунова для этой задачи вычисляется без труда. В качестве нее можно взять, например, функцию

$$\Theta(T) = \int \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 dx. \quad (1.7)$$

*) В общем случае функция Ляпунова может быть и отрицательно определенной, но ее первая производная должна быть положительно определенной (см., например, уравнение (4.28)).

Нетрудно проверить, что при определенным образом заданных граничных условиях

$$\frac{d\Theta}{dt} = -2\kappa \int \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)^2 dx \leq 0 \quad (1.8)$$

и что функция Ляпунова $\Theta(T)$ действительно убывает до своего минимального значения, когда достигается тепловое равновесие. В то же время равномерное распределение температуры является аттрактором для начальных неоднородных распределений температуры.

Макс Планк с полным основанием подчеркивал, что второе начало термодинамики позволяет выделять различные типы состояний в природе, из которых одни служат аттракторами для других. Необратимость есть не что иное, как проявление этой *аттрактивности* [Планк, 1930].

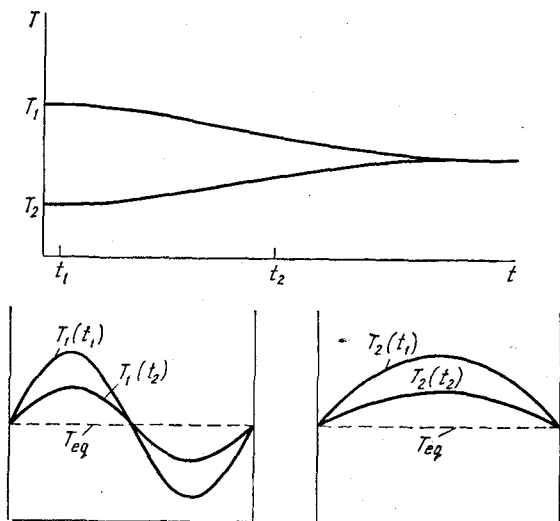


Рис. 1.4. Приближение к тепловому равновесию. Различные начальные распределения (например, T_1 и T_2) приводят к одному и тому же распределению температуры.

Ясно, что такое описание природы сильно отличается от динамического описания: два различных начальных распределения температуры со временем стремятся к одному и тому же равномерному распределению (рис. 1.4). Система обладает каким-то внутренним механизмом «забывания». Как это отличается от динамической картины

мира, сотканного из «мировых линий», в котором система всегда описывает заданную траекторию! В динамике существует теорема, из которой следует, что две траектории никогда не пересекаются. Они могут самое большее асимптотически сближаться (при $t \rightarrow \pm\infty$) в особых точках.

Рассмотрим кратко, каким образом необратимые явления допускают описание в терминах молекулярных событий.

Молекулярное описание необратимых процессов

Прежде всего попытаемся выяснить, что такое приращение энтропии в терминах молекул. Ответить на этот вопрос мы сумеем, если нам удастся понять, чему соответствует энтропия на микроскопическом уровне. Людвиг

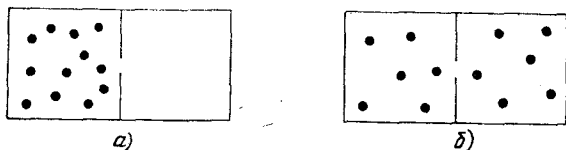


Рис. 1.5. Два различных распределения молекул между двумя отсеками: а) $N = N_1 = 12$, $N_2 = 0$; б) $N_1 = N_2 = 6$. По истечении достаточно большого промежутка времени распределение б представляет наиболее вероятную конфигурацию — аналог термодинамического равновесия.

Больцман, первым открывший смысл энтропии как меры молекулярного хаоса, пришел к заключению, что закон возрастания энтропии есть отражение возрастающей дезорганизации. Рассмотрим, например, ящик, разделенный на два равных по объему отделения (рис. 1.5). Число способов P , которыми N молекул можно разделить на две группы, содержащие, соответственно, N_1 и N_2 молекул, определяется простой комбинаторной формулой

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2!}, \quad (1.9)$$

где $N! = N(N-1)(N-2) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1$. Величина P называется *числом комплексов* [Ландау и Лифшиц, 1964].

Выбрав за исходные любые значения N_1 и N_2 , мы можем провести простой эксперимент — «игру», предложенную Павлом и Татьяной Эренфестами для иллюстрации идей Больцмана (подробности см. в книге [Эйген и Винк-

лер, 1975]). Мы выбираем случайным образом частицу и перекладываем ее в соседнее отделение. Как и следовало ожидать, по истечении достаточно большого промежутка времени достигается равновесие: если пренебречь малыми флуктуациями, то в каждом из двух отделений оказывается равное число молекул ($N_1 = N_2 = N/2$).

Нетрудно видеть, что такая ситуация соответствует максимальному значению P и что в процессе эволюции P возрастает. Больцман связал число комплексов P с энтропией S соотношением

$$S = k \ln P, \quad (1.10)$$

где k — универсальная постоянная Больцмана: приращение энтропии соответствует возрастанию молекулярного хаоса, что проявляется в увеличении числа комплексов. В эволюции такого рода начальные условия «забываются». Если сначала в одном отделении частиц много больше, чем в другом, то со временем это нарушение симметрии сглаживается.

Если величину P связать с «вероятностью» состояния, измеряемой по числу комплексов, то возрастание энтропии соответствует эволюции к «наиболее вероятному» состоянию. В дальнейшем мы еще вернемся к этой интерпретации. Именно через молекулярную интерпретацию необратимости понятие вероятности впервые вошло в теоретическую физику. Это был решающий шаг в истории современной физики.

Можно привести и другие аналогичные вероятностные аргументы, позволяющие высказывать количественные утверждения относительно того, каким образом эволюционируют со временем необратимые процессы. Рассмотрим, например, хорошо известную задачу о случайном блуждании — идеализированную, но тем не менее вполне годную модель броуновского движения. В простейшем случае одномерных случайных блужданий молекула через равные промежутки времени совершает переход на один шаг вправо или влево (рис. 1.6). Предположим, что в начальный момент времени молекула находится в точке 0. Какова вероятность того, что через N шагов молекула будет находиться в точке m ? Если молекула совершает переход как вправо, так и влево с вероятностью $1/2$, то

$$W(m, N) = \frac{1}{2} \frac{N!}{[1/2(N+m)]! [1/2(N-m)]!}. \quad (1.11)$$

Таким образом, чтобы оказаться через N шагов в точке m , необходимо какие-то $\frac{1}{2}(N+m)$ шагов сделать вправо и какие-то $\frac{1}{2}(N-m)$ шагов — влево. Соотношение (1.11) дает произведение числа различных последовательностей,

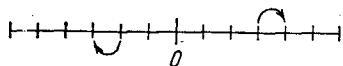


Рис. 1.6. Одномерное случайное блуждание.

приводящих через N шагов в точку m , и общей вероятности произвольной последовательности из N шагов (подробности см. в книге [Чандрасекар, 1943]).

Разлагая факториалы по формуле Стирлинга, получаем асимптотическую формулу, соответствующую распределению Гаусса:

$$W(m, N) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m^2}{2N}}. \quad (1.12)$$

Используя обозначение $D = \frac{1}{2}nl^2$, где l — расстояние между двумя соседними узлами одномерной решетки, n — число шагов в единицу времени, преобразуем полученный результат к виду

$$W(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2(\pi Dt)}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (1.13)$$

где $x = ml$. Это решение одномерного уравнения диффузии, совпадающего по виду с уравнением теплопроводности (уравнением (1.6), в котором коэффициент κ заменен на D). Мы выбрали очень простой пример. В гл. 7 мы используем для вывода необратимых процессов из кинетической теории более изощренную технику. Однако уже сейчас мы вправе задать фундаментальные вопросы: какое место занимают необратимые процессы в нашем описании физического мира? Как эти процессы связаны с динамикой?

Время и динамика

В классической и квантовой механике принято считать, что фундаментальные законы физики симметричны по времени. Термодинамическая необратимость соответствует своего рода дополнительному приближению, вводимому в динамику. Джозайе Гиббсу [Гиббс*, 1982] принадлежит

часто используемый пример: если добавить в воду каплю черных чернил и размешать, то смесь станет серого цвета. Процесс кажется необратимым. Но если бы мы могли проследить за каждой молекулой, то поняли бы, что на микроскопическом уровне система осталась неоднородной. Необратимость была бы иллюзией, вызванной несовершенством органов чувств наблюдателя. И хотя система была и осталась неоднородной, но масштаб неоднородности, первоначально макроскопический, стал микроскопическим. Представление о необратимости как об иллюзии имело весьма широкое хождение, и многие ученые пытались связать эту иллюзию с математическими процедурами (например, с грубым разбиением на ячейки), которые должны были привести к необратимым процессам. Другие с аналогичной целью пытались установить условия макроскопического наблюдения. Однако ни одна из этих попыток не привела к убедительным результатам.

Трудно поверить в то, что наблюдаемые необратимые процессы, такие, как вязкость, распад нестабильных частиц и т. д., — не более чем иллюзии, вызванные недостатком знаний или неполнотой наблюдения. Поскольку даже в простом динамическом движении начальные условия известны только приближенно, предсказывать будущие состояния движения по мере того, как возрастает время, становится все более затруднительно. И все же вряд ли имеет смысл применять к таким простым системам второе начало термодинамики. Такие свойства, как удельная теплоемкость и сжимаемость, тесно связанные со вторым началом, имеют смысл для газа, состоящего из многих взаимодействующих частиц, но утрачивают его, если их применить к простым динамическим системам, например к планетной системе. Следовательно, между необратимостью и динамической природой системы должна существовать какая-то фундаментальная связь *).

Высказывалось и противоположное мнение: возможно, динамика неполна, и ее следовало бы каким-то образом расширить, чтобы она охватывала и необратимые процессы. Разделять такое мнение столь же трудно, как и противоположное, так как для простых типов динамических систем предсказания как классической, так и квантовой механики получили весьма убедительные подтверждения. Достаточно упомянуть успешные запуски

*) В связи с этим выводом автора см. п. 8 послесловия ред. перев.

космических кораблей, требующих точнейших расчетов динамических траекторий.

Недавно вновь возник старый вопрос о полноте квантовой механики в связи с так называемой проблемой измерения (к которой мы вернемся в гл. 7). Было высказано предположение о том, что для учета необратимости измерения в уравнение Шредингера необходимо включить новые члены, описывающие динамику квантовых систем (гл. 3).

Именно здесь мы подходим вплотную к формулировке основной темы нашей книги. На языке философов мы могли бы связать «статическое» динамическое описание с *существующим, являющимся*, тогда термодинамическое описание соответствовало бы *возникающему, становящемуся*. Цель нашей книги состоит в том, чтобы обсудить взаимосвязь между физикой существующего и физикой возникающего.

Но, прежде чем приступить к анализу этой взаимосвязи, необходимо дать хотя бы краткое описание физики существующего. Эту задачу мы выполняем, приводя краткий обзор классической и квантовой механики и особо выделяя основные понятия и известные ныне ограничения. Затем мы переходим к физике возникающего, излагая основы современной термодинамики вместе с фундаментальной проблемой самоорганизации.

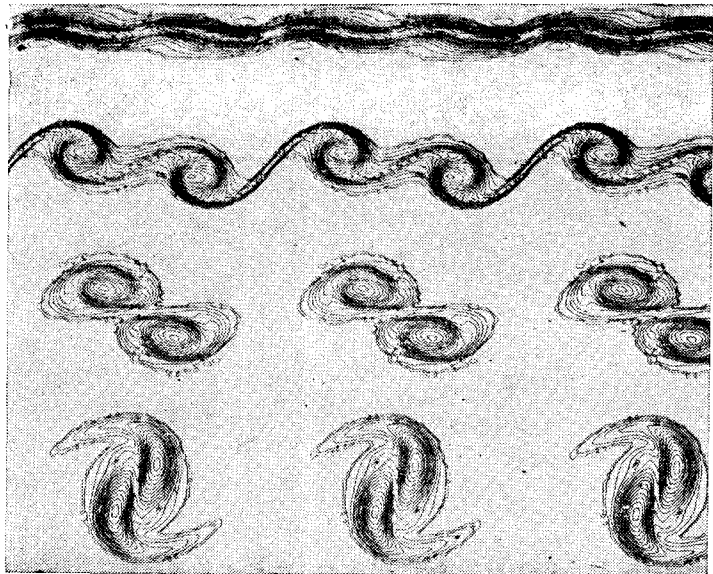
И лишь завершив предварительную подготовку, мы приступаем к нашей центральной задаче: переходу от существующего к возникающему. В какой мере мы в состоянии дать ныне логически непротиворечивое, хотя в силу необходимости и неполное, описание физического мира? Удалось ли нам достичь хоть какого-то единства знания или наука представляет скопище фрагментов, основанных на противоречивых посылах? Вопросы такого рода приведут нас к более глубокому пониманию роли времени. Проблемы единства науки и времени столь тесно переплетены, что мы не можем рассматривать их порознь.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПОРЯДКА В ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ

Упорядоченные структуры в потоке возникают под действием сложных нелинейных взаимодействий в жидкостных системах, далеких от равновесия. На снимке вы видите крупномасштабные вихри в атмосфере Юпитера.

Нелинейные взаимодействия приводят также к возникновению парных вихрей на границе между двумя слоями жидкости, теку-



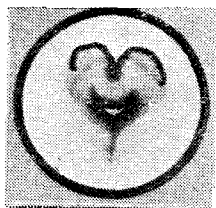
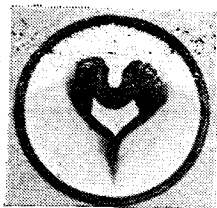


щими с различными скоростями, как показано на рисунках, выполненных графопостроителем ЭВМ. Нанесены линии равных скоростей.

Сначала пограничный слой, в котором происходит перемешивание, турбулентный и обладает только мелкомасштабной структурой. Численный эксперимент, проведенный Ральфом Меткафом и Джеймсом Райли, показал, как мелкие возмущения пограничного слоя развиваются в различные типы крупномасштабных вихрей. Результаты расчетов хорошо согласуются с результатами физических экспериментов над пограничными слоями. Будут ли потоки диссипировать в турбулентный хаос или возникнет крупномасштабный порядок — зависит от существования и природы неустойчивостей в системе.

Снимок Юпитера предоставлен руководством НАСА, графики, построенные ЭВМ, — Джеймсом Райли и Ральфом Меткафом.

Дальнейшие сведения о численных экспериментах приведены в докладе «Прямое численное моделирование возмущенного турбулентного пограничного слоя» AIAA-88-0274, представленном на 18-й Конференции по аэрокосмическим наукам, которая происходила в Калифорнии с 14 по 16 января 1980 г.



Глава 2

КЛАССИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА

Введение

Классическая динамика — самая старая часть современной теоретической физики. Не было бы преувеличением даже сказать, что вся современная наука началась с того времени, когда Галилей [Галилей*, 1964] и Ньютон [Ньютон*, 1937] сформулировали динамику. Многие великие ученые, и в их числе Лагранж, Гамильтон и Пуанкаре, внесли решающий вклад в развитие классической динамики. Именно классическая динамика была исходным пунктом научных революций, произведенных в XX в. созданием теории относительности и квантовой механики.

К сожалению, в большинстве учебников и университетских курсов классическая динамика излагается так, как если бы она была вполне законченной наукой. Как

мы убедимся в дальнейшем, в действительности она далека от своего завершения. Более того, именно сейчас она развивается особенно бурно. За последние двадцать лет А. Н. Колмогоров, В. И. Арнольд и Юрген Мозер, а также другие авторы обогатили ее важными новыми идеями, и в ближайшем будущем мы вправе ожидать от классической динамики новых достижений [Мозер, 1972; Арнольд, 1974].

Долгое время классическая динамика была прототипом научного подхода. Во Франции и поныне широко распространен термин «рациональная» механика, из которого видно, что для его создателей законы классической механики совпадали с законами мышления. Одна из отличительных особенностей классической динамики — строгий детерминизм. В динамике проводится принципиальное различие между начальными условиями, задаваемыми произвольно, и уравнениями движения, позволяющими вычислить последующее (или предыдущее) динамическое состояние системы. Как станет ясно из дальнейшего, вера в строгий детерминизм обоснована только в том случае, когда понятие однозначно заданного начального состояния не является чрезмерной идеализацией. Рождение современной динамики ознаменовали законы движения планет Иоганна Кеплера и решение «проблемы двух тел» Исаака Ньютона. Но стоит нам принять во внимание третье тело (например, рассмотреть наряду с Солнцем и какой-нибудь планетой еще одну планету), как сложность динамики неизмеримо возрастает. Если система достаточно сложна (как в проблеме трех тел), то знание (сколь угодно точное) начального состояния системы обычно не позволяет предсказать ее поведение на протяжении больших промежутков времени. Неопределенность в предсказании сохраняется, даже если точность, с которой мы задаем начальное состояние, становится сколь угодно высокой. Например, даже в принципе невозможно узнать, устойчива ли наша солнечная система на все времена в будущем. Это существенно ограничивает полезность понятия траектории или мировой линии. Вместо одной траектории нам приходится рассматривать ансамбль мировых линий, совместимых с нашими измерениями (рис. 2.1). Но коль скоро мы отказываемся от рассмотрения отдельных траекторий, мы тем самым отказываемся и от модели строгого детерминизма. Нам не остается ничего другого, как делать только статистические прогнозы, предсказывая *средние* результаты.

Такой поворот событий весьма интересен. На протяжении многих лет приверженцы классической ортодоксальности стремились избавить квантовую механику от статистических аспектов (гл. 3). Хорошо известно замечание Альберта Эйнштейна: «Бог не играет в кости».

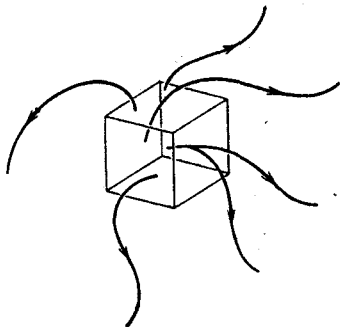


Рис. 2.1. Траектории, выходящие из конечной области в фазовом пространстве, которая соответствует начальному состоянию системы.

Теперь же мы видим, что при рассмотрении продолжительных промежутков времени сама классическая динамика испытывает потребность в статистических методах. Еще более важно, что даже классическая динамика, вероятно наиболее разработанная из всех теоретических наук, не является «замкнутой» наукой: мы можем задавать вполне осмысленные вопросы, на которые она не в состоянии дать ответы.

Поскольку классическая динамика — старейшая из всех теоретических наук, ее развитие во многих отношениях показательно для динамики эволюций всей науки в целом. Проследив историю классической динамики, мы станем свидетелями рождения *парадигм*, их роста и упадка. Примерами таких парадигм могут служить понятия *интегрируемой* и *эргодической* динамической системы, которым посвящен следующий раздел этой главы. Разумеется, мы отнюдь не рассчитываем дать систематическое изложение теоретических основ классической динамики и намереваемся только подчеркнуть некоторые ее особенности, имеющие непосредственное отношение к основной теме нашей книги.

Гамильтоновы уравнения движения и теория ансамблей

В классической механике состояние системы точечных частиц принято описывать координатами $q_1, \dots, q_r$ и импульсами $p_1, \dots, p_r$. Особо важную роль играет энергия

системы, записанная в этих переменных. Обычно она имеет вид

$$H = E_k(p_1, \dots, p_s) + V_n(q_1, \dots, q_s), \quad (2.1)$$

где первый член зависит только от импульсов и является кинетической энергией, а второй зависит только от координат и соответствует потенциальной энергии [подробности см. в книге Голдстейна, 1950]. Энергия, записанная в переменных p и q , называется функцией Гамильтона, или *гамильтонианом*. В классической динамике гамильтониану отводится главная роль. Мы будем рассматривать только консервативные системы, в которых H не зависит явно от времени. Простым примером таких систем служит одномерный гармонический осциллятор, гамильтониан которого имеет вид

$$H = \frac{p^2}{2m} + k \frac{q^2}{2}, \quad (2.2)$$

где m — масса, k — коэффициент, характеризующий упругость пружины и связанный с частотой ν (или с циклической частотой ω) осциллятора соотношением

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{или} \quad \omega = 2\pi\nu = \left(\frac{k}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.3)$$

В системах многих тел потенциальная энергия часто представима в виде суммы двухтельных взаимодействий, как в гравитирующих или электростатических системах.

Главное для нас состоит в том, что движение системы полностью определено, если известен ее гамильтониан H . Действительно, законы классической динамики можно выразить на языке гамильтоновых уравнений:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{и} \quad \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (2.4)$$

Великое достижение классической динамики состоит в том, что ее законы удалось выразить через одну величину — гамильтониан.

Рассмотрим $2s$ -мерное пространство, точки которого задаются координатами $q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s$. Это пространство называется *фазовым пространством*. Каждому механическому состоянию соответствует некоторая точка P фазового пространства. Положение начальной точки P в момент времени t_0 вместе с гамильтонианом полностью определяют эволюцию системы,

Пусть f — произвольная функция от $q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s$. Изменение ее со временем в силу уравнений Гамильтона (2.4) определяется выражением

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] = \\ &= \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] \equiv [f, H], \quad (2.5) \end{aligned}$$

где $[f, H]$ называется *скобками Пуассона* функции f с гамильтонианом H . Следовательно, условие инвариантности функции f имеет вид

$$[f, H] = 0. \quad (2.6)$$

Ясно, что

$$[H, H] = \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right] = 0. \quad (2.7)$$

Это соотношение выражает просто закон сохранения энергии.

Чтобы установить связь между динамикой и термодинамикой, полезно ввести, как это делали Гиббс и Эйнштейн, понятие *представляющего ансамбля* [Толмен, 1938]; Гиббс определил это понятие следующим образом: «...Можно представить себе огромное число систем одной и той же природы, но отличающихся конфигурациями и скоростями, которыми они обладают в данный момент, и отличающихся не только бесконечно мало, но так, что они охватывают все мыслимые комбинации конфигураций и скоростей...»

Итак, основная идея введения ансамбля состоит в том, чтобы вместо одной динамической системы рассматривать множество систем, соответствующих одному и тому же гамильтониану. Выбор этого множества, или ансамбля, зависит от условий, наложенных на систему (например, мы можем рассматривать изолированные системы или системы, находящиеся в контакте с термостатом), и от нашего знания начальных условий. Если начальные условия заданы однозначно, то ансамбль сосредоточен в какой-то области фазового пространства с четко различимой границей. Если начальные условия допускают известный произвол, то ансамбль распределен по широкой области фазового пространства с размытой границей.

Для Гиббса и Эйнштейна представление об ансамбле было не более чем удобным вычислительным приемом для получения средних значений в тех случаях, когда начальные условия точно не заданы. Как будет показано в этой главе и в гл. 7, в действительности понятие ансамбля оказалось гораздо более важным, чем первоначально полагали Гиббс и Эйнштейн.

Гиббсовский ансамбль систем можно представлять себе в виде «облака» точек в фазовом пространстве (рис. 2.2).

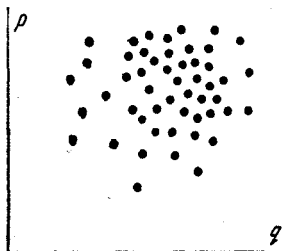


Рис. 2.2. Распределение Гиббса. Системы, состоящие из различных точек, обладают одним и тем же гамильтонианом, подвержены действию одних и тех же связей, но отличаются начальными состояниями.

В пределе, когда каждая область содержит много точек, это облако можно считать непрерывной средой с плотностью

$$\rho(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) \quad (2.8)$$

в фазовом пространстве *). Так как число точек в ансамбле произвольно, плотность ρ нормирована, т. е.

$$\int \rho(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s = 1. \quad (2.9)$$

Следовательно, величина

$$\rho dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s \quad (2.10)$$

задает *вероятность* нахождения представляющей точки в момент времени t в элементе объема $dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s$ фазового пространства.

Изменение плотности в любом элементе объема фазового пространства происходит из-за разности между потоками, входящими в данный элемент и выходящими из него через границу. Поток в фазовом пространстве обладает замечательной особенностью: он несжимаем, т. е. его дивергенция равна нулю. Действительно, из уравне-

*) Полезно различать два распределения в многомерном фазовом пространстве: микроскопическое и среднее по ансамблю (см. пп. 1—4 послесловия ред. перев.).

ний Гамильтона (2.4) мы получаем, что

$$\sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{dq_i}{dt} \right) + \frac{\partial}{\partial p_i} \left(\frac{dp_i}{dt} \right) \right] = 0. \quad (2.11)$$

Следовательно, объем в фазовом пространстве сохраняется во времени (рис. 2.3).

Из соотношения (2.11) нетрудно вывести простое уравнение движения для плотности ρ потока в фазовом

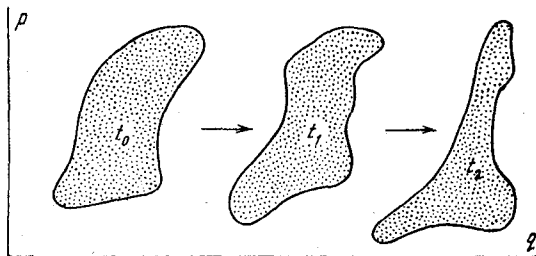


Рис. 2.3. Сохранение объема в фазовом пространстве.

пространстве. Как доказывается во всех учебниках [Толмен, 1938], это — хорошо известное уравнение Лиувилля, которое можно записать в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] = [H, \rho], \quad (2.11')$$

где (как и в уравнении (2.5)) скобки означают скобки Пуассона гамильтониана H с плотностью ρ *). Часто бывает удобно использовать операторную формулировку. Уравнение (2.11) мы просто умножаем на $i = \sqrt{-1}$ и записываем в виде

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = L \rho, \quad (2.12)$$

где L — линейный оператор:

$$L = -i \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} + i \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p}. \quad (2.13)$$

Понятие оператора более подробно рассмотрено в следующем разделе. Для упрощения обозначений мы ограни-

*) Если неполнота описания не определяется лишь разбросом начальных условий, то уравнение для плотности распределения становится необратимым (см. пп. 2—9 послесловия ред. перев.).

чились одной степенью свободы. Умножение на i нам понадобилось для того, чтобы превратить L в эрмитов оператор по аналогии с операторами квантовой механики (гл. 3). Формальное определение эрмитовых операторов можно найти в любом учебнике. Определение оператора квантовомеханической системы приведено в гл. 3 в разделе об операторах и дополнителности. Основное различие между теми и другими операторами — в пространстве, на котором они действуют: в классической динамике оператор L действует на фазовом пространстве, в то время как в квантовой механике операторы действуют в координатном или в импульсном пространстве. Оператор Лиувилля нашел широкое применение в последних работах по статистической механике [Пригожин, 1962].

Теория ансамблей представляет для нас очевидный интерес. Даже если точные начальные условия нам не известны, мы можем рассмотреть гиббсовскую плотность и, используя усреднение по ансамблю, вычислить среднее значение любой механической характеристики $A(p, q)$:

$$\langle A \rangle = \int A(p, q) \rho \, dp \, dq. \quad (2.14)$$

Заметим также, что нетрудно найти формальное решение уравнения Лиувилля (2.12) в виде

$$\rho(t) = e^{-iL't} \rho(0). \quad (2.12')$$

В том, что выражение (2.12') удовлетворяет уравнению Лиувилля, нетрудно убедиться прямым дифференцированием. Здесь, однако, необходимо соблюдать осторожность. Предложенный Гиббсом подход вводит понятие вероятности через функцию плотности ρ в фазовом пространстве. Это позволяет изучать и чистые случаи, когда начальные условия заранее заданы, и смешанные случаи, соответствующие различным возможным начальным условиям*). В обеих ситуациях эволюция функции плотности со временем носит строго детерминистский динамический характер. Простой связи с вероятностными (или «стохастическими») процессами, как в случае описываемого в гл. 1 броуновского движения, здесь не существует. Не возникают и такие понятия, как вероятности пере-

*) Возможно более общее понимание термина «смешанный случай», когда неполнота описания связана не только с разбросом начальных условий, но и с другими факторами (см. прим. на с. 43 и пп. 1—8 послесловия ред. перев.).

ходов. Время также играет существенно иную роль. Решение (2.12) справедливо при всех значениях t , положительных и отрицательных, в то время как решение (2.12') относится только к положительным t . (Если воспользоваться математической терминологией, то можно сказать, что решение (2.12) соответствует группе, а решение (2.12') — полугруппе.)

Операторы

В физике операторы обычно вводятся в связи с квантовой механикой. Квантовомеханические аспекты нашей проблемы мы рассмотрим в гл. 3. Пока же достаточно подчеркнуть, что операторы появляются и в классической динамике, если принять гиббсовский подход к статистической механике. Так, понятие оператора Лиувилля было введено нами в уравнении (2.13).

У каждого «достаточно хорошего» оператора, вообще говоря, существуют *собственные функции* и *собственные значения*. Если оператор действует на одну из своих собственных функций, то он переводит ее в ту же собственную функцию, умноженную на соответствующее собственное значение. Рассмотрим, например, оператор A двукратного дифференцирования:

$$A = \frac{d^2}{dx^2}. \quad (2.15)$$

Действуя на произвольную функцию (например, на x^2), оператор переводит ее, вообще говоря, в другую (так, $Ax^2 = 2$). Однако некоторые функции остаются неизменными. Например, «задача на собственные значения»

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = \lambda u \quad (2.16)$$

имеет решения

$$u = \sin kx \quad (2.17)$$

и

$$\lambda = -k^2, \quad (2.18)$$

где k — вещественное число. Эти собственные функции и собственные значения связаны с породившим их оператором.

Собственные значения могут быть либо дискретными, либо непрерывными. Чтобы лучше почувствовать различие между теми и другими, рассмотрим еще раз задачу

на собственные значения (2.16). До сих пор мы не вводили граничные условия. Потребуем теперь, чтобы собственные функции обращались в нуль на границах области — в точках $x=0$ и $x=L$. Такие граничные условия естественным образом возникают в квантовой механике. Их физический смысл состоит в том, что частица заперта внутри рассматриваемой области. Удовлетворить нулевым граничным условиям нетрудно. Действительно, поскольку

$$\sin kx = 0 \quad \text{при} \quad x = 0, L, \quad (2.19)$$

то

$$kL = n\pi, \quad (2.20)$$

где n — целое число, и

$$k^2 = n^2 \pi^2 / L^2. \quad (2.21)$$

Мы видим, что расстояния между разрешенными состояниями зависят от размера области. Так как расстояния изменяются обратно пропорционально L^2 , то в пределе больших систем мы получаем спектр, называемый *непрерывным*, а не дискретный спектр, характерный для конечных систем.

Довольно часто приходится рассматривать несколько более сложный предел, когда объем V системы и число частиц N неограниченно возрастают, хотя их отношение остается постоянным:

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad N/V = \text{const}. \quad (2.22)$$

Это так называемый *термодинамический предел*, играющий важную роль при изучении термодинамического поведения системы многих тел.

Различие между дискретным и непрерывным спектрами весьма существенно для описания временной эволюции плотности ρ в фазовом пространстве. Если оператор L имеет дискретный спектр, то уравнение Лиувилля (2.11) приводит к периодическому движению. Но если оператор L имеет непрерывный спектр, то характер движения изменяется до неузнаваемости.

Мы вернемся к этим вопросам в разделе о распаде нестабильных частиц в гл. 3. Однако уже сейчас нам хотелось бы подчеркнуть, что в отличие от квантовой механики даже *конечная классическая система* может иметь непрерывный спектр.

Равновесные ансамбли

В гл. 1 уже говорилось о том, что приближение к термодинамическому равновесию есть эволюция к конечному состоянию, которое действует как аттрактор на начальные состояния. Нетрудно понять, что это означает в терминах функции распределения Гиббса в фазовом пространстве. Рассмотрим ансамбль, все элементы которого обладают одной и той же энергией E . Гиббсовская плотность ρ равна нулю всюду за исключением энергетической поверхности, задаваемой соотношением

$$H(p, q) = E. \quad (2.23)$$

Предположим сначала, что плотность распределена по этой энергетической поверхности произвольно. Эволюция распределения плотности со временем удовлетворяет уравнению Лиувилля. Представление о том, что такое термодинамическое равновесие, проще всего получить, если предположить, что в состоянии термодинамического равновесия распределение плотности ρ становится постоянным на энергетической поверхности. Именно в этом и состояла основная идея Гиббса. Соответствующее распределение Гиббс назвал *микроканоническим ансамблем* [Гиббс, 1902, Гиббс, 1982]. Гиббсу удалось показать, что из принятого им предположения следуют начала равновесной термодинамики (см. гл. 4). Помимо микроканонического ансамбля Гиббс ввел и другие ансамбли, например *канонический ансамбль*, соответствующий системам, находящимся в контакте с большим резервуаром энергии при постоянной температуре T . Этот ансамбль также приводит к началам равновесной термодинамики и дает замечательно простую молекулярную интерпретацию таких термодинамических свойств, как равновесной энтропии. Однако мы не будем рассматривать здесь все эти вопросы, а сосредоточим внимание на главном: какого рода условия необходимо наложить на динамику системы, чтобы функция распределения стремилась к микроканоническому или каноническому ансамблю?

Интегрируемые системы

На протяжении почти всего XIX в. развитие классической динамики проходило под знаком одной главенствующей идеи — понятия *интегрируемой системы* [Голдстейн, 1950]. Поясним суть идеи на примере гармониче-

ского осциллятора. Введем вместо канонических переменных p и q новые переменные α и J , задаваемые соотношениями

$$q = (2J/m\omega)^{\frac{1}{2}} \sin \alpha, \quad p = (2m\omega J)^{\frac{1}{2}} \cos \alpha. \quad (2.24)$$

Переход от p и q к α и J вполне аналогичен преобразованию от декартовых координат к полярным. Величина α называется переменной «угол», величина J (соответствующий импульс) — переменной «действие» (рис. 2.4). В переменных угол — действие уравнение (2.2) принимает простой вид:

$$H = \omega J. \quad (2.25)$$

Итак, мы выполнили каноническое преобразование, которое переводит гамильтониан вида (2.2) в гамильтониан вида (2.25). Чего мы при этом достигли? В новом

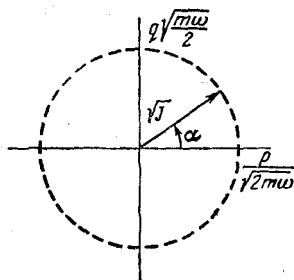


Рис. 2.4. Преобразование от декартовых координат (p и q) к переменным угол — действие (α и J) для гармонического осциллятора.

гамильтониане (2.25) энергия более не делится на кинетическую и потенциальную: гамильтониан (2.25) дает непосредственно полную энергию. В пользу преобразований такого рода нетрудно убедиться на более сложных задачах. Имея потенциальную энергию, мы в действительности приписываем энергию каждому из тел, образующих систему, так как некая доля энергии содержится «между» телами. Каноническое преобразование дает нам новое представление, позволяющее говорить о четко выделенных телах или частицах, поскольку потенциальная энергия исключается. Мы получаем гамильтониан вида

$$H = H(J_1, \dots, J_n), \quad (2.26)$$

зависящий только от переменных «действие». Системы, для которых уравнения (2.1) подходящей заменой переменных можно преобразовать в уравнения (2.14), а уравнения (2.23) — в уравнения (2.26), по определению счи-

таются интегрируемыми системами динамики. Для таких систем мы можем при помощи канонического преобразования «убрать» потенциальную энергию, что и показано условно на рис. 2.5.

В какой мере физический мир, представленный элементарными частицами и взаимодействиями между ними,

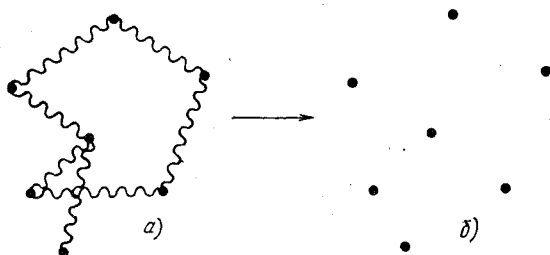


Рис. 2.5. Исключение потенциальной энергии (волнистые линии на рис. а) в случае интегрируемых систем (б).

можно считать интегрируемой системой? Этот принципиально важный вопрос мы рассмотрим в гл. 3.

Другая замечательная особенность преобразования к переменным угол — действие состоит в том, что в уравнении (2.25) частота ω гармонического осциллятора явно входит в гамильтониан (и, чтобы найти ее, не требуется интегрировать уравнения движения). Аналогичным образом, в общем случае мы имеем s частот $\omega_1, \dots, \omega_s$, каждая из которых связана с гамильтонианом соотношением

$$\omega_i = \frac{\partial H}{\partial J_i}. \quad (2.27)$$

Координаты, являющиеся по определению угловыми переменными $\alpha_1, \dots, \alpha_s$, соответствуют переменным «действия» J_i . Физические величины — периодические функции угловых переменных.

Вид гамильтониана, записанного в переменных «действие» (уравнение (2.26)), позволяет прийти к важным заключениям. Канонические уравнения имеют в этом случае следующий вид (см. уравнения (2.4) и (2.27)):

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial J_i}, \quad \frac{dJ_i}{dt} = 0, \quad \alpha_i = \omega_i t + \delta_i. \quad (2.28)$$

Следовательно, каждая переменная «действие» есть постоянная движения, а угловые переменные линейно зависят от времени.

Физики и математики, работавшие в XIX в. над проблемами классической динамики, занимались поиском интегрируемых систем, и это вполне понятно: стоит найти преобразование, приводящее исходные уравнения к гамильтонову виду (в уравнение (2.26)), как задача интегрирования (решения уравнений движения) становится тривиальной. Нужно ли говорить, сколь сильное потрясение испытало все ученое сообщество, когда Генрих Брунс впервые доказал (а Пуанкаре обобщил полученные Брунсом результаты), что большинство наиболее интересных проблем классической динамики, начиная с проблемы трех тел (например, Солнца, Земли и Луны), не сводится к интегрируемым системам [Пуанкаре, 1889]. Иначе говоря, невозможно найти каноническое преобразование, приводящее исходную задачу к гамильтониану вида (2.26). Следовательно, мы не можем найти при помощи канонического преобразования такие инварианты, как переменные «действие» J_i . В известном смысле результат Брунса означал конец классической динамики.

Основную теорему Пуанкаре мы обсудим в этой главе чуть дальше в разделе «Динамические системы не интегрируемы и не эргодичны». Пока же необходимо заметить, что теорема Пуанкаре играет особенно важную роль при рассмотрении взаимосвязи между динамикой и термодинамикой. В общем случае, если физические системы принадлежат классу интегрируемых систем, то они не могут «забывать» свои начальные условия: переменные «действие» $J_1, \dots, J_s$, приняв заданные начальные значения, сохраняют их навсегда, и функция распределения никогда не становится постоянной на микроканонической поверхности, соответствующей заданному значению E энергии. Ясно, что конечное состояние в этом случае весьма чувствительно зависит от предыстории системы и такое понятие, как приближение к состоянию равновесия, утрачивает смысл.

Эргодические системы

Трудности, возникающие при попытках использовать интегрируемые системы для описания процесса приближения к термодинамическому равновесию, заставили Джеймса Клерка Максвелла и Людвига Больцмана обратиться к изучению динамических систем другого типа. Максвелл и Больцман ввели предположение, известное ныне под названием *эргодической гипотезы* [Корнфельд, Синай,

Фомин*, 1980]. По словам Максвелла, «единственное предположение, необходимое для прямого доказательства существования решения проблемы термодинамического равновесия, состоит в том, что система, будучи предоставленной самой себе в любом мгновенном состоянии движения, рано или поздно пройдет через любую фазу, совместимую с энергетической поверхностью». Математики возразили, что траектория не может заполнять «поверхность» и что утверждение Максвелла следует видоизменить. В уточненном варианте речь шла о том, что система рано или поздно побывает сколь угодно близко к любой точке энергетической поверхности (*квазиэргодическая гипотеза*) [Фарквар, 1962; Корнфельд, Синай, Фомин*, 1980]).

Интересно отметить, что при рассмотрении эргодических систем мы имеем дело с прототипом динамических систем, в известном смысле противоположным тому, который был выбран за образец при изучении интегрируемых систем. У этого прототипа энергетическую поверхность «покрывает», по существу, одна траектория. Вместо s инвариантов $J_1, \dots, J_s$ в случае интегрируемых систем эргодические системы обладают только одним инвариантом. Если учесть, что обычно нас интересуют системы многих тел с s порядка постоянной Авогадро ($\approx 6 \cdot 10^{23}$), то нельзя не признать, что между интегрируемыми и эргодическими системами существует весьма ощутимое различие.

Существование эргодических динамических систем, причем весьма простого типа, не вызывает сомнений. Примером эргодической эволюции во времени может служить движение по двумерному единичному квадрату, удовлетворяющее уравнениям

$$\frac{dp}{dt} = \alpha, \quad \frac{dq}{dt} = 1. \quad (2.29)$$

Эти уравнения легко решаются с периодическими граничными условиями:

$$\begin{aligned} p(t) &= p_0 + \alpha t, \\ q(t) &= q_0 + t. \end{aligned} \quad (\text{mod } 1). \quad (2.30)$$

Следовательно, фазовая траектория имеет вид

$$p = p_0 + \alpha(q - q_0). \quad (2.31)$$

Основные характеристики фазовой траектории зависят от арифметической природы числа α . Следует различать

два случая. Если α — рациональное число, т. е. представимо в виде $\alpha = m/n$, где m и n — целые числа, то траектория периодическая и через период $T = n$ замыкается. В этом случае рассматриваемая нами система не эргодична. Если же α — иррациональное число, то траектория (2.31) удовлетворяет условию квазиэргодической гипотезы и, следовательно, проходит сколь угодно близко от любой точки единичного квадрата. Она «заполняет» всю поверхность квадрата (рис. 2.6).

Для дальнейшего важно отметить, что, несмотря на эргодичность движения, все мелкие элементы фазовой

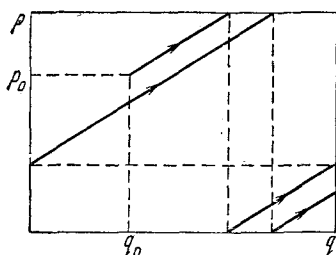


Рис. 2.6. Фазовая траектория, задаваемая уравнением (2.31). Если число α иррационально, то траектория всюду плотна на единичном квадрате.

жидкости движутся без деформации, так как элементарный прямоугольник $\Delta p \Delta q$ сохраняет не только площадь, но и форму (из уравнений (2.29) следует, что $d\Delta p/dt = d\Delta q/dt = 0$). Такое поведение резко отличается от других типов движения (см. гл. 7 и приложение А), в которых течение фазовой жидкости приводит к сильному искажению элементарного прямоугольника.

В уравнениях движения (2.29) числа α и 1 являются двумя характеристическими частотами (ω_1 и ω_2): одна частота относится к p , другая — к q . Мы можем записать, что

$$\omega_1 = \alpha, \quad \omega_2 = 1.$$

Обе частоты постоянны, как частота гармонического осциллятора (см. уравнение (2.25)).

Если в какую-нибудь задачу динамики входит более чем одна частота, то основным становится уравнение так называемой линейной независимости частот. Если число α рационально, то найдутся два целых числа m_1 и m_2 , не равных нулю одновременно, для которых выполняется соотношение

$$m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2 = 0. \quad (2.32)$$

В этом случае частоты линейно *зависимы*. Если же число α иррационально, то не существует целых чисел m_1 и m_2 , отличных от нуля, которые удовлетворяли бы уравнению (2.32). Частоты в этом случае линейно *независимы*.

В начале тридцатых годов в работах Джорджа Биркгоффа, Джона фон Неймана, Гейнца Хопфа и других авторов эргодической проблеме в классической механике

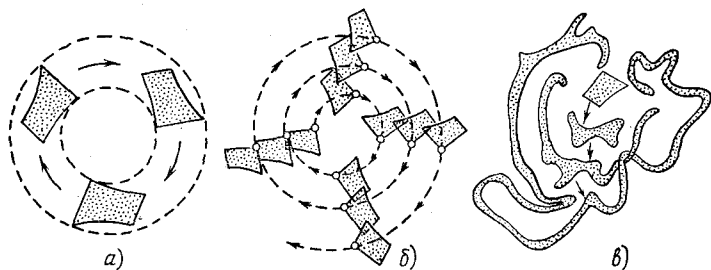
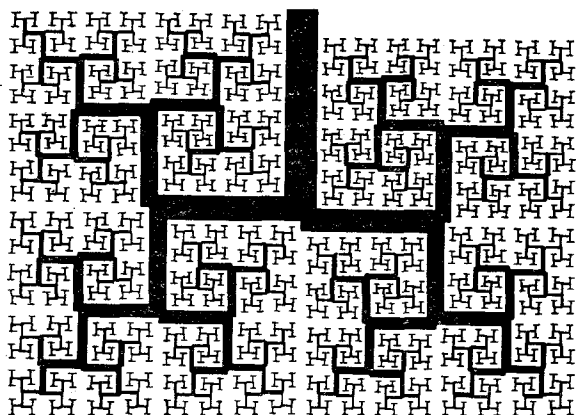


Рис. 2.7. Различные типы потоков в фазовых пространствах: а) неэргодический поток; б) эргодический поток без перемешивания; в) поток с перемешиванием.

была придана точная математическая постановка [необходимые ссылки можно найти в книгах Фарквара, 1964 и Балеску, 1975]. Мы видели, что поток в фазовом пространстве сохраняет объем (или «меру»). Однако только этим условием фазовый поток определяется не однозначно. В эргодической системе фазовая жидкость растекается по всему доступному фазовому пространству на микроканонической поверхности, но, как нам уже известно, при этом элемент объема сохраняет форму. Возможны и гораздо более сложные типы потоков в фазовом пространстве: фазовая жидкость не только растекается по всему фазовому объему, но при этом элементарный объем сильно деформируется. Начальный объем выпускает во все стороны амебообразные отростки и, спустя достаточно большой промежуток времени, распределение становится равномерным независимо от того, какова была его начальная конфигурация. Такие системы, известные под названием *систем с перемешиванием*, были впервые исследованы Хопфом. Нарисовать сколько-нибудь простую схему такого потока — задача безнадежная, так как любые две точки, сколь бы мало ни было расстояние между ними в начальный момент, могут разойтись сколь угодно далеко. Даже начав с распределения очень простой формы, мы со временем получим «чудовище», как метко на-

звал объекты такой сложности Бенуа Мандельброт [Мандельброт, 1977]. Возможно, пример из области биологии поможет читателю уяснить степень сложности «фигуры», возникающей в системах с перемешиванием: мы имеем в виду объем легкого и иерархию трахей и бронхов, из которых оно состоит.



Модель легких (из книги *Mandelbrot B. Fractals: Forms, Chance and Dimension*. — San Francisco: W. H. Freeman and Co., 1977).

Существуют потоки, обладающие еще более сильными свойствами, чем перемешивание. Такие потоки изучались в работах А. Н. Колмогорова и Я. Г. Синая [Балеску, 1975; Корнфельд, Синай, Фомин*, 1980]. Особый интерес представляют К-потоки, свойства которых особенно близки к свойствам стохастических систем. При переходе от эргодических потоков к потокам с перемешиванием и, далее, к К-потокам движение в фазовом пространстве становится все более и более непредсказуемым. Мы все далее и далее отходим от идеи детерминизма, долго считавшегося характерной чертой классической динамики. (В приложении А мы рассмотрим в качестве примера так называемое преобразование пекаря.)

Что касается спектральных свойств оператора L , то несложно указать различия между эргодическим потоком, потоками с перемешиванием и К-потоками. Например, эргодичность системы означает, что *единственное* решение уравнения

$$L\varphi = 0 \quad (2.33)$$

$$\varphi = \varphi(H) \quad (2.34)$$

и, следовательно, соответствует постоянному распределению на микроканонической поверхности.

Из соотношения (2.13), задающего оператор L , видно, что (2.34) удовлетворяет уравнению (2.33), но характерная особенность эргодических систем состоит в *единственности* решения (2.34). Аналогично [Лебовитц, 1972], из перемешивания следует более сильное свойство: оператор L не имеет других дискретных собственных значений кроме нуля. Наконец, K -потoki обладают тем свойством, что помимо перемешивания степень вырождения решений (т. е. число решений, соответствующих заданному собственному значению) постоянна.

Связь между столь простыми свойствами оператора Лиувилля L и «непредсказуемостью» или «случайностью» движения была неожиданно установлена эргодической теорией. В серии замечательных статей Я. Г. Синаю [см. например, Балеску, 1975; Корнфельд, Синай, Фомин*, 1980] удалось доказать, что система, состоящая более чем из двух твердых шаров в ящике («бильярд»), есть K -поток (и, следовательно, обладает перемешиванием и эргодична). К сожалению, неизвестно, остается ли это утверждение в силе при других (менее сингулярных) законах взаимодействия. Тем не менее большинство физиков склонны считать, что остановка здесь лишь за преодолением формальных трудностей и что в теории эргодических систем надлежит искать механическую основу приближения к равновесию, наблюдаемого в физических системах.

Широко распространенное мнение о том, будто динамические системы в общем случае должны быть эргодическими, было впервые поставлено под сомнение в статье А. Н. Колмогорова [Колмогоров, 1954]. Он показал, что для широких классов взаимодействующих динамических систем можно построить периодические орбиты, лежащие в некотором подпространстве (на инвариантных *торах*) эргодической поверхности. Исследования других авторов также пошатнули нашу уверенность в универсальном характере эргодических систем. Например, существенную часть работы проделали Энрико Ферми, Джон Паста и Станислав Улам [Балеску, 1975; Ферми*, 1972]. Они выполнили численный эксперимент — проследили за поведением цепочки связанных ангармонических осцилляторов.

Приступая к эксперименту, авторы ожидали, что система осцилляторов быстро перейдет в состояние теплового равновесия, но обнаружили периодические осцилляции в энергии различных нормальных мод. Основополагающая работа А. Н. Колмогорова была продолжена В. И. Арнольдом и Ю. Мозером и привела к созданию так называемой теории КАМ (Колмогорова — Арнольда — Мозера). Один из наиболее интересных выводов этой новой теории состоит в том, что *независимо* от эргодичности динамические системы могут порождать случайное движение, несколько аналогичное тому типу движения, который возникает в системах с перемешиванием или в К-потоках. Рассмотрим это важное утверждение подробнее.

Динамические системы не интегрируемы и не эргодичны

Чтобы получить более ясное представление о поведении динамических систем, полезнее всего обратиться к численным расчетам. Первопроходцами нового направления стали Мишель Энон и Карл Хейлес [Энон, Хейлес, 1964]. За ними последовали многие другие авторы, в том числе Джон Форд с сотрудниками [Балеску, 1975]. Обычно системы, используемые в такого рода расчетах, имеют две степени свободы, и вычисления производятся при заданном значении энергии.

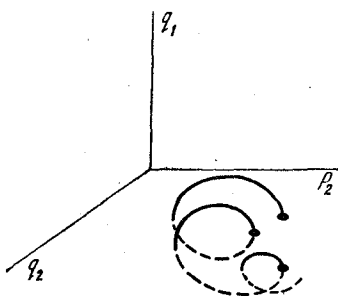


Рис. 2.8. Пространственная траектория в системе Энона — Хейлеса.

Остаются три независимые переменные (так как задание полной энергии накладывает одно условие на два импульса p_1 , p_2 и две координаты q_1 , q_2). Программа для ЭВМ составлена так, что позволяет решать уравнения движения и находить координаты точек пересечения траектории с плоскостью p_2 , q_2 . Для простоты обычно графопостроитель наносит на бумажный лист только половину точек пересечения, в которых траектория пронизывает плоскость «снизу вверх», т. е. в сторону $p_1 > 0$ (рис. 2.8).

Динамическое поведение системы отчетливо прослеживается на таких графиках, которые использовал еще Пу-

анкаре. Если движение периодическое, то множество точек последовательных пересечений траектории и плоскости содержит только одну точку. Если траектория условно периодическая, т. е. образует всюду плотную обмотку тора, то точки последовательных пересечений заполняют на плоскости p_2, q_2 некую замкнутую кривую. Если траектория «случайная» в том смысле, что хаотически блуждает по фазовому пространству, то точки последовательных пересечений хаотически распределяются по плоскости. Эти три возможных случая представлены на рис. 2.9.

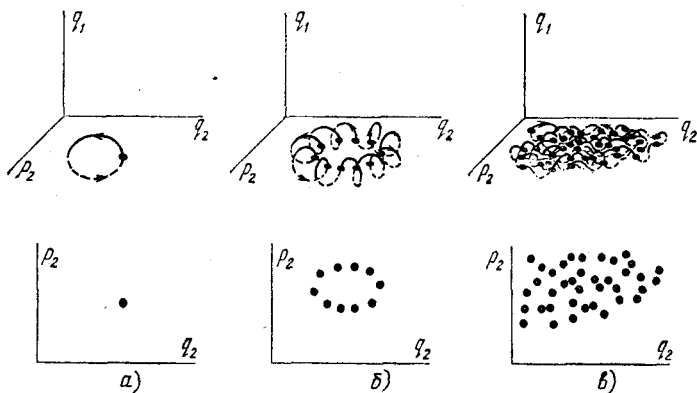


Рис. 2.9. Различные типы траекторий: а) периодическая; б) условно периодическая; в) случайная.

Интересное наблюдение принадлежит Форду и другим авторам. Они установили, что в зависимости от обстоятельств поведение физической системы может изменяться и вместо условно периодического становится «случайным». Попробуем разобраться в этом открытии подробнее. Разложим гамильтониан на сумму невозмущенного гамильтониана H_0 , зависящего только от канонических импульсов, и возмущения, зависящего и от канонических импульсов, и от канонических координат:

$$H = H_0(J_1, J_2) + V(J_1, J_2, \alpha_1, \alpha_2). \quad (2.35)$$

Если бы возмущение отсутствовало, то J_1 и J_2 были бы переменными «действие», соответствующими задаче, и мы имели бы две «невозмущенные» частоты, связанные с гамильтонианом H_0 (как в (2.27)) соотношениями

$$\omega_1 = \frac{\partial H_0}{\partial J_1}, \quad \omega_2 = \frac{\partial H_0}{\partial J_2}. \quad (2.36)$$

Существенное различие между этим примером и примером с гармоническим осциллятором состоит в том, что невозмущенный гамильтониан H_0 , вообще говоря, не лишен по J и частоты зависят от переменных «действие».

Выясним теперь, как сказывается на гамильтониане (2.35) возмущение V . Поскольку обычно V — периодическая функция угловых переменных α_1, α_2 , ее можно в общем случае представить в виде ряда Фурье. Итак, не ограничивая общности, рассмотрим возмущение вида

$$V = \sum_{n_1, n_2} V_{n_1 n_2}(J_1, J_2) e^{i(n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2)}. \quad (2.37)$$

Интересно отметить, что решение уравнения движения по теории возмущений всегда содержит члены порядка

$$V_{n_1 n_2} / (n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2), \quad (2.38)$$

соответствующие отношениям потенциальной энергии к суммам частот невозмущенной системы. В тех случаях, когда коэффициент Фурье $V_{n_1 n_2}$ не обращается в нуль в резонансе

$$n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 = 0, \quad (2.39)$$

поведение системы становится «опасным»: выражение (2.38) становится неопределенным, и мы в праве ожидать различных аномалий.

Как показывают численные эксперименты, возникновение резонансов приводит к тому, что периодическое или квазипериодическое движение переходит в случайное (см. рис. 2.9). Резонансы нарушают простоту динамического движения. Они соответствуют большой передаче энергии или импульса от одной степени свободы к другой. В численных экспериментах обычно рассматривают только конечное число (например, два) резонансов. Между тем весьма важно знать, что произошло бы, если бы число резонансов было бесконечно большим, т. е. если бы резонансы встречались в любой сколь угодно малой области плоскости J_1, J_2 . Этот случай соответствует теореме Пуанкаре о несуществовании интегрируемых систем (ранее мы уже упоминали о ней). Резонансы приводят к столь нерегулярному движению, что инварианты движения, кроме гамильтониана, не являются более аналитическими функциями переменных «действие». Назовем это явление «катастрофой Пуанкаре». Оно играет важную роль в последующих главах нашей книги. Небезынтересно отметить,

сколь вездесуща катастрофа Пуанкаре: она встречается в подавляющем большинстве проблем динамики, начиная со знаменитой проблемы трех тел.

Хорошей иллюстрацией физического смысла фундаментальной теоремы Пуанкаре может служить разработанная Эдмундом Уиттекером теория «адельфических интегралов» [Уиттекер, 1937]. Рассмотрим траекторию, которая начинается в точке A пространства действий J_1, J_2 (рис. 2.10) с частотами ω_1, ω_2 в этой точке. Уиттекеру удалось получить формальное выражение для траектории движения в виде степенного ряда для широкого класса гамильтонианов, но тип рядов сильно зависел от того, соизмеримы частоты или несоизмеримы. Так как частоты ω_1, ω_2 обычно являются непрерывными функциями переменных «действие», они соизмеримы всякий раз, когда их отношение есть рациональное число, т. е. представимо в виде m/n , где m и n — целые числа, и несоизмеримы в противном случае. Это означает, что тип движения различен для двух точек A и B , даже если эти точки расположены сколь угодно близко, так как в любой окрестности каждого рационального числа находятся иррациональные числа, и, наоборот, в любой окрестности каждого иррационального числа находятся рациональные числа. В этом и состоит основное содержание уже упоминавшегося понятия слабой устойчивости. Ясно, что катастрофа Пуанкаре может приводить к «случайному» движению. В случае интегрируемых систем траекторию можно рассматривать как «пересечение» инвариантов движения. Например, для двух степеней свободы траектория соответствует пересечению двух поверхностей $J_1 = \delta_1$ и $J_2 = \delta_2$, где δ_1, δ_2 — заданные постоянные (см. (2.26)). Но если происходит катастрофа Пуанкаре, то инварианты движения становятся неаналитическими, «патологическими» функциями, как и их пересечение (рис. 2.11).

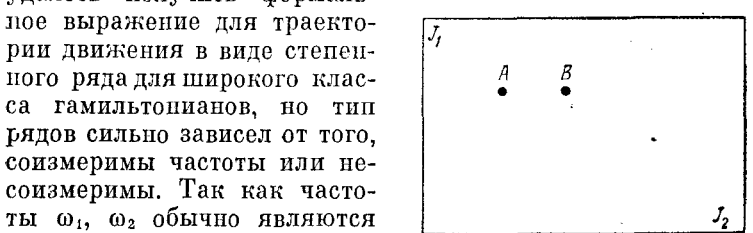


Рис. 2.10. Теория Уиттекера (подробности см. в тексте).

Следует заметить, что в случае интегрируемых систем катастрофа Пуанкаре приводит к более сложной ситуации, чем для эргодических систем (или систем с перемешиванием). Если системы неинтегрируемы, то из теории

Колмогорова, Арнольда и Мозера мы знаем, что в общем случае движение распадается на периодические движения, происходящие в определенной ограниченной части фазового пространства, и случайные движения, «покрывающие» все фазовое пространство. Оба типа движений могут

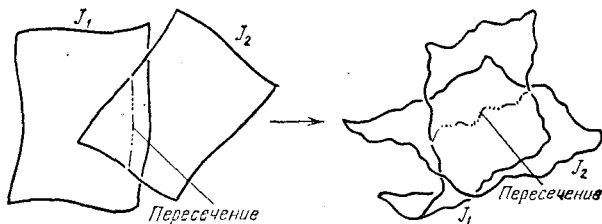


Рис. 2.14. Траектория в фазовом пространстве как пересечение двух инвариантных поверхностей.

иметь положительную меру. Наоборот, ограниченные движения эргодических систем (или систем с перемешиванием) имеют меру нуль. К чему приводит это различие, мы рассмотрим в следующем разделе.

Слабая устойчивость

Как было показано, существуют по крайней мере два типа ситуаций, в которых динамическое движение приносит случайные элементы. Первый соответствует потокам с перемешиванием (или потокам, удовлетворяющим более сильным условиям, например К-потокам), второй — катастрофе Пуанкаре, в которой резонансы препятствуют «продолжению» невозмущенных инвариантов движения при включении взаимодействия. Эти две ситуации совершенно различны: в первом случае динамическая система задается оператором Лиувилля с вполне определенными спектральными свойствами (такими, как существование непрерывного спектра); во втором случае существенную роль играет разложение полного гамильтониана H (см. (2.35)) на две части H_0 и V . Однако в обоих случаях характер движения таков, что две траектории могут со временем разойтись на любое расстояние независимо от того, сколь близко были расположены их начальные точки. Такое разбегание траекторий свидетельствует о *неустойчивости движения* и имеет очевидное значение для поведения динамических систем на больших промежутках времени. Оно сильно отличается от поведения простых

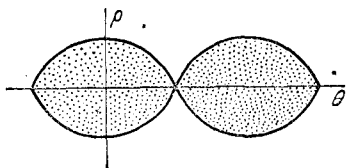
систем. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим математический маятник, для которого гамильтониан имеет вид

$$H = \frac{p^2}{2mi^2} - mgl \cos \vartheta, \quad (2.40)$$

где первый член соответствует кинетической энергии, а второй — потенциальной энергии в поле земного тяготения. Координата q заменена углом отклонения от вертикали ϑ .

Математический маятник может двигаться двумя способами: либо колебаться относительно положения равновесия, либо вращаться вокруг точки подвеса. Вращение возможно только при достаточно большой энергии маятника. Разбиение фазового пространства на области существования каждого из двух типов движения маятника

Рис. 2.12. Фазовое пространство ротатора. Области, покрытые точками, соответствуют колебаниям, внешняя область — вращению.



показано на рис. 2.12. Для нас важно, что у любой внутренней точки области, соответствующей как вращательному, так и колебательному режиму маятника, существует окрестность, сплошь заполненная точками фазового пространства, которые принадлежат той же области. Это означает, что, располагая даже ограниченной информацией о начальном состоянии системы, мы можем решить, будет ли она совершать колебания или вращаться вокруг точки подвеса.

Для систем, обладающих слабой устойчивостью, это свойство утрачивается. В таких системах один тип движения может встречаться в сколь угодно малой окрестности другого типа движения (рис. 2.13). Увеличение точности наблюдений в данном случае не имеет смысла. Микроструктура фазового пространства становится чрезвычайно сложной, что выпуждает нас при долгосрочных прогнозах привлекать различного рода статистические соображения.

В ситуациях, аналогичных только что описанной, необходимо перейти к рассмотрению статистических ансамблей. Мы не можем свести «смешанный» случай к «чистому», соответствующему единственной траектории

(которую можно было бы представить δ -функцией в фазовом пространстве). Какова природа встретившейся трудности — *практическая* или *теоретическая*? Я склонен считать, что несводимость смешанного случая к чистому имеет важное теоретическое и принципиальное значение,

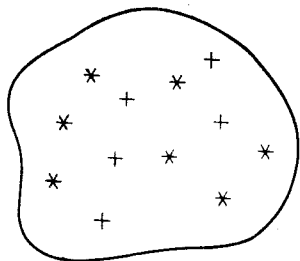


Рис. 2.13. В системах, обладающих слабой устойчивостью, в окрестности одного типа движения (+) можно обнаружить другой тип движения (*).

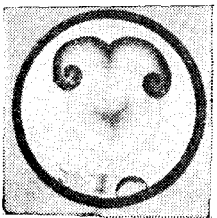
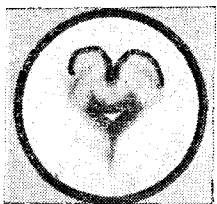
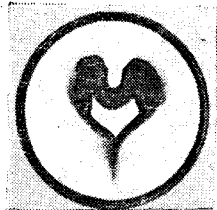
поскольку вынуждает нас выйти за рамки чисто динамического описания. На аналогичный вопрос: «Носит ли существование верхнего предела (скорости света) для скорости распространения сигналов *практический* или *теоретический* характер?», дает ответ специальная теория относительности, которая показывает, что существование верхнего предела для скоростей распространения сигналов приводит к необходимости пересмотра наших концепций пространства и времени.

Трудно удержаться от искушения попытаться описать физический мир так, как если бы мы не были частью его. «Отстраненность» позволила бы нам воспринимать сколь угодно большие, даже бесконечные скорости распространения сигналов и определять начальные условия со сколь угодно высокой точностью. Но созерцание мира извне не входит в задачу физики, стремящейся описать реальный мир таким, каким он представляется нам, принадлежащим ему, по результатам наших измерений. Следуя ходу рассуждений, начатому специальной теорией относительности и продолженному квантовой механикой, основная задача теоретической физики состоит в выявлении общих ограничений, вносимых процессами измерений.

Но слабая устойчивость — не более чем одна из ступеней на пути к включению времени и необратимости в формальную структуру динамики. Как мы покажем, введение энтропии, или в общем случае функции Ляпунова, существенно изменяет всю формальную структуру (см. гл. 3 и 7). Такой ход событий оказался полной неожиданностью. Мы ожидали увидеть новые теоретические по-

строения, возникающие в результате открытий в физике элементарных частиц или успехов космологии, но то, что понятие термодинамической необратимости, известное нам уже более полутора веков, заставило нас изобретать новые теоретические схемы, пожалуй, оказалось наиболее удивительным.

Следует подчеркнуть также ту созидательную роль, которую проблема необратимости сыграла в истории классической динамики и в еще большей мере в квантовой механике (см. гл. 3). Термодинамические проблемы, требовавшие своего разрешения и ставшие стимулом к разработке эргодической теории и теории ансамблей, послужили отправным пунктом замечательнейших достижений. Плодотворный диалог между физикой существующего и физикой возникающего, как станет ясно из гл. 7 и 8, продолжается и поныне.



Глава 3

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Введение

Как было показано в гл. 2, мы лишь недавно стали сознавать сложность динамического описания даже в рамках классической динамики. Еще классическая динамика пыталась представить некую внутреннюю реальность независимо от способа описания. Основы физики, заложенные Галилеем, потрясла квантовая механика. Она разрушила веру в реалистичность физического описания, понимаемую в наивном смысле, — так, будто язык физики дает описание свойств системы, независимое от условий проведения эксперимента и измерения *).

*) Подобного рода проблемы характерны и для классической теории (см. пп. 8—12 послесловия ред. перев.).

История квантовой механики очень интересна [Джеммер, 1966; Мехра, 1976, 1979]. Квантовая механика берет начало с попытки Планка совместить динамику со вторым началом термодинамики. Больцман рассматривал аналогичную проблему для взаимодействующих частиц (см. гл. 7). Планк считал, что проще рассмотреть взаимодействие вещества и излучения. Достичь поставленной цели Планку не удалось, но в процессе работы он открыл знаменитую универсальную постоянную h , носящую ныне его имя.

В течение какого-то времени квантовая теория оставалась связанной с термодинамикой в теории теплового излучения абсолютно черного тела и в теории удельной теплоемкости. Когда Артур Гааз в 1908 г. представил Венскому университету диссертацию, содержащую изложение модели Гааза — предтечи боровской теории электронных орбит, она была отклонена на том основании, что квантовая теория не имеет ничего общего с динамикой.

Ситуация резко изменилась после необычайного успеха, выпавшего на долю модели Бора — Зоммерфельда. Стало ясно, что необходимо создать новую динамику, которая включала бы непротиворечивым образом постоянную Планка. Эта задача была решена трудами Луи де Бройля, Вернера Гейзенберга, Макса Борна, Поля Дирака, Эрвина Шредингера и многих других.

Ограниченный объем нашей книги не позволяет нам дать развернутый обзор всей квантовой механики. Мы сосредоточим наше внимание на понятиях, необходимых для нашей цели: показа роли времени и необратимости в физике.

«Классическая» квантовая механика, сформулированная в середине двадцатых годов нашего века, была построена по образу и подобию гамильтоновой теории, основные идеи которой кратко изложены в гл. 2. Как и гамильтонова теория, квантовая механика оказалась необычайно эффективной при рассмотрении таких простых систем, как ротатор, гармонический осциллятор и атом водорода. Но так же, как и в случае классической динамики, при переходе к более сложным системам стали возникать проблемы.

Можно ли непротиворечивым образом включить в схему квантовой механики понятие «элементарная частица»? Может ли квантовая теория описывать процессы распада? Эти вопросы представляют для нас особый интерес. Мы обратимся к ним еще раз в части III, в которой пред-

метом нашего рассмотрения будет мост между существующим и возникающим.

Квантовая механика — теория микроскопическая в том смысле, что она была создана главным образом для описания поведения атомов и молекул. Нельзя не удивляться поэтому, что именно квантовая механика заставила нас задуматься над связью между микромиром, который мы пытаемся наблюдать, и макромиром, к которому принадлежим и мы сами, и наши измерительные устройства. Не будет преувеличением сказать, что квантовая механика сделала явным конфликт (протекавший до ее появления скрытно) между динамическим описанием и процессом измерения [д'Эспанья, 1976; Джеммер, 1974]. В классической физике в качестве моделей идеальных измерительных приборов часто использовались абсолютно твердые стержни и часы. Именно они были основными средствами измерений в мысленных экспериментах Эйнштейна, но в любом акте измерения, как подчеркивал Бор, существует дополнительный элемент. Каждое измерение внутренне необратимо; фиксация показаний и усиление сигналов в процессе измерений связаны с необратимыми явлениями — поглощением или испусканием света [Розенфельд, 1965; Джордж, Пригожин и Розенфельд, 1973].

Каким образом динамика, трактующая время как параметр, не имеющий предпочтительного направления, может порождать элемент необратимости, неотделимый от измерения? Эта проблема интересует сейчас очень многих. Насколько можно судить, она принадлежит к числу наиболее «жгучих» проблем современности, затрагивающих как естественные науки, так и философию: можем ли мы понять микроскопический мир в «изоляции» от мира макроскопического? Ведь все, что мы знаем о строении вещества, в особенности о свойствах вещества на микроскопическом уровне, получено с помощью измерительных приборов, которые сами являются макроскопическими объектами, состоящими из большого числа атомов или молекул. Измерительные приборы представляют собой как бы продолжение наших органов чувств. Можно сказать, что измерительный прибор служит посредником между исследуемым миром и нами.

Как будет показано, состояние квантовой системы определяется *волновой функцией*. Эта волновая функция удовлетворяет волновому уравнению, обратимому по времени, как и уравнения классической динамики. Следовательно, динамическое уравнение квантовой механики са-

мо по себе не может описывать необратимость измерения. Новый аспект, приносимый квантовой механикой, заключается в том, что нам необходимы и обратимость, и необратимость. В определенном смысле то же можно утверждать и относительно классической физики, в которой используются уравнения обоих типов: например, обратимые по времени гамильтоновы уравнения динамики и уравнение теплопроводности Фурье, описывающее необратимый процесс. Проблему можно было бы отместить в сторону, объявив уравнение теплопроводности феноменологическим уравнением, лишенным фундаментального значения. Но как отместить в сторону проблему измерения, затрагивающую самое существенное — то самое звено, которое связывает нас с физическим миром?

Операторы и дополнительность

Наблюдения, подтвердившие существование в спектрах резких линий поглощения или испускания, имели первостепенное значение при создании квантовой механики. Единственно возможное истолкование состояло в том, что система, подобная атому или молекуле, обладает дискретными уровнями энергии. Чтобы совместить такое утверждение с классическими идеями, необходимо было сделать весьма существенный шаг. Введенный в гл. 2 гамильтониан может принимать непрерывное множество значений в зависимости от значений своих аргументов — координат и импульсов. Следовательно, гамильтониан H , рассматриваемый как непрерывная функция, необходимо заменить новым объектом — гамильтонианом, рассматриваемым как оператор и обозначаемым $H_{\text{оп}}$. [См. «Квантовую механику» Ландау и Лифшица, 1974.]

Понятие оператора в связи с классической механикой было кратко рассмотрено в гл. 2. Однако в квантовой механике ситуация совершенно другая. При рассмотрении траекторий в классической механике нам необходим только гамильтониан как функция координат и импульсов (см. (2.4)). Но даже в простейшем квантовом случае, например при интерпретации свойств атома водорода, нам необходим гамильтониан как оператор, так как уровни энергии мы хотим истолковать как *собственные значения* этого оператора (см. (2.16)). Следовательно, необходимо решить задачу на собственные значения:

$$H_{\text{оп}} u_n = E_n u_n. \quad (3.1)$$

Числа $E_1, E_2, \dots, E_n$ — уровни энергии системы. Разумеется, для перехода от классических переменных к квантовым операторам у нас должны быть определенные правила. Одно из них сводится к рецепту

$$q \rightarrow q_{\text{оп}}, \quad p \rightarrow p_{\text{оп}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}, \quad (3.2)$$

т. е. гласит (если не вдаваться в подробности): «Оставить координаты такими, какие они были, и заменить импульсы производными по координатам»*).

К переходу от функций к операторам нас в некотором смысле вынудили спектроскопические эксперименты, обнаружившие существование уровней энергии. Переход от функций к операторам был вполне естественным шагом, и все же нельзя не восхищаться теми, кто, как Макс Борн, Паскуаль Йордан, Вернер Гейзенберг, Эрвин Шредингер и Пауль Дирак, отважились совершить прыжок. Введение операторов коренным образом изменило наше описание природы. В этом смысле вполне уместно говорить о «квантовой революции».

Приведем лишь один пример необычных новых свойств, которыми обладают операторы по сравнению с функциями. Операторы, вообще говоря, не коммутируют. Некоммутативность операторов приводит к важным следствиям: считается, что собственная функция оператора описывает состояние системы, в котором физическая величина, представленная этим оператором, имеет вполне определенное (собственное) значение. Следовательно, на физическом языке некоммутативность означает, что не существует такое состояние, в котором, например, координата q и импульс p одновременно имели бы вполне определенные значения. В этом — содержание знаменитых соотношений неопределенности Гейзенберга.

Такой вывод из квантовой механики совершенно неожидан, поскольку заставляет нас отказаться от наивного реализма классической физики. Мы можем измерять импульс и координату частицы, но не можем утверждать, что координата и импульс частицы одновременно имеют вполне определенные значения. Именно к такому заключению пришли около пятидесяти лет назад Гейзенберг и Борн в числе других авторов, но и сегодня их вывод

*) В тех случаях, когда будет ясно, что речь идет об операторе, мы будем опускать индекс «оп» и вместо $H_{\text{оп}}$ обозначать гамильтониан просто H .

остается таким же революционным, каким он был в период создания квантовой механики. Обсуждение смысла соотношений неопределенности так никогда и не прекращалось. Нельзя ли восстановить физический «здравый» смысл за счет введения некоторых дополнительных «скрытых» переменных? До сих пор это не удавалось никому, и многие физики, сочтя задачу неразрешимой, отказались от введения скрытых параметров. История этой увлекательной проблемы увела бы нас далеко в сторону от основной темы, поэтому те, кого она интересует, смогут найти подробное изложение ее в специальных монографиях [Джеммер, 1974].

Нильс Бор сформулировал принцип дополнительности. В основе его лежит существование физических величин, представленных некоммутирующими операторами [Бор, 1928]. Я надеюсь, что Нильс Бор и мой покойный друг Леон Розенфельд не отнеслись бы слишком строго к следующей несколько вольной формулировке принципа дополнительности: мир богаче, чем можно выразить на любом одном языке. Возможности музыки не исчерпываются последовательными стилизациями от Баха до Шёнберга. Равным образом мы не можем втиснуть в прокрустово ложе единого описания различные аспекты нашего опыта. Нам приходится прибегать к многочисленным описаниям, не сводимым одно к другому, но связанным между собой точными правилами перевода (называемыми на техническом языке преобразованиями).

Научная работа состоит скорее в выборочном изучении, чем в открытии данной реальности, в отборе проблем, которые могут и должны быть поставлены. Но вместо того, чтобы предвкушать некоторые заключения, изложенные в гл. 9, вернемся к обсуждению квантовой механики.

Правила квантования

Роль собственных функций во многом напоминает роль базисных векторов в линейной алгебре. Как известно, произвольный вектор $\mathbf{r}$ можно разложить в сумму компонент по множеству базисных векторов (рис. 3.1). Аналогичным образом, произвольное состояние Ψ квантовомеханической системы представимо в виде суперпозиции надлежащим образом выбранных собственных функций:

$$\Psi = \sum c_n u_n. \quad (3.3)$$

По причинам, которые станут ясны из следующего раздела, Ψ также называется волновой функцией. Особенно удобно работать с ортонормированным набором собственных функций (векторы, образующие ортонормирован-

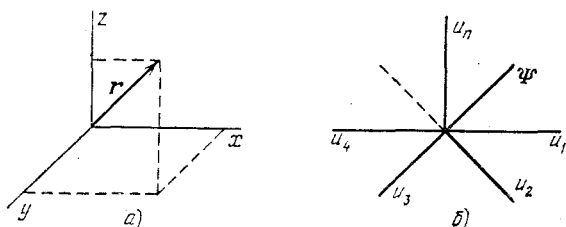


Рис. 3.1. Разложение вектора r на составляющие (а) и волновой функции Ψ на сумму собственных функций $u_1, u_2, \dots$ (б).

ный базис, имеют единичную длину и взаимно ортогональны):

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{при } i = j, \\ 0 & \text{при } i \neq j. \end{cases} \quad (3.4)$$

Скобки $\langle u_i | u_j \rangle$ означают скалярное произведение

$$\langle u_i | u_j \rangle = \int u_i^+ u_j dx, \quad (3.5)$$

где u_j^+ — функция, комплексно-сопряженная функции u_j . Умножая разложение (3.3) на u_m^+ и используя условия ортогональности (3.4), получаем

$$c_m = \langle u_m | \Psi \rangle. \quad (3.6)$$

Основное различие между физическим векторным пространством (рис. 3.1, а) и пространством, используемым в квантовой механике (рис. 3.1, б), состоит в том, что в первом случае векторное пространство *конечномерно*, а во втором — *бесконечномерно*. Бесконечномерное векторное пространство мы называем *гильбертовым пространством*, а функции u_n или Ψ — его элементами, или *векторами*. Каждый элемент гильбертова пространства может входить в скалярное произведение (3.5) двумя способами: слева и справа. Учитывая это обстоятельство, Дирак [Дирак, 1958] ввел изящные обозначения: элемент u_n может быть представлен либо как *бра*-вектор:

$$\langle u_n |,$$

либо как *кет*-вектор *):

$$|u_n\rangle,$$

а скалярное произведение записывается в виде произведения *бра*-вектора на *кет*-вектор:

$$\langle u_n | u_m \rangle.$$

Обозначения Дирака позволяют в компактном виде выразить важные свойства гильбертова пространства. Предположим, что разложение (3.3) справедливо для всех элементов гильбертова пространства. Используя *бра*- и *кет*-векторы и выражение (3.6) для коэффициентов c_m , мы можем представить произвольный элемент Φ в виде

$$|\Phi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle = \sum_n |u_n\rangle \langle u_n | \Phi \rangle.$$

Поскольку полученное соотношение должно выполняться при любом $|\Phi\rangle$, мы получаем соотношение полноты

$$\sum_n |u_n\rangle \langle u_n| = 1, \quad (3.7)$$

которым будем неоднократно пользоваться в дальнейшем. Завершив на этом краткий экскурс в формализм квантовой механики, обратимся снова к физике.

Коэффициенты c_n разложения (3.3) имеют важный физический смысл: если мы измеряем физическую величину (например, энергию), собственными функциями которой являются u_n , то вероятность получить собственное значение (например, E_n), соответствующее собственной функции u_n , равна $|c_n|^2$. Функция Ψ , задающая квантовое состояние, называется поэтому *амплитудой вероятности* (квадрат ее модуля равен вероятности состояния). Эта замечательная физическая интерпретация функции Ψ принадлежит Борну [Джеммер, 1966].

Мы уже говорили о том, что в квантовой механике физическим величинам соответствуют операторы. Однако эти операторы не могут быть произвольными. Сравнительно узкий класс операторов, представляющих интерес и для математики, и для физики, можно определить, сопоставив каждому оператору A сопряженный оператор A^+ по формуле

$$\langle v | Au \rangle = \langle A^+ v | u \rangle. \quad (3.8)$$

*) От bracket (англ.) — скобка. (Прим. перев.)

В квантовой механике основополагающее значение имеют самосопряженные (эрмитовы) операторы:

$$A = A^+. \quad (3.9)$$

Важность их обусловлена тем, что самосопряженные, или эрмитовы, операторы имеют вещественные собственные значения. Кроме того, эрмитовы операторы порождают ортонормированный набор собственных функций, удовлетворяющих условию (3.1). На физическом языке это принято формулировать следующим образом: *представлениями «наблюдаемых» в квантовой механике служат эрмитовы операторы*. Все ли наблюдаемые — эрмитовы операторы? Этот сложный вопрос мы рассмотрим в гл. 8.

Кроме эрмитовых операторов нам необходим еще один класс операторов, связанных с заменой координат. Из элементарной геометрии известно, что замены координат не влияют на значение скалярного произведения. Рассмотрим оператор A , оставляющий инвариантным скалярное произведение (3.5):

$$\langle Au | Av \rangle = \langle u | v \rangle. \quad (3.10)$$

Из (3.10), используя (3.8), получаем

$$A^+ A = 1. \quad (3.11)$$

По определению операторы, удовлетворяющие соотношению (3.11), называются *унитарными*. Оператором, обратным оператору A , называется оператор A^{-1} , удовлетворяющий соотношениям

$$AA^{-1} = A^{-1}A = 1. \quad (3.11')$$

Мы видим, что оператор, обратный унитарному, совпадает с оператором, сопряженным с унитарным:

$$A^{-1} = A^+. \quad (3.12)$$

Как и в элементарной геометрии, над операторами часто приходится производить преобразование подобия. Преобразование подобия S ставит в соответствие оператору A новый оператор $\tilde{A}$ по правилу

$$\tilde{A} = S^{-1}AS. \quad (3.13)$$

Преобразование подобия обладает интересным свойством: оно оставляет инвариантными все алгебраические свойства. Например, если

$$C = AB, \text{ то } \tilde{C} = \tilde{A}\tilde{B}. \quad (3.14)$$

Действительно, используя соотношение (3.11), получаем

$$\bar{C} = S^{-1}ABS = (S^{-1}AS)(S^{-1}BS) = \bar{A}\bar{B}.$$

Преобразование подобия (3.13) можно рассматривать как замену координат, если S — унитарный оператор. Теперь мы уже располагаем всем необходимым для того, чтобы сформулировать задачу квантования как задачу о нахождении системы координат, в которой гамильтониан приводится к диагональному виду. Это — не что иное, как правило квантования Борна — Гейзенберга — Йордана [Дирак, 1958].

Начнем с гамильтониана, содержащего, как в (2.1), кинетический (или *невозмущенный*) член H_0 и потенциальную энергию (или *возмущение*) V . Попытаемся найти преобразование подобия

$$\bar{H} = S^{-1}HS \quad (3.15)$$

(S — унитарный оператор), приводящее исходный гамильтониан к диагональному виду. Решение нашей задачи эквивалентно решению задачи на собственные значения (3.11). Действительно, оператор H можно записать в виде матрицы, и из (3.1) видно, что в представлении, использующем собственные функции гамильтониана H , оператор H приводится к диагональному виду:

$$\langle u_i | H u_j \rangle = E_j \langle u_i | u_j \rangle = E_j \delta_{ij}. \quad (3.16)$$

Аналогия с рассмотренной в гл. 2 (в разделе об интегрируемых системах) проблемой преобразований в классической механике поистине поразительна!

К правилам квантования Борна — Гейзенберга — Йордана мы еще вернемся в гл. 8 при обсуждении квантования систем с необратимыми процессами. Пока же нам достаточно заметить, что, как и в классической теории преобразований, к интегрируемым системам оказались применимыми два возможных описания физической системы: диагонализация гамильтониана в квантовом случае полностью аналогична классическому преобразованию гамильтониана к переменным «действие» (2.26).

Простым примером, подкрепляющим высказанное утверждение, может служить гармоническое твердое тело, состоящее из взаимодействующих соседних атомов или молекул, относительные перемещения которых настолько малы, что их можно описывать с помощью потенциальной энергии, квадратичной относительно перемещений, как в случае гармонического осциллятора (2.2). Такая

система допускает два варианта описания. Первый вариант соответствует взаимодействию между соседними частицами в твердом теле, когда мы учитываем и кинетическую, и потенциальную энергию (см. рис. 2.5, а). Во втором варианте, как и в разделе об интегрируемых системах из гл. 2, для исключения потенциальной энергии требуется произвести каноническое преобразование, после чего мы получаем возможность рассматривать твердое тело как суперпозицию независимых осцилляторов и вычислять уровни энергии каждого осциллятора в отдельности (см. рис. 2.5, б). И снова мы стоим перед выбором описания: в одном случае описание достается нам ценой оперирования с неоднозначно определенными величинами (неоднозначность связана с тем, что часть энергии твердого тела распределена «между» образующими его частицами), в другом случае эти величины независимы («нормальные моды» твердого тела). Зададим еще раз вопрос: «Укладывается ли наш физический мир в рамки одного из этих двух весьма идеализированных описаний или необходимо третье описание?» Этот вопрос мы подробно рассмотрим в разделе о теории ансамблей в квантовой механике.

Изменение во времени в квантовой механике

В предыдущем разделе мы ввели понятие состояния квантовой системы, описываемого некоторым вектором состояния Ψ . Теперь нам необходимо вывести уравнение, которое бы описывало изменение вектора Ψ со временем. В квантовой механике это уравнение должно играть такую же роль, какую играют гамильтоновы уравнения (2.4) в классической механике. Формулируя новое уравнение, Шредингер руководствовался аналогией с классической оптикой: собственные значения соответствуют характеристическим частотам волновых явлений — аналогов квантовых процессов. Уравнение Шредингера — это *волновое* уравнение, записанное для основной динамической величины — гамильтониана. Оно имеет следующий вид:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H_{\text{оп}} \Psi, \quad (3.17)$$

где $i = \sqrt{-1}$, $\hbar$ — постоянная Планка, деленная на 2π (мы часто будем считать $\hbar$ равной единице, чтобы избавиться от лишнего коэффициента). Подчеркнем, что уравнение (3.17) в квантовой механике не выводится,

а постулируется. Обоснованием его служит только сравнение с экспериментом.

В отличие от гамильтоновых уравнений (2.4) уравнение Шредингера представляет собой уравнение с *частными производными* (в $H_{\text{оп}}$ входят производные по координатам). Тем не менее и гамильтоновы уравнения, и уравнение Шредингера имеют нечто общее: все они являются уравнениями первого порядка по времени. Если волновая функция Ψ известна при некотором $t = t_0$ (и удовлетворяет надлежащим образом выбранным граничным условиям, например $\Psi \rightarrow 0$ на бесконечности), то мы можем вычислить Ψ при любых значениях t как в прошлом, так и в будущем. В этом смысле мы как бы возрождаем детерминизм классической механики, но в применении не к траекториям, а к волновой функции.

Все сказанное в гл. 2 об уравнении Лиувилля переносится непосредственно на уравнение Шредингера. Правда, Ψ — амплитуда вероятности (в то время как ρ в уравнении (2.12) — вероятность), но эволюция волновой функции Ψ со временем носит строго динамический характер. Как и в случае уравнения Лиувилля, не существует простой связи между уравнением Шредингера и случайным процессом типа броуновского движения.

Эволюция волновой функции Ψ по времени определяется гамильтонианом. Таким образом, в квантовой механике гамильтониан (точнее, оператор Гамильтона) играет *двойственную* роль: с одной стороны, он определяет уровни энергии (см. 3.1)), с другой — задает эволюцию системы во времени.

Подчеркнем, что уравнение Шредингера линейно. Если в момент времени t

$$\Psi(t) = a_1 \Psi_1(t) + a_2 \Psi_2(t), \quad (3.18)$$

то в любой другой момент времени t' позже или раньше t

$$\Psi(t') = a_1 \Psi_1(t') + a_2 \Psi_2(t'). \quad (3.19)$$

Мы знаем, что Ψ задает вероятность исхода экспериментов, и ее с полным основанием можно назвать амплитудой вероятности. Функцию Ψ называют также *волновой функцией* из-за сильного формального сходства уравнения (3.17) и волновых уравнений классической физики.

Нетрудно указать формальное решение уравнения Шредингера (3.17):

$$\Psi(t) = e^{-iHt} \Psi(0). \quad (3.20)$$

В том, что (3.20) удовлетворяет уравнению Шредингера, нетрудно убедиться, вычислив производную по t .

Между решением (3.20) уравнения Шредингера и решением (2.12) уравнения Лиувилля существует тесная аналогия (в решении (3.20) оператор Лиувилля L , входящий в (2.12), заменен оператором Гамильтона H). Заметим, что e^{-iHt} (или e^{-iLt}) — унитарный оператор в полном соответствии с определением (3.12):

$$(e^{-iHt})^+ = e^{iHt} = (e^{-iHt})^{-1}.$$

Это следует из эрмитовости гамильтониана H . Итак, и в классической, и в квантовой механике эволюция во времени определяется унитарным преобразованием. Эволюция во времени соответствует замене одних лишь пространственных координат!

Воспользуемся разложением (3.3) волновой функции Ψ по собственным функциям гамильтониана и получим из (3.20)

$$\Psi(t) = \sum_k e^{-iE_k t} c_k u_k. \quad (3.21)$$

По нашему правилу вероятность найти систему в состоянии u_k определяется величиной

$$|e^{-iE_k t} c_k|^2 = |c_k|^2. \quad (3.22)$$

Важно отметить, что эта вероятность не зависит от времени. В представлении, в котором гамильтониан диагонален, в действительности «ничего не происходит». Волновая функция просто «вращается» в гильбертовом пространстве, и вероятности не изменяются со временем.

Квантовая механика применима и к системам, состоящим из многих частиц. В таких системах весьма важное значение приобретает понятие неотличимости частиц. Рассмотрим, например, набор из N электронов. Волновая функция Ψ в этом случае зависит от всех N электронов. Перестановка каких-нибудь двух электронов (хотя бы электронов 1 и 2) не должна сказываться на физической ситуации. Памятуя, что Ψ — амплитуда вероятности и вероятности определяются величиной $|\Psi|^2$, потребуем выполнения условия

$$|\Psi(1, 2)|^2 = |\Psi(2, 1)|^2. \quad (3.23)$$

Удовлетворить условию (3.23) можно двумя способами: либо

$$\Psi(1, 2) = +\Psi(2, 1), \quad (3.24)$$

либо

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1). \quad (3.24')$$

Они соответствуют двум основным *квантовым статистикам*: статистике Бозе, в которой волновая функция не изменяется при перестановке двух частиц, и статистике Ферми, в которой перестановка двух частиц сопровождается изменением знака волновой функции. Тип статистики, по-видимому, принадлежит к одному из наиболее глубоких свойств вещества, так как все известные элементарные частицы подчиняются либо статистике Бозе, либо статистике Ферми. Протоны, электроны и т. д. принадлежат к числу *фермионов*, фотоны и некоторые нестабильные частицы, например мезоны, — к числу *бозонов*. Открытие различия между фермионами и бозонами, проявляющегося на всех уровнях строения вещества, — одно из величайших достижений квантовой механики. Так, поведение металлов невозможно было бы понять без статистики Ферми, примененной к электронам, а поведение жидкого гелия служит великолепным примером статистики Бозе. В следующем разделе мы рассмотрим статистики Ферми и Бозе в связи с проблемой распадов квантовых состояний.

Теория ансамблей в квантовой механике

Формализм квантовой механики позволяет вычислять среднее значение $\langle A \rangle$ динамической величины A , собственные значения $a_1, a_2, \dots$ которой известны. По определению среднее $\langle A \rangle$ равно сумме произведений всех собственных значений $a_1, a_2, \dots$ переменной и соответствующих вероятностей. Соотношение (3.6) позволяет представить среднее $\langle A \rangle$ в следующем виде:

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n |c_n|^2 = \sum_n \langle \Psi | u_n \rangle \langle u_n | \Psi \rangle. \quad (3.25)$$

По определению собственных функций

$$A u_n = a_n u_n,$$

поэтому (3.25) можно записать также в виде

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A \Psi \rangle. \quad (3.26)$$

Подчеркнем, что среднее $\langle A \rangle$ *квадратично* по амплитуде вероятности. Этим выражение (3.26) отличается от выражения (2.14), которое *линейно* относительно функции

распределения ρ Гиббса. Заметим также, что в некотором смысле даже система, описываемая вполне определенной волновой функцией Ψ , соответствует ансамблю.

Действительно, если разложить Ψ , например, по собственным функциям гамильтониана H (см. (3.31)) и измерить энергию, то собственные значения $E_1, E_2, \dots$ мы получим с вероятностями $|c_1|^2, |c_2|^2, \dots$. Таково неизбежное следствие предложенной Борном статистической интерпретации квантовой механики. Следовательно, квантовая механика может делать лишь предсказания относительно «повторных» экспериментов. В этом смысле ситуация в квантовой механике аналогична той, с которой нам уже приходилось встречаться при рассмотрении классического ансамбля динамических систем, описываемого теорией Гиббса.

Однако в квантовой механике существует четкое различие между *чистыми* и *смешанными* случаями (см. раздел «Гамильтоновы уравнения движения и теория ансамблей» в гл. 2). Чтобы сформулировать, в чем именно состоит это различие, полезно ввести квантовый аналог гиббсовской функции распределения ρ . Для этого нам необходимо взять полную систему ортонормированных функций n , таких, что, как в (3.4) и (3.7),

$$\langle n | m \rangle = \delta_{nm}, \quad \sum |n\rangle \langle n| = 1. \quad (3.27)$$

Разложим Ψ по функциям n и воспользуемся соотношением (3.6):

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A \Psi \rangle = \sum_n \langle \Psi | n \rangle \langle n | A \Psi \rangle = \sum_n \langle n | A \Psi \rangle \langle \Psi | n \rangle. \quad (3.28)$$

В классической механике операция усреднения включает в себя интегрирование по фазовому пространству (см. (2.14)). Введем теперь операцию *взятия следа*, играющую в квантовой механике роль, аналогичную операции усреднения в классической механике:

$$\text{tr } O = \sum_n \langle n | O n \rangle, \quad (3.29)$$

и оператор плотности ρ :

$$\rho = |\Psi\rangle \langle \Psi|. \quad (3.30)$$

В этом определении мы снова воспользовались бра- и кет-векторами Дирака (см. (3.7)). Операторы действуют на элементы гильбертова пространства. Например, действие

оператора ρ на $|\Phi\rangle$ по определению (3.30) сводится к следующему:

$$\rho|\Phi\rangle = |\Psi\rangle\langle\Psi|\Phi\rangle = \langle\Psi|\Phi\rangle|\Psi\rangle.$$

Определение (3.30) понадобилось нам для того, чтобы записать среднее $\langle A \rangle$, задаваемое выражением (3.28), в следующем компактном виде:

$$\langle A \rangle = \text{tr}(|A\Psi\rangle\langle\Psi|) = \text{tr} A\rho, \quad (3.31)$$

в точности соответствующем классической формуле (2.14) с тем лишь различием, что интегрирование по фазовому пространству заменено оператором следа.

Выражение (3.31) можно представить также и в виде

$$\langle A \rangle = \sum_{nn'} \langle n|A|n'\rangle \langle n'|\rho|n\rangle, \quad (3.31')$$

где мы воспользовались обозначением

$$\langle n|A|n'\rangle \equiv \langle n|An'\rangle.$$

Если наблюдаемая A диагональна (т. е. если $A|n\rangle = a_n|n\rangle$), то выражение (3.31') упрощается:

$$\langle A \rangle = \sum_n \langle n|A|n\rangle \langle n|\rho|n\rangle = \sum_n a_n \langle n|\rho|n\rangle. \quad (3.31'')$$

Таким образом, диагональные элементы оператора ρ можно рассматривать как *вероятности* найти значения a_n наблюдаемой. Заметим, что след оператора плотности ρ равен единице, так как (см. (3.27) и (3.30))

$$\text{tr} \rho = \sum_n \langle n|\Psi\rangle\langle\Psi|n\rangle = \sum_n \langle\Psi|n\rangle\langle n|\Psi\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1. \quad (3.31''')$$

Соотношение (3.31''') можно рассматривать как квантовый аналог соотношения (2.9).

Как и в классической механике, гиббсовский подход в квантовой механике обладает тем преимуществом, что позволяет рассматривать более общие ситуации, например такие, которые соответствуют взвешенным суперпозициям различных волновых функций. Оператор плотности ρ (см. (3.30)) при этом принимает вид*)

$$\rho = \sum p_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|, \quad (3.32)$$

*) Такое определение матрицы плотности смешанного ансамбля не является замкнутым, так как нет достаточно общего рецепта определения весовой функции p_k для неравновесных состояний. (Прим. ред. перев.)

где

$$0 \leq p_k \leq 1, \quad \sum p_k = 1, \quad (3.33)$$

p_k — веса различных волновых функций Ψ_k , образующих ансамбль.

Вид оператора плотности ρ позволяет нам провести четкое различие между чистыми случаями, соответствующими простым волновым функциям, и смешанными случаями.

В первом случае ρ определяется формулой (3.30), во втором — формулой (3.32). Мы приходим к простому формальному различию: в чистых случаях *)

$$\rho^2 = |\Psi\rangle\langle\Psi|\Psi\rangle\langle\Psi| = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \rho,$$

т. е. ρ — идемпотентный оператор, в смешанных случаях это не так.

Различие между чистыми и смешанными случаями необходимо для формулировки проблемы измерения, как будет показано в разделе «Проблема измерения».

Представления Шредингера и Гейзенберга

Коль скоро нам известно из решения уравнения Шредингера, как изменяется со временем (см. (3.20)) волновая функция, мы сразу же знаем (из (3.30)), как изменяется со временем плотность ρ :

$$\rho(t) = e^{-iHt} \rho(0) e^{iHt}. \quad (3.34)$$

Взяв производную по времени, мы получаем уравнение

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = H\rho - \rho H, \quad (3.35)$$

которое выполняется и в чистых, и в смешанных случаях. Полученное нами уравнение по типу в точности совпадает с уравнением (2.11), которое мы вывели в случае классической механики. Единственное различие состоит в том, что вместо скобок Пуассона в правой части уравнения (3.35) стоит *коммутатор* операторов H и ρ .

Аналогия между классической и квантовой ситуациями станет еще более заметной, если эволюционное урав-

*) При этом условии дисперсия флуктуаций микроскопической (операторной) матрицы плотности равна нулю (см. формулу (П. 11) послесловия ред. перев.).

нение (3.35) и его формальное решение представить снова в виде

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = L \rho, \quad \rho(t) = e^{-iLt} \rho(0), \quad (3.36)$$

где L — оператор Лиувилля, понимаемый теперь в новом смысле. Эта аналогия позволит нам в гл. 7 рассматривать классические и квантовые системы едиными методами.

Обратимся еще раз к среднему значению механической величины и его временной эволюции. Из (3.31) и (3.34) получаем

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \text{tr } A \rho(t) = \text{tr } A e^{-iHt} \rho e^{iHt} = \\ &= \text{tr } (e^{iHt} A e^{-iHt}) \rho = \text{tr } A(t) \rho, \end{aligned} \quad (3.37)$$

так как из определения оператора следа (3.29) следует (см. (3.31')), что

$$\text{tr } AB = \text{tr } BA. \quad (3.38)$$

Хотя операторы обычно *не коммутируют* (см. раздел об операторах и дополнительности в этой главе), взятие следа как бы превращает их в коммутирующие. Кроме того, вместо $\rho(0)$ мы использовали в (3.37) для краткости обозначение ρ . Итак, средние $\langle A(t) \rangle$ можно представить двумя эквивалентными способами. В первом случае плотность изменяется со временем, величина A остается постоянной, в то время как при втором подходе плотность остается постоянной, а механическая величина A изменяется со временем по формуле (3.37):

$$A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt}. \quad (3.39)$$

Второе описание называется *представлением Гейзенберга*. Оно отличается от *представления Шредингера*, в котором не зависящей от времени считается не механическая величина A , а волновая функция Ψ или ρ . Взяв производную по времени, мы получим из (3.39) (см. (3.35) и (3.36)) уравнение

$$i \frac{\partial A}{\partial t} = AH - HA = -LA. \quad (3.40)$$

Заметим, что оно имеет такой же вид, как уравнение Лиувилля (3.36). Единственное отличие состоит в том, что вместо оператора L новое уравнение (3.40) содержит оператор $-L$. Оно понадобится нам в гл. 7.

Аналогичное различие существует в классической динамике. Уравнение (2.5) соответствует уравнению Гейзенберга, уравнение (2.11) — уравнению Шредингера. Эти уравнения отличаются знаком скобок Пуассона для оператора L , заданного соотношением (2.13).

Равновесные ансамбли

Понятие равновесных ансамблей, введенное для классических систем в гл. 2, допускает обобщение на квантовые системы. Тем не менее между классическими и квантовыми динамическими системами существуют интересные различия. Например, можно показать, что квантовые эргодические системы *не вырождены* (т. е. каждому собственному значению энергии соответствует только одна собственная функция). Этот результат, полученный фон Нейманом [Фарквар, 1964], весьма ощутимо ограничивает возможности эргодического подхода, так как большинство представляющих интерес квантовых систем вырождены. Например, заданная энергия может быть многими способами распределена между возбуждениями в многочастичной системе. Именно поэтому многие физики, начиная с самого фон Неймана, пытались определить *макронаблюдаемые*, которые давали бы *приближенное* описание динамики и охватывали приближение к равновесию. Так мы снова приходим к идее о том, что подход к равновесию или в более общем плане понятие необратимости соответствуют *приближенному* описанию динамики. Как будет показано в гл. 7, эта проблема допускает и совершенно иной подход, при котором необратимость считается соответствующей расширенному варианту динамики, возможному при выполнении дополнительных условий (типа слабой устойчивости в классической динамике).

Проблема измерения

В связи с самой формулировкой квантовой механики возникает много принципиальных проблем. Например, так ли неизбежен отказ от классической причинности? Нельзя ли ввести дополнительные, «скрытые» переменные так, чтобы приблизить формализм квантовой механики к формализму классической механики? Прекрасный обзор всего круга идей, связанных с этими проблемами, приведен в монографии Бернара д'Эспаньи [д'Эспанья, 1976]. Несмотря на все затраченные усилия, до сих пор не уда-

лось достичь заметного успеха в их решении. Мы занимаем иную позицию: принимаем квантовомеханический формализм и спрашиваем, сколь далеко он допускает продолжение за традиционные рамки, не требуя заметных модификаций.

Такого рода вопрос встает, в частности, при рассмотрении уже упоминавшейся в этой главе проблемы измерения. Предположим, что мы выбрали за исходные волновую функцию Ψ и соответствующую плотность ρ , задаваемую соотношением (3.30):

$$\begin{aligned}\Psi &= \sum c_n u_n, \\ \rho &= |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_{n, M} c_n c_m^+ |u_n\rangle\langle u_m|. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Измеряя какую-нибудь динамическую величину, например энергию, с собственными функциями u_n , мы получаем различные собственные значения $E_1, E_2, \dots$ с вероятностями $|c_1|^2, |c_2|^2, \dots$. Но, коль скоро данное собственное значение, например E_i , получено, мы знаем, что система находится в состоянии u_i . В конце измерения мы получаем смешанное состояние

$$\Psi \rightarrow \begin{matrix} u_1 \\ u_2 \\ \dots \\ u_h \\ \dots \end{matrix}$$

с вероятностями $|c_1|^2, |c_2|^2, \dots, |c_h|^2, \dots$. Из (3.32) заключаем, что соответствующая плотность определяется выражением

$$\rho = \sum_n |c_n|^2 |u_n\rangle\langle u_n|, \quad (3.42)$$

совершенно отличным от (3.41).

Переход от (3.41) к (3.42), часто называемый *редукцией волнового пакета*, не принадлежит к типу унитарных преобразований (3.20), описываемых решением уравнения Шредингера. Фон Нейман [фон Нейман, 1955] весьма изящно выразил это различие, показав, что можно ввести «энтропию», возрастающую при переходе от чистого состояния к смешанному. Так проблема необратимости возникает в самом центре физической науки*).

*) Вывод о возрастании энтропии при переходе от чистого состояния (полного механического описания) к смешанному состоянию (неполное механическое описание) имеет место и в классической теории (см. п. 7 послесловия ред. перев.).

Как такая проблема вообще возможна? Мы видели, что уравнение Шредингера (3.18) линейно. Следовательно, чистое состояние должно оставаться чистым. И действительно, если считать, что уравнение Шредингера соответствует «фундаментальному уровню» описания, то легкого выхода не видно. Многие попытки решить проблему изложены в книге д'Эспаньи [д'Эспанья, 1976], но ни одна из них не является вполне убедительной.

Решение, предложенное самим фон Нейманом [фон Нейман, 1955] и поддержанное другими авторами, в том числе Вигнером, состоит в том, что мы должны выйти за рамки физики и апеллировать к активной роли наблюдателя. Такой выход из проблемы согласуется с уже упоминавшейся общей философией, согласно которой необратимость — не в природе, а в нас. В данном случае в акте наблюдения принимает участие *воспринимающий субъект*, который решает, что происходит переход между чистым состоянием и смешанным состоянием. Подобная точка зрения легко уязвима, но проблема остается открытой: как же все-таки мы вводим необратимость в «обратимый» мир?

Другие авторы заходят еще дальше. Они утверждают, что не существует редукции волнового пакета за счет непрестанного расщепления Вселенной на огромное число ветвей в результате взаимодействий типа измерений! Хотя обсуждение столь крайних точек зрения не входит в наши намерения, следует все же заметить, что уже самое

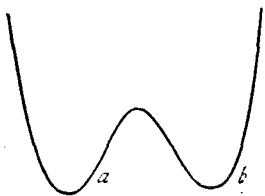


Рис. 3.2. Симметричный потенциал.

их существование служит убедительным доказательством неприемлемости позитивизма для физиков. Физикам не достаточно указать правила, которые «работают», без каких бы то ни было объяснений!

К проблеме измерения мы еще вернемся в гл. 8. Пока же необходимо подчеркнуть, что различие между чистыми и смешанными состояниями может лежать за пределами точности измерения. Например, рассмотрим симметричный потенциал с двумя минимумами (рис. 3.2).

Пусть $|u_1\rangle$ соответствует волновой функции, сосредоточенной в области a , а $|u_2\rangle$ — волновой функции, сосредоточенной в области b . Различие между чистыми и смешанными состояниями заключается в членах, содержащих произведение $|u_1 \times u_2|$. Однако это произведение может

быть сколь угодно мало, если потенциальный барьер имеет макроскопические размеры. Иначе говоря, волновые функции могут становиться «ненаблюдаемыми», что делает их в какой-то мере аналогичными траекториям в задачах со слабой неустойчивостью, рассмотренных в гл. 2. Последнее замечание будет играть важную роль в теории квантовых необратимых процессов, излагаемой в гл. 7—9.

Распад нестабильных частиц

Прежде чем приступать к обсуждению распадов нестабильных частиц, необходимо провести четкое различие между «малыми» и «большими» системами. Переход от дискретного спектра к непрерывному был рассмотрен нами в гл. 2 в разделе об операторах. Общая теорема квантовой механики утверждает, что квантовомеханическая система, заключенная в *конечный* объем, имеет дискретный спектр. Следовательно, если мы хотим получить непрерывный спектр, то нам необходимо перейти к пределу и рассмотреть бесконечную систему. Такое поведение квантовых систем отличается от поведения классических систем: как отмечалось в гл. 2, оператор Лиувилля может иметь непрерывный спектр даже для *конечных* классических систем. Различие связано с тем, что классический оператор Лиувилля действует на фазовом пространстве, содержащем скорости (или импульсы), которые всегда являются непрерывными переменными, в то время как оператор Гамильтона действует на координатном пространстве (или на импульсном пространстве, но не на координатном и импульсном пространствах одновременно, см. уравнения (3.1) и (3.2)).

Дискретный спектр гамильтониана H означает периодическое движение. При непрерывном спектре характер движения становится иным. Выясним поэтому, каким образом переход к непрерывному спектру сказывается на эволюции системы во времени. Вместо суммы в (3.21) необходимо рассматривать интеграл. Выбирая в качестве независимых переменных собственные значения энергии, приведем этот интеграл к виду

$$\Psi(t) = \int_0^{\infty} d\varepsilon e^{-i\varepsilon t} f(\varepsilon). \quad (3.43)$$

Важно отметить, что интеграл в правой части (3.43) берется от некоторого конечного значения (равного в дан-

ном случае нулю) до бесконечности. Действительно, если бы нижней границы не существовало, то гамильтониан мог бы принимать сколь угодно большие по абсолютной величине отрицательные значения и система была бы неустойчивой. Следовательно, некоторый нижний предел должен существовать.

Вместо периодических вариаций (3.21) мы получаем *интеграл* Фурье, соответствующий гораздо более широкому типу вариаций во времени. В принципе, такое расширение следовало бы всячески приветствовать. Формулу (3.43) можно применить, например, к описанию распада нестабильной частицы или перехода атома из возбужденного состояния в основное. Вводя соответствующие начальные условия, мы хотели бы получить экспоненциальное затухание для вероятности

$$|\Psi(t)|^2 \sim e^{-t/\tau}, \quad (3.44)$$

где τ — время жизни. В действительности закон затухания почти, но не в точности такой: экспоненциальная формула (3.44) не может быть точной. Из знаменитой теоремы Пэли — Винера [Пэли, Винер, 1934] интеграл Фурье (3.43), взятый от некоторого конечного значения до бесконечности, убывает всегда медленнее, чем экспонента, при $t \rightarrow \infty$. Кроме того, интеграл (3.43) и при малых t приводит к отклонениям от экспоненциального закона.

Правда, как показали многочисленные теоретические исследования, отклонения от экспоненты слишком малы для того, чтобы их можно было измерить современными средствами. Важно, что и экспериментальные и теоретические исследования продолжаются. Отклонения от экспоненциального закона распада приводят к серьезным проблемам относительно смысла тождественности частиц. Предположим, что мы приготовили пучок нестабильных частиц, например мезонов, и предоставили им распадаться, а затем приготовили другую группу мезонов. Строго говоря, эти две группы мезонов, приготовленные в разное время, распадались бы по различным законам, и мы могли бы отличить «молодые» мезоны от «старых» так же, как мы отличаем старых женщин от молодых. Картина, что и говорить, несколько странная! Думаю, что если бы мы могли выбирать, то в качестве основного принципа следовало бы выбрать тождественность частиц.

Разумеется, если бы мы ограничили понятие элементарной частицы стабильными частицами, как это, например, неоднократно предлагал Вигнер, то проблема тождественности частиц вообще не возникла бы. Но, насколько можно судить, существующие схемы элементарных частиц трудно считать распространяющимися только на стабильные частицы. Нельзя не признать, что ученое сообщество все более остро ощущает потребность в таком обобщении квантовой механики, которое включало бы и нестабильные частицы. В действительности квантовая теория столкнулась с несравненно более значительными трудностями. Мы хотели бы приписать элементарным частицам вполне определенные свойства *вопреки тому, что частицы взаимодействуют*. Рассмотрим для определенности взаимодействие вещества со светом: электронов с фотонами. Предположим, что нам удалось бы привести соответствующий гамильтониан к диагональному виду. Мы получили бы некоторые структурные «единицы», аналогичные нормальным модам твердого тела, не взаимодействующим по определению. Ясно, что эти единицы не могут быть теми физическими электронами или фотонами, которые мы наблюдаем вокруг нас. Объекты, о которых идет речь, взаимодействуют, и именно потому, что они взаимодействуют, мы можем изучать их. Но как включить взаимодействующие, но вполне определенные объекты в описание с помощью гамильтониана? Как уже упоминалось, в представлении, в котором гамильтониан диагонален, описываемые объекты вполне определены, но нет взаимодействий, в других же представлениях объекты не вполне определены.

Ясно, что выход следует искать в более глубоком анализе того, что должно быть сохранено и что исключено при соответствующем преобразовании. Как будет показано в гл. 8, эта проблема тесно связана с основным различием между обратимыми и необратимыми процессами.

Полна ли квантовая механика?

Думаю, что приведенных выше аргументов более чем достаточно для уверенного отрицательного ответа на вопрос, вынесенный в заголовок этого раздела. Стимулом к созданию квантовой механики в свое время явилась ситуация, сложившаяся в атомной спектроскопии. Частота «обращения» электрона вокруг ядра составляет величину порядка 10^{-16} с, типичное время жизни 10^{-9} с. Сле-

довательно, возбужденный электрон успевает совершить 10 000 000 оборотов вокруг ядра прежде, чем перейдет в основное состояние. Как хорошо понимали Борн и Гейзенберг, именно это счастливое обстоятельство обусловило успех квантовой механики. Но сегодня нас уже не удовлетворяют приближения, в которых непериодическая часть эволюции во времени рассматривается как малое, незначительное по производимому эффекту возмущение. И здесь, как и в проблеме измерения, мы снова сталкиваемся с понятием необратимости. Эйнштейн с присущей ему тончайшей физической интуицией заметил [Эйнштейн, 1917], что квантование в том виде, какой оно имело в то время (в теории Борна — Зоммерфельда), справедливо только для квазипериодического движения (описываемого в классической механике интегрируемыми системами). Разумеется, со времен Эйнштейна квантовая теория ушла далеко вперед, но проблема осталась.

Мы сталкиваемся здесь с самой сутью идеализации в физике. Следует ли квантовую механику систем в *конечном объеме* (и, следовательно, с дискретным спектром энергии) считать основной формой квантовой механики? Ответив на этот вопрос утвердительно, мы будем вынуждены рассматривать задачи, связанные с распадами, временами жизни и т. п., как требующие дополнительных «приближений», включающих предельный переход к бесконечным системам для получения непрерывного спектра. Может быть, разумно занять противоположную позицию и считать, что еще никому не доводилось видеть атом, который бы не высвечивался, будучи приведенным в возбужденное состояние? В этом случае физическая «реальность» соответствует системам с непрерывными спектрами, в то время как стандартной квантовой механике отводится роль полезной идеализации, упрощенного предельного случая. Такой подход гораздо ближе по духу взгляду на элементарные частицы как на кванты основных полей (подобно тому, как фотоны являются квантами электромагнитного поля) и на поля как на нелокальные объекты, поскольку они занимают макроскопические области пространства-времени.

Наконец, интересно заметить, что квантовая механика привнесла статистические черты и в наиболее глубокий слой физического описания. Особенно отчетливо это проявляется в соотношениях неопределенности Гейзенберга. Важно отметить, что для времени и энергии (т. е. оператора Гамильтона) аналогичного соотношения неопреде-

ленности не существует *). В силу уравнения Шредингера, связывающего изменение времени с $H_{оп}$, соотношение неопределенности для энергии и времени можно было бы понимать как *дополнительность между временем и изменением*, между существующим и возникающим. Но в квантовой механике так же, как в классической, время — число (а не оператор).

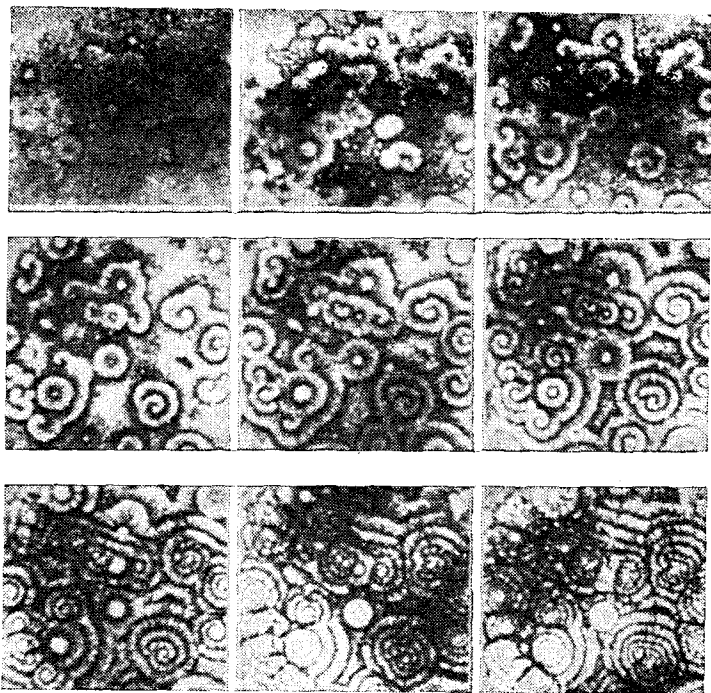
Мы увидим, что при некоторых условиях (включающих предельный переход к непрерывному спектру) такого рода дополнительное соотношение неопределенности может быть установлено между оператором Лиувилля и временем даже в классической механике. В тех случаях, когда это так, время обретает дополнительный смысл — ему ставится в соответствие оператор. Но, прежде чем мы вернемся к этой увлекательной проблеме, рассмотрим «дополнительную» часть физики — физику *возникающего, становящегося*.

*) Вопрос о соотношении неопределенности для энергии и времени обсуждался Н. Бором, Л. И. Мандельштамом, Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем (см. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.* — М.: Наука, 1974 и др.). (Прим. ред. перев.)

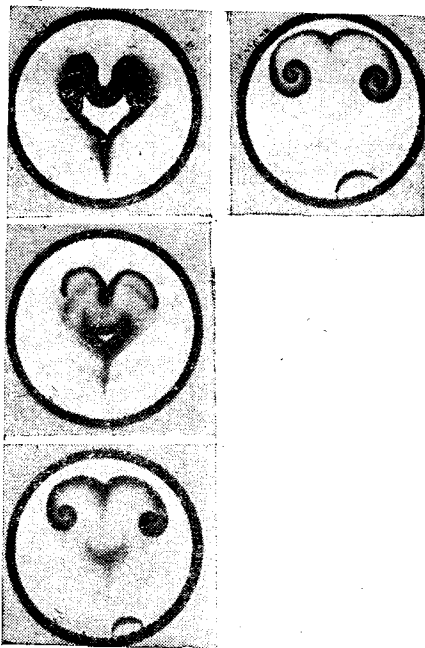
ФИЗИКА ВОЗНИКАЮЩЕГО

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ВОЛНОВЫХ СТРУКТУР В ПОЛЯХ
КЛЕТОЧНЫХ СЛИЗИСТЫХ ГРИБОВ — МИКСОМИЦЕТОВ
(*DICTYOSTELLUM DISCOIDEUM*)

Исчерпав пищевые ресурсы, зрелые миксомицеты начинают голодать и выделяют аттрактант аденозинмонофосфат (АМФ), который заставляет напоминающие амеб максомицеты собираться в колонии. Выделение аттрактанта происходит короткими импульсами. Сначала АМФ выделяют несколько миксомицетов. Они-то и становятся центрами, вокруг которых группируются другие «амебы». Частота импульсов на ранней стадии достигает одного импульса каждые пять минут, а затем по мере роста колонии повышается до одного импульса каждые две минуты. Девять фотографий, представленные справа, сняты с 10-минутными интервалами. Сигналы, испущенные первыми миксомицетами, затухают в течение нескольких секунд и успевают достигнуть ближайших соседей, после чего те в свою очередь передают сигнал миксомицетам, расположенным дальше от центра, и т. д. Импульсы от каждого центра «передаются» наружу со скоростью около одного миллиметра каждые три минуты. Миксомицеты реагируют на каждый полученный сигнал не только тем, что передают его дальше, но небольшим смещением по направлению к центру. На фотографиях это непрерывное движение видно благодаря использованию тщательно отрегулированной оптической системы с темным полем: движущиеся миксомицеты (имеющие удлинненную форму) оставляют след в виде светлых полос, неподвижные (имеющие округленную форму) изображены в виде темных полос. Волны могут быть либо concentрическими (с периодом, задаваемым миксомицетами — «водителями ритма»), либо спиральными (периодичность в этом случае определяется интервалом рефрактерности, т. е. продолжительностью промежутка времени, в течение которого миксомицеты не реагируют на новое раздражение). Большие круги на снимках имеют диаметр около 10 мм. (Все девять снимков публикуются впервые и выполнены Ньюэллом, Россом и Кэдиком. Более подробные све-



дения о сигнальной системе миксомицетов можно почерпнуть в работе *Newell P. C. Aggregation and Cell Surface Receptors in Cellular Slime Molds in Microbial Interactions. Receptors and Recognition. Series B./Ed, J. L. Reissig.— Chapman & Hall, 1977, p. 1—57.*)



Глава 4

ТЕРМОДИНАМИКА

Энтропия и больцмановский принцип порядка

Гл. 2 и 3 нашей книги посвящены физике времени, соответствующего *обратимым* явлениям, так как и гамильтоновы уравнения, и уравнение Шредингера инвариантны относительно подстановки $t \rightarrow -t$. Такого рода ситуации изучает наука, которую я назвал *физикой существующего*. Обратимся теперь к *физике возникающего* и, в частности, к необратимым процессам в том виде, как их описывает второе начало термодинамики. В этой главе, как и в двух следующих главах, наш подход будет строго феноменологическим. Нас не будут интересовать возможные связи с динамикой. Вместе с тем мы продемонстрируем методы, позволяющие успешно описывать весьма широкий диапазон явлений с односторонним временем — от

простых необратимых процессов типа теплопроводности до сложных процессов, сопровождаемых самоорганизацией.

Со времени своего открытия второе начало термодинамики неизменно подчеркивало уникальную роль необратимых процессов. Статья Уильяма Томсона (лорда Кельвина), в которой он впервые дал общую формулировку второго начала термодинамики, называлась «Об универсальной тенденции в природе к диссипации механической энергии» [Томсон, 1952]. Клаузиус также прибег к космологическому языку: «Энтропия Вселенной стремится к максимуму» [Клаузиус, 1865]. Следует, однако, четко сознавать, что формулировка второго начала с точки зрения современного физика представляет собой скорее программу, чем утверждение, допускающее однозначную интерпретацию, так как ни Томсон, ни Клаузиус не указали точный рецепт, позволяющий выразить изменение энтропии через наблюдаемые величины. Недостаток ясности в формулировке второго начала был, по-видимому, одной из причин, по которой применение термодинамики стало быстро ограничиваться равновесием — конечным состоянием термодинамической эволюции. Например, в своей классической работе, оказавшей огромное влияние на развитие термодинамики, Гиббс [Гиббс, 1975] тщательно избегает вторжения в область неравновесных процессов. Другая возможная причина состоит в том, что во многих задачах необратимые процессы выступают в роли нежелательных помех. Например, именно необратимые процессы мешают достижению максимального к. п. д. в тепловых машинах, поэтому конструкторы тепловых машин видели свою задачу в том, чтобы минимизировать потери из-за необратимых процессов.

Коренной переворот во взглядах на необратимые процессы произошел лишь недавно, и мы начали понимать *конструктивную* роль необратимых процессов в физическом мире. Разумеется, в случае равновесия ситуация была и остается наиболее простой: энтропия зависит от минимального числа переменных. Повторим кратко классические аргументы на эту тему.

Рассмотрим систему, которая обменивается с внешним миром энергией, но не веществом. Такая система называется замкнутой в отличие от открытой системы, которая обменивается с внешним миром как веществом, так и энергией. Предположим, что наша замкнутая система находится в состоянии равновесия. Тогда производ-

ство энтропии равно нулю. С другой стороны, изменение макроскопической энтропии определяется теплом, полученным из внешнего мира. По определению

$$d_e S = dQ/T, \quad d_i S = 0, \quad (4.1)$$

где T — положительная величина, называемая *абсолютной температурой*.

Объединим это соотношение с первым началом термодинамики, выполняющимся для такой простой системы (подробности см. в книге [Пригожин, 1967]):

$$dE = dQ - p dV, \quad (4.2)$$

где E — энергия, p — давление, V — объем. Смысл этой формулы ясен: энергия, которой система обменивается с внешним миром за небольшой промежуток времени dt , состоит из теплоты, полученной системой, и механической работы, произведенной над границей системы. Объединяя уравнения (4.1) и (4.2), получаем полный дифференциал энтропии в переменных E и V :

$$dS = \frac{dE}{T} + p \frac{dV}{T}. \quad (4.3)$$

Гиббс обобщил формулу (4.3) на случай неоднородного по составу тела. Пусть $n_1, n_2, n_3, \dots$ — числа молей различных компонент. Тогда

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \sum_{\gamma} \left(\frac{\partial S}{\partial n_{\gamma}} \right) dn_{\gamma} = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV - \\ - \sum \frac{\mu_{\gamma}}{T} dn_{\gamma}. \quad (4.3')$$

Величины μ_{γ} , по определению, — *химические потенциалы*, введенные Гиббсом. Уравнение (4.3') называется формулой Гиббса для энтропии. Химические потенциалы сами являются функциями термодинамических переменных — температуры, давления, концентрации и т. д. Особенно простой вид химические потенциалы принимают в случае так называемых идеальных систем*), для которых они логарифмически зависят от мольных долей $N_{\gamma} = n_{\gamma} / (\sum n_{\gamma})$:

$$\mu_{\gamma} = \xi_{\gamma}(p, T) + RT \ln N_{\gamma}, \quad (4.4)$$

где R — универсальная газовая постоянная (равная произведению постоянной Больцмана k и постоянной Авогад-

*) Примерами идеальных систем¹ могут служить разбавленные растворы и идеальные газы.

ро), $\xi_1(p, T)$ — некоторая функция давления и температуры.

Вместо энтропии нередко вводят другие термодинамические потенциалы, например свободную энергию Гельмгольца:

$$F = E - TS. \quad (4.5)$$

Нетрудно показать, что при такой замене закон возрастания энтропии, справедливый для изолированных систем, уступает место закону *убывания* свободной энергии для систем, поддерживаемых при постоянной температуре.

Структура формулы (4.5) отражает конкуренцию между энергией E и энтропией S . При низких температурах второй член пренебрежимо мал, и минимальное значение F порождает образования, соответствующие минимуму энергии и обычно малым значениям энтропии. Однако по мере повышения температуры система сдвигается в сторону структур со все более высокими значениями энтропии.

Опыт подтверждает эти соображения, так как при низких температурах мы имеем твердое тело, для которого характерна упорядоченная структура с малой энтропией, а при высоких температурах мы имеем газообразное состояние вещества с высокой энтропией. Образование определенных типов упорядоченных структур в физике является следствием начал термодинамики, примененных к замкнутым системам, находящимся в состоянии теплового равновесия.

В гл. 1 мы привели простую интерпретацию энтропии с помощью комплексов, предложенную Больцманом. Применим теперь ту же формулу к системе с уровнями энергии E_1, E_2, E_3 . Найдя числа заполнения, обращающие в максимум число комплексов (1.9) при заданных значениях полной энергии и числа частиц, мы получим основную формулу Больцмана для вероятности P_i того, что система занимает заданный уровень энергии E_i :

$$P_i = e^{-E_i/kT}, \quad (4.6)$$

где, как и в (1.10), k — постоянная Больцмана, T — температура, E — энергия выбранного уровня. Предположим, что мы рассматриваем упрощенную систему, обладающую только тремя уровнями энергии. Формула Больцмана (4.6) говорит нам, какова вероятность найти молекулу в каждом из трех состояний равновесия. При очень низких температурах $T \rightarrow 0$ единственная сколько-нибудь

отличная от нуля вероятность соответствует самому нижнему уровню энергии, и мы приходим к схеме, изображенной на рис. 4.1: все молекулы находятся в низшем

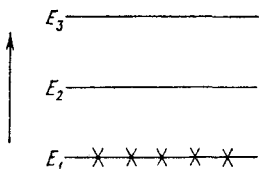


Рис. 4.1. Низкотемпературное распределение: сколько-нибудь значительно заселен только самый низкий уровень энергии.

энергетическом состоянии E_1 , так как

$$e^{-E_1/kT} \gg e^{-E_2/kT}, \quad e^{-E_1/kT} \gg e^{-E_3/kT}. \quad (4.7)$$

При высоких температурах все три вероятности примерно равны:

$$e^{-E_1/kT} \approx e^{-E_2/kT} \approx e^{-E_3/kT}, \quad (4.8)$$

и, следовательно, три состояния заселены примерно одинаково (рис. 4.2).

Больцмановское распределение вероятностей (4.6) дает нам основной принцип, управляющий структурой равно-

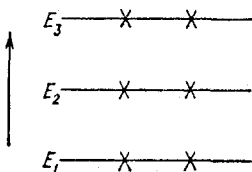


Рис. 4.2. Высокотемпературное распределение: заселены не только основное, но и возбужденные состояния.

весных состояний. С полным основанием этот принцип можно назвать *принципом порядка* Больцмана. Значение принципа трудно переоценить, так как он позволяет описывать огромное множество разнообразнейших структур, в том числе таких сложных, хрупких и изящных, как снежинки (рис. 4.3).

Принцип порядка Больцмана объясняет существование равновесных структур. Но уместно спросить: «Исчерпываются ли этими структурами все, что мы видим вокруг?» Даже в классической физике встречается немало явлений, в которых неравновесное состояние может порождать порядок. Создав температурный градиент в смеси двух различных газов, мы будем наблюдать увеличение концентрации одного газа у горячей стенки, а другого —

у холодной стенки. Это явление, наблюдавшееся еще в XIX в., получило название термодиффузии. В стационарном состоянии энтропия смеси обычно имеет меньшее

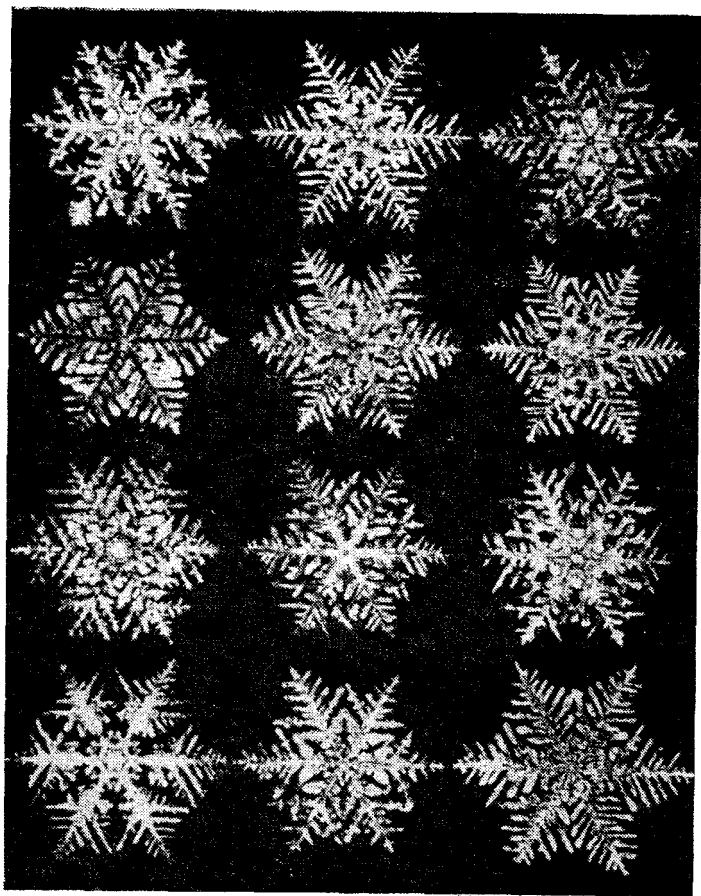


Рис. 4.3. Типичные кристаллы снега. (Снимки У. А. Бентли. Публикуются с разрешения NOAA.)

значение, чем в однородном составе. Следовательно, неравновесность может быть источником порядка. Это замечание послужило отправным пунктом для развития концепции брюссельской школы (исторический обзор см. в книге [Пригожин и Гленсдорф, 1971]).

Роль необратимых процессов становится еще более заметной, если мы обратимся к биологическим или соци-

альным явлениям. Метаболическая функция даже простейших клеток включает несколько тысяч взаимосвязанных химических реакций и, следовательно, требует тонкого механизма для их координации и управления ими. Иначе говоря, необходима необычайно тонкая и сложная *функциональная* организация. Кроме того, метаболические реакции требуют специфических катализаторов — энзимов. Это — гигантские молекулы, обладающие пространственной организацией, и организм должен уметь синтезировать их. Напомню, что катализатором мы называем вещество, которое ускоряет некую химическую реакцию, но не расходуется в ходе ее. Каждый энзим, или катализатор, выполняет одну специфическую задачу. Если мы посмотрим, каким образом клетка выполняет сложную последовательность операций, то обнаружим, что операции организованы так же, как на сборочном конвейере современного завода (рис. 4.4) [Уелч, 1977].

Генеральное химическое превращение подразделяется на последовательные элементарные этапы, каждый из которых катализируется своим специфическим энзимом.

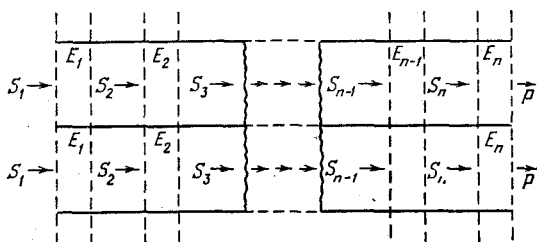


Рис. 4.4. Мозаичная модель многоэнзимной реакции. Субстрат S_1 под действием «пленных» энзимов подвергается последовательным модификациям и превращается в продукт P .

Начальное химическое соединение на рис. 4.4 обозначено S_1 . «Сидящие» на каждой мембране энзимы производят над веществом определенную операцию, после чего продукт поступает для дальнейшей переработки на следующей стадии. Такая организация, очевидно, не есть результат эволюции к молекулярному беспорядку! Биологический порядок является одновременно и архитектурным, и функциональным. Кроме того, на клеточном и надклеточном уровнях биологический порядок проявляется в серии структур и взаимосвязанных функций все возрастающей сложности и иерархического упорядочения.

Такая ситуация противоположна концепции эволюции, описываемой термодинамикой изолированных систем, которая приводит просто к состоянию с максимальным числом «комплексов» и, следовательно, к «беспорядку». Какой вывод следует отсюда? Должны ли мы заключить вместе с Роджером Кэллуа [Кэллуа, 1976], что «Клаузиус и Дарвин не могут быть оба правы», или нам необходимо вместе с Гербертом Спенсером ввести новый принцип природы, например «неустойчивость однородного» или «дифференцирующая сила — творец организации».

Как будет показано в этой главе, неожиданная новая особенность состоит в том, что неравновесность приводит к возникновению структур нового типа — *диссипативных* структур, весьма важных для понимания когерентности и организации в неравновесном мире, в котором мы живем.

Линейная неравновесная термодинамика

Чтобы совершить преобразование от равновесного к неравновесному состоянию, необходимо вычислить в явном виде производство энтропии. Мы не можем более довольствоваться простым неравенством, так как должны связать производство энтропии с вполне определенными физическими процессами. Производство энтропии вычисляется весьма просто, если *предположить*, что вне состояния равновесия энтропия зависит от тех же переменных E , V , n_i , как и в состоянии равновесия. (Для неоднородных систем мы будем предполагать, что плотность энтропии зависит от плотности энергии и локальных концентраций.) В качестве примера вычислим производство энтропии химической реакцией в замкнутой системе. Рассмотрим реакцию



Изменение за время dt числа молей вещества X за счет реакции равно изменению числа молей вещества Y и равно по величине, но противоположно по знаку изменению числа молей вещества A или B :

$$dn_X = dn_Y = -dn_A = -dn_B = d\xi. \quad (4.10)$$

В общем случае химики вводят целое число ν_i (положительное или отрицательное), называемое стехиометрическим коэффициентом компонента i в химической реакции. Величина ξ , по определению, есть степень

превращения химической реакции. Тогда

$$dn_{\gamma} = v_{\gamma} d\xi. \quad (4.11)$$

Скорость реакции есть величина

$$v = d\xi/dt. \quad (4.12)$$

Из выражения (4.12) и формулы Гиббса (4.3') получаем

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{A d\xi}{T}, \quad (4.13)$$

где A — *сродство* химических реакций (впервые введенное Теофилом де Донде [де Донде, 1936]), связанное с химическими потенциалами μ_{γ} соотношением

$$A = - \sum v_{\gamma} \mu_{\gamma}. \quad (4.14)$$

Первый член в (4.13) соответствует потоку энтропии (см. (4.1)), второй — производству энтропии

$$d_i S = A \frac{d\xi}{T} \geq 0. \quad (4.15)$$

Определение (4.12) позволяет представить производство энтропии в единицу времени в следующем замечательном виде:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} v \geq 0. \quad (4.16)$$

Это — билинейная форма по скорости v необратимого процесса (в данном случае химической реакции) и по соответствующей силе (в данном случае A/T). Проведенный нами расчет допускает обобщение: исходя из формулы Гиббса (4.3'), нетрудно вывести соотношение

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_i X_j J_{ji} \quad (4.17)$$

где J_j — скорости различных необратимых процессов (химических реакций, тепловых потоков, диффузии и т. д.), протекающих в системе, X_j — соответствующие обобщенные силы (сродства, градиенты температур, химических потенциалов и т. д.). Это — основная формула макроскопической термодинамики необратимых процессов.

Подчеркнем, что при выводе явного выражения (4.17) для производства энтропии были использованы дополнительные предположения. Применимость формулы Гиббса (4.3') может быть обоснована лишь в некоторой окрест-

ности положения равновесия. Эта окрестность задает область «локального» равновесия.

В состоянии термодинамического равновесия

$$J_i = 0, \quad X_i = 0 \quad (4.18)$$

для *всех* необратимых процессов одновременно. Естественно поэтому предположить, что по крайней мере для состояний вблизи равновесия между потоками и силами существуют линейные однородные соотношения. Такая схема автоматически включает эмпирические законы типа закона Фурье, утверждающего, что поток теплоты пропорционален градиенту температуры, и закона Фика для диффузии, гласящего, что поток диффузии пропорционален градиенту концентрации. Приняв схему, мы получим линейную термодинамику необратимых процессов, характеризующую соотношениями

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (4.19)$$

В линейной термодинамике необратимых процессов особо выделяются два главных результата. Первый из них — соотношения взаимности Онсагера [Онсагер, 1931], утверждающие, что

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (4.20)$$

т. е. если на поток J_i , соответствующий необратимому процессу i , действует сила X_j обратимого процесса j , то сила X_i действует на поток J_j с тем же коэффициентом L_{ij} .

Важность соотношений Онсагера кроется в их общности. Они выдержали многочисленные экспериментальные проверки. Справедливость соотношений Онсагера впервые показала, что неравновесная термодинамика так же, как и равновесная термодинамика, *приводит к общим результатам, не зависящим от выбора конкретной молекулярной модели*. Открытие соотношений взаимности по праву может считаться поворотным пунктом в истории термодинамики.

Простым примером на применение теоремы Онсагера служит теплопроводность в кристаллах. Из соотношений взаимности следует, что тензор теплопроводности должен быть симметричным независимо от симметрии кристалла. Это замечательное свойство было установлено экспериментально Вольдемаром Фойгтом в XIX в. и представляет собой частный случай соотношений Онсагера.

Доказательство соотношений Онсагера приводится в любом учебнике [Пригожин, 1967]. Для наших целей важно, что эти соотношения выражают некое общее свойство, не зависящее от выбора молекулярной модели. Именно эта универсальность придает соотношениям взаимности характер термодинамического результата.

Другой пример на применение теоремы Онсагера — система из двух сосудов, соединенных капилляром или мембраной. Между сосудами поддерживается разность температур. В системе действуют две силы X_h и X_m , соответствующие разностям температур и химических потенциалов между двумя сосудами, и имеются два потока J_h и J_m . Система достигает состояния, в котором перенос вещества прекращается, но продолжается перенос энергии между двумя фазами, находящимися при различных температурах, т. е. переходит в *стационарное неравновесное состояние*. Такие состояния не следует смешивать с равновесными состояниями, характеризруемыми нулевым производством энтропии.

Как видно из (4.17), производство энтропии определяется соотношением

$$d_i S/dt = J_h X_h + J_m X_m \quad (4.21)$$

с линейными феноменологическими законами (см. (4.19))

$$J_h = L_{11}X_h + L_{12}X_m, \quad J_m = L_{21}X_h + L_{22}X_m. \quad (4.22)$$

В стационарном состоянии поток вещества обращается в нуль:

$$J_m = L_{21}X_h + L_{22}X_m = 0. \quad (4.23)$$

Коэффициенты L_{11} , L_{12} , L_{21} , L_{22} — измеримые величины, и, следовательно, мы можем проверить и убедиться, что соотношение

$$L_{12} = L_{21} \quad (4.24)$$

действительно выполняется.

Следующим примером можно воспользоваться, чтобы проиллюстрировать вторую важную особенность линейных неравновесных систем: теорему о минимуме производства энтропии [Пригожин, 1945; Гленсдорф и Пригожин, 1971]. Нетрудно видеть, что соотношение (4.23) вместе с соотношением (4.24) эквивалентно условию минимума производства энтропии (4.21) при заданной постоянной обобщен-

ной силе X_k . Из (4.21), (4.22) и (4.24) получаем

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial X_m} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = (L_{12} X_k + L_{22} X_m) = J_m. \quad (4.25)$$

Следовательно, обращение в нуль потока вещества (4.23) эквивалентно условию экстремума

$$\frac{\partial}{\partial X_m} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = 0. \quad (4.26)$$

Теорема о минимуме производства энтропии выражает своего рода свойство «инерции» неравновесных систем: если заданные граничные условия мешают системе достичь термодинамического равновесия (т. е. нулевого производства энтропии), то система переходит в состояние «наименьшей диссипации».

Едва была сформулирована теорема о минимуме производства энтропии, как сразу же стало ясно, что она строго выполняется только в окрестности состояния равновесия, и долгие годы значительные усилия прилагались к тому, чтобы распространить эту теорему на системы, более далекие от равновесия. Когда же выяснилось, что в системах, далеких от равновесия, термодинамическое поведение может быть совершенно иным, более того, даже *прямо противоположным* тому, которое предсказывает теорема о минимуме производства энтропии, то эти результаты были восприняты как весьма неожиданные.

Замечательно, что неожиданное поведение наблюдалось в обычных ситуациях, изучавшихся в классической гидродинамике. Первый эффект, проанализированный с новой точки зрения, носит название *неустойчивости Бенара*. (Подробное рассмотрение этой и других видов неустойчивости см. в книге [Чандрасекар, 1961].)

Рассмотрим горизонтальный слой жидкости, заключенный между двумя бесконечными параллельными пластинками в постоянном поле тяготения. Пусть нижняя граница поддерживается при температуре T_1 , а верхняя граница — при температуре T_2 , причем $T_1 > T_2$. При достаточно большом значении «обратного» градиента $(T_1 - T_2)/(T_1 + T_2)$ состояние покоя становится неустойчивым, и возникает конвекция. Производство энтропии при этом возрастает, так как конвекция представляет собой новый механизм переноса теплоты (рис. 4.5). Кроме того, возникающее с установлением конвекции движение жидкости организовано более высоко, чем микроскопиче-

ские движения в состоянии покоя: чтобы возникла наблюдаемая невооруженным глазом картина течения, огромное число молекул должно достаточно долго когерентно двигаться на наблюдаемых расстояниях *).

Ячейки Бенара служат хорошим примером того, что неравновесность может быть источником порядка. Как

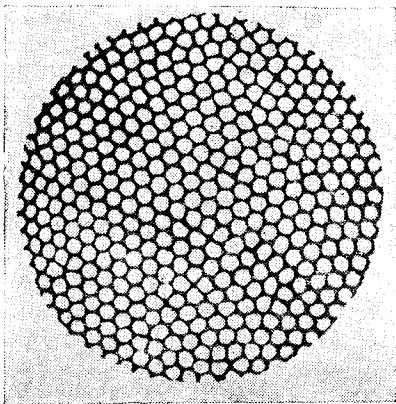


Рис. 4.5. Пространственное распределение конвективных ячеек в подогреваемой снизу жидкости (вид сверху).

будет показано в этой главе в разделе «Применение к химическим реакциям», неравновесность приводит к возникновению порядка не только в гидродинамических, но и в химических системах, если законы кинетики удовлетворяют вполне определенным условиям.

Интересно отметить, что, следуя принципу порядка Больцмана, возникновению конвекции Бенара следовало бы приписать почти нулевую вероятность. Но поскольку новые когерентные состояния воз-

никают вдали от равновесия, применимость теории вероятностей, подразумеваемая при подсчете числа комплексов, нарушается. Конвекцию Бенара можно представлять себе следующим образом: слабые конвективные токи, возникающие как флуктуации относительно среднего состояния, существуют всегда, но ниже некоторого критического значения градиента температуры эти флуктуации затухают и исчезают. Если же мы превышаем критическое значение градиента температуры, то некоторые флуктуации усиливаются и порождают макроскопическое

*) Для сравнения степени упорядоченности последовательности состояний системы в процессе самоорганизации можно сравнивать значения производства энтропии для разных путей развития: реального и мысленного при некоторых одинаковых условиях. При этом оказывается, что Природа выбирает путь развития, при котором в процессе самоорганизации производство энтропии меньше. Уменьшается в процессе самоорганизации и сама энтропия (см. п. 13 послесловия ред. перев.).

течение. Возникает новый молекулярный порядок, по существу, гигантская флуктуация, стабилизируемая за счет обмена энергией с внешним миром. Этот порядок характеризуется возникновением того, что принято называть «диссипативными структурами».

Прежде чем мы продолжим обсуждение возможности существования диссипативных структур, будет небесполезно подчеркнуть интересную информацию об условиях их возникновения из приводимого в следующем разделе краткого обзора некоторых аспектов теории термодинамической устойчивости.

Теория термодинамической устойчивости

Состояния, соответствующие термодинамическому равновесию, или стационарные состояния, соответствующие минимуму производства энтропии в линейной неравновесной термодинамике, автоматически устойчивы. В гл. 1 мы ввели понятие функции Ляпунова. В области линейной неравновесной термодинамики производство энтропии принадлежит к числу именно таких функций Ляпунова: если на систему подействовать возмущением, то производство энтропии увеличится, но система ответит на это возвращением в состояние с наименьшим производством энтропии. Для рассмотрения систем, далеких от равновесия, полезно ввести еще одну функцию Ляпунова. Как известно, состояния равновесия изолированных систем устойчивы, если соответствуют максимуму производства энтропии. Подействовав возмущением на систему, находящуюся вблизи равновесного значения $S_{\text{равн}}$, получим

$$S = S_{\text{равн}} + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S. \quad (4.27)$$

Но $S_{\text{равн}}$ — максимальное значение функции S , поэтому член первого порядка δS обращается в нуль, и, следовательно, устойчивость определяется знаком члена второго порядка $\delta^2 S$.

Элементарная термодинамика позволяет вычислить это важное выражение в явном виде. Рассмотрим сначала возмущение одной независимой переменной — энергии E в (4.3'). В этом случае

$$\delta S = \delta E / T$$

и

$$\delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} (\delta E)^2 = \frac{\partial (1/T)}{\partial E} (\delta E)^2 = -c_v \frac{(\delta T)^2}{T^2} < 0 \quad (4.28)$$

(мы воспользовались здесь тем, что удельная теплопроводность при постоянном объеме определяется как

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (4.29)$$

и положительна). Обобщая, можно сказать, что, подвергнув все переменные в (4.3') возмущениям, мы получим квадратичную форму. Приведем лишь результат вычислений (сами вычисления читатель может найти, например, в книге [Гленсдорф и Пригожин, 1971]):

$$T \delta^2 S = - \left[\frac{c_v}{T} (\delta T)^2 + \frac{\rho}{X} (\delta v)_{N_j}^2 + \sum_{j,j'} \mu_{jj'} \delta N_j \delta N_{j'} \right] < 0, \quad (4.30)$$

где ρ — плотность, $v = 1/\rho$ — удельный объем (индекс N_j означает, что при вариации N_j состав остается постоянным), X — изотермическая сжимаемость, N_j — мольная доля компоненты j и

$$\mu_{jj'} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_{j'}} \right)_{p,T}. \quad (4.31)$$

Основные условия устойчивости классической термодинамики подразделяются на следующие:

$$c_v > 0 \quad (\text{тепловая устойчивость}), \quad (4.32)$$

$$X > 0 \quad (\text{механическая устойчивость}), \quad (4.33)$$

$$\sum_{j,j'} \mu_{jj'} \delta N_j \delta N_{j'} > 0 \quad (\text{устойчивость относительно диффузии}). \quad (4.34)$$

Каждое из этих условий имеет простой физический смысл. Например, если бы нарушилось условие (4.32), то уравнение Фурье приводило бы не к затуханию, а к усилению небольших флуктуаций температуры.

Если условия (4.32)–(4.34) выполнены, то $\delta^2 S$ — отрицательно определенная величина. Кроме того, можно показать, что производная от $\delta^2 S$ по времени связана с производством энтропии P соотношением

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum_{\rho} J_{\rho} X_{\rho} = P \geq 0, \quad (4.35)$$

где

$$P \equiv \frac{d_i S}{dt} \geq 0. \quad (4.36)$$

Из неравенств (4.30) и (4.35) следует, что $\delta^2 S$ — функция Ляпунова, и ее существование обеспечивает затухание всех флуктуаций. Именно поэтому для больших систем, находящихся вблизи равновесия, достаточно макроскопического описания. Флуктуации играют второстепенную роль: они появляются как пренебрежимо малые поправки к законам для больших систем.

Можно ли экстраполировать такую устойчивость на системы, более далекие от состояния равновесия? Будет ли $\delta^2 S$ по-прежнему играть роль функции Ляпунова, если мы рассмотрим более сильные отклонения от равновесия, оставаясь в рамках макроскопического описания? Чтобы ответить на эти вопросы, вычислим возмущение $\delta^2 S$ для системы, находящейся в *неравновесном состоянии*. Неравенство (4.30) остается в силе во всех областях применимости макроскопического описания. Однако производная от $\delta^2 S$ по времени оказывается связанной не с полным производством энтропии, как в неравенстве (4.35), а с производством энтропии, вызванным возмущением. Иначе говоря, как показали Гленсдорф и Пригожин [Гленсдорф и Пригожин, 1971], в этом случае

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum_{\rho} \delta J_{\rho} \delta X_{\rho}. \quad (4.37)$$

Величину в правой части можно назвать избытком производства энтропии. Подчеркнем еще раз, что δJ_{ρ} и δX_{ρ} — отклонения от значений J_{ρ} и X_{ρ} в стационарном состоянии, устойчивость которого мы проверяем с помощью возмущения. В отличие от того, что происходит с системами, находящимися в состоянии равновесия или вблизи него, правая часть соотношения (4.37), соответствующая избытку производства энтропии, обычно не имеет строго определенного знака. Если при всех $t \geq t_0$, где t_0 может быть началом возмущения, выполняется неравенство

$$\sum_{\rho} \delta J_{\rho} \delta X_{\rho} \geq 0, \quad (4.38)$$

то $\delta^2 S$ — функция Ляпунова, и устойчивость обеспечена. Заметим, что в линейной области избыток производства энтропии имел бы такой же знак, как само производство энтропии, и мы получили бы такой же результат, какой следовал бы из теоремы о минимуме производства энтропии. Но в области, далекой от равновесия, ситуация изменяется: там существенную роль играет характер химической кинетики.

Примеры влияния химической кинетики приведены в следующем разделе. При некоторых типах химической кинетики система может стать неустойчивой. Это показывает, что имеется существенное различие между законами для систем, находящихся в состоянии равновесия, и систем, далеких от равновесия. Законы равновесия *универсальны*, но вдали от равновесия поведение системы может стать весьма *специфичным*. Это — отрадное обстоятельство, так как специфичность позволяет нам проводить различие между поведением физических систем, немыслимое в обратном мире.

Предположим, что мы рассматриваем химическую реакцию типа



где $\{A\}$ — множество начальных веществ, $\{X\}$ — множество промежуточных продуктов и $\{F\}$ — множество конечных продуктов. Уравнения химических реакций, как правило, нелинейны. Следовательно, для промежуточных концентраций существует много решений (рис. 4.6). Одно

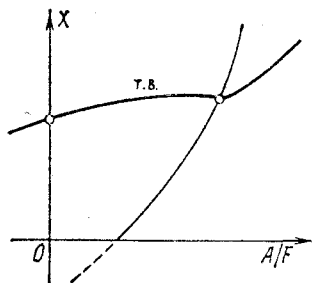


Рис. 4.6. Различные стационарные решения, соответствующие реакции (4.39): «0» соответствует термодинамическому равновесию, т. в. — термодинамическая ветвь.

из них соответствует термодинамическому равновесию и может быть продолжено в неравновесную область. Назовем это решение *термодинамической ветвью*. Важная новая особенность состоит в том, что при превышении некоторого критического расстояния от равновесия термодинамическая ветвь может стать неустойчивой.

Применение к химическим реакциям

Применим развитый нами формализм к химическим реакциям. Условие (4.38) существования функции Ляпунова принимает вид

$$\sum_p \delta v_p \delta A_p \geq 0, \quad (4.40)$$

где δv_p — возмущение скорости химической реакции, δA_p — возмущение химического сродства (4.14). Рассмотрим химическую реакцию



Поскольку нас интересуют главным образом ситуации, далекие от равновесия, мы пренебрегаем обратными реакциями и записываем скорость реакции в виде *)

$$v = XY. \quad (4.42)$$

Из (4.4) и (4.14) следует, что для идеальной системы сродство есть логарифмическая функция концентрации, т. е.

$$A = \ln \frac{XY}{CD}. \quad (4.43)$$

Флуктуация концентрации X относительно стационарного значения приводит к увеличению избытка производства энтропии:

$$\delta v \delta A = (Y \delta X) \left(\frac{\delta X}{X} \right) = \frac{Y}{X} (\delta X)^2 > 0. \quad (4.44)$$

Следовательно, такая флуктуация не могла бы нарушить условие устойчивости (4.40).

Рассмотрим теперь автокаталитическую реакцию (вместо реакции (4.41)):



Мы предполагаем по-прежнему, что скорость реакции определяется выражением (4.42), но сродство задается теперь функцией

$$A = \ln \frac{XY}{X^2} = \ln \frac{Y}{X}. \quad (4.46)$$

В результате мы получаем «опасный» вклад в избыток производства энтропии:

$$\delta v \delta A = (Y \delta X) \left(-\frac{\delta X}{X} \right) = -\frac{Y}{X} (\delta X)^2 < 0. \quad (4.47)$$

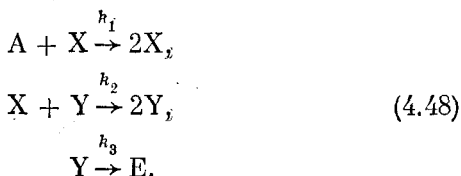
*) Для простоты мы предполагаем, что все кинетические коэффициенты, постоянные равновесия и RT равны единице. Кроме того, X означает у нас концентрацию вещества X , обычно обозначаемую C_X , Y — концентрацию вещества Y и т. д.

Знак «минус» не означает, что возмущенное стационарное состояние непременно станет неустойчивым, но оно может потерять устойчивость (знак «плюс» — достаточное, но не необходимое условие устойчивости). Общий результат состоит, однако, в том, что для неустойчивости термодинамической ветви необходимы автокаталитические реакции.

Нельзя не вспомнить, что большинство биологических реакций зависят от механизмов обратной связи. Например, в гл. 5 мы увидим, что богатая энергией молекула аденозинтрифосфата (АТФ), необходимая для метаболизма живых систем, является конечным продуктом последовательности реакций в гликолитическом цикле, в самом начале которой находится молекула АТФ. Чтобы получить АТФ, нам необходим АТФ! Другим примером может служить производство клеток: чтобы получить клетку, необходима клетка.

Трудно поэтому удержаться от искушения связать структуру, столь заметную в биологических системах, с потерей устойчивости термодинамической ветви. Структура и функция становятся тогда тесно взаимосвязанными.

Чтобы пояснить это важное замечание, рассмотрим несколько простых схем каталитических реакций. Пусть, например,



Концентрации исходного вещества A и конечного продукта E поддерживаются постоянными по времени, поэтому остаются только две независимые переменные X и Y . Для большей простоты мы пренебрегаем обратными реакциями. Схема (4.48) описывает автокаталитические реакции: увеличение концентрации вещества X зависит от концентрации вещества X (аналогичное утверждение справедливо и относительно Y).

Модель (4.48) широко используется в экологии: X означает, например, число травоядных, питающихся субстратом A , а Y — хищников, питающихся травоядными X . В литературе модель (4.48) связывают с именами Лотки и Вольтерра [Мэй, 1974].

Запишем соответствующие уравнения скоростей реакции:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 AX - k_2 XY, \quad (4.49)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 XY - k_3 Y. \quad (4.50)$$

Они допускают единственное ненулевое стационарное решение:

$$X_0 = \frac{k_3}{k_2}, \quad Y_0 = \frac{k_1}{k_2} A. \quad (4.51)$$

Для изучения устойчивости этого стационарного состояния, соответствующего термодинамическому равновесию, воспользуемся методом нормальных мод: запишем

$$X(t) = X_0 + xe^{\omega t}, \quad Y(t) = Y_0 + ye^{\omega t}, \quad (4.52)$$

где

$$\left| \frac{x}{X_0} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{y}{Y_0} \right| \ll 1, \quad (4.53)$$

и подставим (4.52) в кинетические уравнения (4.49) и (4.50). Членами старших порядков по x и y условимся пренебрегать. В результате подстановки мы получим дисперсионное уравнение для ω (означающее, что определитель системы линейных однородных уравнений рассматриваемого нами приближения обращается в нуль). Так как система (4.49), (4.50) содержит две компоненты, X и Y , порядок дисперсионного уравнения равен двум. Оно имеет следующий вид:

$$\omega^2 + k_1 k_3 A = 0. \quad (4.54)$$

Ясно, что устойчивость связана со знаком вещественных частей корней дисперсионных уравнений. Если для каждого решения ω_n дисперсионного уравнения выполняется неравенство

$$\operatorname{Re} \omega_n < 0, \quad (4.55)$$

то невозмущенное состояние устойчиво. В системе Лотки — Вольтерра вещественные части обращаются в нуль, и мы получаем

$$\operatorname{Re} \omega_n = 0, \quad \operatorname{Im} \omega_n = \pm (k_1 k_3 A)^{1/2}. \quad (4.56)$$

Это означает, что мы имеем дело с так называемой нейтральной устойчивостью. Система вращается вокруг стационарного состояния (4.51). Частота вращения (4.56)

соответствует пределу малых возмущений. Частота колебаний зависит от амплитуды, и вокруг стационарного состояния существует бесконечно много периодических орбит (рис. 4.7).

Рассмотрим теперь другую модель, интенсивно используемую в последнее время из-за ее замечательных

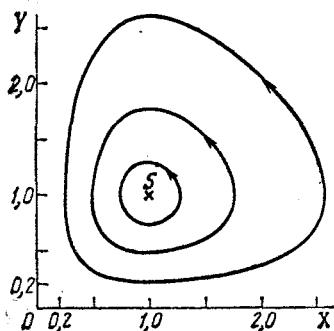
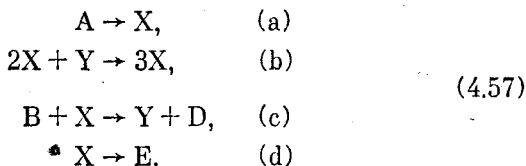


Рис. 4.7. Периодические решения модели Лотка — Вольтерра, полученные при различных начальных данных.

свойств, позволяющих воспроизводить широкий диапазон вариантов макроскопического поведения. Называется она *брюсселятор* и соответствует схеме реакции (подробности см. в книге [Николис и Пригожин, 1977])



Концентрации исходных веществ и конечных продуктов (A, B, C и D) остаются постоянными, в то время как концентрации двух промежуточных компонент X и Y изменяются по времени. Полагая константы скоростей равными единице, получаем систему уравнений

$$\frac{dX}{dt} = A + X^2Y - BX - X, \tag{4.58}$$

$$\frac{dY}{dt} = BX - X^2Y, \tag{4.59}$$

допускающую стационарное состояние

$$X_0 = A, \quad Y_0 = B/A. \tag{4.60}$$

Применяя метод нормальных мод, как в случае системы

Лотки — Вольтерра, получаем дисперсионное уравнение

$$\omega^2 + (A^2 - B + 1)\omega + A^2 = 0. \quad (4.61)$$

Сравним его с дисперсионным уравнением (4.54).

Нетрудно видеть, что вещественная часть одного из корней становится положительной, если

$$B > 1 + A^2. \quad (4.62)$$

Следовательно, в схеме брюсселятора в отличие от схемы Лотки — Вольтерра имеется настоящая неустойчивость. Численные расчеты и аналитические выкладки, проведенные для значений параметра B , превышающих критический порог, позволяют утверждать, что система ведет

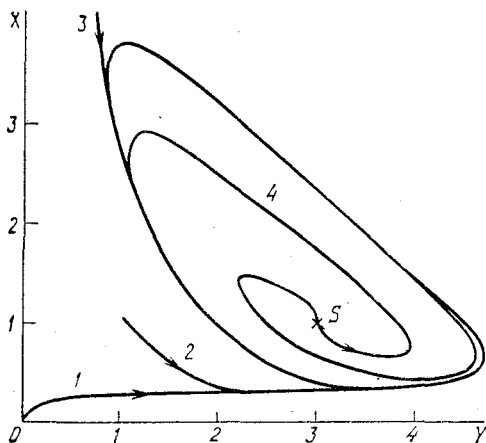


Рис. 4.8. Возникновение предельного цикла в брюсселяторе. Одна и та же периодическая траектория получается при различных начальных данных. Точка S соответствует неустойчивому стационарному состоянию.

себя так, как показано на рис. 4.8. В отличие от системы Лотки — Вольтерра мы имеем *предельный цикл*, т. е. любая начальная точка в пространстве XU со временем приближается к одной и той же периодической траектории. Такой результат совершенно неожидан! Частота колебаний в брюсселяторе становится вполне определенной функцией физико-химического состояния системы, в то время как в системе Лотки — Вольтерра частота, по существу, произвольна (так как зависит от амплитуды возмущения).

В настоящее время известно много примеров осциллирующих систем, особенно биологических. Важная особенность их состоит в том, что частота колебаний в каждом из них вполне определена, если задано состояние системы. Это означает, что все такие системы лежат за пределом устойчивости термодинамической ветви. Химические колебания такого типа — явления *закритические*. Молекулярный механизм приводит к увлекательнейшим и трудным проблемам, к обсуждению которых мы вернемся в гл. 6.

Предельный цикл — не единственный тип закритического поведения. Предположим, что мы рассматриваем обмен веществом между двумя емкостями (которые назовем отделениями 1 и 2). В этом случае вместо уравнений (4.58) и (4.59) мы получим уравнения

$$\begin{aligned}\frac{dX_1}{dt} &= A + X_1^2 Y_1 - B X_1 - X_1 + D_X (X_2 - X_1), \\ \frac{dY_1}{dt} &= B X_1 - X_1^2 Y_1 + D_Y (Y_2 - Y_1), \\ \frac{dX_2}{dt} &= A + X_2^2 Y_2 - B X_2 - X_2 + D_X (X_1 - X_2), \\ \frac{dY_2}{dt} &= B X_2 - X_2^2 Y_2 + D_Y (Y_1 - Y_2).\end{aligned}\tag{4.63}$$

Первые два уравнения относятся к отделению 1, последние два — к отделению 2. Как показывают численные расчеты, при подходящих условиях, лежащих за критическим порогом, термодинамическое состояние, соответствующее постоянным концентрациям веществ X и Y (см. (4.60)), задаваемым соотношениями

$$X_i = A, \quad Y_i = B/A \quad (i = 1, 2),\tag{4.64}$$

становится неустойчивым. Пример такого поведения, полученный с помощью ЭВМ, представлен на рис. 4.9.

Мы имеем здесь диссипативную структуру, *нарушающую симметрию*: если стационарное состояние $X_1 > X_2$ возможно, то симметричное состояние с $X_2 > X_1$ также возможно и ничто в макроскопических уравнениях не указывает на то, какое из двух состояний реализуется.

Важно отметить, что малые флуктуации уже не могут обратить ситуацию. Системы с нарушенной симметрией, коль скоро они возникают, устойчивы. Математическая теория этих замечательных явлений рассмотрена в гл. 5. В заключение же этой главы мы хотели бы подчеркнуть

три аспекта, взаимосвязанных в диссипативных структурах: функцию, выражаемую химическими уравнениями, пространственно-временную структуру, возникающую из-за неустойчивостей, и флуктуации, «запускающие»

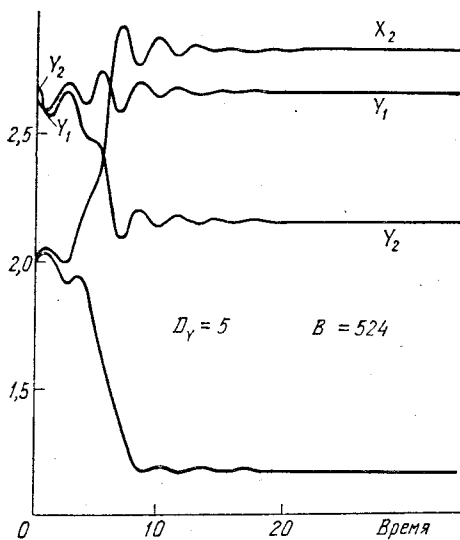
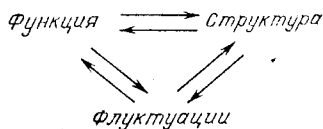
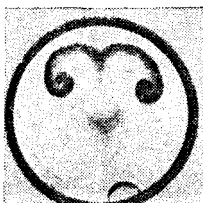
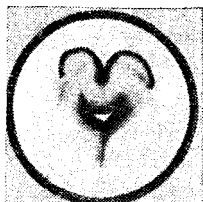
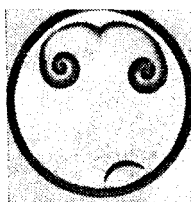


Рис. 4.9. Автокаталитическая стадия приводит к тому, что отклонение концентрации вещества Y в отделении 2 (Y_2) увеличивает скорость производства вещества X в том же отделении (X_2). Этот эффект нарастает до тех пор, пока вся система не перейдет в новое состояние, соответствующее нарушению пространственной симметрии.

неустойчивости. Взаимодействие между этими тремя аспектами



приводит к весьма неожиданным явлениям, в том числе к возникновению порядка через флуктуации, анализом которых мы займемся в следующих двух главах.



Глава 5

САМООРГАНИЗАЦИЯ

Устойчивость, бифуркация и катастрофы

Как указывалось в предыдущей главе, термодинамическое описание принимает различные формы в зависимости от того, как далеко система находится от равновесия. Особенно важно для нас то, что вдали от равновесия химические системы с каталитическими механизмами могут порождать диссипативные структуры. Как будет показано, эти структуры весьма чувствительны к таким глобальным свойствам, как размеры и форма системы, граничные условия на поверхности и т. д. Все эти свойства оказывают решающее влияние на тип неустойчивости, приводящий к возникновению диссипативных структур. В некоторых случаях влияние внешних условий может оказаться еще более сильным. Например, макроскопические

флуктуации могут приводить к новым типам неустойчивостей.

Итак, вдали от равновесия между химической кинетикой и *пространственно-временной* структурой реагирующих систем существует неожиданная связь. Правда, взаимодействия, определяющие значения констант-скоростей и коэффициентов переноса, обусловлены короткодействующими силами (силами валентности, водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса). Однако решения соответствующих уравнений зависят, *кроме того*, от глобальных характеристик. Эта зависимость (весьма тривиальная на термодинамической ветви вблизи равновесия) становится решающей в химических системах, действующих в условиях, далеких от равновесия. Например, для возникновения диссипативных структур обычно требуется, чтобы размеры системы превышали некоторое критическое значение — сложную функцию параметров, описывающих реакционно-диффузионные процессы. Мы можем поэтому утверждать, что химические неустойчивости задают *дальний порядок*, посредством которого система действует как целое.

Глобальное поведение системы существенно изменяет самый смысл пространства и времени. Значительная часть геометрии и физики основана на простой концепции пространства и времени, с которой обычно связывают имена Евклида и Галилея. Согласно этой концепции время однородно. Сдвиги по времени никак не сказываются на физических явлениях. Пространство также однородно и изотропно. Описание физического мира не должно зависеть от сдвигов и поворотов пространства. Замечательно, что столь простая концепция пространства и времени может быть нарушена возникновением диссипативных структур. Коль скоро образуется диссипативная структура, однородность времени и пространства может быть нарушена. Мы подходим весьма близко к «биологической» концепции пространства-времени Аристотеля, о которой кратко упоминалось в предисловии.

Если учесть диффузию, то математическая формулировка проблем, связанных с диссипативными структурами, потребует изучения дифференциальных уравнений в частных производных. Действительно, эволюция концентраций компонент X_i со временем определяется уравнениями вида

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = v(X_1, X_2, \dots) + D_i \frac{\partial^2 X_i}{\partial r^2}, \quad (5.1)$$

где первый член дает вклад химических реакций в изменение концентрации X , и обычно имеет простой полиномиальный вид (как в гл. 4 — в разделе о применении теории к химическим реакциям), а второй член описывает диффузию вдоль оси r . Для упрощения обозначений мы используем только одну координату r , хотя обычно диффузия происходит в трехмерном пространстве. Уравнения (5.1) необходимо дополнить граничными условиями (обычно на границах задаются либо концентрации, либо потоки).

Поистине поразительно, как много разнообразнейших явлений описывает реакционно-диффузионное уравнение (5.1), поэтому интересно рассмотреть «основное решение», которое бы соответствовало термодинамической ветви. Другие решения можно было бы получать при последовательных неустойчивостях, возникающих по мере удаления от состояния равновесия. Неустойчивости такого типа удобно изучать методами *теории бифуркаций* [Николлис и Пригожин, 1977]. В принципе, бифуркация есть не что иное, как возникновение при некотором критическом значении параметра нового решения уравнений. Предположим, что мы имеем химическую реакцию, соответствующую кинетическому уравнению [Макнейл и Уоллс, 1974]

$$\frac{dX}{dt} = aX(X - R). \quad (5.2)$$

Ясно, что при $R < 0$ существует только одно решение, не зависящее от времени: $X = 0$. В точке $R = 0$ происходит бифуркация, и появляется новое решение $X = R$ (рис. 5.1).

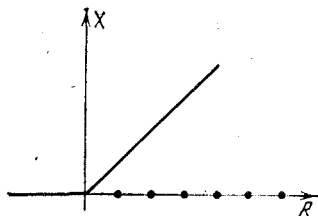


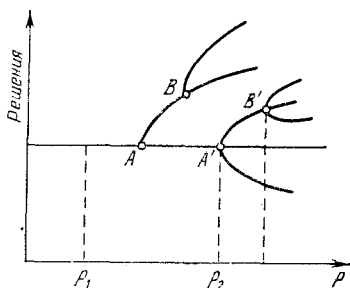
Рис. 5.1. Бифуркационная диаграмма для уравнения (5.2). Сплошная линия соответствует устойчивой ветви, точки — неустойчивой ветви.

Анализ устойчивости в линейном приближении (см. гл. 4, «Применение к химическим реакциям») позволяет проверить, что решение $X = 0$ при переходе через $R = 0$ становится неустойчивым, а решение $X = R$ — устойчивым. В общем случае при возрастании некоторого характеристического параметра p (например, параметра B в схеме

брюсселятора) происходят последовательные бифуркации. На рис. 5.2 показано единственное решение при $p = p_1$, но при $p = p_2$ единственность уступает место множественным решениям.

Интересно отметить, что бифуркация в некотором смысле вводит в физику и в химию историю — элемент,

Рис. 5.2. Последовательные бифуркации: A и A' — точки первичных бифуркаций из термодинамической ветви, B и B' — точки вторичных бифуркаций.



который прежде считался прерогативой наук, занимающихся изучением биологических, общественных и культурных явлений. Пусть, например, из наблюдений известно, что система, диаграмма бифуркаций которой представлена на рис. 5.2, находится в состоянии C (на верхней ветви, отходящей от точки B , при $p < p_2$). Интерпретация состояния C подразумевает знание истории системы, прошедшей точки бифуркаций A и B .

Любое описание системы, претерпевающей бифуркации, включает и детерминистический, и вероятностный элементы. В гл. 6 мы покажем более подробно, что между двумя точками бифуркации в системе выполняются детерминистические законы, например, законы химической кинетики, но в окрестностях точек бифуркации существенную роль играют флуктуации, и именно они «выбирают» ветвь, которой будет следовать система. Математическая теория бифуркации обычно очень сложна. В ней часто приходится производить громоздкие разложения, но в некоторых случаях удастся получить точные решения. К очень простой точно решаемой ситуации приводит теория катастроф Рене Тома [Том, 1975]. Эта ситуация применима к уравнению (5.1), если диффузией можно пренебречь, а уравнение представимо в так называемом «потенциальном виде», т. е. в виде

$$dX_i/dt = -\partial V/\partial X_i, \quad (5.3)$$

где V — «потенциальная функция». Разумеется, уравне-

ния (5.1) приводятся к виду (5.3) только в исключительных случаях. Но если это удастся сделать, то уравнением (5.3) можно воспользоваться для построения общей классификации решений уравнения (5.3) по точкам, в которых изменяются свойства устойчивости стационарных состояний. Эти точки Том назвал «множеством катастроф».

Другой тип системы, допускающей точную теорию бифуркаций, описан в этой главе ниже — в разделе «Разрешимая модель бифуркации».

Наконец, нельзя не упомянуть об общем понятии, играющем важную роль в теории самоорганизации — понятии *структурной устойчивости*. Проиллюстрировать его удобно на упрощенном варианте уравнений Лотки — Вольтерра, описывающих борьбу за существование между хищниками и жертвами:

$$dx/dt = by, \quad dy/dt = -bx. \quad (5.4)$$

На фазовой плоскости (x, y) начало координат окружено бесконечным множеством замкнутых траекторий (рис. 5.3). Сравним решения уравнений (5.4) с решениями уравнений

$$\frac{dx}{dt} = by + ax, \quad \frac{dy}{dt} = -bx + ay. \quad (5.5)$$

Для уравнений (5.5) точка $x = 0, y = 0$ асимптотически устойчива даже при самых малых значениях параметра a ($a < 0$) как конечная точка, к которой сходятся, как

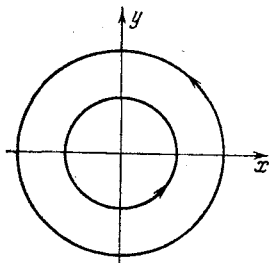


Рис. 5.3. Траектории для уравнений (5.4).

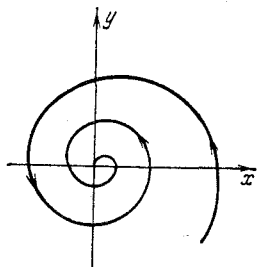


Рис. 5.4. Траектории для уравнений (5.5).

показано на рис. 5.4, все траектории на фазовой плоскости. По определению уравнения (5.4) называются «структурно устойчивыми» относительно «флуктуаций», незначительно изменяющих механизм взаимодействия между x

и у и приводящих к появлению сколь угодно малых членов такого же типа, как в уравнениях (5.5).

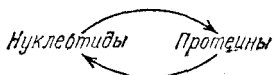
Наш пример может показаться несколько искусственным, но рассмотрим химическую схему, описывающую некоторый процесс полимеризации. Полимеры образуются из молекул А и В, поступающих в систему. Пусть полимер имеет следующую молекулярную конфигурацию:

АВАВАВ...

Предположим, что реакции, приводящие к образованию полимера, автокаталитические. Если происходит сбой и образуется модифицированный полимер, например такой:

АВААВВАВА...,

то он может размножиться в системе в результате модифицированного автокаталитического механизма. Манфред Эйген предложил интересные модели, позволяющие описывать такие эффекты, и показал, что в идеальных случаях система стремится к оптимальной устойчивости относительно появления ошибок в редупликации полимеров [Эйген и Винклер, 1975]. В основе модели Эйгена лежит идея «перекрестного» катализа: нуклеотиды производят протеины, которые в свою очередь производят нуклеотиды:



Возникает циклическая схема реакций, получившая название *гиперцикла*. Когда гиперциклы конкурируют, они обнаруживают способность, претерпевая мутацию и редупликацию, усложнять свою структуру. В последующей работе Манфред Эйген и Петер Шустер [Эйген и Шустер, 1978] предложили модель «реалистического гиперцикла», связанного с молекулярной организацией аппарата примитивной редупликации и трансляции.

Концепция структурной устойчивости, по-видимому, выражает в наиболее сжатом виде идею *нововведений* — появления нового механизма и новых деталей, отсутствовавших первоначально в системе. Простые примеры мы приведем в этой главе в разделе, посвященном экологии.

Модель, известная под названием брюсселятора, была введена нами в гл. 4. Она представляет интерес потому, что допускает много решений (предельные циклы, неоднородные стационарные состояния, химические волны) именно тех типов, которые наблюдаются в реальных системах, находящихся достаточно далеко от состояния равновесия. При включении диффузии реакционно-диффузионные уравнения для брюсселятора принимают следующий вид (см. уравнения (4.58) и (4.59); подробности приведены в книге [Николис и Пригожин, 1977]):

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= A + X^2Y - BX - X + D_X \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}, \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= BX - X^2Y + D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}.\end{aligned}\quad (5.6)$$

Предположим, что заданы значения концентраций на границе. Мы ищем решения вида (см. выражения (4.60))

$$X = A + X_0(t) \sin(n\pi r/L), \quad Y = B/A + Y_0(t) \sin(n\pi r/L), \quad (5.7)$$

где n — целые числа, X_0 и Y_0 пока зависят от времени. Решения (5.7) удовлетворяют граничным условиям $X = A$ и $Y = B/A$ при $r = 0$ и $r = L$. Мы можем воспользоваться анализом устойчивости в линейном приближении и полу-

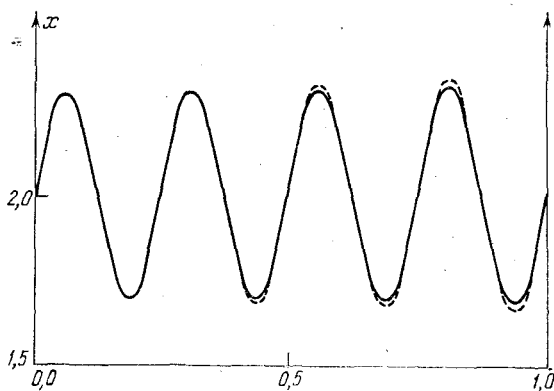


Рис. 5.5. Стационарная диссипативная структура: сплошная линия соответствует результатам вычислений, штриховая — данным, полученными в результате численного эксперимента с параметрами $D_X = 1,6 \cdot 10^{-3}$, $D_Y = 8 \cdot 10^{-3}$, $A = 2$, $B = 4,47$.

чить дисперсионное уравнение, связывающее ω с пространственной зависимостью, которую задает целое число n в (5.7).

Результаты анализа сводятся к следующему. Потеря устойчивости может происходить по-разному. Два дисперсионных уравнения могут иметь два комплексно-сопряженных корня, вещественные части которых в некоторой

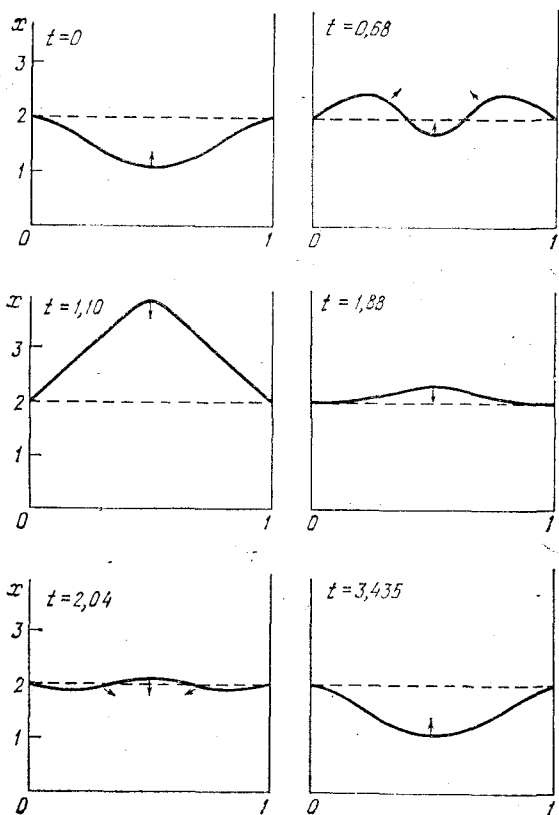


Рис. 5.6. Химическая волна, промоделированная на ЭВМ с параметрами $D_x = 8 \cdot 10^{-3}$, $D_y = 4 \cdot 10^{-3}$, $A = 2$, $B = 5,45$.

точке обращаются в нуль. Такая ситуация приводит к возникновению предельного цикла, о котором мы говорили в гл. 4. В литературе ее часто называют бифуркацией Хопфа [Хопф, 1942]. Вторая возможность состоит в том, что мы имеем два вещественных корня, и один из них

в некоторой критической точке становится положительным. Такая ситуация приводит к возникновению пространственно неоднородных стационарных состояний. Ее

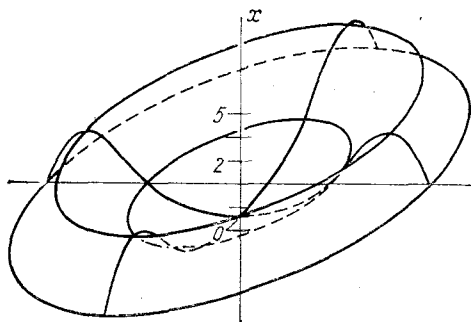


Рис. 5.7. Цилиндрически-симметричная стационарная диссипативная структура в двумерной системе, полученная в результате численного эксперимента с параметрами $D_x = 1,6 \cdot 10^{-3}$, $D_y = 5 \cdot 10^{-3}$, $A = 2$, $B = 4,6$; радиус окружности $R = 0,2$.

можно назвать бифуркацией Тьюринга, так как Алан Тьюринг в своей классической работе по морфогенезу

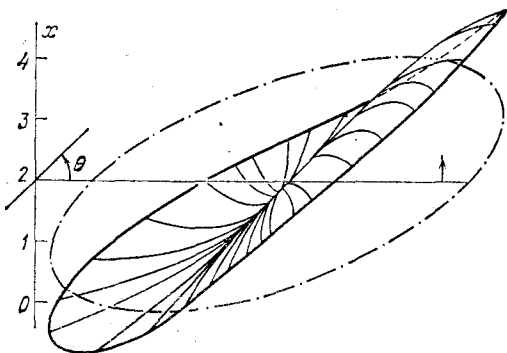


Рис. 5.8. Полярная стационарная диссипативная структура в двумерной системе, полученная в результате численного эксперимента с параметрами $D_x = 3,25 \cdot 10^{-3}$, $D_y = 1,62 \cdot 10^{-2}$, $A = 2$, $B = 4,6$; $R = 0,1$.

[Тьюринг, 1952] впервые указал на возможность появления бифуркации такого типа в химической кинетике.

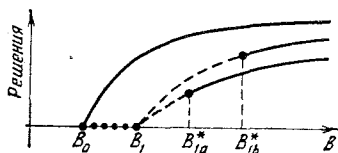


Рис. 5.9. Последовательные бифуркации, приводящие к различным типам волнового поведения.

Множество явлений, охватываемых брюсселятором, в действительности еще шире, так как предельный цикл

может зависеть от пространственных переменных и порождать химические волны. На рис. 5.5 показано химически неоднородное стационарное состояние, соответствующее бифуркации Тьюринга, а рис. 5.6 иллюстрирует,

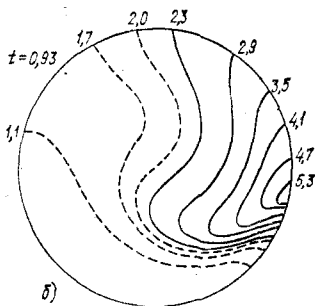
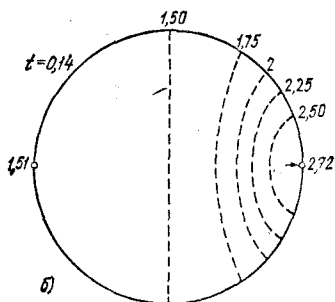
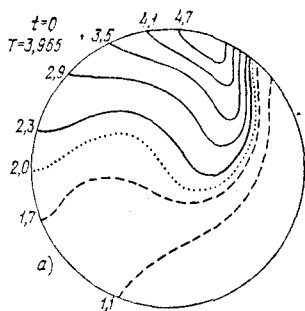
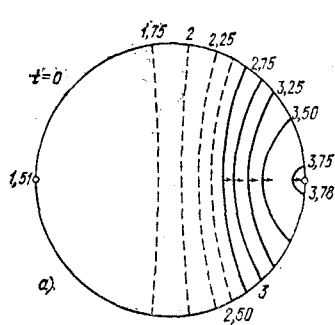


Рис. 5.10. Кривые равных концентраций вещества X для тримолекулярной модели в окружности радиусом $R = 0,5861$ с нулевым потоком на границе в качестве краевого условия. Сплошные линии соответствуют концентрациям, большим, а штриховые линии — меньшим значений $X_0 = 2$, $A = 2$, $D_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $D_2 = 4 \cdot 10^{-3}$, $B = 5,4$, соответствующих (неустойчивому) стационарному состоянию. Распределения концентраций на рис. а и б взяты при различных стадиях периодического решения.

Рис. 5.11. Вращающееся решение для тримолекулярной модели, возникающее при тех же условиях, что и решение, представленное на рис. 5.10, но при еще большем закритическом значении параметра бифуркации $B = 5,8$.

как возникает химическая волна. Какое из этих когерентных явлений реализуется, зависит от коэффициента диффузии D или, точнее, от отношения D/L^2 . Если этот параметр обращается в нуль, то мы имеем предельный

цикл — «химические часы», в то время как неоднородные стационарные состояния могут появляться только при достаточно больших значениях D/L^2 .

Локализованные структуры могут возникать в брюсселяторе и в том случае, если мы учтем, что исходным веществам A и B (см. (4.57)) необходимо продифундировать через систему.

Запас диссипативных структур существенно возрастает при переходе к двумерным и трехмерным системам. Например, в ранее однородной системе может возникнуть поляризация.

На рис. 5.7 и 5.8 показана первая бифуркация в двумерной круглой системе при различных коэффициентах диффузии. На рис. 5.7 концентрация, по существу, остается изотропной, в то время как на рис. 5.8 заметно появление предпочтительных направлений. Такой эффект представляет интерес для приложений в морфологии, где одна из первых стадий соответствует появлению градиента в системе, первоначально находившейся в сферически-симметричном состоянии.

Последовательные бифуркации также могут представлять интерес.

Например, на рис. 5.9 до точки B_0 мы имеем термодинамическую ветвь, в то время как после перехода через B_0 появляется предельный цикл. Термодинамическая ветвь остается неустойчивой, но после бифуркации в точке B_1 распадается на два новых решения. Эти решения также неустойчивы, но становятся устойчивыми в точках B_{1a}^* и B_{1b}^* . Два новых решения соответствуют химическим волнам.

Один тип волн допускает зеркальную симметрию (рис. 5.10), другой соответствует вращающимся волнам (рис. 5.11). Замечательно, что ситуация этого типа наблюдалась экспериментально в химических реакциях (см. раздел «Когерентные структуры в химии и биологии» в этой главе).

Разрешимая модель бифуркации

Возникновение неоднородных устойчивых решений после бифуркации — явление настолько неожиданное, что за всеми его этапами стоит пронаблюдать на точно разрешимой модели [Лефевр, Гершковец-Кауфман, Тернер, 1977]. Рассмотрим химическую систему, описываемую

уравнениями

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= v(X, Y) + D_X \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= -v(X, Y) + D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2}.\end{aligned}\quad (5.8)$$

Мы можем выбрать, например,

$$v(X, Y) = X^2 Y - BX, \quad (5.9)$$

т. е. упрощенный вариант брюсселятора, в котором в уравнении (4.57) подавлена реакция $A \rightarrow X$. Такая система возникает в теории диссипативных структур для реакций, в которых участвуют ферменты, связанные с мембранами, и приток компоненты X обеспечивается диффузией, а не «источником» A .

Зададим краевые условия

$$X(0) = X(L) = \xi, \quad Y(0) = Y(L) = B/\xi. \quad (5.10)$$

Специфическая упрощающая особенность модели (5.8) состоит в существовании «сохраняющейся величины», в чем нетрудно убедиться, сложив уравнения (5.8). Исключив одну из переменных и проинтегрировав, получим в стационарном состоянии уравнение

$$(dw/dr)^2 = K - \Phi(w), \quad (5.11)$$

где K — постоянная интегрирования,

$$w = x - \xi \quad (5.12)$$

и $\Phi(w)$ — многочлен от w , точный вид которого для нас пока не существуе. Важно лишь, что $\Phi(0) = 0$. Интересно сравнить эту формулу с гамильтонианом (2.1) или (2.2), принимающим в данном случае вид

$$\frac{m}{2} \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 = H - V(q). \quad (5.13)$$

Нетрудно видеть, что гамильтониан (5.13) переходит в уравнение (5.11) при подстановке концентрации вместо координаты q и координаты r вместо времени. Заметим также, что на границе системы $w = 0$.

Рассмотрим систему, представленную на рис. 5.12 и 5.13. В ситуации, изображенной на рис. 5.12, где $\Phi(w)$ достигает максимума при $w = 0$, устойчивой может быть только термодинамическая ветвь. Предположим, что мы отправляемся из точки $w = 0$ и движемся вправо. Функ-

ция $\Phi(w)$ становится отрицательной, а это в силу уравнения (5.11) означает, что по мере удаления от границы градиент $(dw/dr)^2$ монотонно возрастает. Следовательно, мы сможем удовлетворить второму граничному условию.

Ситуация полностью изменится, если мы рассмотрим случай, когда $\Phi(w)$ достигает при $w=0$ минимума. Двигаясь из точки $w=0$ вправо, мы доходим до пересечения

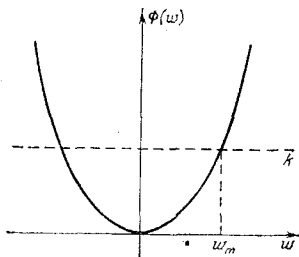


Рис. 5.12. Ситуация, возникающая в отсутствие бифуркации.

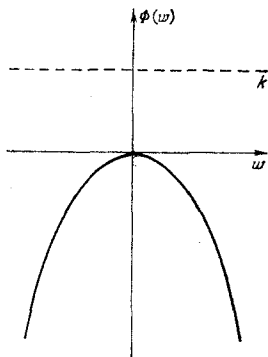


Рис. 5.13. Ситуация, возникающая при бифуркации.

с горизонталью k . В этой точке w_m градиент (dw/dr) обращается в нуль, и достичь второй границы нам удастся, повернув назад к началу $w=0$. При этом мы получаем решение с бифуркацией и единственным экстремумом.

Аналогичным образом заведомо можно построить и другие, более сложные решения. По глубокому убеждению автора описанная процедура дает нам простейший эффективный способ построения решения с бифуркациями в реакционно-диффузионной системе. Интересно отметить, что временная периодичность классической задачи о маятнике приводит к пространственной периодичности решений с бифуркациями.

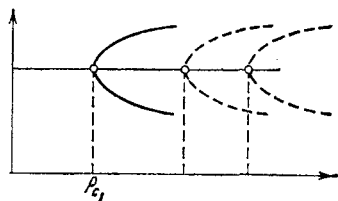
Другую удивительную аналогию между периодически по времени и не зависящими от времени, но пространственно неоднородными решениями нелинейных систем можно провести, если в качестве бифуркационного параметра выбрать характерный размер L реакционного пространства. Оказывается, что при достаточно малых L возникает только пространственно однородное состояние, устойчивое при естественных граничных условиях. Однако при L , превышающих критическое значение L_{c1} , мо-

жет появиться устойчивый монотонный градиент типа изображенного на рис. 5.8 и просуществовать вплоть до второго критического значения L_{c_1} , при переходе через которое вся картина исчезает [Баблюяц и Эрн, 1975]. Существование конечной длины L_{c_1} в случае пространственной самоорганизации можно сравнить с возникновением конечной частоты, сопровождающим бифуркацию периодического по времени решения типа предельного цикла (см. рассмотренную разрешимую модель).

При дальнейшем возрастании L в точке L_{c_2} ($L_{c_2} > L_{c_1}$, но, возможно, $L_{c_2} < L'_{c_1}$) может возникнуть вторая структура с немонотонным профилем концентрации. При дальнейшем увеличении параметра структуры распределения концентрации усложняются еще больше. Относительная устойчивость этих структур зависит от появления вторичных и более высоких бифуркаций.

Слияние в нашей картине роста и морфологии напоминает некоторые аспекты морфогенеза на ранних стадиях развития эмбриона. Например, «имагинальные*) диски» на ранних стадиях личиночного развития плодовой мухи *Drosophila* растут и подразделяются на отсеки, разделенные четко выраженными границами. Недавно эта проблема была рассмотрена Стюартом Кауфманом и его сотрудниками [Кауфман и др., 1978] в рамках схемы

Рис. 5.14. Последовательные первичные бифуркации из термодинамической ветви: сплошная линия означает устойчивую ветвь, штриховые линии соответствуют неустойчивым ветвям.



повторных бифуркаций на протяжении достаточно больших отрезков.

Существование второго бифуркационного параметра L помимо кинетического бифуркационного параметра p (см. рис. 5.2) или B (см. рис. 5.9), имеющегося в большинстве систем, позволяет провести систематическую, хотя, возможно, и неокончательную, классификацию пространственно неоднородных диссипативных структур. На диаграммах типа представленной на рис. 5.14, где структу-

*) Относящиеся к взрослой стадии. (Прим. перев.)

ра бифуркации показана в зависимости от одного параметра, принято изображать только первичные бифуркационные ветви. Их поведение в окрестности точек бифуркации известно. В частности, первая ветвь устойчива (если она надкритична, т. е. возникает при $p > p_{c1}$), в то время как остальные ветви неустойчивы. Высшие бифуркационные ветви на диаграмме не показаны, так как обычно они возникают на конечном расстоянии от точек бифуркации.

С иной ситуацией мы столкнемся, если проследим за бифуркацией в пространстве двух параметров p и L . При некоторых комбинациях p и L может происходить *вырожденная бифуркация* при двукратном собственном значении линейного оператора. В этом случае ветви, возникающие при бифуркации, сливаются. Наоборот, если p и L незначительно отличаются от значений, соответствующих вырожденному состоянию, то бифуркационные ветви расщепляются, и могут возникать бифуркации второго и более высокого порядков. [Эрнё и Ирно, 1984; Голубицкий и Шеффер, 1979]. Важно, что вблизи вырожденной бифуркации удастся построить полную классификацию всех возможных случаев. В целом такая классификация напоминает теорию катастроф, хотя в общем случае мы рассматриваем непотенциальные системы.

Когерентные структуры в химии и биологии

В 1958 г. Белоусов опубликовал сообщение о периодически действующей химической реакции окисления лимонной кислоты броматом калия в присутствии катализатора — пары ионов трех- и четырехвалентного церия. Работа Белоусова была продолжена и расширена Жаботинским [Нойес и Филд, 1974; Николис и Пригожин, 1977]. Обычно реакция Белоусова — Жаботинского происходит при 25 °С в реакционной смеси, состоящей из бромата калия, малоновой или броммалоновой кислоты и сульфата церия или эквивалентного вещества, растворенного в лимонной кислоте. Изучением этой реакции, как теоретическим, так и экспериментальным, занимались многие авторы. В экспериментальных исследованиях реакция Белоусова — Жаботинского играет такую же роль, как брасселятор в теоретических исследованиях. Она позволяет в зависимости от обстоятельств наблюдать широкий диапазон явлений, например, длящиеся порядка минуты колебания в однородных смесях и волнообразные процессы. Многие

для выяснения механизма реакции Белоусова — Жаботинского сделали Ричард Нойес и его сотрудники [Нойес и Филд, 1974]. Пусть

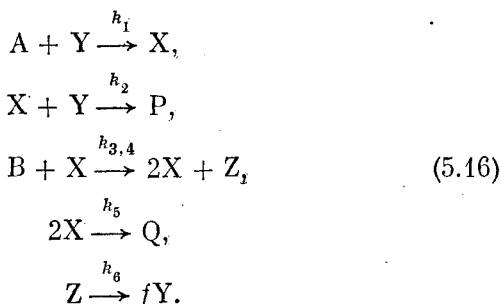
$$X = [\text{HBrC}_2], \quad Y = [\text{Br}^-], \quad Z = 2[\text{Ce}^{4+}] \quad (5.14)$$

— концентрации «ключевых» веществ. Кроме того, введем обозначения

$$A = B = [\text{BrO}_3^-], \quad (5.15)$$

$P = Q$ — концентрация продуктов.

Механизм Нойеса содержит следующие стадии:



Эту модель часто называют *орегонатором*. Важная особенность орегонатора — существование автокаталитического механизма, в котором Y производит X , X производит Z и Z в свою очередь производит X , как в бруселяторе.

Были исследованы и многие другие колебательные реакции того же типа. Один из первых примеров таких реакций — каталитическое разложение перекиси водорода иодистой кислотой и паров окисления иода [Брей, 1924; Шарма и Нойса, 1976]. Не так давно Томас Бриггс и Уоррен Раушер [Бриггс и Раушер, 1973] наблюдали колебания в реакции между перекисью водорода, малоновой кислотой, иодистым калием, серноокислым марганцем и хлористой кислотой. Можно считать, что эти компоненты образуют смесь реагентов Белоусова — Жаботинского и Брея. Реакция Бриггса — Раушера изучалась в условиях открытой системы Адольфом Пако и сотрудниками [Пако, де Кеппер и Анусс, 1975]. Наконец, Эндре Кёреши [Кёреши, 1978] сообщил о целом семействе простых ароматических соединений (фенол, анилин и их производные), способных порождать концентрационные колебания

при реакциях с бромноватой кислотой в отсутствие каталитического действия ионов металла (например, ионов церия или марганца). Ионы металлов играют важную роль и в реакции Белоусова — Жаботинского. Хотя колебательные реакции в неорганической химии встречаются крайне редко, они наблюдаются на всех уровнях биологической организации — от молекулярного до сверхклеточного *).

К числу наиболее значимых биологических колебаний относятся колебания в активности энзимов в метаболизме с периодом порядка минуты и колебания, связанные с эпигенезом, с периодом порядка часа. Наиболее понятный пример метаболических колебаний — концентрационные колебания в гликолитическом цикле. Это явление имеет первостепенное значение для энергетики живых клеток [Гольдбетер и Каплан, 1976]. Оно состоит в распаде одной молекулы глюкозы и в производстве двух молекул АТФ в результате линейной последовательности реакций, в которых в роли катализаторов выступают энзимы. Колебания обусловлены кооперативными эффектами в активности энзимов. Интересно отметить, что концентрационные колебания всех метаболитов цепи наблюдаются при некоторых скоростях инъекции гликолитического субстрата. Еще более замечательно, что все промежуточные вещества гликолитического цикла совершают колебания с одним и тем же периодом, но с различными фазами. Энзимы играют в реакции роль, в какой-то мере аналогичную роли призмы Николя в оптическом эксперименте: они приводят к сдвигу фаз в химических колебаниях. Колебательный аспект химической реакции особенно нагляден в гликолитическом цикле, потому что мы можем проследить экспериментально влияние различных факторов на период и фазу колебаний.

Колебательные реакции эпигенетического типа также хорошо известны. Они обусловлены регуляторными процессами на клеточном уровне. Протеины — обычно устойчивые молекулы, в то время как катализ протекает чрез-

*) Реакция Белоусова — Жаботинского допускает также химические спиральные волны (см. фото на с. 182). Их можно получить, налив реагенты Белоусова — Жаботинского в чашку Петри. Волны либо возникают спонтанно, либо их можно инициировать, коснувшись поверхности раскаленной проволокой, как это сделано на снимках. Маленькие кружочки — пузырьки двуокиси углерода, выделяющейся при реакции. После первого фото следующие были сняты с интервалами в 0,5; 1,0; 1,5; 3,5; 4,5; 5,5; 6,5 и 8,0 с. (Фото Фрица Горо.)

вычайно быстро. Поэтому уровень протенинов в клетке нередко бывает необычайно высоким, и тогда все остальные биологические вещества действуют так, чтобы подавить синтез макромолекул. Такая обратная связь приводит к возникновению колебаний и была подробно изучена, например, в лактозном опероне бактерии *Escherichia coli*. Другими примерами механизмов обратной связи, порождающих колебания, могут служить процесс агрегации в колонии слизевиков, в реакциях, происходящих с участием прикрепленных к мембранам энзимов, и т. д. Те читатели, кого заинтересует этот круг вопросов, смогут почерпнуть дальнейшую информацию в специальной литературе (необходимые ссылки приведены в книге [Николис и Пригожин, 1977]).

По-видимому, большинство биологических механизмов действия свидетельствуют о том, что жизнь сопряжена с далекими от равновесия условиями за порогом устойчивости термодинамической ветви. В этой связи невольно напрашивается мысль, что происхождение жизни может быть связано с серией последовательных неустойчивостей, аналогичных серии последовательных бифуркаций, которая привела к состоянию вещества с повышенной когерентностью.

Экология

Обратимся теперь к некоторым аспектам теории устойчивости, применимым к структурной устойчивости [Пригожин, Герман и Аллен, 1977]. Приведем простой пример. Рост популяции в заданной среде часто описывается уравнением

$$\frac{dX}{dt} = KX(N - X) - dX, \quad (5.17)$$

где K характеризует рождаемость, d — смертность, а N — способность среды поддерживать популяцию. Решение уравнения (5.17) можно представить с помощью логистической кривой (рис. 5.15). Эволюция полностью детерминирована. Популяция перестает расти, когда ресурс среды оказывается исчерпанным. Может случиться, однако, что вслед за событиями, не управляемыми в рамках модели, в той же среде появятся, первоначально в малых

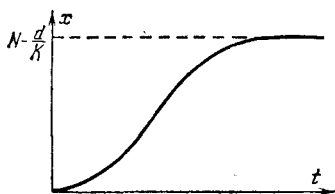


Рис. 5.15. Логистическая кривая (см. уравнение (5.17)).

количествах, новые виды (характеризуемые другими экологическими параметрами K , N и d). В связи с такой экологической флуктуацией возникает вопрос о структурной устойчивости: новые виды могут либо исчезнуть, либо вытеснить первоначальных обитателей. Пользуясь линейным анализом устойчивости, нетрудно показать, что новые виды вытеснят старые только в том случае, если

$$N_2 - d_2/K_2 > N_1 - d_1/K_1. \quad (5.18)$$

Последовательность, в которой виды заполняют экологическую нишу, представлена на рис. 5.16.

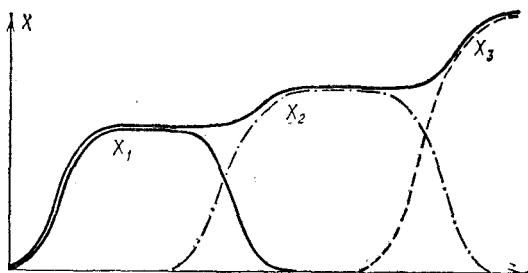


Рис. 5.16. Последовательное заполнение экологической ниши различными видами.

Эта модель позволяет придать точный количественный смысл утверждению о том, что «выживает наиболее приспособленный», в рамках задачи о заполнении заданной экологической ниши.

Для учета различных стратегий, используемых популяцией в борьбе за выживание, можно предложить не одну, а много аналогичных моделей, например ввести различие между видами, использующими разнообразную пищу («генералистами»), и видами, более разборчивыми в выборе пищи («специалистами»). Можно учесть также, что часть популяций составляют индивидуумы, выполняющие «непроизводительные» функции — например, функции «солдат». Это замечание тесно связано с социальным полиморфизмом насекомых.

Понятия структурной устойчивости и порядка через флуктуацию применимы и к более сложным проблемам, в том числе (хотя и ценой чрезмерных упрощений) к проблеме эволюции человечества. Рассмотрим в качестве

примера с этой точки зрения проблему эволюции городов [Аллеп, 1977]. В терминах логистического уравнения (5.17) область, на территории которой находятся города, характеризуется ростом ее производительности N , обусловленным появлением дополнительных экономических функций. Пусть S_i^k — k -я экономическая функция в i -й точке (например, i -го «города»). Тогда уравнение (5.17) необходимо заменить уравнением

$$\frac{dX_i}{dt} = KX_i \left(N + \sum_k R^k S_i^k - X_i \right) - dX_i, \quad (5.19)$$

где R^k — коэффициент пропорциональности. Но с увеличением численности населения X_i функция S_i^k возрастает сложным образом: она играет «автокаталитическую» роль, но эффективность автокатализа зависит от *спроса* на k -й продукт в i -й точке в зависимости от увеличения численности населения и конкуренции со стороны родственных предприятий, производящих тот же продукт, но расположенных в других точках.

В этой модели возникновение экономической функции сравнимо с флуктуацией. Новая экономическая функция своим появлением нарушает первоначальную равномерность в распределении населения, создавая спрос на рабочую силу, который способствует концентрации населения в заданной точке. Создаваемые рабочие места способствуют оттоку населения из соседних пунктов. В уже урбанизированной области новый спрос на рабочую силу может нейтрализоваться спросом на нее со стороны аналогичных, но лучше развитых или удобнее расположенных экономических функций. Несколько экономических функций, сталкиваясь, могут развиваться в мирном сосуществовании или ценой разрушения одной или даже нескольких «участниц столкновения».

На рис. 5.17 показан возможный вариант «истории» урбанизации области с первоначально равномерным распределением населения, в которой в каждом из пятидесяти пунктов существует тенденция к развитию четырех экономических функций. Различные попытки развития образуют стохастическую временную последовательность. Окончательный результат сложным образом зависит от взаимного влияния детерминированных экономических законов и вероятностной последовательности флуктуаций. Хотя детали любой конкретной модели зависят от точной «истории» области, некоторые средние характеристики

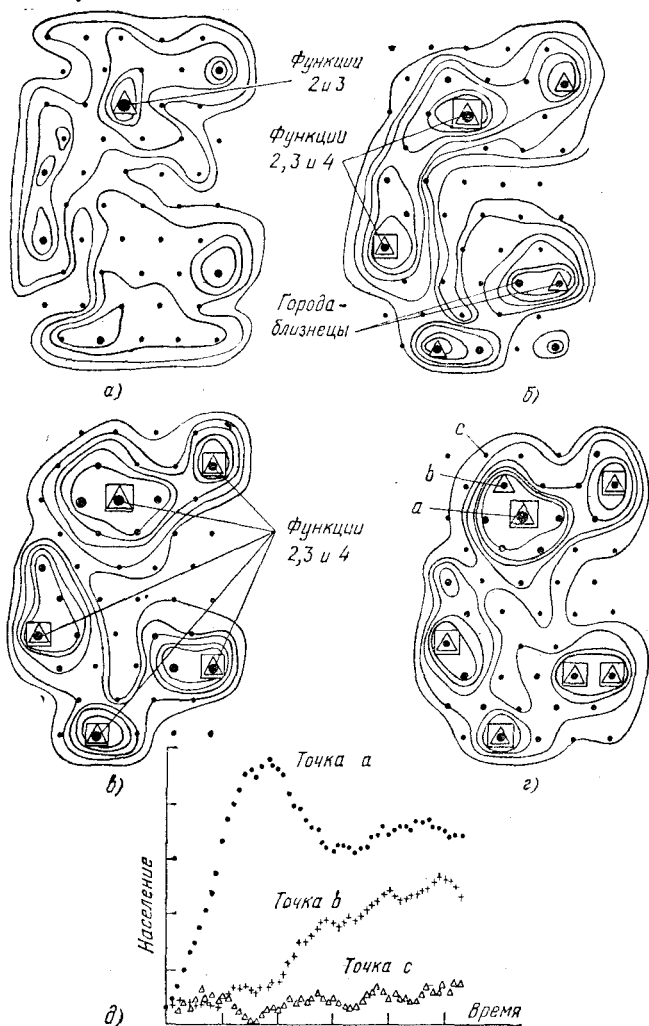
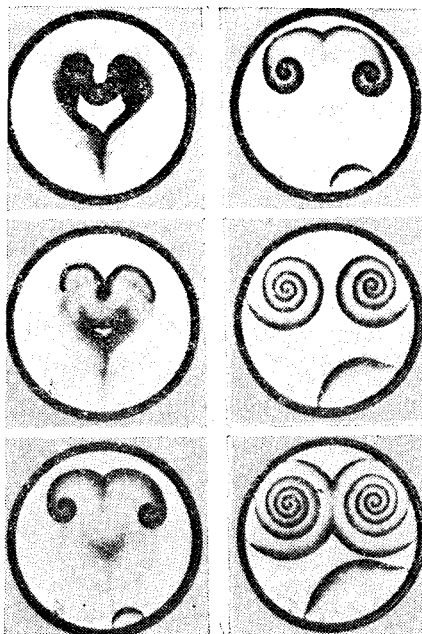


Рис. 5.17. а) Распределение численности населения при $t = 4$ по решетке из 50 точек. При $t = 0$ в каждом населенном пункте проживало по 67 человек. б) При $t = 12$ возникает основная структура — 5 быстро растущих городских центров. в) К $t = 20$ структура окончательно формируется. Вокруг наиболее крупного центра появляется сеть пригородных поселков — город «расползается». г) К $t = 34$ рост городских центров сильно замедляется. Темпы роста «выше среднего» характерны для межгородских зон, что приводит к контурбанизации. д) Эволюция численности населения в пунктах а, б и с, отмеченных на схеме в, на протяжении численного эксперимента,

возникающей структуры все же в общих чертах сохраняются. Например, число и средние расстояния между центрами остаются неизменными для систем с одними и теми же значениями параметров, хотя индивидуальные истории систем различаются. Такая модель позволяет оценивать далекие последствия решений, например, транспортных проблем, проблем капиталовложений и т. д., когда результаты принятия решений претерпевают воздействие различных взаимодействующих факторов внутри системы, и вносятся различного рода поправки. В целом такая модель может служить новой основой для понимания «структуры», возникающей при действии (выборе) многих факторов в системе, обладающих по крайней мере отчасти взаимозависящими критериями эффективности (функциями полезности).

Заключительные замечания

Рассмотренные в последнем разделе примеры весьма далеки от простых систем классической и квантовой механики. Но пределов для структурной устойчивости не существует. Неустойчивости могут возникнуть в любой системе, стоит лишь ввести подходящие возмущения. Следовательно, у истории о структурной устойчивости нет и не может быть конца. Рамон Маргалеф в своей великопешной работе [Маргалеф, 1976] дал описание того, что он называет «барокко мира природы». Под этим образным выражением он подразумевает, что экосистемы содержат больше видов, чем это было бы «необходимо», если бы биологическая эффективность зиждилась на организующем начале. «Избыточная продуктивность» природы обусловлена предложенным выше типом описания, в котором «мутации» и «новорожденные» элементы возникают стохастически и собираются в единую систему господствующими в данный момент детерминистическими принципами. Это позволяет нам надеяться на непрестанную генерацию «новых типов» и «новых идей», которые могут быть включены в структуру системы, обеспечивая тем самым ее непрерывное развитие.



Глава 6

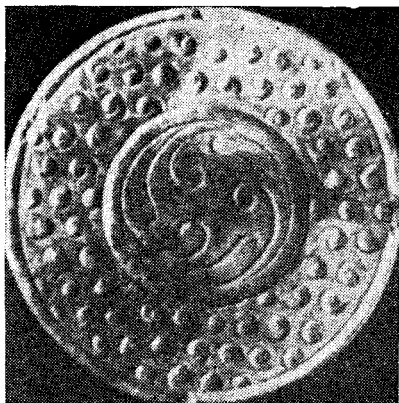
НЕРАВНОВЕСНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ

Нарушение закона больших чисел

Одна из причин, по которой квантовая механика вызвала такой огромный интерес, несомненно, состоит во введении вероятностного элемента в описание микромира. Как показано в гл. 3, физические величины представлены в квантовой механике операторами, которые не обязательно коммутируют, что приводит к хорошо известным соотношениям неопределенности Гейзенберга. Многие усматривают в этих соотношениях доказательство нарушения детерминизма на микроскопическом уровне, к которому принадлежит и квантовая механика. Такого рода утверждение нуждается в пояснении.

Как подчеркивалось в гл. 3 (в разделе об изменении времени в квантовой механике), основное уравнение кванто-

вой механики — уравнение Шредингера — так же, как и классические уравнения движения, принадлежит к числу детерминированных уравнений. Не существует соотношения неопределенности, которое связывало бы время и энергию в том смысле, в каком выполняются соотношения неопределенности Гейзенберга. Если волновая функция



Янтарное украшение эфеса. Китай, Ханьский период. Диаметр 4 см. Частная коллекция. Фото Р. Кайерта (Брюссель).

известна в начальный момент времени, то, следуя квантовой механике, мы можем вычислить ее значение в любой другой момент времени, как в прошлом, так и в будущем. И все же квантовая механика действительно вводит принципиально важный вероятностный элемент в описание микромира. Но макроскопическое (термодинамическое) описание обычно имеет дело со средними, и вводимые квантовой механикой вероятностные элементы утрачивают свое значение. Именно поэтому особенно интересно отметить, что независимо от соотношений неопределенности существуют *макроскопические* системы, в которых существенную роль играют флуктуации и вероятностное описание. Этого можно ожидать в окрестности точек бифуркаций, т. е. там, где системе приходится «выбирать» одну из ветвей, возникающих при бифуркации. В этой главе мы подробно проанализируем новый статистический элемент и покажем, что вблизи бифуркаций *закон больших чисел* существенно нарушается. (В качестве введения в теорию вероятностей см. [Феллер, 1957].)

В макроскопической физике флуктуации, как правило, не играют заметной роли и входят только в небольшие поправки, которыми допустимо пренебречь, если система достаточно велика. Однако вблизи бифуркаций флуктуации приобретают решающее значение, так как в окрестности точек бифуркации средние определяются именно флуктуациями. Именно в этом и состоит суть понятия *порядка через флуктуации*, введенного в гл. 4.

Интересно отметить, что особая роль флуктуаций в окрестности бифуркаций приводит к неожиданным аспектам химической кинетики. Эта область науки имеет более чем вековую историю. По традиции ее утверждения принято формулировать в терминах уравнений скоростей реакций того типа, который мы рассматривали в гл. 4 и 5. Эти уравнения имеют простой физический смысл. Тепловое движение приводит к столкновениям частиц. Большинство столкновений происходит упруго, т. е. частицы при столкновении обмениваются кинетической энергией поступательного движения (если рассматриваются многоатомные молекулы, то при столкновении происходит также обмен вращательной и колебательной энергией), но электронная структура частиц остается неизменной. Меньшая же доля частиц сталкивается *неупруго*. Такие столкновения приводят к реакциям и порождают частицы новых химических веществ.

На основе этой химической картины можно ожидать, что полное число столкновений между молекулами двух видов X и Y пропорционально концентрациям молекул каждого вида, как и число неупругих столкновений. Эта идея играла главенствующую роль на протяжении всего развития химической кинетики с самого момента ее зарождения. Но каким образом хаотическое поведение — происходящее в случайной последовательности столкновений молекул — способно порождать когерентную структуру? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо принять во внимание важную новую особенность: вблизи неустойчивости распределение неупруго сталкивающихся частиц перестает быть случайным. Вплоть до недавнего времени эта особенность не учитывалась в химической кинетике *).

*) Автор затрагивает здесь чрезвычайно важный для химической кинетики неидеальных систем вопрос. В последние годы в кинетической теории химически реагирующих систем достигнут определенный прогресс (см., например, работы [18, 34, 59, 60] из списка литературы к послесловию ред. перев.).

Прежде чем обратиться к нарушению закона больших чисел, напомним кратко, в чем именно заключается этот закон. Рассмотрим, например, распределение вероятности, играющее весьма важную роль во многих областях науки и техники, — *распределение Пуассона*. Пусть величина X принимает целые значения $X = 1, 2, 3, \dots$. Если она распределена по Пуассону, то вероятность того, что величина X принимает значение X , равна

$$\text{pr}(X) = e^{-\langle X \rangle} \frac{\langle X \rangle^X}{X!}. \quad (6.1)$$

Распределение Пуассона встречается в различных ситуациях. По Пуассону распределены, например, вызовы, поступающие на телефонную станцию, время ожидания в ресторанах или флуктуация частиц в среде заданной концентрации. Величина $\langle X \rangle$ в (6.1) означает среднее значение величины X .

Распределение Пуассона обладает важной отличительной особенностью: $\langle X \rangle$ — единственный параметр, входящий в это распределение. Иначе говоря, распределение Пуассона полностью определяется своим средним. По-другому «устроено» *распределение Гаусса* (см. (6.2)): помимо среднего $\langle X \rangle$ оно зависит еще и от дисперсии σ по закону

$$\text{pr}(X) \propto \exp [-(X - \langle X \rangle)^2 / \sigma]. \quad (6.2)$$

Зная распределение вероятности, нетрудно вычислить «дисперсию», т. е. оценить среднеквадратичный разброс относительно среднего:

$$\langle \delta X^2 \rangle = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle. \quad (6.3)$$

Специфическая особенность распределения Пуассона состоит в том, что для него дисперсия равна среднему:

$$\langle \delta X^2 \rangle = \langle X \rangle. \quad (6.4)$$

Рассмотрим ситуацию, в которой X — экстенсивная величина, пропорциональная числу частиц N (в заданном объеме) или самому объему V . Для *относительных* флуктуаций мы получаем хорошо известный закон квадратного корня:

$$\frac{\sqrt{\langle \delta X^2 \rangle}}{\langle X \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle X \rangle}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\sqrt{V}}. \quad (6.5)$$

Относительная флуктуация по порядку величины обратно пропорциональна квадратному корню из среднего. Следовательно, для экстенсивных величин порядка N мы получаем относительные отклонения порядка $N^{-1/2}$. В этой зависимости заключена характерная особенность закона больших чисел, позволяющая пренебрегать флуктуациями в больших системах и использовать макроскопическое описание.

Для других распределений вероятности среднеквадратичное отклонение не совпадает со средним, как в (6.4). Но если применим закон больших чисел, то порядок величины среднеквадратичного отклонения остается таким же, как в случае распределения Пуассона, и поэтому

$$\frac{\langle \delta X^2 \rangle}{V} \sim \text{конечная величина при } V \rightarrow \infty. \quad (6.6)$$

В (6.2) можно ввести также «интенсивную» величину x , которая не возрастает с увеличением размеров системы (примером интенсивных величин могут служить, например, давление, концентрация или температура). Распределение Гаусса для интенсивной величины с учетом (6.6) имеет вид

$$\text{pr}(x) \sim \exp[-V(x - \langle x \rangle)^2 / \sigma^2]. \quad (6.7)$$

Следовательно, наиболее вероятное отклонение интенсивной величины от ее среднего значения по порядку величины составляет $V^{-1/2}$ и при увеличении размеров системы становится малым. Наоборот, большие флуктуации интенсивных величин могут происходить только в малых системах.

Эти замечания мы подкрепим примерами, которые рассмотрим позже. Мы увидим, что вблизи точки бифуркации природа всегда изобретательно избегает следствий закона больших чисел с помощью того или иного процесса образования активных центров.

Химические игры

Учет флуктуаций влечет за собой отказ от макроскопического уровня. Однако обращение к классической или квантовой механике практически бесполезно, так как рассмотрение любой химической реакции приводило бы к задаче многих тел. Следовательно, полезно ввести промежуточный уровень примерно того же типа, к которому мы прибегали в гл. 1 при обсуждении задачи о случайных блужданиях.

Основная идея состоит в существовании вполне определенных вероятностей перехода в единицу времени. Введем снова вероятность $W(k, t)$ найти броуновскую частицу в точке k в момент времени t . Пусть ω_{lk} — вероятность перехода (в единицу времени) между двумя «состояниями» k и l . Изменение вероятности $W(k, t)$ во времени допускает описание в терминах прибылей (переходов $l \rightarrow k$) и убытков (переходов $k \rightarrow l$). Уравнение для $W(k, t)$ имеет вид

$$\frac{dW(k, t)}{dt} = \sum_{l \neq k} [\omega_{lk} W(l, t) - \omega_{kl} W(k, t)]. \quad (6.8)$$

В задаче о броуновском движении величина k означала бы узел решетки и вероятность перехода ω_{lk} была бы отлична от нуля, только если k отличалась бы на единицу от l (т. е. если бы узлы были соседними). Но уравнение (6.8) обладает гораздо большей общностью. Оно является фундаментальным уравнением марковских процессов, занимающих важное место в современной теории вероятностей [Баруха — Рейд, 1960].

Характерная особенность марковских процессов состоит в том, что вероятности переходов ω_{kl} зависят только от состояний k и l . Вероятность перехода $k \rightarrow l$ не зависит от состояний, в которых частица находилась до того, как оказалась в состоянии k . В этом смысле перед нами система без памяти. Марковские процессы используют для описания многих физических ситуаций. Их можно применить и для моделирования химических реакций. Например, рассмотрим простую цепочку мономолекулярных реакций



Макроскопические кинетические уравнения имеют такой же вид, как рассмотренные нами в гл. 4 и 5 (все константы скоростей выписаны в явном виде):

$$\frac{dX}{dt} = (k_{12}A + k_{32}E) - (k_{21} + k_{23})X. \quad (6.10)$$

Как и прежде, концентрации A и E будем считать заданными. В стационарном состоянии, соответствующем уравнению (6.10), концентрация X принимает значение

$$X_0 = (k_{12}A + k_{32}E)/(k_{21} + k_{23}). \quad (6.11)$$

В этом стандартном макроскопическом описании флуктуации считаются пренебрежимо малыми. Чтобы учесть их влияние, введем распределение вероятностей $W(A, X, E, t)$ и воспользуемся общим выражением (6.8). Мы получим уравнение

$$\frac{dW(A, X, E, t)}{dt} = k_{12}(A+1)W(A+1, X-1, E, t) - k_{12}AW(A, X, E, t) + \text{аналогичные члены, содержащие } k_{21}, k_{23}, k_{32}. \quad (6.12)$$

Первый член учитывает *прибыль*. Он соответствует переходу из состояния, в котором частица с номером A имела номер $A-1$, а частица с номером X — номер $X-1$, в состояние A, X в результате распада частицы A , происходящего с константой скорости k_{12} . Второй член учитывает *потери*: первоначальное состояние A, X, E в результате распада частицы A перешло в новое состояние $A-1, X+1$. Аналогичный смысл имеют и все остальные члены.

Уравнение (6.12) допускает решения как для равновесных, так и для неравновесных состояний. Решив его, мы получим распределение Пуассона с макроскопическим выражением (6.11), задающим среднее величины X .

Такой результат вполне удовлетворителен и представляется настолько естественным, что в течение какого-то времени его автоматически распространяли на все химические реакции независимо от того, каков их механизм. Но затем в игру вступил новый, неожиданный элемент. Если включить в рассмотрение химические реакции более общего типа, то соответствующие вероятности перехода становятся *нелинейными*. Например, рассуждая так же, как прежде, мы приходим к заключению, что вероятность перехода $A + X \rightarrow 2X$ пропорциональна величине $(A+1)(X-1)$ — произведению числа частиц A и X перед неупругим столкновением. Соответствующие уравнения для марковских процессов также становятся *нелинейными*. Можно сказать, что отличительной особенностью химических игр является их нелинейность, разительно контрастируя с линейностью случайных блужданий, для которых вероятности переходов постоянны. К нашему удивлению, новая особенность приводит к *отклонениям* от распределения Пуассона. Этот неожиданный результат был доказан Грегуаром Николисом и автором [Николис и Пригожин, 1971, 1977] и вызвал большой интерес. Обна-

руженные нами отклонения от пуассоновского распределения весьма важны с точки зрения применимости макроскопической кинетической теории. Как будет показано, *макроскопические химические уравнения выполняются только в том случае, если отклонениями от распределения Пуассона можно пренебречь.*

В качестве примера рассмотрим химическую реакцию $2X \rightarrow E$ с константой скорости k . Уравнение марковских процессов (6.8) позволяет нам вывести, как изменяется во времени средняя концентрация $\langle X \rangle$. Как и следовало ожидать, мы получаем уравнение

$$\frac{d\langle X \rangle}{dt} = -k\langle X(X-1) \rangle. \quad (6.13)$$

Действительно, из имеющихся молекул вещества X нам необходимо выбрать подряд две молекулы. Заметим, что

$$-\langle X(X-1) \rangle = -\langle X \rangle^2 - (\langle \delta X^2 \rangle - \langle X \rangle), \quad (6.14)$$

где мы воспользовались тождеством $\langle \delta X^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$. В случае распределения Пуассона второй член в (6.14) обращается в нуль в силу (6.4), а это означает, что поведение определяется макроскопическим химическим уравнением.

Полученный результат носит весьма общий характер. Мы видим, что отклонения от распределения Пуассона играют существенную роль в переходе от микроскопического к макроскопическому уровню описания. Обычно ими вполне допустимо пренебречь. Например, в выражении (6.13) первый член должен иметь такой же порядок величины, как $\langle X \rangle$, т. е. должен быть пропорционален объему. Второй член не зависит от объема. Следовательно, в пределе при $V \rightarrow \infty$ им можно пренебречь. Но если отклонение от распределения Пуассона пропорционально не объему, как предсказывает закон больших чисел, а какой-то более высокой степени объема, то все макроскопическое химическое описание утрачивает силу.

Интересно отметить, что химическую кинетику в определенном смысле можно считать теорией среднего поля — так же, как и многие другие теории классической физики и химии: теорию уравнения состояния (теорию Ван-дер-Ваальса), теорию магнетизма (поле Вейсса) и т. д. Из классической физики известно, что такие теории среднего поля расходятся с экспериментом лишь вблизи фазовых переходов. Теория, основы которой были заложены в трудах Лео Каданова, Джека Свифта, Кеннета Уилсона

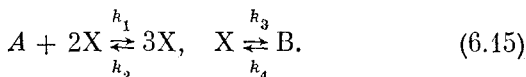
и других авторов, исходила из идеи изучения крупномасштабных флуктуаций, возникающих вблизи критических точек фазовых переходов [Стенли; 1971]. Масштаб флуктуаций становится столь большим, что молекулярные детали утрачивают всякое значение. С аналогичной ситуацией мы сталкиваемся и в химической кинетике.

Мы надеемся, что нам удастся найти условия, обеспечивающие существование неравновесных фазовых переходов для макроскопических систем, налагая требование масштабной инвариантности на основное уравнение*) (master equation) и переходя к термодинамическому пределу (т. е. к такому пределу, при котором число частиц и объем стремятся к бесконечности, но плотность остается конечной). Эти же условия должны позволить нам вычислить в явном виде, как ведет себя вблизи перехода дисперсия флуктуаций. Для неравновесных систем нашу программу до сих пор удалось выполнить лишь для простой модели основного уравнения — уравнения Фоккера — Планка [Дьюэл, Вальграф и Боркманс, 1977]. Работа в этом направлении продолжается.

Рассмотрим теперь более подробно простой пример, в котором нарушается закон больших чисел.

Неравновесные фазовые переходы

Фридрих Шлэгль рассмотрел следующую цепочку химических реакций [Шлэгль, 1971, 1972; Николис и Пригожин, 1978]:



Следуя нашему традиционному рецепту, мы получаем макроскопическое кинетическое уравнение

$$\frac{dX}{dt} = -k_2 X^3 + k_1 A X^2 - k_3 X + k_4 B. \quad (6.16)$$

Вводя надлежащие единицы и обозначения:

$$X/A = 1 + x, \quad B/A = 1 + \delta', \quad k_3 = 3 + \delta, \quad (6.17)$$

преобразуем уравнение (6.16) к виду

$$\frac{dx}{dt} = -x^3 - \delta x + (\delta' - \delta). \quad (6.18)$$

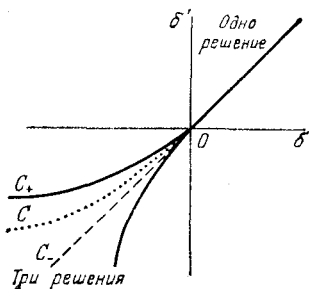
*) Уравнение для многочастичной функции распределения. (Прим. перев.)

Стационарное состояние определяется кубическим алгебраическим уравнением

$$x^3 + \delta x = \delta' - \delta. \quad (6.19)$$

Интересно отметить, что это кубическое уравнение изоморфно уравнению, известному из теории равновесных фазовых переходов Ван-дер-Ваальса. Проследивая эволюцию системы вдоль прямой $\delta = \delta'$ (рис. 6.1), мы видим,

Рис. 6.1. Решения уравнения (6.19) как функции параметров δ и δ' ; C — линия сосуществования множественных стационарных состояний.



что уравнение (6.19) имеет только один корень $x = 0$ при $\delta > 0$, в то время как при $\delta < 0$ существуют три корня $x = 0$, $x_{\pm} = \pm \sqrt{-\delta}$ (напомним, что величина x как концентрация должна быть вещественной). Эта модель достаточно проста, что позволяет точно вычислить среднеквадратичное отклонение [Николис и Тернер, 1977, а и b]. При $\delta \rightarrow 0$ мы получаем

$$\langle \delta X^2 \rangle / V \sim 1/\delta. \quad (6.20)$$

И правая, и левая части соотношения (6.20) при $\delta \rightarrow 0$ стремятся к бесконечности. Следовательно, закон больших чисел нарушается, так как вытекающее из него соотношение (6.6) перестает выполняться. Это нарушение становится особенно заметным в тех точках, в которых система может перескакивать от корня x_+ к корню x_- так же, как в обычном фазовом переходе, когда жидкая фаза превращается в пар. В этой точке дисперсия имеет порядок V^2 , т. е.

$$\langle \delta X^2 \rangle / V^2 \sim \text{конечная величина при } V \rightarrow \infty. \quad (6.21)$$

Иначе говоря, вблизи неравновесных фазовых переходов не существует непротиворечивого макроскопического опи-

сания. Флуктуации столь же важны, как и средние значения *).

Можно показать, что в области кратных стационарных состояний вероятность $P(x)$ сама резко изменяется в пределе при $V \rightarrow \infty$. Для любого конечного V функция $P(x)$ представляет собой двугорбую кривую с вершинами, приходящимися на макроскопические устойчивые состояния x_+ и x_- . При $V \rightarrow \infty$ каждый из двух горбов стягивается в δ -функцию [Николис и Тернер, 1977, а и b]. Следовательно, стационарная вероятность имеет вид

$$P(x) = C_+ \delta(x - x_+) + C_- \delta(x - x_-), \quad (6.22)$$

где x — интенсивная переменная, связанная с X соотношением $x = X/V$. Веса C_+ и C_- в сумме равны единице, а в остальном определяются явно из основного уравнения. Обе δ -функции, $\delta(x - x_+)$ и $\delta(x - x_-)$, при $V \rightarrow \infty$ независимо удовлетворяют основному уравнению. В то же время их «смесь» (6.22) задает термодинамический предел вероятности стационарного состояния, вычисленной первоначально для системы конечного размера. Аналогия с равновесными фазовыми переходами в модели Изинга поразительна: если бы x_+ и x_- были значениями полного намагничивания, то выражение (6.22) соответствовало бы магниту Изинга в нулевом (равновесном) состоянии намагничивания. С другой стороны, «чистые состояния» $\delta(x - x_+)$ и $\delta(x - x_-)$ описывали бы два намагниченных состояния, способных сохраняться сколь угодно долго, если на поверхности системы наложены подходящие граничные условия.

Вывод, к которому мы приходим, не столь парадоксален, как может показаться сначала. Само понятие макроскопических значений в известной мере утрачивает смысл. Макроскопические значения обычно принято отождествлять с «наиболее вероятными» значениями, которые, если пренебречь флуктуациями, отождествимы со средними значениями. Но вблизи фазового перехода мы имеем два «наиболее вероятных» значения, ни одно из которых не соответствует среднему значению, и флуктуации между этими двумя «макроскопическими» значениями становятся весьма существенными.

*) Более детальное описание флуктуаций при равновесных и неравновесных фазовых переходах имеется во многих работах (см. послесловие ред. перев. и список дополнительной литературы).

В равновесных фазовых переходах флуктуации вблизи критических точек не только имеют большую амплитуду, но и простираются на *большие расстояния*. Эрве Лемаршан и Грегуар Николис [Лемаршан и Николис, 1976] исследовали ту же проблему для неравновесных фазовых переходов. Чтобы вычисления можно было довести до конца, они рассмотрели последовательность ящиков, или

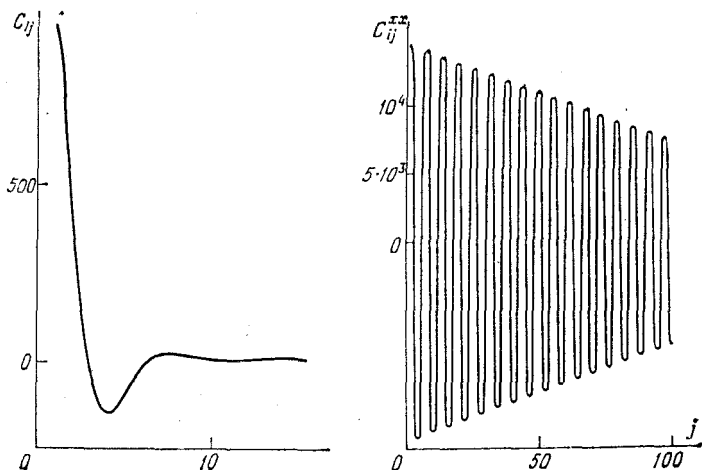


Рис. 6.2. Зависимость корреляционной функции C_{ij} i -го и j -го ящиков от расстояния между i и j . Каждый ящик представляет собой брасселятор с $A = 2$, $B = 3$ и $D_1/D_2 = 1/4$, связи между ящиками описаны в тексте. При этих значениях параметров система находится ниже критической точки для образования пространственной диссипативной структуры.

Рис. 6.3. Критическое поведение пространственной корреляционной функции при тех же значениях параметров, что и на рис. 6.2, но с $B = 4$.

отделений. В каждом отделении шла реакция типа брасселятора (4.57), а между соседними отделениями происходила диффузия. Лемаршан и Николис вычислили корреляцию между числами заполнения для X в двух различных отделениях. Априори можно было бы ожидать, что неупругие столкновения, сопровождающиеся элементарными химическими реакциями, приведут вместе с диффузией к хаотическому распределению частиц веще-

ства Х. Но расчеты привели к иным результатам. На рис. 6.2 и 6.3 показаны функции корреляции для систем ниже критического состояния и вблизи него. Отчетливо видно, что вблизи критической точки химические корреляции становятся крупномасштабными. Система ведет себя как *единое целое*, несмотря на то, что химические взаимодействия носят короткодействующий характер. Хаос порождает порядок.

Какую роль играет в этом процессе число частиц? Это весьма важный вопрос. Ответу на него на примере химических колебаний посвящен следующий раздел.

Колебания и нарушение временной симметрии

Приведенные выше соображения применимы к проблеме колебательных химических реакций. С молекулярной точки зрения существование концентрационных колебаний весьма неожиданно.

На первый взгляд может показаться, что когерентный колебательный процесс легче осуществить с небольшим числом частиц, например с 50 частицами, чем с числом частиц порядка постоянной Авогадро 10^{23} , обычно участвующих в макроскопических экспериментах. Но численное моделирование заставляет прийти к иному выводу: к «крупномасштабному» временному порядку мы стремимся только в пределе при $N \rightarrow \infty$.

Чтобы понять этот результат хотя бы качественно, рассмотрим аналогию с фазовыми переходами. Если парамагнитное вещество охладить до температуры, называемой точкой Кюри, то поведение системы резко изменяется и вещество становится ферромагнитным. Выше точки Кюри все направления равноправны, ниже ее существует выделенное направление, соответствующее направлению намагничивания.

В макроскопических уравнениях ничто не предопределяет, в каком направлении произойдет намагничивание. В принципе, все направления равновероятны. Если ферромагнетик содержит *конечное* число частиц, то выделенное направление не сохраняется во времени. Оно начинает крутиться во все стороны. Но в бесконечной системе никакая флуктуация не в состоянии сдвинуть предпочтительное направление. Крупномасштабный порядок устанавливается раз и навсегда.

С аналогичной ситуацией мы сталкиваемся и в случае периодических химических реакций. Можно показать, что

когда в системе возникает скачком предельный цикл, то стационарное распределение вероятности также претерпевает перестройку структуры: форма поверхности скачком изменяется от одnogорбой к кратерообразной, максимум («гребень») которой находится над предельным циклом. Как и вероятность (6.22), стенки кратера при увеличении V становятся все более крутыми, и в пределе при $V \rightarrow \infty$ кратер становится сингулярной поверхностью. Кроме того, возникает семейство решений основного уравнения, *зависящих от времени*. При любом конечном V эти решения приводят к затухающим колебаниям, поэтому стационарными остаются только долгопериодические решения. На эвристическом уровне это означает, что *фаза* движения по предельному циклу, играющая ту же роль, что и направление намагничивания, определяется начальными условиями. Если система конечна, то флуктуации нарастают и разрушают когерентность по фазе.

С другой стороны, численные эксперименты наводят на мысль, что при возрастании V моды, зависящие от времени, затухают все слабее. Это позволяет надеяться, что в пределе при $V \rightarrow \infty$ нам удастся получить целое семейство зависящих от времени решений основного уравнения, вращающихся по предельному циклу [Николис и Малек-Мансур, 1978]. В свою очередь в нашей интуитивной картине это означало бы, что в бесконечной системе когерентность по фазе может сохраняться сколь угодно долго подобно тому, как в ферромагнетике сохраняется выделенное направление первоначального намагничивания. Следовательно, в этом смысле периодическая химическая реакция есть *процесс, нарушающий временную симметрию*, так же как ферромагнетизм нарушает пространственную симметрию.

Аналогичные замечания можно было бы сделать и относительно диссипативных структур, не зависящих от времени, но зависящих от пространственных переменных. Иначе говоря, когерентные неравновесные структуры могут возникать только в том случае, если химические уравнения выполняются точно (т. е. в пределе больших чисел, когда применим закон больших чисел).

Помимо условия «удаленности от равновесия», использованного в гл. 4, имеется еще один дополнительный параметр — размер системы. Если жизнь действительно связана с когерентными структурами (а все имеющиеся у нас данные свидетельствуют в пользу такого предположения), то должно существовать какое-то *макроскопиче-*

ское явление, основанное на взаимодействии большого числа степеней свободы. Никто не спорит с тем, что некоторые молекулы, например нуклеиновые кислоты, играют первостепенную роль, но они могут возникать только в когерентной среде с большим числом степеней свободы.

Пределы сложности

Методы, о которых мы упоминали в этой главе, применимы во многих ситуациях. Мы видели, что закон изменения флуктуаций существенно зависит от масштаба. В этом — одна из отличительных особенностей предлагаемого подхода. Ситуация аналогична той, с которой мы сталкиваемся в классической теории образования активного центра и капли жидкости в пересыщенном паре. Если размеры капельки меньше критических (называемых размером «зародыша»), то она неустойчива. Если же размеры капельки превышают критический предел, то капелька увеличивается и превращает пар в жидкость (рис. 6.4).

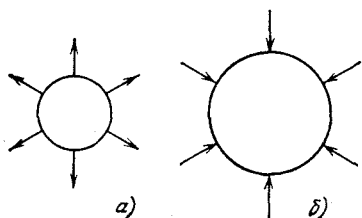


Рис. 6.4. Нуклеация капельки жидкости в пересыщенном паре: а) капелька меньше критического размера, б) капелька больше критического размера.

Такой эффект образования центров наблюдается и при формировании любой диссипативной структуры [Николис и Пригожин, 1977]. Можно составить основное уравнение типа

$$\frac{\partial P_{\Delta V}}{\partial t} = \text{химические эффекты внутри } \Delta V + \text{диффузия}$$

во внешний мир и из внешнего мира, (6.23)

учитывающее и эффект, производимый химической реакцией внутри объема ΔV , и миграцию частиц за счет обмена с внешним миром. Уравнение (6.23) имеет очень простой вид. Если вычислить среднее $\langle X^2 \rangle$ по объему ΔV , то из уравнения (6.23) получится сумма двух членов, которую схематически можно представить следующим

образом:

$$\frac{d\langle X^2 \rangle_{\Delta V}}{dt} = \text{химические эффекты внутри } \Delta V - \\ - 2\mathcal{D} [\langle \delta X^2 \rangle_{\Delta V} - \langle X \rangle_{\Delta V}]. \quad (6.24)$$

Первый член учитывает эффект химии внутри объема ΔV , второй — обмен с внешним миром. Коэффициент $\mathcal{D}$ возрастает, когда отношение поверхность/объем становится большим. Интересно отметить, что второй член содержит точную разность между среднеквадратичной флуктуацией и средним. Для достаточно малых систем он дает основной вклад, и распределение становится пуассоновским в соответствии с (6.4). Иначе говоря, внешний мир всегда действует как среднее поле, которое стремится *погасить* флуктуации за счет взаимодействий, происходящих на границах флуктуирующей области. Это — весьма общий результат. При мелкомасштабных флуктуациях граничные эффекты доминируют, и флуктуации затухают. Но при крупномасштабных флуктуациях граничные эффекты пренебрежимо малы. Между этими предельными случаями и лежит истинный размер нуклеации.

Затронутый нами вопрос представляет интерес и в связи с весьма общей проблемой, давно обсуждавшейся экологами, — проблемой существования *пределов сложности* [Мэй, 1974]. Вернемся ненадолго к линейному анализу устойчивости, о котором шла речь в гл. 4. Проведя необходимые вычисления, мы получим некоторое дисперсионное уравнение. Степень его равна числу взаимодействующих видов. Следовательно, в сложной среде, например, если речь идет о тропическом лесе или современной цивилизации, степень дисперсионного уравнения должна быть чрезвычайно высокой, что повышает шансы найти по крайней мере один положительный корень, приводящий к неустойчивости. Каким же образом сложные системы могут вообще существовать? По моему глубокому убеждению, наша теория дает лишь начало ответа на этот вопрос. Коэффициент $\mathcal{D}$ в уравнении (6.24) служит мерой интенсивности связи между системой и ее окружением. По-видимому, в системах, сложных в том смысле, что они содержат много взаимодействующих видов или компонент, коэффициент $\mathcal{D}$ велик, как и масштаб флуктуации, способной вызвать неустойчивость. Итак, мы приходим к выводу о том, что достаточно сложная система обычно находится в *метастабильном состоянии*.

Величина порога зависит как от параметров системы, так и от внешних условий. Пределы устойчивости — проблема не односторонняя. Интересно отметить, что в недавних численных экспериментах по изучению образования активных центров учтена (через диффузию в области) и такая связь.

Влияние окружающего шума

До сих пор мы рассматривали динамику *внутренних флуктуаций*. Мы видим, что такие флуктуации, самопроизвольно порождаемые самой системой, стремятся быть малыми за исключением того случая, когда система находится вблизи бифуркации или области сосуществования нескольких состояний, устойчивых одновременно.

С другой стороны, параметры макроскопической системы (в том числе и большинство параметров бифуркации) представляют собой величины, управляемые извне, и, следовательно, также подвержены флуктуациям. Во многих случаях окружение системы флуктуирует необычайно сильно. Есть основания ожидать, что такие флуктуации, воспринимаемые системой как «внешний шум», могут оказывать глубокое воздействие на ее поведение. Этот прогноз недавно получил как теоретические [Хорстэмке и Малек-Мансур, 1976; Арнольд, Хорстэмке и Лёффер, 1978; Николис и Бенруби, 1976], так и экспериментальные [Кавакубо, Кабашима и Цучия, 1978] подтверждения. По-видимому, флуктуации окружающей среды могут *воздействовать на бифуркации* и, что более важно, *порождать новые неравновесные переходы*, не предсказуемые феноменологическими законами эволюции.

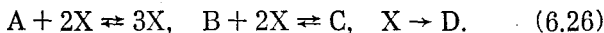
Начало традиционному подходу к флуктуациям окружающей среды было положено проведенным Полем Ланжевенем анализом броуновского движения. По Ланжевену, функция скорости (обозначим ее, например, $v(x)$), описывающая макроскопическую эволюцию наблюдаемой величины (которую мы обозначим x), составляет лишь часть мгновенной скорости изменения величины x . Из-за флуктуаций окружающей среды на систему действует также случайная сила $F(x, t)$. Считая x флуктуирующей величиной, мы записываем уравнение

$$\frac{dx}{dt} = v(x) + F(x, t). \quad (6.25)$$

Если сила F , как в случае броуновского движения, отра-

жает межмолекулярные взаимодействия, то ее последовательные значения должны быть некоррелированы как во времени, так и в пространстве. Вследствие этого вычисленная дисперсия флуктуаций согласуется с центральной предельной теоремой. С другой стороны, в неравновесной окружающей среде флуктуации могут существенно изменить макроскопическое поведение системы. По-видимому, для этого внешний шум должен оказывать на систему не аддитивное, а мультипликативное воздействие, т. е. должен быть связан с функцией состояния переменной x , обращающейся в нуль вместе с x .

Проиллюстрируем сказанное на примере модифицированной модели Шлегля (см. (6.15)):



Положим все константы скоростей равными единице и обозначим

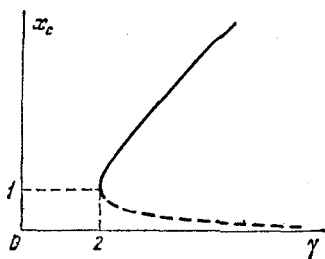
$$\gamma = A - 2B. \quad (6.27)$$

Тогда феноменологическое уравнение примет вид

$$\frac{dx}{dt} = -x^3 + \gamma x^2 - x. \quad (6.28)$$

При $\gamma = 2$ возникает и устойчивое стационарное решение, и неустойчивое решение (рис. 6.5). Кроме того, $x = 0$

Рис. 6.5. Стационарные решения x_0 уравнения (6.28) как функции параметра γ : сплошной линией показано устойчивое решение, штриховой — неустойчивое.



всегда является решением, устойчивым относительно бесконечно малых возмущений.

Условимся рассматривать коэффициент γ как случайную переменную. Проще всего предположить, что γ — гауссовский белый шум, как в задаче о броуновском движении. Пусть

$$\langle \gamma \rangle = P, \quad \langle \gamma^2 \rangle = \sigma^2. \quad (6.29)$$

Вместо уравнения (6.28) запишем стохастическое диффе-

ренциальное уравнение [Арнольд, 1973] — обобщенный вариант уравнения Лапжевена (6.25), свободный от некоторых неоднозначностей, присущих традиционной формулировке. Стохастическое дифференциальное уравнение связывает шум с квадратом параметра состояния — величиной x^2 . Это уравнение можно поставить в соответствие с основным уравнением типа Фоккера — Планка, которое позволяет вычислить стационарное распределение вероятности. Оказывается, что в стационарном распределении точка перехода $\gamma = 2$ феноменологического описания исчезает: процесс заведомо достигает нуля и останавливается.

В экспериментальной работе о влиянии шума, упомянутой в начале этого раздела [Кавакубо, Кабашима и Цучия, 1978], ситуация очень близка к описываемой уравнением (6.28) за исключением того, что шум связан с линейным членом и уравнение (6.28) включает свободный член. Оказывается, что при малых значениях дисперсии σ^2 система (параметрический колебательный контур) обладает предельным циклом. Но если значение дисперсии превышает некий порог, то колебания исчезают, и система переходит в стационарный режим.

Заключительные замечания

Мы бегло перечислили основные элементы физики возникающего. Были названы многие неожиданные результаты, выходящие за рамки термодинамики. Как уже говорилось, классическая термодинамика обычно ассоциировалась с забыванием начальных условий и разрушением структур. Однако, как мы убедились, существует другая *макроскопическая* область, в которой (в рамках термодинамики!) структуры могут возникать самопроизвольно.

Роль детерминизма в макроскопической физике подлежит переоценке. Вблизи неустойчивостей существуют большие флуктуации, делающие неприменимыми традиционные выводы теории вероятностей и позволяющие по-новому взглянуть на химическую кинетику. Классическая химическая кинетика в результате последних открытий предстала перед нами как теория *среднего поля*, но для описания возникновения когерентных структур, образования порядка из хаоса нам необходимо ввести новое, более тонкое описание временных последовательностей, приводящих к эволюции системы во времени. Но стабилизация диссипативных структур требует большого числа

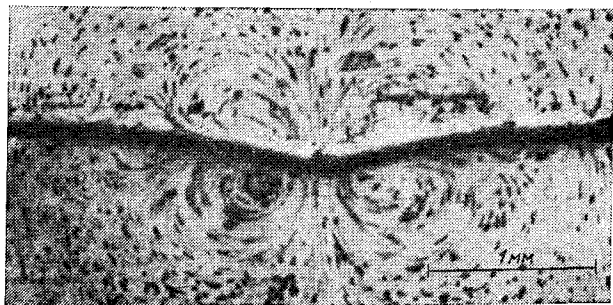
степеней свободы. Именно поэтому в промежутке от бифуркации до очередной бифуркации главенствует детерминистическое описание.

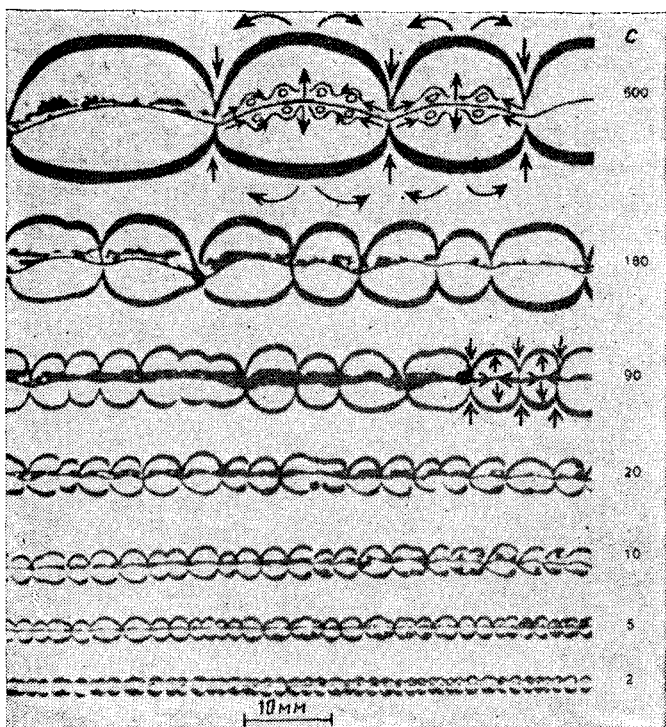
За последние несколько лет и физика существующего, и физика возникающего обрели новые измерения. Возникает вопрос: нельзя ли каким-то образом объединить оба этих направления? Ведь как бы то ни было, мы живем в едином мире, и сколь бы он ни был многообразен, между различными его аспектами должна существовать какая-то взаимосвязь. Выяснению ответа на этот вопрос посвящена часть III нашей книги.

МОСТ ОТ СУЩЕСТВУЮЩЕГО К ВОЗНИКАЮЩЕМУ

ЛИНИИ ТОКА В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ. РОСТ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

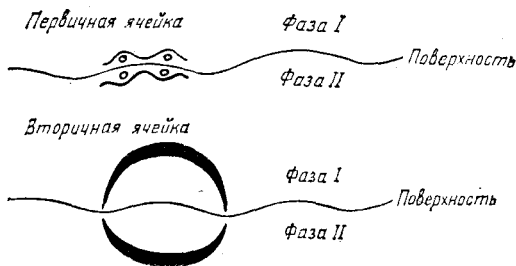
Цилиндрические ячейки возникают и развиваются на поверхности раздела между изоамитолом и водой при добавлении поверхностно-активного вещества гексадецилсульфата натрия, широко используемого в качестве моющего средства. Неустойчивость (так называемая неустойчивость Марангони) обусловлена вариациями поверхностного натяжения, зависящими от концентрации поверхностно-активного вещества. Эта неустойчивость и связь между диффузией и конвекцией приводят к образованию цилиндрических ячеек, изображенных на следующей странице. Ширина цилиндрических ячеек возрастает примерно как квадратный корень из времени, прошедшего с момента их образования, как и следует ожидать в случае процесса, связанного с диффузией. Приведены шпирен-фотографии, снятые через указанные интервалы времени. Последний снимок сделан через 600 с после начала эксперимента. На нем хорошо видны и крупные вторичные, и небольшие первичные цилиндрические ячейки. Верхней фазой (I фазой) был 1%-й раствор гексадецилсульфата натрия в изоамиле, а нижней фазой (II фазой) первоначально была чистая вода. Затем состав изменялся за счет активного транспорта в ходе эксперимента. На

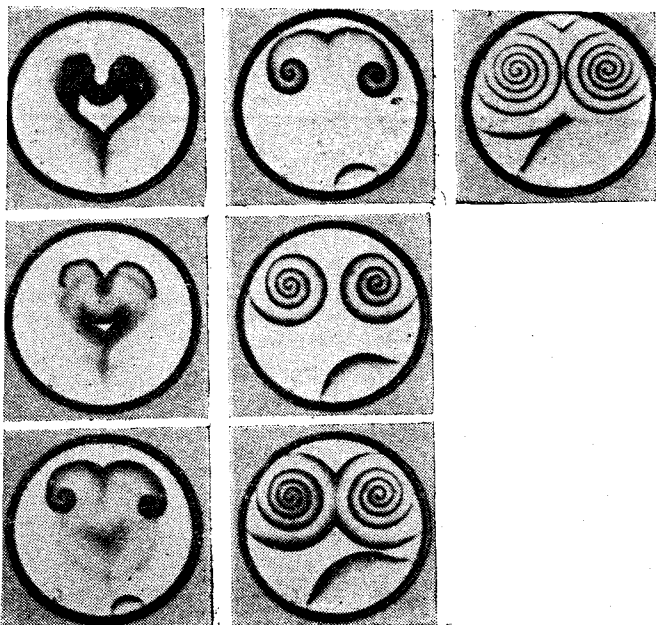




фотографии, чтобы сделать линии тока видимыми, к жидкостям добавили мелкие частицы алюминия. Снимок произведен через 15 с после начала эксперимента с выдержкой в $1/5$ с. Фото Г. Линде, П. Шварца и Г. Вильке. Публикуются с их разрешения.

Шлирен-фотография цилиндрических ячеек. Ячейки увеличиваются в размерах по мере того, как убывает градиент концентрации за счет активного транспорта через капиллярный зазор.





Глава 7

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Введение

Взаимосвязь между двумя основными областями теоретической физики — динамикой и термодинамикой — по-видимому, наиболее увлекательная из проблем, рассматриваемых в нашей книге. С момента создания термодинамики (около полутора веков назад) эта проблема широко обсуждалась, и ей посвящены тысячи работ. Связь между термодинамикой и динамикой затрагивает смысл времени и поэтому имеет решающее значение. Рассчитывать на то, что ее удастся решить легко, заведомо не приходится, так как если бы простое решение существовало, оно давно было бы найдено. Я приведу некоторые аргументы качественного характера, подкрепляющие мое убеждение, что теперь нам удалось найти способ, позволяющий обходить, казалось бы, непреодолимые препятствия. Но поскольку

никаких доказательств приводиться не будет, интересующийся читатель сможет найти дальнейшие сведения в нашей монографии на эту тему, подготавливаемой к печати [Пригожин, в печати *]).

Мы начнем с кинетической теории и, в частности, с Н-теоремы Больцмана — своего рода вехи на пути к пониманию микроскопического смысла энтропии (классическая кинетическая теория изложена, например, в книге [Чепмен и Каулинг, 1970]).

Почему второе начало термодинамики захватило все помыслы Больцмана? Что привлекло его во втором начале настолько, что всю свою научную деятельность он, по существу, посвятил попыткам глубоко понять и интерпретировать второе начало? В своих «Популярных статьях» [Больцман, 1905] Больцман писал: «Если бы меня спросили, какое название следовало бы дать этому веку, я бы без колебания назвал наш век веком Дарвина». Идея эволюции обладала для Больцмана неотразимой привлекательностью, и его честолюбивой мечтой было стать «Дарвином» эволюции материи.

Развитый Больцманом подход имел поразительный успех и наложил глубокий отпечаток на всю историю физики. Открытие квантов, совершенное Планком, было следствием и продолжением больцмановского подхода. Я полностью разделяю энтузиазм, с которым Шредингер писал в 1929 г.: «Его [Больцмана] направление мышления можно было бы назвать моей первой любовью в науке. Никакие идеи не захватывали меня так глубоко и вряд ли смогут захватить меня в будущем». Вместе с тем нельзя не признать, что больцмановский подход сталкивается с серьезными трудностями. Применять его к газам при низких концентрациях оказалось делом очень трудным. Хотя современная кинетическая теория достигла больших успехов при рассмотрении некоторых проблем теории переноса, связанных с вязкостью, теплопроводностью и т. д., ей не удалось пролить свет на микроскопический смысл энтропии в плотных системах. Даже для разреженных газов, как мы увидим, предложенное Больцманом определение энтропии применимо лишь при некоторых начальных условиях.

Именно трудности, с которыми сталкивается больцмановский подход, побудили Гиббса и Эйнштейна раз-

*) Некоторые подробности приведены в приложениях к этой книге и в гл. 10.

работать отличающийся несравненно большей общностью подход в терминах теории ансамблей (см. гл. 2 и 3). Однако подход Гиббса и Эйнштейна существенно ограничен равновесными системами. Полное название классической работы Гиббса гласит: «Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики» [Гиббс, 1902]. Эта работа по (равновесной) термодинамике далека от притязаний Больцмана на разработку механической теории эволюции вещества. Из-за безуспешных попыток применить теорию ансамблей к неравновесным ситуациям (см. разделы об энтропии Гиббса и теореме Пуанкаре — Мисры в этой главе) всеобщее признание получила идея о необходимости вводить при рассмотрении неравновесных состояний дополнительные приближения. Однако эта идея введения дополнительного «грубого разбиения на ячейки» (сколько ни привлекательна она была для физиков) не позволила достичь успеха. Дело в том, что дать точную «инструкцию» о грубом разбиении на ячейки оказалось ничуть не легче, чем решить проблему о микроскопическом смысле необратимости.

Ныне природа этих трудностей понята нами несколько лучше, и в результате мы научились прокладывать путь, позволяющий избегать их. Прежде всего необходимо подчеркнуть, что больцмановский подход не укладывается в рамках одной только динамики; он использует интереснейшую смесь динамических и вероятностных понятий. Кинетическое уравнение Больцмана по праву может считаться предшественником марковских цепей, которыми мы воспользовались в гл. 6 при моделировании химических уравнений.

В своих «Лекциях по термодинамике» Пуанкаре подробно обсудил связь второго начала термодинамики с классической динамикой. При этом он умудрился ни словом не упомянуть о Больцмане! Вывод, к которому пришел Пуанкаре, был категорическим: термодинамика и динамика *несовместимы*. Свое заключение Пуанкаре обосновал ссылкой на более старую свою работу (1889 г.), в которой он доказал, что в рамках гамильтоновой динамики не существует функции координат и импульсов, которая обладала бы свойствами функции Ляпунова (см. раздел «Теорема Пуанкаре — Мисры» в этой главе и раздел «Второе начало термодинамики» в гл. 1).

Как показал в недавней работе Мисра, вывод Пуанкаре остается в силе даже в рамках теории ансамблей. Важ-

ность теоремы Пуанкаре — Мисры состоит в том, что она оставляет нам только две альтернативы. Мы можем, следуя Пуанкаре, заключить, что динамической интерпретации второго начала не существует. Тогда необратимость проистекает из каких-то дополнительных феноменологических или субъективистских допущений, из «ошибок». Но каким образом в этом случае мы можем учесть колоссальное количество важных результатов и понятий, следующих из второго начала термодинамики? *) Будучи живыми существами, мы сами являемся своего рода «ошибками».

К счастью, существует вторая альтернатива. Пуанкаре пытался поставить в соответствие энтропии некую функцию корреляций и импульсов, но его попытка также закончилась неудачей. А нельзя ли сохранить идею о таком введении микроскопической энтропии, при котором макроскопическая энтропия была бы подходящим средним от микроскопической? Тем самым мы бы реализовали программу Пуанкаре в ином направлении. Квантовая механика приучила нас сопоставлять физическим величинам *операторы*. Мы видели также, что в подходе, использующем ансамбли (см. раздел, посвященный теории ансамблей, в гл. 2), эволюция во времени описывается *оператором* Лиувилля **). Напрашивается мысль попытаться реализовать программу Пуанкаре в терминах оператора, соответствующего микроскопической энтропии (или функции Ляпунова).

На первый взгляд такая идея кажется странной или по крайней мере чисто формальной. Попробуем сейчас показать, что это не так, т. е. что идея о введении оператора микроскопической энтропии, наоборот, весьма проста и естественна. Напомним, что введение оператора энергии (в гл. 3 мы называли его оператором Гамильтона $H_{оп}$) означает, что мы не можем сопоставить произвольной волновой функции вполне определенное значение энергии за исключением того случая, когда выбранная нами волновая функция есть собственная функция оператора $H_{оп}$. Ана-

*) См. гл. 4 и 5, где подчеркнута важность диссипативных структур для биологических проблем. Каким образом мы могли бы учесть эти результаты, если бы второе начало термодинамики было приближением?

**) Мы уже говорили о том, что использование операторов становится естественным, если отказаться от понятия траектории (см. также приложения А и В). Операторы находят применение не только в квантовой механике.

логичным образом, введение оператора энтропии означало бы, что между функцией распределения ρ и энтропией существует более тонкая связь, чем предполагалось раньше.

Как будет показано, более тонкая связь между плотностью ρ и энтропией соответствует идее случайности на микроскопическом уровне в том виде, как она вводится в классической механике с помощью понятия слабой устойчивости (см. гл. 2). Естественно ожидать поэтому, что построение оператора энтропии возможно только при условии, если основные понятия классической (или квантовой) механики, такие, как траектории или волновые функции, соответствуют ненаблюдаемым идеализациям. Коль скоро нам удастся ввести такой оператор микроскопической энтропии, классическая динамика превращается в алгебру некоммутирующих операторов (что несколько напоминает ситуацию с квантовой механикой). К нашему великому удивлению к столь фундаментальной перестройке в структуре динамики приводит понятие необратимости! По существу, те же заключения применимы и к квантовой механике. Соответствующая фундаментальная перестройка ее структуры кратко описана в гл. 8 и в приложении С.

Кратко можно сказать, что обычная формулировка классической (или квантовой) механики оказывается «погруженной» в более широкую теоретическую схему, также допускающую описание необратимых процессов. Весьма отраднo, что необратимость соответствует не дополнительному приближению, вводимому наряду с законами динамики, а расширению их теоретической схемы.

В этой главе мы обсудим больцмановский подход и познакомим читателя с теоремой Пуанкаре — Мисры. Построение нового варианта классической и квантовой механики, в явном виде дающего описание необратимых процессов, приведено в гл. 8.

Кинетическая теория Больцмана

Еще за несколько лет до выхода в свет в 1872 г. фундаментальной работы Больцмана «Дальнейшие исследования по тепловому равновесию между молекулами газа» Максвелл исследовал, как изменяется по времени функция распределения скорости $f(r, v, t)$, задающая число частиц, находящихся в момент времени t в точке r со скоростью v [Максвелл, 1867]. В терминах общей функции распреде-

ления p , заданной соотношением (2.8), функция f получается при интегрировании по всем координатам и импульсам, кроме координат и импульса одной молекулы. Максвелл привел убедительные аргументы в пользу того, что при больших временах в разреженных газах распределение скоростей f стремится к гауссову:

$$f(r, v, t) \rightarrow \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/kT} \quad (7.1)$$

где m — масса молекул, T — (абсолютная) температура (см. (4.1)). Это — хорошо известное распределение скоростей Максвелла. Цель Больцмана состояла в том, чтобы открыть молекулярный механизм, который обеспечил бы выполнимость распределения скоростей Максвелла при $t \rightarrow \infty$. Исходным пунктом в рассуждениях Больцмана было рассмотрение больших систем, содержащих много частиц. Больцман считал, что в таких системах, подобно тому, как это делается в биологии и в социальных науках, естественно следить не за отдельными частицами, а за эволюцией обширных групп частиц и свободно использовать понятия теории вероятностей. Временные вариации распределения скорости Больцман разложил на два члена, один из которых соответствовал потоку частиц, а другой учитывал изменения, вносимые в распределение скоростей парными столкновениями:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{поток}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{столкн}}. \quad (7.2)$$

Первый член нетрудно выписать в явном виде: достаточно ввести гамильтониан для свободных частиц $H = p^2/2m$ и воспользоваться уравнением (2.11). Прделав это, получим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{поток}} = - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial f}{\partial x} = -v \frac{\partial f}{\partial x}, \quad (7.3)$$

где $v = p/m$ — скорость. Вычисление столкновительного члена представляет собой весьма трудную задачу. При выводе его Больцман воспользовался правдоподобным рассуждением, аналогичным тем, которые встречаются в теории марковских цепей (см. гл. 5).

Больцман разбил временное приращение функции распределения на два члена (с аналогичным приемом мы уже встречались, см. (6.8)): член «прибылей» учитывал появление в точке r (точнее говоря, прилет в некоторый достаточно малый объем, описанный вокруг точки r) частицы со скоростью v , член «убытков» учитывал исчезно-

вание такой молекулы (вылет ее из объема) вследствие парных столкновений. Итак, мы получаем схему

$$\begin{aligned} v', v_1' &\rightarrow v, v_1 \quad \text{прибыль,} \\ v, v_1 &\rightarrow v', v_1' \quad \text{убыль.} \end{aligned} \quad (7.4)$$

Частота таких парных столкновений пропорциональна числу молекул, обладающих скоростями v', v_1' (или v, v_1), т. е. равна $f(v')f(v_1')$ (или $f(v)f(v_1)$). После несложных вычислений получаем следующий вклад для столкновительного члена [Чепмен и Каулинг, 1970]:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столкн}} = \iint d\omega dv_1 \sigma [f'f_1' - ff_1]. \quad (7.5)$$

Интегрирование проводится по геометрическим факторам, определяющим сечение столкновения σ , и по скорости v_1 одной из молекул, участвующих в столкновении. Суммируя выражения (7.3) и (7.5), получаем знаменитое интегродифференциальное уравнение Больцмана для распределения скоростей

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} = \iint d\omega dv_1 \sigma [f'f_1' - ff_1]. \quad (7.6)$$

После того как это уравнение получено, мы можем ввести H -функцию Больцмана

$$H = \int dv f \ln f \quad (7.7)$$

и доказать, что

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{1}{4} \iint d\omega dv_1 dv \sigma \ln \frac{f'f_1'}{ff_1} (f'f_1' - ff_1) \leq 0 \quad (7.8)$$

вследствие простого неравенства

$$\ln \frac{a}{b} (a - b) \geq 0. \quad (7.9)$$

Итак, мы получаем функцию Ляпунова. Основное различие между этой функцией Ляпунова и той, которую мы рассматривали в гл. 1 (в разделе, посвященном второму началу термодинамики), состоит в том, что функция Ляпунова (7.7) выражается через распределение скоростей, а не через такие макроскопические величины, как температура.

Функция Ляпунова достигает минимума, если выполняется условие

$$\ln f + \ln f_1 = \ln f' + \ln f'_1. \quad (7.10)$$

Это условие допускает простую интерпретацию в терминах *инвариантов столкновений* — числа частиц, составляющих импульсов частиц по направлениям трех осей прямоугольной системы координат и кинетической энергии. Эти пять величин при столкновении сохраняются. Следовательно, $\ln f$ должен линейно зависеть от инвариантов столкновения, и, пренебрегая импульсами, принимающими значения, заметно отличные от нуля, только когда существует поток частиц, мы сразу же получаем распределение Максвелла (7.1), в котором $\ln f$ — линейная функция кинетической энергии $mv^2/2$.

Кинетическое уравнение Больцмана очень сложно, так как содержит под интегралом произведение неизвестных функций распределения. Для системы, находящейся вблизи состояния равновесия, функцию f можно представить в виде

$$f = f^{(0)}(1 + \varphi), \quad (7.11)$$

где $f^{(0)}$ — распределение Максвелла, а величина φ считается малой. В результате мы получаем линейное уравнение для φ , которое оказалось необычайно полезным в теории переноса. Гораздо более грубое приближение для уравнения Больцмана мы получим, заменив весь столкновительный член линейным релаксационным членом:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} = - \frac{f - f^{(0)}}{\tau}, \quad (7.12)$$

где τ — среднее время релаксации, задающее порядок величины временного интервала, необходимого для выхода на распределение Максвелла.

По образу и подобию уравнения Больцмана было выведено множество других кинетических уравнений, которые выполняются при условиях, имеющих весьма много общего (столкновения между возбуждениями в твердом теле, плазме и т. д.). В последнее время рядом авторов были предложены обобщенные уравнения для плотных сред, однако эти уравнения не допускают функцию Ляпунова, и связь со вторым началом термодинамики утрачивается.

Схема использования больцмановского подхода, если опустить все подробности, сводится к следующему:

Динамика



Кинетическое уравнение («марковский процесс»)



Энтропия (через H).

В последние годы было проведено множество расчетов с целью проверить предсказания Больцмана. Так, H -функцию вычислили на ЭВМ, например, для двумерных твердых шаров (дисков). В качестве начального распределения были выбраны диски с центрами, расположенными в узлах квадратной решетки, и с изотропным распределением скоростей [Беллеманс и Орбан, 1967]. Результаты

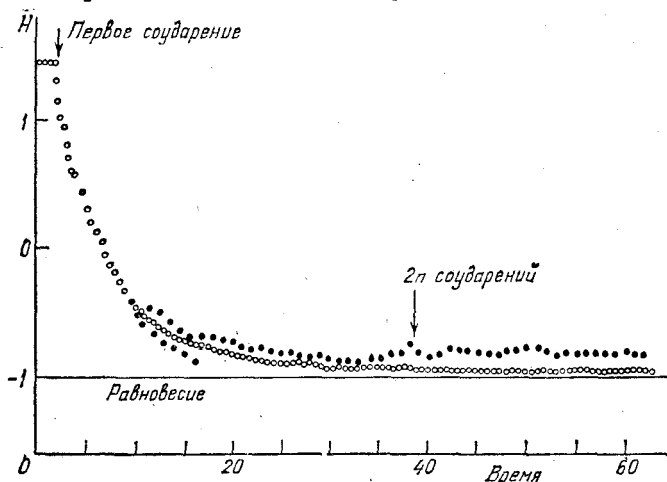


Рис. 7.1. Эволюция функции H со временем (по Беллемансу и Орбану, 1967).

их расчетов, приведенные на рис. 7.1, подтверждают предсказание Больцмана.

Теория Больцмана применялась также для вычисления коэффициентов переноса (вязкости и теплопроводности). Это — выдающееся достижение методов, развитых Сиднеем Чепменом и Дэвидом Энскогом для решения уравнения Больцмана. Согласие также оказалось вполне удовлетворительным [Чепмен и Каулинг, 1970; Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954].

Почему «работает» метод Больцмана? Первое, что нужно иметь в виду, — гипотеза *молекулярного хаоса*. В гл. 5 (в разделе, посвященном классической химической кинетике) мы уже говорили о том, что Больцман вычислил *среднее* число соударений и пренебрег флуктуациями. Но гипотеза молекулярного хаоса — не единственный важный элемент метода Больцмана. Сравнив уравнение Больцмана с уравнением Лиувилля (2.12), мы увидим, что в уравнении Больцмана симметрия, присущая уравнению Лиувилля, нарушена. Уравнение Лиувилля инвариантно относительно замены $L \rightarrow -L$ и $t \rightarrow -t$. Замену $L \rightarrow -L$ мы можем произвести, изменив направление импульса (или скорости): $p \rightarrow -p$. Это утверждение следует из уравнения (2.13). Но взглянув на кинетическое уравнение Больцмана или его упрощенный вариант (7.12), нетрудно заметить, что потоковый член изменяет знак при подстановке $v \rightarrow -v$, в то время как столкновительный член остается инвариантным. Этот член *четен* относительно поворота скоростей в противоположную сторону. Аналогичное утверждение справедливо и относительно исходного уравнения Больцмана.

Таким образом, симметрия столкновительного члена нарушает « $L - t$ »-симметрию уравнения Лиувилля. Характерная особенность уравнения Больцмана состоит в том, что оно обладает *новым типом симметрии*, которого нет ни в уравнении Лиувилля, ни в классической, ни в квантовой механике: эволюция во времени, описываемая уравнением Больцмана, содержит и четные, и нечетные члены по L .

Это обстоятельство необычайно важно. Вклад в эволюцию функции Ляпунова H дает только столкновительный член (четный по L). Можно сказать, что уравнение Больцмана служит переносчиком основного термодинамического различия между обратимыми и необратимыми процессами в область микроскопического (или точнее, кинетического) описания: потоковый член соответствует обратимому процессу, а столкновительный — необратимому процессу. Таким образом, между термодинамическим и больцмановским описаниями существует тесное соответствие, но, к сожалению, оно не «следует» из динамики, а постулируется с самого начала (заложено в соотношении (7.2)).

Неожиданная особенность теоремы Больцмана — ее универсальный характер. Взаимодействие между молекулами может варьироваться в широких пределах: ничто не запрещает нам рассматривать твердые сферы, силы

отталкивания, убывающие по какому-нибудь степенному закону или комбинации сил притяжения и отталкивания. И независимо от микроскопических взаимодействий H -функция имеет один и тот же универсальный вид. В следующей главе мы еще вернемся к интерпретации этой замечательной особенности Больцмановской теории. А пока обратимся к некоторым трудностям, связанным с Больцмановским подходом в кинетической теории.

Корреляции и энтропия омоложения

Мы уже упоминали о том, что, несмотря на достигнутые успехи, идеи Больцмана натолкнулись на практические и теоретические трудности. Например, казалось невозможным распространить построение H -функции на другие системы, такие, как плотные газы или жидкости*). Нетрудно видеть, что практические и теоретические трудности в действительности взаимосвязаны. Сосредоточим пока наше внимание на теоретических трудностях. Идеи Больцмана с самого начала встретили серьезные возражения. Например, Пуанкаре в одной из своих работ [Пуанкаре, 1893] открыто не рекомендовал изучать труды Больцмана на том основании, что посылки в рассуждениях Больцмана противоречат его, Пуанкаре, выводам! (К взглядам Пуанкаре мы еще вернемся в этой главе чуть дальше.)

Некоторые возражения формулировались в виде парадоксов. Так, парадокс Эрнста Цермело был основан на знаменитой теореме Пуанкаре о возвращении, утверждающей, что «при почти всех начальных состояниях произвольная функция фазового пространства бесконечно много раз принимает значения, сколь угодно мало отличающиеся от ее начального значения, если система остается в конечной части фазового пространства. В результате создается впечатление, что необратимость противоречит этой теореме». (Сведения о парадоксе Цермело и других парадоксах желающие могут почерпнуть в книге [Чандрасекар, 1943].)

Недавно было замечено (в основном Джоэлем Лебовитцем, см. [Райс, Фрид и Лайт, 1972]), что возражение Цермело лишено основания, так как теория Больцмана имеет дело с функцией распределения f , в то время как теорема Пуанкаре относится к отдельным траекториям.

*) Об обобщении H -теоремы Больцмана на неидеальные системы см. работы [18, 37] в списке литературы к послесловию; H -теорема для многочастичных функций распределения формулируется в пп. 4, 7 послесловия ред. перев.

Можно было бы спросить: а для чего вообще вводить формализм функции распределения? Ответ на этот вопрос, по крайней мере для классической динамики, известен (см. гл. 2). Если мы имеем слабую устойчивость, как в системах с перемешиванием или в динамических системах, обладающих катастрофой Пуанкаре, то переход от статистической функции распределения к траектории становится невозможным (относительно ситуации в квантовой механике см. приложение С).

Это — весьма важный пункт: для *любой* динамической системы мы никогда не знаем точные начальные условия и, следовательно, траекторию. Тем не менее переход от функции распределения в фазовом пространстве к траектории соответствует вполне определенному процессу последовательных приближений. Однако для систем со «слабой устойчивостью» процесса последовательных приближений не существует, и понятие траектории соответствует идеализации, выходящей за рамки того, что может быть получено из экспериментов независимо от их точности.

Другое серьезное возражение против идей Больцмана основано на парадоксе обратимости Йозефа Лошмидта: поскольку уравнения механики симметричны относительно обращения времени $t \rightarrow -t$, каждому процессу соответствует процесс с временем, текущим «вспять». Это также кажется противоречащим существованию необратимых процессов.

Все ли обосновано в парадоксе Лошмидта? Это нетрудно проверить с помощью численного эксперимента. Андре Беллеманс и Джон Орбан [Беллеманс и Орбан, 1967] вычислили H -функцию Больцмана для двумерных твердых сфер (дисков). В качестве начальных данных они выбрали диски с центрами, расположенными в узлах квадратной решетки, и изотропным распределением скоростей. Результаты вычислений показаны на рис. 7.2.

Мы видим, что энтропия («минус H ») сначала возрастает после обращения времени. Система отклоняется от состояния равновесия на период от 50 до 60 столкновений (что в разреженных газах составляет около 10^{-6} с).

С аналогичной ситуацией мы встречаемся и в экспериментах со спиновым и плазменным эхом, где после ограниченного числа периодов наблюдается «антибольцмановское» поведение (в указанном выше смысле). Павлу и Татьяне Эренфестам принадлежит замечание о том, что

уравнение Больцмана не может быть корректным *как до, так и после* обращения скоростей [Эренфест и Эренфест, 1911].

Мнение Больцмана в каком-то смысле сводилось к тому, что физические ситуации, в которых выполняется кинетическое уравнение (7.6), встречаются с подавляющей частотой. Такую точку зрения трудно принять, поскольку теперь нам известны и численные, и лабораторные эксперименты, в которых кинетическое уравнение Больцмана

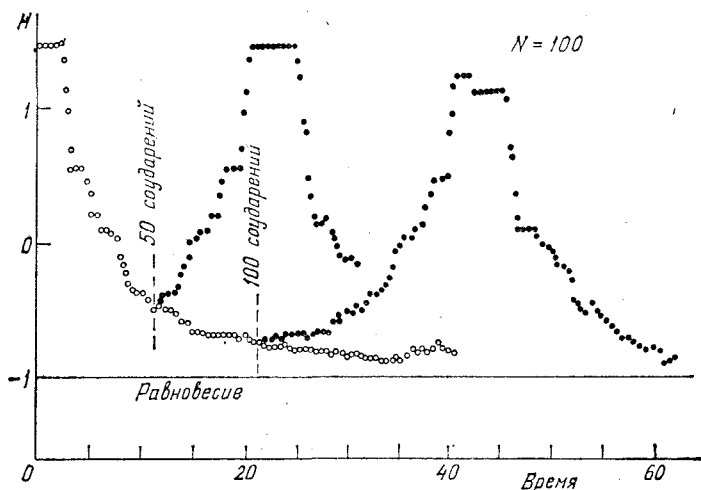


Рис. 7.2. Эволюция функции H со временем для системы из 100 дисков, когда скорости обращаются после 50 соударений (светлые кружки) и 100 соударений (темные кружки). (По Беллемансу и Орбану, 1967.)

не выполняется по крайней мере на протяжении ограниченного числа периодов.

Какой вывод следует из того, что в одних случаях кинетическое уравнение выполняется, а в других не выполняется? В какой мере это свидетельствует об ограниченности больцмановской статистической интерпретации энтропии или нарушении второго начала термодинамики для некоторого класса начальных условий?

Физическая ситуация совершенно ясна: обращение времени создает корреляцию между частицами, которая имеет макроскопический масштаб *). Частицы, столкнув-

*) Такие «аномальные» корреляции обладают также тем свойством, что существуют до столкновений, в то время как нормальные корреляции порождаются столкновениями.

шиеся при $t = t_1$, должны столкнуться повторно при $t = 2t_0 - t_1$. Можно ожидать, что эти аномальные корреляции исчезнут за время от $t = t_0$ до $t = 2t_0$, после чего система вернется к своему «нормальному» поведению.

Кратко можно сказать, что производство энтропии в интервале времени от 0 до t_0 можно интерпретировать как обусловленное «максвеллизацией» распределения скоростей, а в интервале времени от t_0 до $2t_0$ — распадом аномальных корреляций.

Таким образом, то, что больцмановский подход оказался неприменимым к таким ситуациям, вполне понятно. Нам необходимо статистическое выражение для энтропии, которое явно зависит от корреляций. Рассмотрим кратко, каким образом возникла бы H -функция, если бы нам удалось построить функцию Ляпунова, которая также содержала бы корреляции [Пригожин и др., 1973] *).

Пусть, например,

$$\Omega = \int \rho^2 dp dq > 0, \quad (7.13)$$

где интегрирование проводится по фазовому пространству. В квантовой механике (см. (3.29) и (3.31')) эквивалентная величина имела бы следующий вид:

$$\begin{aligned} \Omega &= \text{tr } \rho^\dagger \rho = \sum_{n, n'} \langle n | \rho | n' \rangle^\dagger \langle n' | \rho | n \rangle = \\ &= \sum_n |\langle n | \rho | n \rangle|^2 + \sum_{n \neq n'} |\langle n | \rho | n' \rangle|^2 = \\ &= \sum (\text{диагональные члены})^2 + \\ &\quad + \sum (\text{внедиагональные члены})^2, \end{aligned} \quad (7.14)$$

причем (см. (3.31'))

$$\text{tr } \rho = \sum_n \langle n | \rho | n \rangle = 1. \quad (7.15)$$

Диагональные члены $\langle n | \rho | n \rangle$ мы можем поставить в соответствие с вероятностями (см. 3.31''), а внедиагональные — с корреляциями.

Функция Ляпунова вида (7.13) или (7.14) действительно содержала бы корреляции и выходила бы за рамки больцмановского подхода, имеющего дело только с вероятностями. Можно добавить, что существование функ-

*) См. также пп. 7, 13, 14 послесловия ред. перев.

ции Ляпунова вида (7.14) весьма правдоподобно, минимум величины Ω с учетом соотношения (7.15) достигается, если все диагональные элементы ρ равны (сумма диагональных элементов равна единице), а все недиагональные элементы равны нулю. Такая ситуация описывается *равными вероятностями и случайными фазами*. С аналогичной ситуацией мы сталкиваемся в случае микроканонического ансамбля, рассмотренного в гл. 2, в котором все состояния на энергетической поверхности равновероятны.

Что произошло бы, если бы опыт с обращением скоростей мы произвели, используя выражение (7.14)? Результат, который можно ожидать, представлен на рис. 7.3

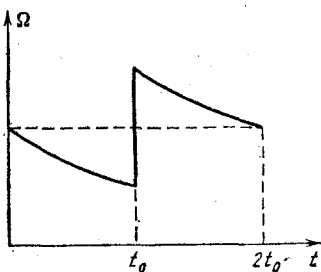


Рис. 7.3. Зависимость величины Ω от времени в эксперименте с обращением скоростей. Скорости обращаются при $t = t_0$.

(подробное обсуждение см. в работе [Пригожин и др., 1973]). Предположим, что мы начинаем с диагональной матрицы плотности (соответствующей начальному условию, состоящему в отсутствии корреляций). От 0 до t_0 происходит прямое движение. На этом интервале времени мы имеем эволюцию, весьма близкую к той, которую описывает уравнение Больцмана (см. рис. 7.2), и величина Ω в результате соударений убывает. При $t = t_0$ скорости

изменяют направление на противоположное. Это соответствует введению недиагональных членов в матрицу плотности, так как именно с ними связаны корреляции. Следовательно, в этой точке величина Ω возрастает (см. выражение (7.14)), а от t_0 до $2t_0$ величина Ω снова убывает по мере затухания аномальных корреляций. При $t = 2t_0$ система находится в том же состоянии, в котором она находилась при $t = t_0$. Иначе говоря, мы восстановили первоначальное состояние за счет «производства энтропии», которое на этот раз положительно на протяжении всей эволюции системы. Какой бы период мы ни выбрали, поведение системы заведомо не является «антитермодинамическим». Возрастание величины Ω при $t = t_0$ не противоречит этому утверждению. При $t = t_0$ наша система не замкнута: обращение скоростей соответствует потоку в энтропии (или в «информации»), который и приводит к возрастанию величины Ω . Такое поведение отличается от поведения H -функции Больцмана, у которой «термо-

динамическая» эволюция от $t = 0$ до $t = t_0$ сменяется анти-термодинамической от t_0 до $2t_0$ (см. рис. 7.2).

Каков же итог наших рассуждений? Можно утверждать, что мы осуществили цикл «омоложения», но, как и в реальной жизни, омоложение достается не даром. В нашем случае мы уплачиваем за него цену, равную суммарному производству энтропии за период от $t = 0$ до $t = 2t_0$. Удастся ли нам построить какую-нибудь функцию типа Ω , которая позволяет учитывать корреляции? Это основной вопрос.

В действительности мы имеем в виду нечто большее: энтропия задает стрелу времени. Следовательно, нам необходима новая функция распределения, которая нарушала бы симметрию времени. К этому вопросу мы еще неоднократно вернемся в дальнейшем (особенно подробно он рассмотрен в гл. 10). Но прежде чем мы попытаемся ответить на него, приведем одну интересную теорему Пуанкаре, переформулированную применительно к рассматриваемому нами кругу проблем Б. Мисрой.

Энтропия Гиббса

Как мы только что отмечали, нам хотелось бы построить функцию Ляпунова типа (7.13) или (7.14). Выясним, можно ли это сделать с помощью уравнения Лиувилля. Вычисления особенно просты для классических систем, так как (используя уравнение (2.13)) мы получаем для них

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d\Omega}{dt} &= - \int \rho (L\rho) dp dq = \\ &= - \int \rho \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right] dp dq = 0 \quad (7.16) \end{aligned}$$

(в правильности вычислений нетрудно убедиться с помощью интегрирования по частям). Полученный результат не зависит от конкретного выбора функционала (выражения (7.13)). Мы могли бы рассмотреть

$$\Omega = \int \rho \ln \rho dp dq \quad (7.16')$$

или любой другой выпуклый функционал от ρ . Попытка обойти трудности, возникающие в схеме Больцмана, за счет рассмотрения вместо распределения скоростей f полной функции распределения ρ , заканчивается неудачей. Именно поэтому Гиббс, как упоминалось в гл. 1, стал рассматривать необратимость с «субъективной точки

зрения», считая ее иллюзией, вызванной несовершенством органов чувств наблюдателя. (Относительно современной интерпретации такого подхода см. Уленбек в книге [Мехра, 1973].) Однако с нашей точки зрения отрицательный результат, выражаемый соотношением (7.16), вряд ли можно считать неожиданным: теория ансамблей отличается от динамики тем, что «незнание» начальных условий включено в функцию распределения ρ . Но это не может быть *единственной* причиной, позволяющей создать необратимость в том виде, в каком ее выражает функция Ляпунова, — заведомо необходимы дополнительные условия, такие, как слабая устойчивость.

Теорема Пуанкаре — Мисры

Как уже упоминалось в этой главе, Пуанкаре пришел к выводу о несовместимости динамики и термодинамики. Его заключение в некотором смысле является прямым следствием знаменитой теоремы Пуанкаре о возвращаемости: «Любая функция фазового пространства бесконечно много раз принимает свое начальное значение». Следовательно, такая функция не может монотонно возрастать, как того требует второе начало термодинамики. Но при подходящем усреднении функций распределения справедливость заключений может, вообще говоря, нарушиться. Байдианат Мисра [Мисра, 1978] доказал, что выводы Пуанкаре остаются в силе.

Способ, которым мы доказываем теорему Пуанкаре — Мисры, непосредственно связан с выражением (7.13). Заметим, что это выражение можно представить также в виде

$$\begin{aligned}\Omega &= \int [e^{-iLt}\rho(0)] [e^{-iLt}\rho(0)] dp dq = \\ &= \int \rho(0) e^{iLt} [e^{-iLt}\rho(0)] dp dq = \int \rho^2(0) dp dq \quad (7.17)\end{aligned}$$

(мы воспользовались здесь уравнением (2.12) и тем, что L — эрмитов оператор (см. (2.13)). Итак, Ω не зависит от времени. Рассмотрим теперь величину Ω более общего вида:

$$\Omega = \int \rho(t) M \rho(t) dp dq \geq 0, \quad (7.18)$$

где

$$M \geq 0. \quad (7.19)$$

Приписывая (7.18) за функцию Ляпунова, мы предполагаем, что производная от M по времени D отрицательна (или равна нулю):

$$dM/dt = D \leq 0. \quad (7.20)$$

Используя (2.5) и (2.13), преобразуем (7.20) к виду

$$\frac{dM}{dt} = iLM. \quad (7.21)$$

Теперь уже нетрудно показать, что условие (7.20) может быть удовлетворено только в том случае, если $D = 0$ всюду, но тогда Ω — не функция Ляпунова, если M зависит от координат и импульсов. Рассмотрим производную от Ω по времени:

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega}{dt} &= \frac{d}{dt} \left[\int e^{-iLt} \rho(0) M e^{-iLt} \rho(0) dp dq \right] = \\ &= -i \int e^{-iLt} \rho(0) (LM - ML) e^{-iLt} \rho(0) dp dq = \\ &= \int e^{-iLt} \rho(0) D e^{-iLt} \rho(0) dp dq. \end{aligned} \quad (7.22)$$

Нас будет интересовать случай, соответствующий равновесному ансамблю (см. раздел «Операторы» в гл. 2):

$$\rho(0) = \text{микрoканонический ансамбль} = \text{const} \quad (7.23)$$

(константу мы нормируем на единицу). По определению

$$\rho(t) = e^{-iLt} \rho(0) = \rho(0), \quad (7.24)$$

а так как состояние равновесия достигнуто, мы требуем, чтобы

$$\frac{d\Omega}{dt} = \int \rho(0) D \rho(0) dp dq = 0. \quad (7.25)$$

Все сказанное верно, если M (и D) — операторы или обычные функции координат и импульсов. Однако в последнем случае мы можем продвинуться на шаг дальше и заменить величину $\rho(0)$ в (7.25) ее значением, которое есть константа, принятая нами за единицу. Выполнив эту подстановку, мы преобразуем (7.25) к виду

$$\frac{d\Omega}{dt} = \int D dp dq = 0. \quad (7.26)$$

Но в силу (7.20) отсюда следует, что $D = 0$ всюду на микрoканонической поверхности и Ω не может быть функцией Ляпунова. Приведенное доказательство допускает обоб-

щение на произвольные выпуклые функционалы. Итак, мы приходим к тому же выводу, к которому пришел Пуанкаре: *микроскопическая* энтропия (или функционал Ляпунова) не может быть обычной функцией фазовых переменных. Если она вообще существует, то должна быть *оператором*. Тогда условию (7.25) можно удовлетворить, потребовав, чтобы величина $D\rho(0)$ при $\rho(0) = \text{const}$ была собственной функцией оператора D , соответствующей нулевому собственному значению. Но это в свою очередь означает, что введение необратимости требует обобщения всей системы понятий динамики! *).

Новая дополнтельность

Мы доказали не только, что функционал вида (7.13) непригоден для задания функционала Ляпунова (это утверждение следует непосредственно из уравнения Лиувилля), но и что более общие функционалы вида (7.18) также отпадают, если величина M , соответствующая «микроскопической энтропии», зависит от координат и импульсов.

Следует подчеркнуть, что обращение к особым, «невероятным», начальным условиям также не спасает положения. Можно было бы высказать более слабое утверждение, отказавшись от *монотонного* возрастания энтропии. Но тогда мы окажемся в совершенно безвыходном положении, так как различие между обратимыми и необратимыми процессами нам пришлось бы заменить чем-то новым, что мы пока не в состоянии даже толком сформулировать. Мы как бы оказываемся отброшенными назад к тем трудностям, о которых было рассказано в гл. 1. Следует ли считать необратимость приближением или свойством, которое мы, наблюдатели, привносим в обратимый мир? К счастью, такой вывод не является неизбежным следствием из теоремы Пуанкаре — Мисры. Как мы уже объясняли, со времен создания квантовой механики в физику принято вводить объекты нового типа — *операторы* (см. гл. 2 и 3). Это наводит на мысль рассмотреть функционал Ляпунова вида (7.17), но с величиной M , определяемой как оператор микроскопической энтропии,

*) Приведенное доказательство существенно опирается на уравнение Лиувилля (2.12). Ситуация изменится, если вместо (2.12) использовать уравнение (П.14) или соответствующее уравнение (П.15) для матрицы плотности.

не коммутирующий с оператором Лиувилля L . Коммутатор

$$-i(LM - ML) = D \leq 0 \quad (7.27)$$

в этом случае задает «производство микроскопической энтропии». Но такой подход приводит к новой форме дополнителности.

Понятие дополнителности было введено в гл. 3. Мы видели, что в квантовой механике положение и импульсы представлены некоммутирующими операторами (соотношения неопределенности Гейзенберга!). Такую ситуацию можно рассматривать как пример принципа дополнителности Бора в квантовой механике: существуют наблюдаемые, численные значения которых не могут быть определены одновременно. Следовательно, мы также приходим к дополнителности нового типа — между динамическим и термодинамическим описаниями. Возможность такой дополнителности была отмечена Бором и подтверждена подходом, излагаемым в нашей книге. Либо мы рассматриваем собственные функции оператора Лиувилля, чтобы определить динамическую эволюцию системы, либо мы рассматриваем собственные функции оператора M , но общих собственных функций у двух некоммутирующих операторов L и M не существует.

Каков смысл оператора M ? Прежде всего, M означает, что существуют дополнительные свойства, *не включаемые* в динамическое описание*). Даже если нам известны собственные функции и собственные значения оператора L , мы не можем приписать M вполне определенное значение. Такие свойства дополнителности могут происходить только из того или иного типа стохастичности движения.

В гл. 2 было показано, что существует иерархия динамических систем со все более и более сильными стохастическими свойствами. Мы видели, что в эргодических системах движения могут быть вполне гладкими (см. раздел «Эргодические системы» в гл. 2), но при введении более сильных свойств гладкость движений нарушается. Рассмотрим динамическую систему, находящуюся в начальный момент времени (при $t = t_0$) в области X фазового пространства. Предположим, что при $t = t_0 + \tau$ наша система находится либо в области Y , либо в области Z (рис. 7.4, а). Иначе говоря, если система при $t = t_0$ находится в области X , то мы можем только вычислить *вероят-*

*) См. гл. 10.

ность того, что она при $t = t_0 + \tau$ будет находиться либо в области Y , либо в области Z . Это еще не доказывает, что в движении скрыта некая «фундаментальная стохастичность». Чтобы выяснить, существует такая стохастичность или не существует, уменьшим размеры области X . Возможны два случая: либо при достаточно малых размерах начальной области все ее части впоследствии окажутся в «одной и той же» области, например Y (рис. 7.4, б),

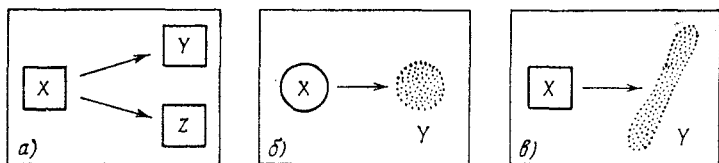


Рис. 7.4. Три возможных перехода динамической системы: а) переход из начальной области X фазового пространства при $t = t_0$ в любую из двух областей Y или Z при $t = \tau > t_0$; б) единственный тип перехода из X в Y ; в) распределение фазовой жидкости, первоначально сосредоточенной в области X , вдоль длинного волокна Y .

либо ситуация, изображенная на рис. 7.4, а, сохранится при любых размерах области X . Второй случай в точности соответствует условию «слабой устойчивости»: каждая область независимо от ее размера содержит различные типы траекторий, и переход к одной траектории становится неоднозначным.

Наш пример несколько переупрощен: все требования выполняются и в том случае, если каждый элемент фазового пространства со временем достаточно «деформируется». Так, на рис. 7.4, в фазовая жидкость, первоначально сосредоточенная в области X , через некоторое время распределяется вдоль длинного волокна Y . Понятие траектории снова утрачивает однозначность, если такая деформация сохраняется независимо от размеров области X .

Именно в таких ситуациях можно надеяться на существование оператора микроскопической энтропии. Как будет показано в гл. 8 и 10, нашим надеждам суждено сбыться: для систем с перемешиванием (или удовлетворяющих какому-нибудь более сильному условию) или катастрофой Пуанкаре удастся построить оператор M .

Несмотря на принципиальное различие в рассуждениях, концепция необратимости, к которой мы пришли, по существу, очень близка к концепции необратимости, предложенной Больцманом: необратимость есть проявление в

макроскопическом масштабе «стохастичности», существующей в микроскопическом масштабе*). Точный смысл сказанному мы придадим в гл. 10, где будет проведена более тонкая классификация систем на «внутренне случайные», допускающие отображение на цепь Маркова, и «внутренне необратимые», приводящие к внутреннему различию между прошлым и будущим.

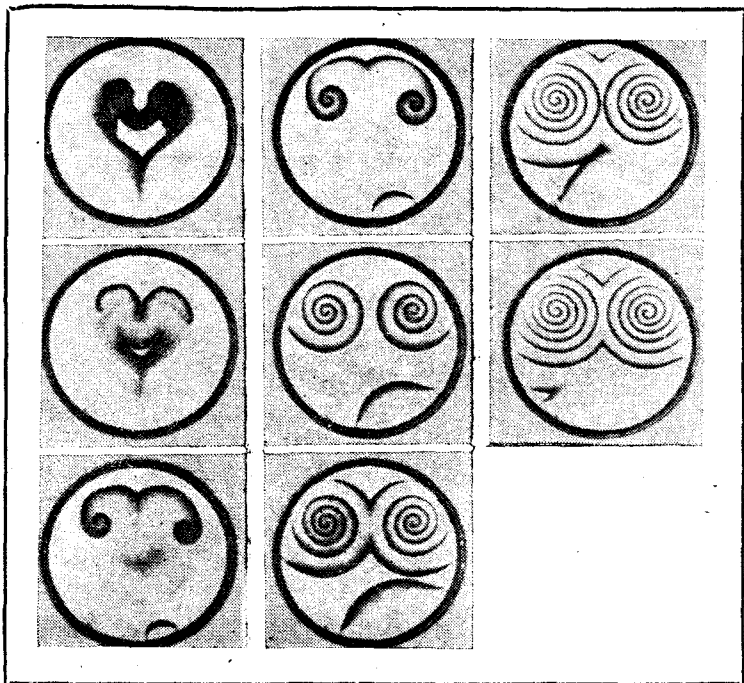
В примерах, аналогичных рассмотренному нами (рис. 7.4), можно пойти еще дальше и сопоставить системе новый тип времени — оператор времени T , тесно связанный с оператором M . Так как T — оператор, он имеет собственные значения, каждое из которых задает возможный возраст системы (см. также приложение А). Любое заданное начальное распределение ρ обычно может быть разложено в сумму членов, различных по возрасту и типу эволюции.

В этом, по-видимому, заключается наиболее интригующий вывод во всей нашей книге: хотя в физике время всегда было всего лишь меткой, «привязанной» к траекториям или волновым пакетам, здесь возникает время, имеющее совершенно иной смысл — оно связано с эволюцией. К этому вопросу мы неоднократно будем возвращаться в гл. 8 и 9.

В гл. 8 мы рассмотрим сначала, к каким следствиям приводит существование и оператора M , и функции Ляпунова, после чего кратко рассмотрим построение функции Ляпунова и приведем несколько примеров.

После нескольких замечаний чисто качественного характера в гл. 9 мы изложим основные понятия нового общего подхода в гл. 10.

*) См. также пп. 7—9 послесловия ред. перев.



Глава 8

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ *)

Необратимость и обобщение формализма классической и квантовой механики

В гл. 7 было показано, что «минимальное допущение», необходимое для введения необратимости в классическую механику, состоит в расширении понятия классических наблюдаемых: вместо функций координат и импульсов мы ввели оператор M . Переход к операторному языку означает, что классическая механика перестает заниматься изучением орбит и сосредоточивает все внимание на исследовании эволюции во времени функций распределения.

*) Эта глава носит более специальный характер. Для удобства читателя краткий обзор ее основного содержания без технических подробностей приведен в гл. 9, а также в гл. 10.

С аналогичной ситуацией мы встречаемся в квантовой механике: в рамках обратимой эволюции волновых функций, описываемой уравнением Шредингера (3.17), не существует способа введения такого оператора, как M (см. приложение С).

Следовательно, как и в классической механике, нам необходимо обратиться к теории ансамблей (см. гл. 3) и воспользоваться квантовым вариантом теоремы Лиувилля (3.36). Кроме того, в квантовой механике необходимо проводить различие между операторами, действующими на волновые функции, и «супероператорами», действующими на операторы (или матрицы). Например, оператор Лиувилля L действует на матрицу плотности ρ (см. соотношения (3.35) и (3.36)) и, следовательно, принадлежит к числу супероператоров.

Оператор энтропии M в квантовой механике также является супероператором, так как он действует на матрицу плотности ρ . Но он принципиально отличается от оператора Лиувилля L из-за введенного в гл. 3 (см. (3.30) и (3.32)) различия между чистыми и смешанными состояниями. Подробно описанный в приложении С оператор Лиувилля L представляет собой факторизуемый супероператор. Это означает, что, действуя на ρ , соответствующую чистому состоянию (т. е. вполне определенной волновой функции), L оставляет систему в чистом состоянии. Это утверждение согласуется с уравнением Шредингера (3.17), согласно которому одна волновая функция со временем переходит в другую волновую функцию. С другой стороны, оператор M *не факторизуемый*, он не сохраняет различия между чистыми и смешанными состояниями. Иначе говоря, различие между чистыми и смешанными состояниями утрачивается в тех системах, где возникают необратимые процессы, описываемые функцией Ляпунова. Это не означает, что уравнение Шредингера становится неверным, как не перестают выполняться уравнения Гамильтона в классической механике, но различия между чистыми и смешанными состояниями (или между волновыми функциями и матрицами плотности) перестают быть наблюдаемыми.

Введя оператор M , мы можем поступить далее так же, как в случае классической механики. Обычно интегрирование по фазовому пространству заменяется оператором следа (см. (3.32)), и выражение (7.18) принимает вид

$$\Omega = \text{tr } \rho^+ M \rho \geq 0, \quad (8.1)$$

$$d\Omega/dt \leq 0. \quad (8.2)$$

И в этом случае не всегда удастся найти такой оператор M , при котором оба предыдущих неравенства были бы выполнены. Если гамильтониан имеет дискретный спектр, то изменение волновой функции (или ρ) периодично. Следовательно, необходимое условие состоит в существовании непрерывного спектра.

Подробное описание микроскопической теории необратимых процессов выходит за рамки этой книги. Наша цель состоит лишь в том, чтобы помочь читателю разобраться в физическом смысле соответствующих понятий. Сначала мы установим связь между существованием функции Ляпунова типа (8.1) и больцмановским подходом, а затем на качественном уровне рассмотрим некоторые приложения. В гл. 3 говорилось о том, что традиционная квантовая механика привела к нерешенным проблемам, широко обсуждаемым сегодня. Мы получаем возможность по-новому взглянуть на эти проблемы, коль скоро нам удастся непротиворечивым образом включить необратимость в динамическое описание.

Новая теория преобразований

Предположим, что нам удалось построить такой оператор M для классической или квантовой механики, при котором выражения (7.18) или (8.1) задают функцию Ляпунова. Мы еще далеки от идей Больцмана, так как функции Ляпунова (7.18) и (8.1) содержат оператор M , зависящий от «динамики» системы. В противоположность им H -функция Больцмана (7.7) универсальна. Следует отметить, что оператор M порождает новые, негамильтоновы описания динамики. Представим оператор энтропии M в виде произведения оператора T и эрмитово сопряженного оператора $T^\dagger$. Такое представление всегда возможно, так как оператор M положительно определен (T — «квадратный корень» из оператора M). Итак, пусть

$$M = T^\dagger T, \quad (8.3)$$

(далее мы обозначим $\Lambda^{-1} \equiv T$).

Подставляя (8.3) в (8.1) и используя определение эрмитовости (см. (3.11) и (3.34')), получаем

$$\Omega = \text{tr } \tilde{\rho}^+ \tilde{\rho}, \quad (8.4)$$

где $\tilde{\rho}$ — образ плотности при преобразовании

$$\tilde{\rho} = \Lambda^{-1} \rho. \quad (8.5)$$

Этот результат очень интересен тем, что (8.4) — выражение того самого типа, которое мы пытались вывести из (7.14) для описания опыта с обращением скоростей. Мы видим, что функция Ляпунова этого вида может существовать только в новом *представлении*, получаемом из предыдущего с помощью преобразования (8.5). Это преобразование поглощает любую явную ссылку на оператор M в выражении (8.1). Функция Ляпунова определяется не единственным образом. Если выражение (8.4) есть функция Ляпунова, то все выпуклые функционалы от ρ , например

$$\Omega = \text{tr } \tilde{\rho} \ln \tilde{\rho},$$

— также функции Ляпунова (см. приложение А, где показано, что ρ — марковский процесс).

Мы имеем дело с выражением, которое, как H -функция Больцмана (7.7), зависит только от статистического описания системы. Коль скоро состояние системы, задаваемое величиной $\tilde{\rho}$, известно, мы можем вычислить Ω . В частности, состояние $\tilde{\rho}$, приводящее к минимуму величины Ω , служит аттрактором для остальных состояний. Следовательно, существует тесная связь между существованием оператора M и теорией преобразования с оператором Λ (см. определение (8.5)).

Просмотрим еще раз формальные свойства этого преобразования, задаваемые соотношениями (8.1)–(8.4) (подробности см. в книге [Пригожин, в печати]). Запишем сначала в новом представлении уравнения движения. Принимая во внимание определение (8.5), получаем*)

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = \Phi \tilde{\rho}, \quad (8.6)$$

где

$$\Phi = \Lambda^{-1} L \Lambda. \quad (8.7)$$

Новое уравнение движения связано с исходным преобразованием подобия (см. уравнение (3.13)). Но мы ожидаем, что преобразование, позволяющее включить «необратимость», должно быть шире простой замены координат, вы-

*) Имеется соответствие между уравнением (8.6) для $\tilde{\rho}$ и приведенными в п. 4 послесловия ред. перев. кинетическими уравнениями для многочастичных функций распределения.

ражаемой унитарным преобразованием. Поясним, что именно мы имеем в виду. Воспользуемся для этого уравнениями движения (3.36). Выражения в (8.1) можно заменить более явными неравенствами:

$$\Omega(t) = \text{tr } \rho^\dagger(0) e^{iLt} M e^{-iLt} \rho(0) > 0, \quad (8.8)$$

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\text{tr } \rho^\dagger(0) e^{iLt} i(ML - LM) e^{-iLt} \rho(0) \leq 0. \quad (8.9)$$

Затем воспользуемся соотношением (8.5), чтобы перейти к новому представлению, и получим для производства энтропии (выражение (8.9))

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\text{tr } \tilde{\rho}^\dagger(0) e^{i\Phi^\dagger t} i(\Phi - \Phi^\dagger) e^{-i\Phi t} \tilde{\rho}(0) \leq 0. \quad (8.10)$$

Отсюда следует, что разность между Φ и эрмитово сопряженным оператором $\Phi^\dagger$ не равна тождественно нулю:

$$i(\Phi - \Phi^\dagger) \geq 0. \quad (8.11)$$

Из этого неравенства мы делаем важный вывод о том, что новый оператор движения, входящий в преобразованное уравнение Лиувилля (8.6), *не может быть эрмитовым, как оператор Лиувилля L* . Значит, нам необходимо выйти за пределы обычного класса унитарных преобразований (3.11) и расширить симметрию квантовомеханических операторов. К счастью, нетрудно указать класс преобразований, которые необходимо теперь рассматривать. Потребуем, чтобы

$$\langle A \rangle = \text{tr } A^\dagger \rho = \text{tr } \tilde{A}^\dagger \tilde{\rho}. \quad (8.12)$$

Результат не изменится, если мы преобразуем *одновременно* оператор A и функцию распределения ρ .

Кроме того, нас интересуют преобразования, которые явно зависят от оператора Лиувилля. Такова физическая мотивация теории. В гл. 7 было показано, что уравнения типа уравнения Больцмана обладают нарушенной $(L - t)$ -симметрией. Мы хотим реализовать эту новую симметрию с помощью нашего преобразования. Это можно сделать только путем рассмотрения преобразования $\Lambda(t)$, зависящего от L . Плотность ρ и наблюдаемые удовлетворяют одним и тем же уравнениям движения, если не считать того, что оператор L заменяется оператором $-L$ (см. уравнения (3.36) и (3.40)). Мы требуем поэтому, чтобы для наблюдаемой A выполнялось соотношение

$$\tilde{A} = \Lambda^{-1}(-L)A; \quad (8.13)$$

следовательно,

$$\begin{aligned} \text{tr } \tilde{A}^\dagger \tilde{\rho} &= \text{tr } \{[\Lambda^{-1}(-L)A]^\dagger \Lambda^{-1}\rho\} = \\ &= \text{tr } \{A^\dagger [\Lambda^{-1}(-L)]^\dagger \Lambda^{-1}(L)\rho\}. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Приравнивая следу в его исходном виде, получаем

$$[\Lambda^{-1}(-L)]^\dagger = \Lambda(L), \quad \Lambda^{-1}(L) = \Lambda^\dagger(-L). \quad (8.15)$$

В нашем представлении эти соотношения заменяют условие, обычно налагаемое на преобразования в квантовой механике, а именно требование унитарности операторов. Если Λ не зависит от L , то оно является унитарным преобразованием, но этот случай не представляет для нас интереса.

То, что мы находим *неунитарный* закон преобразования, неудивительно. Унитарные преобразования очень похожи на замены координат, не затрагивающие физическое существо рассматриваемой проблемы. Какую бы систему координат мы ни выбрали, физика системы остается неизменной. Теперь же мы решаем совершенно иную проблему. Нам необходимо перейти от одного типа описания (динамического) к другому («термодинамическому»). Именно поэтому нам приходится резко изменять тип представления и прибегать к новому закону преобразования (8.15).

Преобразование это называется унитарным $*$ -преобразованием и обозначается $*$)

$$\Lambda^*(L) = \Lambda^\dagger(-L). \quad (8.16)$$

Оператор в левой части (8.16) мы называем $*$ -эрмитовым оператором, соответствующим оператору Λ ($*$ означает инверсию $L \rightarrow -L$, вслед за которой выполняется эрмитово сопряжение). Из (8.15) видно, что для $*$ -унитарных преобразований обратное преобразование совпадает с $*$ -эрмитово сопряженным. Как мы объясняли, соотношению (8.12) всегда можно удовлетворить унитарными преобразованиями (они возникают, если Λ считать не зависящим от L). Замечательно, что помимо унитарных преобразований существует вполне определенный класс неунитарных преобразований, удовлетворяющих условию эквивалент-

$*$) Существует интересная аналогия с квантовыми статистиками, отличимыми по $+1$ или -1 в функциях распределения. В рассматриваемом нами случае условие эквивалентности (8.12) также приводит к двум классам преобразований $\Lambda^\pm(L) = \Lambda^{-1}(\pm L)$. Выбор « $+$ » приводит к обычным унитарным преобразованиям, выбор « $-$ » ведет к представлениям, соответствующим необратимым процессам.

ности и приводящих к новому виду уравнений движения. Рассмотрим теперь еще раз соотношение (8.7).

Новый динамический оператор Φ получается при преобразовании подобия из L , но это преобразование подобия осуществляется с помощью *-унитарных (а не унитарных!) операторов. Используя эрмитовость оператора L и соотношения (8.15) и (8.16), получаем

$$\Phi^* = \Phi^\dagger(-L) = -\Phi(L), \quad (8.17)$$

или

$$(i\Phi)^* = i\Phi. \quad (8.18)$$

Оператор движения является *-эрмитовым. Это весьма кстати! Действительно, для того чтобы быть *-эрмитовым, оператор должен быть либо эрмитовым и четным относительно инверсии оператора L (т. е. не изменять знак при подстановке $L \rightarrow -L$), либо антиэрмитовым и нечетным (т. е. изменять знак при подстановке $L \rightarrow -L$). Следовательно, *-эрмитов оператор в общем случае можно представить в виде

$$i\Phi = (\overset{\text{чет}}{i\Phi}) + (\overset{\text{нечет}}{i\Phi}). \quad (8.19)$$

Индексы «чет» и «нечет» означают, соответственно, четную и нечетную части нового оператора эволюции во времени Φ . Условие диссипативности (8.11), выражающее существование функции Ляпунова Ω , принимает вид

$$\overset{\text{чет}}{i\Phi} \geq 0. \quad (8.20)$$

Именно четная часть порождает «производство энтропии».

Итак, мы получили новую форму микроскопического уравнения (аналог уравнения Лиувилля в классической или квантовой механике), но наша новая форма содержит в явном виде часть, которую можно сопоставить с функцией Ляпунова. Иначе говоря, уравнение

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = (\overset{\text{нечет}}{\Phi} + \overset{\text{чет}}{\Phi}) \tilde{\rho} \quad (8.21)$$

содержит обратимую и необратимую части. Макроскопическое термодинамическое различие между обратимыми и необратимыми процессами теперь включено в микроскопическое описание.

Особенное удовлетворение вызывает то, что симметрия уравнения (8.21) в точности совпадает с симметрией Больцмана: как было показано при рассмотрении уравне-

ния Больцмана, столкновительный член четен по L , а потоковый нечетен.

Физический смысл уравнений также аналогичен. Четный член включает в себя все процессы, дающие вклад в положительное приращение функции Ляпунова и сдвигающие систему к состоянию равновесия (рассеяние, рождение и уничтожение частиц, затухание и т. д.)*).

Шаг, состоящий во введении неунитарных преобразований, является решающим. От динамического описания в терминах траекторий или волновых пакетов мы переходим к описанию в терминах процессов. Поразительно, как различные элементы подхода «стыкуются», рождая картину, объединяющую динамику и термодинамику. Коль скоро мы постулировали существование функции Ляпунова (8.1), существование представления динамики с характерной нарушенной « $L - t$ »-симметрией следует немедленно.

Вся цепочка выглядит следующим образом:

оператор микроскопической энтропии (M) $\rightarrow$
 $\rightarrow$ неунитарное преобразование $\Lambda \rightarrow$
 $\rightarrow$ *-эрмитов оператор эволюции Φ
(с нарушенной симметрией).

Цепочка ведет от законов динамики, инвариантных относительно обращения времени, к описанию природы, содержащему выделенное направление времени. Включение второго начала термодинамики есть тот механизм, который нарушает инвариантность динамического описания относительно обращения времени. Этот фундаментальный аспект мы подробно рассмотрим в гл. 10.

Апостериори трудно представить, что конфликт между «существующим и возникающим» мог бы быть разрешен как-нибудь иначе. В XIX в. на протяжении долгого времени шла ожесточенная дискуссия между «энергетистами» и «атомистами». «Энергетисты» утверждали, что второе начало термодинамики подрывает механическую концепцию Вселенной. «Атомисты» же возражали на это, что второе начало термодинамики можно было бы примирить с динамикой ценой принятия «дополнительных допущений», например аргументов вероятностного характера. Точный смысл предложения «атомистов» мы можем теперь оценить более точно: «цена» за примирение отнюдь не мала, поскольку речь идет о новой формулировке динамики.

*) Ср. с уравнениями (П.14), (П.15) послесловия ред. перев.

До сих пор мы рассматривали лишь формальные свойства оператора M и его связь с теорией преобразований. Остановимся теперь кратко на построении оператора M и оператора преобразования Λ . Тема эта весьма обширна, и мы затронем ее лишь в общих чертах, чтобы указать методы, которыми надлежит пользоваться (см. также гл. 10 и приложения А и С).

Начнем с классической динамики. Как уже неоднократно упоминалось, в этом смысле необходимо рассматривать две различные ситуации, приводящие к тому типу «слабой устойчивости», при котором можно ожидать существования функции Ляпунова (см. гл. 3).

Для эргодических систем Мисра [Мисра, 1978] доказал, что перемешивание является необходимым, а К-поток — достаточным условием существования оператора микроскопической энтропии M . Как отмечалось в гл. 2, эта классификация динамических систем основана на спектральных свойствах оператора Лиувилля. Из перемешивания следует, что L не имеет дискретных собственных значений, отличных от нулевого, а из К-потока — что все собственные значения оператора L имеют одинаковую кратность. Подчеркнем, что одной эргодичности здесь не достаточно; оператор Лиувилля L не должен иметь дискретных собственных значений, отличных от нуля, которые (см. гл. 2) соответствуют состоянию равновесия, поэтому периодических движений в системе не существует. Мисра показал, что в случае К-потока оператору L можно сопоставить такой сопряженный эрмитов оператор T , что их коммутатор равен константе:

$$-i[L, T] = -i(LT - TL) = 1, \quad (8.22)$$

где 1 — единичный оператор. Эвристические соображения, подтверждающие возможность такого выбора оператора T , приведены дальше (доказательство см. в работе [Мисра, 1978], пример построения оператора T приведен в приложении А). Для К-потоков мы можем перейти к представлению, в котором оператору L соответствует число, например λ , и затем найти оператор T , который в том же представлении определяется производной $i(\partial/\partial\lambda)$.

Здесь особенно наглядно видно, что наш подход вводит новую дополнительность между динамикой и термодинамикой, поскольку соотношение (8.22) формально эк-

вивалентно соотношению между импульсом и координатой в квантовой теории: напомним, что (3.2) приводит к

$$[q_{оп}, p_{оп}] = q_{оп}p_{оп} - p_{оп}q_{оп} = \hbar i. \quad (8.23)$$

Оператор Лиувилля L формально соответствует производной по времени (см. (2.12)). Следовательно, сопряженный оператор T соответствует «времени» в том смысле, что представление

$$L \rightarrow i \frac{\partial}{\partial t}, \quad T \rightarrow t, \quad (8.24)$$

удовлетворяет коммутационному соотношению (8.22). Иначе говоря, мы можем дополнить динамику оператором T , представляющим флуктуирующее время в соответствии с общими замечаниями, приведенными в гл. 7. Простым примером может служить *преобразование пекаря*, называемое так потому, что оно напоминает замешивание теста. (Более подробно это преобразование, или отображение, описано в приложении А.) Рассмотрим единичный квадрат (рис. 8.1, а). Координаты x, y определены по

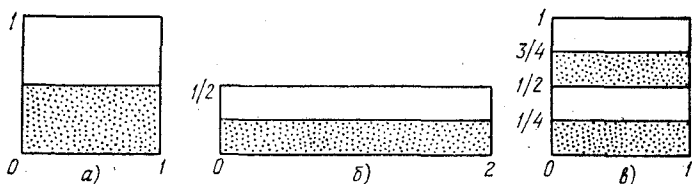


Рис. 8.1. Преобразование пекаря. Сначала единичный квадрат (а) «раскатывается» в прямоугольник $\frac{1}{2} \times 2$ (б), половина которого отрезается и кладется сверху на другую половину. Образуется новый единичный квадрат (в), в котором темные и светлые полосы делят его на четыре, а не на две, как в случае квадрата (а), отдельные области.

модулю 1, т. е. все точки, не лежащие в единичном квадрате, сдвигаются в него прибавлением к координатам или вычитанием из них целых чисел. Например, точка $(x; y) = (1,4; 2,3)$ после переноса в единичный квадрат получает координаты $(0,4; 0,3)$.

Преобразование пекаря производится через одинаковые интервалы времени (т. е. является дискретным преобразованием):

$$\begin{aligned} (x, y) &\rightarrow (2x, \tfrac{1}{2}y) \pmod{1}, & \text{если } 0 \leq x < \tfrac{1}{2}, \\ (x, y) &\rightarrow (2x - 1, \tfrac{1}{2}(y + 1)) \pmod{1}, & \text{если } \tfrac{1}{2} \leq x < 1. \end{aligned}$$

Это отображение имеет простой геометрический смысл: если при $t=t_0$ фазовая точка совпадает с точкой (x, y) , то при $t=t_0 + \tau$ она переходит в точку, получающуюся при сплющивании квадрата в прямоугольник $1/2 \times 2$, отрезании половины и перенесении ее наверх так, чтобы образовался новый квадрат (см. рис. 8.1, б, в).

Хотя преобразование пекаря не гамильтоново динамическое преобразование, на нем можно продемонстрировать многие аспекты гамильтоновых потоков, потому что оно сохраняет меру. Преобразование пекаря приводит в точности к той ситуации, которая описана в гл. 7 в разделе о новой дополнителности: каждая конечная область под действием преобразования распадается на отдельные области.

В случае преобразования пекаря оператор T имеет простой смысл: все его собственные значения суть целые числа от $-\infty$ до $+\infty$. Все его собственные функции соответствуют пространственным распределениям, порождаемым некоторым стандартным распределением за данное число шагов. Например, собственная функция, соответствующая числу 20, получается из распределения, соответствующего нулевому собственному значению, в результате 20-кратного применения преобразования пекаря. Произвольно выбранное распределение (точнее, избыток относительно равномерного равновесного распределения) может иметь вполне определенный возраст. Тогда по определению оно является собственной функцией оператора T . В общем случае распределение не имеет определенного возраста, но допускает разложение в ряд по функциям с вполне определенными возрастами. Тогда имеет смысл говорить о среднем возрасте, о «флуктуации» возраста. Аналогия с квантовой механикой поразительна. Более подробные сведения см. в приложении А.

Когда скоро оператор T известен, мы можем выбрать в качестве M любой оператор, который является возрастающей функцией от T . В результате мы получим функцию Ляпунова (или H -функцию), принимающую минимальное значение при микроканоническом равновесии. Смысл микроканонического распределения очень прост: при любой (конечной) точности одного наблюдения последовательное выполнение преобразования пекаря приводит к распределению, которое равномерно (неоднородность меньше характерного масштаба наблюдения). Особенно замечательно, что в таком простом случае мы действительно можем ввести функционал Ляпунова, который из-

меняется монотонно до тех пор, пока не будет достигнуто распределение, равномерное в указанном выше смысле. Необходимость в переходе к термодинамическому пределу — к большой системе — здесь не возникает.

Кроме того, мы можем, отправляясь от оператора M , ввести неунитарное преобразование Λ и получить *универсальную* функцию Ляпунова. Следуя определению (8.5), запишем

$$\tilde{\rho} = \Lambda^{-1}\rho, \quad (8.25)$$

где

$$\Lambda^{-1} = M^{1/2}(T). \quad (8.26)$$

Теперь уже ясно, что означает зависимость $\Lambda(L)$: преобразование Λ зависит от оператора T , который связан с L коммутационным соотношением (8.22). Инверсия оператора L означает также инверсию оператора T :

$$\Lambda(-L) = \Lambda(-T). \quad (8.27)$$

Мы видели, что Λ — *-унитарный оператор, удовлетворяющий соотношению (8.15). Так как T и $M(T)$ — эрмитовы операторы, то условие (8.15) сводится к соотношению

$$\Lambda^{-1}(L) = \Lambda(-L). \quad (8.28)$$

Производя инверсию оператора L (замену $L \rightarrow -L$), мы получаем обратное преобразование. Такие преобразования хорошо известны в физике. К их числу принадлежит, например, преобразование Лоренца в специальной теории относительности (при изменении относительной скорости двух наблюдателей на противоположную мы получаем обратное преобразование).

Проверка того, что $\tilde{\rho}$ обладает всеми свойствами функции распределения (главным образом, что $\tilde{\rho}$ положительна), произведена в гл. 10 и приложении А.

Обратимся теперь ко второму случаю, в котором мы ожидаем найти слабую устойчивость — к катастрофе Пуанкаре.

Оператор энтропии и катастрофа Пуанкаре

Построение операторов M и Λ в случае катастрофы Пуанкаре представляет более неприступную задачу. Интересно отметить, что именно этот случай был впервые рассмотрен брюссельской группой [Пригожин и др., 1973]. Обзор более поздних работ был опубликован Алкисом Грекосом и

автором этой книги [Грекос и Пригожин, 1977]. Дополнительная трудность возникает из-за того, что нам необходимо знать не только гамильтониан H (или оператор Лиувилля L), но и разложение гамильтониана H на «невозмущенную» часть H_0 и «возмущение» V (см. (2.35)). Это разложение наиболее изящно осуществляется с помощью ортогональных эрмитовых проекционных операторов P и Q , таких, что

$$P + Q = 1, \quad P = P^2, \quad Q = Q^2, \quad PQ = QP = 0. \quad (8.29)$$

В терминах этих операторов

$$PH = H_0, \quad QH = V. \quad (8.30)$$

Используя операторы P и Q , мы можем теперь разложить оператор L или его резольвенту $(L - z)^{-1}$. По определению

$$\frac{1}{L - z} = P \frac{1}{L - z} P + P \frac{1}{L - z} Q + Q \frac{1}{L - z} P + Q \frac{1}{L - z} Q. \quad (8.31)$$

Несложные преобразования приводят к тождеству

$$P \frac{1}{L - z} P = \frac{1}{PLP + \Psi(z) - z}, \quad (8.32)$$

где

$$\Psi(z) = -PLQ \frac{1}{QLQ - z} QLP \quad (8.33)$$

($\Psi(z)$ — так называемый оператор столкновений, играющий центральную роль в этом подходе).

Поведение оператора $\Psi(z)$ при $z \rightarrow 0$ представляет особый интерес, так как определяет асимптотическое поведение функции распределения (т. е. предела $\rho(t)$ при $t \rightarrow \infty$). Более точно можно показать, что традиционные кинетические уравнения типа уравнения Больцмана (или уравнение Паули в квантовой механике) могут быть выведены из так называемого основного уравнения для N -частичной функции распределения скоростей ρ_0 , записанного в виде

$$i \frac{\partial \rho_0}{\partial t} = \Psi(0) \rho_0, \quad (8.34)$$

где $\Psi(0)$ — предел оператора $\Psi(z)$ при $z \rightarrow 0$. Таким образом, существование кинетического уравнения тесно свя-

зано с необращением в нуль предела $\Psi(0)$ оператора столкновений $\Psi(z)$, зависящего от z^*).

Замечательно, что $\Psi(0)$ входит и в теорию динамических инвариантов в связи с теоремой Пуанкаре. Предположим, что оператор P проектирует на пространство инвариантов, соответствующих невозмущенному движению, которое задает гамильтониан H_0 . Вводя возмущение V , мы надеемся «продолжить» невозмущенный инвариант до нового, например φ , удовлетворяющего условию (2.33) ($L\varphi = 0$) и обладающего и P - и Q -частями:

$$\varphi = P\varphi + Q\varphi.$$

Однако из определения оператора $\Psi(z)$ следует, что это возможно только в том случае, если выполняется условие

$$\Psi(0)P\varphi = 0 \quad (8.35)$$

(см., например, [Пригожин и Грекос, 1977]). Если $\Psi(0)$ обращается в нуль, то условие (8.35) выполняется всегда, и инварианты невозмущенного гамильтониана H_0 могут быть продолжены до инвариантов возмущенного гамильтониана H . С другой стороны, в случае катастрофы Пуанкаре (см. гл. 2) инварианты невозмущенного гамильтониана H_0 не могут быть продолжены до инвариантов возмущенного гамильтониана H (кроме самого гамильтониана H или функций от H), из чего следует, что оператор $\Psi(0)$ отличен от нуля.

Необращение в нуль $\Psi(0)$ является только необходимым, но не достаточным условием построения операторов M или Λ . Нам нужны более сильные условия, связанные с поведением дисперсионного уравнения

$$\Psi(z) - z = 0. \quad (8.36)$$

Это уравнение должно допускать комплексные корни. Для решения этой проблемы был развит особый метод, получивший название «субдинамики» (см., например, [Пригожин и Грекос, 1977]). Краткий пример приведен в следующем разделе (см. также приложение В).

В заключение следует подчеркнуть, что построение оператора Ляпунова M неунитарного преобразования Λ

*) Предельный переход $z \rightarrow 0$ ($t \rightarrow \infty$) ограничен условием $t \ll \tau_{\text{рел}}$, где $\tau_{\text{рел}}$ — характерное время, определяемое интегралом столкновений (см. пп. 4, 12 послесловия ред. перев. Предельному переходу $z \rightarrow 0$ там отвечает $\Delta \rightarrow 0$).

не предполагает какой-нибудь единственный механизм на уровне динамического уравнения. Могут участвовать различные механизмы. Важно, что они приводят к такой сложности на микроскопическом уровне, при которой основные понятия траектории или волновой функции должны уступить место статистическому ансамблю.

Микроскопическая интерпретация второго начала термодинамики; коллективные моды

Функцию Ляпунова, удовлетворяющую условиям (8.1), еще нельзя отождествить с термодинамической энтропией: она все еще соответствует чисто динамическому понятию, которое может быть даже применимо к классам «малых» динамических систем. Кроме того, ни M , ни Ω не определены однозначно. Чтобы отождествить Ω с макроскопической энтропией, необходимо ввести дополнительные предположения. Точнее, из всех необратимых процессов необходимо оставить только те, которые имеют простой макроскопический смысл*). Следует отметить, что некоторые из процессов, вынуждающих систему перейти в состояние

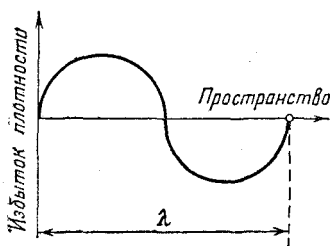


Рис. 8.2. Избыток плотности как функция расстояния.

равновесия, обладают замечательной универсальностью и соответствуют макроскопическим временным масштабам. Это — так называемые гидродинамические моды, связанные с эволюцией таких сохраняющихся величин, как числа частиц, импульса и энергии [Форстер, 1975]. Проиллюстрировать наше замечание можно на системе с неравномерным распределением плотности. Избыточная плотность представлена на рис. 8.2.

Поскольку частицы не могут исчезать (химические реакции в системе не идут), то равномерность распределения достигается только за счет медленного процесса диффузии. Простая модель броуновского движения, приведенная в гл. 1, показывает, что средний квадрат смещения пропорционален времени:

$$\langle r^2 \rangle \sim Dt. \quad (8.37)$$

*) См. пп. 9, 10 послесловия ред. перев.

Мы ожидаем, что неоднородность исчезнет, когда расстояние, пройденное частицами, станет по порядку величины сравнимым с длиной волны возмущения (8.37). Следовательно, время, необходимое для разрушения флуктуаций плотности, по порядку величины равно

$$\tau \sim \lambda^2/D. \quad (8.38)$$

С увеличением длины волны время τ возрастает. Это — процессы того же типа, с которыми мы встречались в классической гидродинамике. Их с полным основанием можно назвать *коллективными* процессами, так как они охватывают огромное число частиц (если длина волны — макроскопическая величина). Такие коллективные процессы включают в себя и обратимые, и необратимые процессы, например распространение волн и затухание. Следовательно, для описания их особенно пригодны уравнения типа уравнения (8.21), так как они допускают разбиение на две части.

Для построения оператора энтропии и функции преобразования нам необходимо ввести, как в предыдущем разделе, оператор столкновений $\Psi(z)$, но в дисперсионных уравнениях следует удерживать только долгопериодические моды. Недавно это было сделано Марией Теодозопулу и Алкисом Грекосом [Теодозопулу и Грекос, 1978], показавшим, что функция Ляпунова (8.1) в точности совпадает в рассматриваемом случае с макроскопической энтропией — функцией Ляпунова, задаваемой выражением (4.30) [Теодозопулу, Грекос и Пригожин, 1978]. Кроме того, моменты уравнения движения (8.21) являются макроскопическими аналогами макроскопических гидродинамических уравнений.

Такое положение нельзя не признать весьма удовлетворительным: построен мост между микроскопической и макроскопической физикой. Микроскопическая функция Ляпунова, введенная в динамическое описание, обретает прямой макроскопический смысл. Единственные допущения, которые для этого необходимы, — короткодействующие силы и малость отклонений от равновесия, необходимая для получения линеаризованных уравнений гидродинамики.

Аналогичные результаты были давно известны для разреженных газов. Отправным пунктом служило уравнение Больцмана. Интересно отметить, что в полном согласии с ожидаемой общностью второго начала неравновесная

термодинамика по крайней мере в области линейности теперь может быть выведена из статистической теории независимо от какого бы то ни было предположения относительно плотности системы.

Частицы и диссипация; негамильтонов микромир

Как уже упоминалось, уравнение (8.21) представляет интерес прямой связью со вторым началом термодинамики через неравенство (8.20). Эта связь имеет непосредственное отношение к основному вопросу, оставшемуся без ответа, несмотря на все усилия разрешить его: как понятие элементарной частицы связано с понятием взаимодействия?

Выбирая в качестве примера взаимодействие электронов и фотонов, о котором шла речь в гл. 3, мы обычно начинаем с гамильтониана, содержащего «голые» частицы (электроны и фотоны) и взаимодействие. Голые частицы не могут быть «физическими». Из-за электромагнитного взаимодействия между электронами и фотонами электрон всегда окружен облаком фотонов. Голый электрон (без фотонов) — не более, чем формальное понятие. Затем мы производим «перенормировку» и используем часть взаимодействия для изменения таких физических характеристик частицы, как ее масса или заряд. Но где следует прервать процесс перенормировки? Даже после того, как система перенормирована, по-прежнему остается нерешенной «гамильтонова дилемма»: либо не вполне определенные частицы (так как энергия частично находится «между» электронами и фотонами), либо невзаимодействующие частицы (в представлении с диагональным полным гамильтонианом).

Существует ли выход? Важно, что теперь мы располагаем третьим описанием в терминах процессов (рис. 2.5 и 8.3). Электроны и фотоны участвуют в различных физических процессах, например, в процессах рассеяния, испускания и поглощения фотона. Эти процессы сдвигают полную систему (электроны плюс фотоны) в сторону равновесия. Кроме того, эти процессы «реальны», они являются составной частью эволюции физической вселенной. Как бы ни изменялся выбор представления, эти процессы заведомо не «оттрансформируются» — не исчезнут в результате того или иного преобразования. Следовательно, любое описание, каким бы оно ни было, должно полу-

чатся с помощью *-унитарного преобразования, приводящего к условию диссипативности (8.20).

Но этого заведомо недостаточно: существуют семейства *-унитарных преобразований, все члены которых удовлетворяют условию (8.20). Какому преобразованию следует отдать предпочтение? Эта проблема полностью аналогична проблеме правил квантования Борна — Гейзенберга —

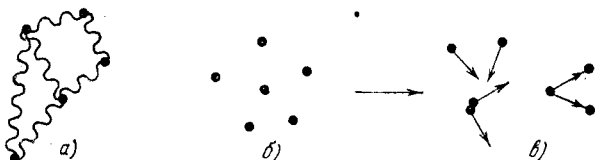


Рис. 8.3. Три описания системы: а и б) два гамильтоновых описания; в) описание в терминах процессов.

Йордана, о которых мы упоминали в гл. 3. Последняя была решена путем рассмотрения всех *унитарных* преобразований и выбора того из них, которое диагонализует оператор Гамильтона. В нашем случае нам также необходимо «правило квантования», но новое, позволяющее производить выбор нужного преобразования среди *-унитарных преобразований. Каким образом можно сформулировать такое правило, мы покажем дальше. Как и следует ожидать, оно будет дано в терминах супероператоров.

Напомним, что оператор Лиувилля соответствует коммутатору (см. (3.35))

$$L\rho = H\rho - \rho H. \quad (8.39)$$

Но мы можем ввести также «антикоммутатор»:

$$\mathcal{H}\rho = \frac{1}{2}[H\rho + \rho H]. \quad (8.40)$$

Две величины L и $\mathcal{H}$ — *супероператоры* (напомним, что обычные операторы действуют на волновые функции, в то время как L и $\mathcal{H}$ действуют на операторы). Среднее значение энергии представимо в терминах новой величины $\mathcal{H}$ в виде (см. (3.38))

$$\langle H \rangle = \text{tr } H\rho = \frac{1}{2} \text{tr } (H\rho + \rho H) = \text{tr } \mathcal{H}\rho. \quad (8.41)$$

Применим преобразование Λ к L и к $\mathcal{H}$. Помимо соотношения (8.7) мы получим также соотношение

$$\tilde{\mathcal{H}} = \Lambda \mathcal{H} \Lambda^{-1}. \quad (8.42)$$

Выберем Λ таким, чтобы выполнялось условие (8.20) и,

кроме того, соотношение (8.41) было представимо в виде

$$\langle H \rangle = \sum_i \tilde{E}_i \tilde{\rho}_{ii}. \quad (8.43)$$

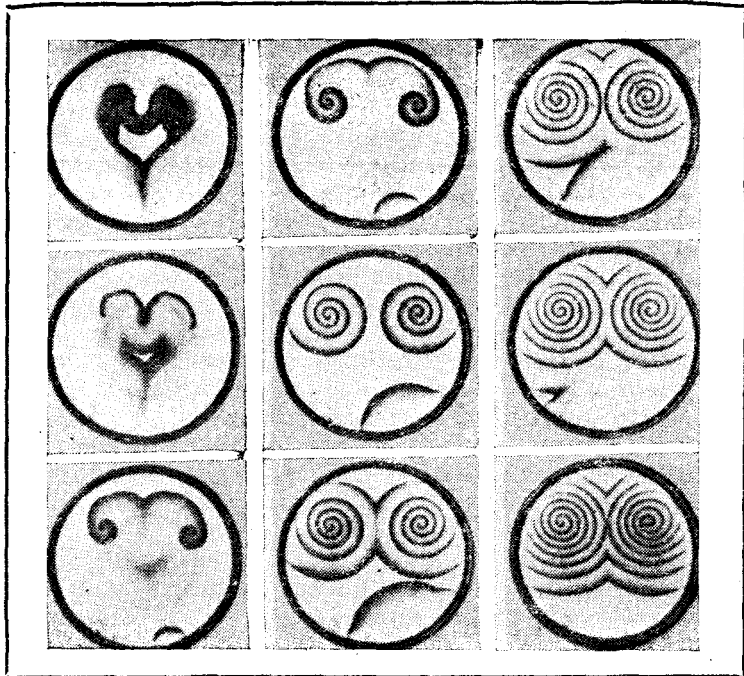
Если такое Λ найдено, то E_i можно рассматривать как уровни энергии нашей системы. В результате мы получаем наиболее удовлетворительное описание системы: система эволюционирует в согласии со вторым началом термодинамики (неравенство (8.20)), и тем не менее частицы обладают вполне определенными значениями энергии.

Суть примененного нами метода можно сформулировать следующим образом. В обычной квантовой механике и энергетические уровни (см. (3.16)), и эволюция во времени (см. (3.17)) определяются одной и той же величиной — оператором Гамильтона $H_{\text{оп.}}$. В этом своего рода «вырождение», присущее квантовой механике. Но после Λ -перехода формализм супероператоров позволяет нам получить два оператора: Φ для эволюции во времени (см. (8.2)) и $\tilde{\mathcal{H}}$ для определения уровней энергии. Тем самым снимается вырождение для тех систем, для которых можно определить *-унитарное преобразование, приводящее к представлению Ляпунова.

Метод совершенно нов [Пригожин и Джордж, 1978; Джордж и др., 1978]. Он с успехом применялся к весьма простой модели («модели Фридрихса»), но общность его пока не была исследована. Мы упомянули его здесь потому, что он позволяет обходить технические трудности, о которых говорилось в гл. 3, и приводит к строго экспоненциальному распаду (времени жизни матричного элемента $\overset{\text{чет}}{\Phi}$). Не следует также забывать о том, что на карту поставлено целиком понятие «элементарной частицы»! *).

Классический порядок требовал: сначала частицы, потом второе начало, существующее до возникающего! Возможно, что когда мы доходим до уровня элементарных частиц, этот порядок нарушается. Означает ли это, что возникающее предшествует существующему? Но, в конце концов, элементарная частица вопреки ее названию не является объектом, который нам «дан»: его необходимо построить, и не исключено, что в процессе построения существенную роль может играть *возникновение* — участие частиц в эволюции физического мира.

*) См. пп. 15, 16 послесловия ред. перев.



Глава 9

ЗАКОНЫ ИЗМЕНЕНИЯ

Дилемма Эйнштейна

Эту главу я пишу в 1979 г. — в год столетия со дня рождения Эйнштейна. Никто не внес большего вклада в статистическую теорию материи и, в частности, в теорию флуктуаций, чем Эйнштейн. Обратив формулу Больцмана (1.10), Эйнштейн выразил вероятность макроскопического состояния в терминах связанной с этим состоянием энтропии. Этот шаг оказался решающим для всей макроскопической теории флуктуаций (представляющих особый интерес вблизи критических точек). Формула Эйнштейна является основным элементом в доказательстве соотношений взаимности Онсагера (4.20).

Предложенное Эйнштейном описание броуновского движения, кратко изложенное в гл. 1, было одним из первых примеров «случайных процессов». Оно и поныне

не исчерпало своего значения. Описанное в гл. 6 моделирование химических реакций с помощью марковских цепей представляет собой дальнейшее развитие эйнштейновских идей.

Наконец, именно Эйнштейн первым осознал фундаментальное значение постоянной Планка h как величины, приводящей к дуализму волна — частица. Эйнштейн рассматривал электромагнитное излучение. Но примерно через двадцать лет де Бройль распространил соотношения Эйнштейна на материю. Гейзенберг, Шредингер и другие придали этим идеям математическую форму. Но если материя есть и волна, и частицы, то понятие траектории, столь характерное для классического детерминизма, утрачивается. Квантовая теория позволяет делать только статистические предсказания (см. гл. 3 и приложение D). Идея о том, что такие статистические соображения отражают объективные особенности природы, оставалась неприемлемой для Эйнштейна до конца его жизни. В известном письме к Максу Борну [Эйнштейн, 1969] он писал:

«Вы верите в бога, играющего в кости, я — в полный закон и порядок в мире, который существует объективно и который я чисто умозрительным путем пытаюсь охватить. Я твердо верю, но надеюсь, что кто-нибудь откроет более реалистический подход или более приемлемую основу, чем удалось сделать мне. Даже огромный успех, выпавший вначале на долю квантовой теории, не убеждает меня в том, что в основе всего лежит игра в кости, хотя я отчетливо сознаю, что Ваши более молодые коллеги сочтут это проявлением старческого возраста».

Почему Эйнштейн занял столь непримиримую позицию по отношению к новым взглядам на время и случайность? Почему он предпочел интеллектуальную изоляцию любому компромиссу по этим вопросам?

К числу наиболее трогательных документальных свидетельств о жизни Эйнштейна по праву относится его переписка со старым другом Микеланджело Бессо [Эйнштейн, 1972]. Эйнштейн обычно неохотно рассказывал о себе, но Бессо был корреспондентом особого рода. Они познакомились в Цюрихе еще в молодости, когда Эйнштейну было семнадцать лет, а Бессо двадцать три года. Именно Бессо взял на себя заботы о первой жене Эйнштейна и его детях, когда Эйнштейн работал в Берлине. Хотя чувство дружеской привязанности Бессо и Эйнштейн пронесли через всю жизнь, их интересы с годами

разошлись. Бессо все больше погружался в проблемы литературы и философии, стремясь добраться до смысла человеческого существования. Он знал, что отклик у Эйнштейна находят только темы, затрагивающие проблемы научного характера, но интересы самого Бессо все более отдалялись от естественных наук. Как уже говорилось, Эйнштейн и Бессо сохранили дружбу до конца жизни: Бессо умер в 1955 г. за несколько месяцев до кончины Эйнштейна. Для нас сейчас особый интерес представляет заключительная часть переписки между Эйнштейном и Бессо — с 1940 по 1955 гг.

Бессо в своих письмах вновь и вновь возвращается к проблеме времени. Что такое необратимость? Как она связана с основными законами физики? И Эйнштейн всякий раз терпеливо отвечает: необратимость — это иллюзия, субъективное впечатление, обусловленное некими исключительными начальными условиями. Бессо остался неудовлетворенным ответами Эйнштейна. Свою последнюю научную статью он направил в журнал *Archives des Sciences*, выходящий в Женеве. Восьмидесятилетний Бессо предпринял в ней попытку примирить общую теорию относительности и необратимость времени. Эйнштейн не был в восторге от идей своего друга. «Ты ступил на скользкую почву, — писал он ему. — Необратимость не заложена в основных законах физики. Тебе придется признать, что субъективное время с присущим ему акцентом на «теперь» не имеет объективного смысла». После кончины Бессо Эйнштейн написал трогательное письмо его вдове и сыну: «Микель немного опередил меня и первым ушел из этого странного мира. Это не важно. Для нас, убежденных физиков, различие между прошлым, настоящим и будущим не более чем иллюзия, хотя и навязчивая».

Эйнштейн верил в бога Спинозы, бога, отождествляемого с природой, бога высшего разума. В этой концепции нет места для свободного творения, для случайности, для свободы воли. Любая случайность, любая стохастичность не более чем «кажимость», иллюзия. Если мы думаем, будто свободны в своих действиях, то лишь потому, что не знаем истинных причин, их вызывающих.

А где мы находимся сейчас? Думаю, что основной прогресс, достигнутый со времен Эйнштейна, состоит в следующем. Мы начали понимать, что вероятность не обязательно связана с незнанием, что расстояние между детерминированным и вероятностным описаниями не

столь велико, как считали современники Эйнштейна и сам Эйнштейн. Пуанкаре [Пуанкаре, 1914] отмечал, что если мы бросаем игральную кость и используем вероятности для предсказания исхода бросания, то это отнюдь не означает, будто понятие траектории становится неприменимым. Ничуть не бывало! Тип рассматриваемой системы таков, что в любом сколь угодно малом интервале начальных условий к каждой грани идет одинаковое число траекторий. Перед нами не что иное, как простой вариант неоднократно обсуждавшейся проблемы динамической неустойчивости (см. гл. 2, 3, 7 и 8). Прежде чем мы вернемся к ней в очередной раз, дадим краткий обзор уже описанных нами законов изменения.

Время и изменение

В гл. 1 были изложены методы, развитые на протяжении десятилетий для описания изменения. По существу их можно разделить на три класса: макроскопические методы, позволяющие получать эволюцию во времени средних (закон Фурье, химическая кинетика и т. д.), статистические методы (цепи Маркова) и классическая и квантовая механика.

В последние годы выяснились некоторые неожиданные обстоятельства. Прежде всего, нельзя не упомянуть неожиданное богатство макроскопического описания, проявляющееся особенно остро в нелинейных, далеких от равновесия ситуациях. Это хорошо видно на примере реакционно-диффузионных уравнений, рассмотренных в гл. 5. Даже простые системы оказались способными приводить к последовательным бифуркациям и различным пространственно-временным структурам. Это сильнее всего ограничивает унифицирующую силу макроскопического описания и вынуждает нас отказаться от надежды найти в рамках его непротиворечивое описание эволюции во времени. Действительно, все ветви, изображенные на рис. 5.2, удовлетворяют соответствующим граничным условиям (в отличие от классических задач теории потенциала, в которых при данных граничных условиях существует единственное решение). Кроме того, макроскопические уравнения не дают информации относительно того, что происходит в точках бифуркаций. Какая доля систем развивается по тому или иному пути, претерпевая соответствующие последовательности бифуркаций?

Нам не остается ничего другого, как обратиться к стохастической теории, например к цепям Маркова. Но и здесь нас также ожидает нечто новое. Особый интерес представляет тесная связь между флуктуациями и бифуркациями (см. гл. 6), которая приводит к глубоким изменениям в классических результатах теории вероятностей. Закон больших чисел перестает действовать вблизи бифуркаций, и единственность решений линейных основных уравнений для распределения вероятности утрачивается (см. раздел о неравновесных фазовых переходах в гл. 6)*).

И все же в отношении между стохастическими и макроскопическими методами не остается каких-либо неясностей. В тот самый момент, когда средние величины перестают удовлетворять замкнутым уравнениям (т. е. вблизи точек бифуркации), нам приходится использовать на полную мощь аппарат статистической теории. Вместе с тем отношение между макроскопическими или стохастическими и динамическими методами остается нерешенной проблемой. В прошлом неоднократно предпринимались попытки рассматривать этот вопрос с различных точек зрения. Например, в прекрасной книге «Природа физического мира» [Эддингтон, 1958, с. 75] Эддингтон ввел различие между «первичными законами», управляющими поведением отдельных частиц, и вторичными законами, например принципом возрастания энтропии, применимыми только к большим скоплениям атомов или молекул.

Эддингтон сознавал важность понятия энтропии. В его книге (с. 103) читаем следующее: «Думаю, что с точки зрения философии науки концепцию, основанную на использовании понятия энтропии, надлежит включить в число наиболее фундаментальных вкладов девятнадцатого столетия в научное мышление. Она явилась своего рода реакцией на мнение, будто все, достойное внимания науки, может быть открыто микроскопическим исследованием объектов».

Каким образом «первичные» законы могут сосуществовать с «вторичными»? «Не следует удивляться,— писал Эддингтон (с. 98),— если в процессе перестройки всей схемы физики, к которой нас вынуждает квантовая теория, вторичные законы обретут первостепенное значение, а первичные отойдут на задний план».

*) См. сноску на с. 148.

Квантовая теория, действительно, играет некоторую роль, ибо вынуждает нас отказаться от понятия классической траектории. Но с точки зрения связи со вторым началом термодинамики фундаментальное значение, насколько можно судить, приобретает неоднократно обсуждавшееся понятие неустойчивости. Структура уравнений движений со «случайностью» на микроскопическом уровне возникает при таком подходе, как необратимость на макроскопическом уровне. В этом смысле сущность необратимости предвосхитил Пуанкаре, писавший [Пуанкаре, 1921]:

«И, наконец, говоря обычным языком, можно сказать, что закон сохранения энергии (или принцип Клаузиуса) может иметь только одно значение, а именно — общего свойства всех возможных вариантов; но согласно детерминистической гипотезе существует лишь единственная возможность, и закон сохранения энергии тем самым утрачивает всякий смысл. С другой стороны, согласно недетерминистической гипотезе закон сохранения энергии, даже если бы он был неким абсолютным свойством, все равно имел бы смысл как ограничение на свободу. Но эти слова напоминают мне, что я зашел уже слишком далеко и рискую покинуть области математики и физики».

Уверенность Пуанкаре в детерминистическом по своей основе описании зиждилась на слишком прочной основе, чтобы он мог серьезно рассматривать статистическое описание природы. Мы сейчас находимся в совершенно иной ситуации. За многие годы, отделяющие нас от того времени, когда был написан приведенный выше отрывок, наша уверенность в детерминистическом описании природы была поколеблена и на микроскопическом и на макроскопическом уровнях. Придя к столь смелым заключениям, мы так и не оправились от ужаса!

Кроме того, мы видим, что наши выводы в известном смысле совпадают с теми, к которым пришли Больцман и Пуанкаре. Больцман как истинный первооткрыватель в физике, руководствуясь необычайно тонкой физической интуицией, предугадал тип уравнения, способного описывать эволюцию материи на микроскопическом уровне и тем не менее охватывать необратимые процессы. Пуанкаре с присущей ему математической проницательностью не удовлетворяли аргументы на чисто интуитивном уровне. Он ясно видел то единственное направление, в кото-

ром можно было бы получить решение*). По моему убеждению, методы, изложенные в нашей книге (см. гл. 7, 8 и приложения), служат связующим звеном между гениальным интуитивным прозрением Больцмана и выдвинутыми Пуанкаре требованиями математической строгости.

Математизация приводит нас к новому понятию времени и необратимости, к рассмотрению которого мы сейчас переходим.

Время и энтропия как операторы

Значительная часть гл. 7 посвящена изложению некоторых из наиболее важных попыток, предпринятых в прошлом для того, чтобы определить энтропию на микроскопическом уровне. Особое внимание уделялось фундаментальному вкладу, внесенному Больцманом в развитие этой области физики, и его высшему достижению — открытию H -функции (7.7). Однако независимо от остальных замечаний соображения, высказанные Пуанкаре, позволяют считать, что H -теорема Больцмана «не выводима» из динамики. Кинетическое уравнение Больцмана, на котором основан вывод H -теоремы, не обладает симметрией классической динамики (см. раздел «Кинетическая теория Больцмана» в гл. 7 и раздел «Новая теория преобразований» в гл. 9). Несмотря на неоспоримое историческое значение, H -теорема Больцмана может в лучшем случае претендовать на роль феноменологической модели**).

Теория ансамблей также не уводит нас дальше, даже если мы расширим ее, присоединив энтропию с микроскопическим фазовым множителем (в классической механике) или эрмитовым оператором (в квантовой механике). Эти отрицательные выводы изложены в разделах «Энтропия Гиббса», «Теорема Пуанкаре — Мисры» в гл. 7.

Все сказанное чрезвычайно сужает возможности вы-

*) Здесь полезно отметить, что уравнение Больцмана (без учета флуктуаций функции распределения) является фактически примером уравнения механики сплошной среды. Разница с уравнениями гидродинамики в том, что рассматривается не трехмерное пространство координат, а шестимерное пространство координат и импульсов. Допустимость пренебрежения флуктуациями функции распределения обусловлена возможностью усреднения по физически бесконечно малому объему (см. п. 10 послесловия ред. перев.).

**) См. послесловие ред. перев.

хода из создавшегося положения. Нам остается лишь принять, что необратимость обусловлена ошибками или дополнительными предположениями, вводимыми в классическую или квантовую механику.

Однако недавно появился еще один совершенно иной подход: возникла идея связать макроскопическую энтропию (или функцию Ляпунова) с оператором микроскопической энтропии M^*).

Это — весьма знаменательная веха. В классической механике мы привыкли к наблюдаемым, зависящим от корреляций и импульсов. Введение оператора Лиувилля L в классическую и квантовую теорию ансамблей (см. гл. 2 и 3) подготовило нас к новому шагу, имеющему совершенно иную природу. Действительно, теория ансамблей считалась «приближением», в то время как «основная» теория формулировалась в терминах траекторий или волновых функций. С введением оператора M положение резко изменилось. Основным стало описание в терминах пучков траекторий или функций распределения без последующей детализации и перехода к отдельным траекториям или волновым функциям.

Физический смысл энтропии и времени как операторов мы рассмотрим в гл. 10 и в приложениях.

Операторы впервые были введены в физику при создании квантовой механики, поэтому в сознании большинства ученых операторы и поныне остаются тесно связанными с квантованием и появлением постоянной Планка $\hbar$. В действительности же связь операторов с физическими величинами имеет более широкий смысл и совершенно не зависит от квантования. Введение операторов, по существу, означает, что по каким-то причинам — либо из-за неустойчивости и случайности на микроскопическом уровне (см. приложение А), либо из-за квантовых «корреляций» (см. приложение D) — нам пришлось отказаться от классического описания в терминах траекторий.

В случае классической механики ситуацию можно представить следующим образом. Обычное описание (рис. 9.1, а) в терминах траекторий или орбит порождено уравнениями Гамильтона (2.4). Другое описание (рис. 9.1, б) — в терминах функций распределения (2.8), их эволюция определяется оператором Лиувилля.

*) Мы ограничимся здесь лишь предварительными замечаниями. Более подробно вопрос о физическом смысле операторов энтропии и времени рассмотрен в гл. 10.

Два описания (*a* и *b*) могут отличаться только в том случае, если свобода перехода от одного описания к другому нарушается в какой-то момент. Физические причины такого нарушения рассмотрены в разделе о слабой устойчивости в гл. 2. Эксперименты, выполненные со сколь угодно высокой, но конечной точностью, позволяют указать лишь *конечную* область фазового пространства, в которой может быть локализована рассматриваемая

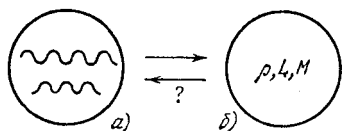


Рис. 9.1.

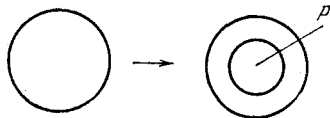


Рис. 9.2.

система. Вопрос, таким образом, сводится к тому, возможно ли (по крайней мере в принципе) совершить предельный переход, схематически изображенный на рис. 9.2, от этой области к точке *P*, к δ -функции, соответствующей вполне определенной орбите.

Возможность такого предельного перехода тесно связана с проблемой слабой устойчивости, рассмотренной в гл. 2. Если в любой *сколь угодно малой* области фазового пространства существует пучок траекторий, то предельный переход становится невыполнимым. Микроскопическое описание в этом случае настолько «сложно», что мы не можем выйти за его рамки в терминах функций распределения*). В настоящее время известны два типа динамических систем, для которых это так, — системы с достаточно сильными свойствами перемешивания и системы с катастрофой Пуанкаре (см. гл. 2 и 7, а также приложения А и В). В действительности почти все динамические системы за исключением нескольких «школьных» примеров принадлежат к этим категориям. Более подробно мы рассмотрим затронутый нами вопрос в следующем разделе.

Можно было бы думать, что такие «естественные пределы» классической или квантовой физики отрицательно

*) Как будет показано в гл. 10, микроскопическое описание, приводящее к термодинамике на *макроскопическом* уровне, *нелокально*: вместо точек в пространстве-времени необходимо рассматривать «области», протяженность которых связана с неустойчивостью движения.

сказываются на их способности делать предсказания. Я считаю, что в действительности верно обратное. Теперь мы можем составлять прогнозы относительно эволюции функций распределения, выходящие за пределы того, что можно сказать об отдельных траекториях. Возникают новые понятия.

К числу наиболее интересных из них относятся оператор микроскопической энтропии M и оператор времени T . Здесь мы сталкиваемся со «вторым», внутренним временем, совершенно отличным от времени, нумерующего в классической или квантовой механике траектории или волновые функции. Было показано, что оператор времени удовлетворяет новому соотношению неопределенности с оператором Лиувилля L (см. (8.22), гл. 10 и приложения А и С). Средние $\langle T \rangle$, $\langle T^2 \rangle$ можно определить с помощью билинейных форм

$$\langle T \rangle = \text{tr } \rho^\dagger T \rho, \quad \langle T^2 \rangle = \text{tr } \rho^\dagger T^2 \rho. \quad (9.1)$$

Интересно отметить, что «обычное» время — динамический параметр — становится средним оператора нового времени. Это следует из соотношения неопределенности (8.22), из которого получаем

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle T \rangle &= \frac{d}{dt} \text{tr} [(e^{-iLt} \rho)^\dagger T e^{-iLt} \rho] = \\ &= i \text{tr} [\rho^\dagger e^{iLt} (LT - TL) e^{-iLt} \rho] = \text{tr } \rho^\dagger \rho = \text{const.} \end{aligned} \quad (9.2)$$

Выбором подходящей нормировки константу в правой части (9.2) можно сделать равной единице. Тогда

$$dt = d\langle T \rangle. \quad (9.3)$$

В рассматриваемом нами простом случае среднее внутреннее время T совпадает с астрономическим временем, измеряемым параметром t (см. гл. 10). Однако такое совпадение не приводит ни к каким недоразумениям: время T имеет существенно иной характер, поскольку возникает из неустойчивости движения динамической системы. Связь T с обычным временем проистекает из того, что собственные значения оператора T — то самое время, которое мы считываем с циферблатов обычных часов (см. также гл. 10 и приложение А). Иначе говоря, макроскопическое время есть просто среднее от оператора нового времени. Обычное понятие времени мы обретаем вновь лишь в том случае, если T становится триви-

альным оператором, таким, что (в классической механике)

$$T\rho(x, v, t) = t\rho(x, v, t). \quad (9.4)$$

В этом случае «возраст» не зависит от вида распределения в фазовом пространстве.

Наоборот, из нового понятия следует, что возраст зависит от самого распределения и, таким образом, не является более внешним параметром, простой меткой, как в традиционной формулировке (см. приложение А).

Мы видим, как глубоко изменяет новый подход наше традиционное представление о времени, которое возникает как своего рода среднее от «индивидуальных» времен ансамбля.

Уровни описания

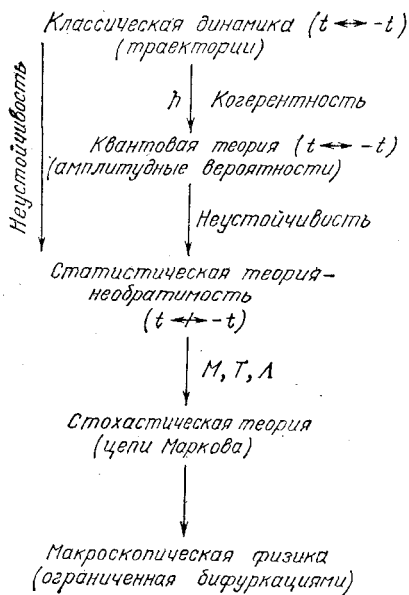
В течение долгого времени абсолютная предсказуемость классической механики, или физики существующего, считалась неотъемлемым элементом научной картины физического мира. Весьма замечательно, что за три столетия существования современной науки (думаю, что годом рождения ее с полным основанием можно считать 1685 г.— год, когда Ньютон представил Королевскому обществу свои «Математические начала») научная картина претерпела сдвиг в сторону новой, более тонкой концепции, в которой существенную роль играют и детерминистические, и стохастические особенности.

Рассмотрим только статистическую формулировку второго начала термодинамики, предложенную Больцманом, в которой впервые существенная роль была отведена понятию вероятности. Мы имеем затем квантовую механику, сохраняющую детерминизм, но в рамках теории, которая оперирует с волновыми функциями, имеющими вероятностный смысл. Так вероятности впервые вошли в основополагающее микроскопическое описание.

Эволюция такого рода продолжается и поныне. Существенно стохастические элементы мы находим не только в теории бифуркаций на макроскопическом уровне (см. гл. 5), но и в микроскопическом описании, которое дает даже классическая механика (см. гл. 7 и 8). Как было показано, эти новые элементы в конечном счете приводят к новым понятиям времени и энтропии, следствия которых еще нуждаются в дальнейшем изучении.

Замечательно, что классическая динамика, статистическая механика и квантовая теория допускают рассмот-

рение с точки зрения ансамблей, введенных Эйнштейном и Гиббсом. Если переход от ансамбля к индивидуальной траектории становится невыполнимым, то мы получаем различные теоретические структуры. Мы рассмотрели с точки зрения теории ансамблей классическую динамику и, в частности, переход к статистической механике вследствие слабой устойчивости. Упоминалось и о том, что существование универсальной постоянной $\hbar$ вводит корреляции в фазовом пространстве и препятствует переходу от ансамблей к отдельным траекториям (дальнейшие подробности см. в приложениях C и D). Результаты представлены на следующей схеме:



Мы начинаем обретать способность координировать различные уровни описания, неоднократно обсуждавшиеся в этой книге.

Возможно, что в будущем появятся дополнительные классификации и новые подходы, но и та схема, которой мы располагаем, не пуста и вносит некие объединяющие черты в структуру теоретической физики.

Здесь уместно сделать несколько замечаний о динамической сложности, связанной с неустойчивостью. В классической динамике можно по крайней мере мысленно представить себе ситуации, обратимые во времени

($t \leftrightarrow -t$). Это становится невозможным, если мы переходим к рассмотрению химических (и тем более биологических) процессов, так как химические реакции всегда (почти по определению) связаны с необратимыми процессами. Кроме того, измерения (расширяющие сферу нашего чувственного восприятия) с необходимостью включают некоторый элемент необратимости. Следовательно, две формулировки законов природы (одна с $t \leftrightarrow -t$, другая — с $t \leftrightarrow -t$) одинаково фундаментальны, первичны. Они необходимы нам обе. Правда, мы можем считать первичным мир траекторий (или волновых функций). Тогда новые формулировки мы получим, введя дополнительные допущения. Но с тем же основанием мы можем считать необратимость основным элементом нашего описания физического мира. При таком подходе мир траекторий и мир волновых функций соответствуют необычайно важным идеализациям, которым, однако, недостает существенных элементов, что не позволяет рассматривать их в отдельности.

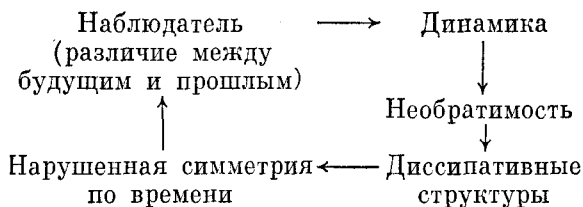
Итак, мы приходим к некоторой самосогласованной картине. Опишем ее несколько подробнее.

Прошлое и будущее

После того как мы дополнили динамику функцией Ляпунова, прошлое и будущее стали различимыми так же, как в макроскопической термодинамике, где будущему соответствует большее значение энтропии. Но и здесь необходимо соблюдать осторожность. Мы можем построить функцию Ляпунова, которая с «течением» времени будет монотонно возрастать, но можем построить другую функцию Ляпунова, которая будет монотонно убывать. На более техническом языке переход от ситуации, изображенной на рис. 9.1.а и соответствующей динамической *группе*, к ситуации, представленной на рис. 9.1.б и соответствующей *полугруппе*, может быть выполнен двумя способами: в одном случае равновесие достигается в «будущем», в другом — в «прошлом». Иначе говоря, временную симметрию динамики можно нарушить двумя способами, различить которые трудно.

Изучая обратимые во времени законы динамики, мы проводим различие между прошлым и будущим, между, например, предсказанием положения Луны и вычислением ее положения в прошлом. Различие между прошлым и будущим является своего рода первообразным поняти-

ем, предшествующим научной деятельности. Его можно почерпнуть только из опыта. Описывать физический мир как «полугруппу» имеет смысл только в том случае, если в природе встречаются (или могут быть искусственно созданы человеком) ситуации с запрещенным временем (или обратной скоростью). Чисто качественно можно сказать, что полугруппа «ориентирована» в будущее, т. е. что состояния эволюционируют к равновесию при $t \rightarrow +\infty$, а не при $t \rightarrow -\infty$. Следовательно, выбор полугруппы связан с существованием «правил отбора». Этот круг вопросов подробно рассмотрен в гл. 10. Мы принадлежим полугруппе, ориентированной в будущее. Этим мы достигаем самосогласованной схемы, представленной на следующей диаграмме:



Мы начинаем с наблюдателя — живого организма, проводящего различие между прошлым и будущим, и заканчиваем диссипативными структурами, которые, как было показано, содержат «историческое измерение». Тем самым мы рассматриваем себя как высокоразвитую разновидность диссипативных структур и «объективно» обосновываем различие между прошлым и будущим, введенное в самом начале.

И в этом случае не существует уровня описания, который мы могли бы считать фундаментальным. Описание когерентных структур не менее «фундаментально», чем поведение простой динамической системы.

Заметим, что переход от одного уровня к другому сопровождается «нарушением симметрии»: существование необратимых процессов на микроскопическом уровне, описываемых кинетическими уравнениями, нарушает симметрию канонических уравнений (см. гл. 8), а диссипативные структуры в свою очередь могут нарушать симметрии пространства-времени.

Из самой возможности такой согласованной схемы следует существование неравновесных процессов и, сле-

довательно, картина физической Вселенной, которая по ряду космологических причин дает именно тот тип окружающей среды, который нужен. Хотя различие между обратимыми и необратимыми процессами относится к числу проблем динамики и не затрагивает космологические аргументы, возможность жизни, деятельность наблюдателя недопустимо рассматривать в отрыве от того космологического окружения, в котором мы находимся. Вопросы: «Что такое необратимость в космическом масштабе?», «Можно ли ввести оператор энтропии в рамках динамического описания, в котором существенную роль играет гравитация?», остаются пока неприступными, но, как мы увидим в конце гл. 10, кое-какие интересные замечания все же можно сделать.

Открытый мир

В основе взгляда классической физики на окружающий мир лежало убеждение, что будущее определяется настоящим и что, следовательно, тщательное изучение настоящего позволит приподнять завесу, скрывающую будущее. Однако во все времена такое предвидение будущего было не более чем теоретической возможностью. Тем не менее неограниченная предсказуемость оставалась существенным элементом научной картины физического мира. Ее по праву можно назвать путеводным мифом классической науки.

В наши дни ситуация резко изменилась. Замечательно, что это изменение связано в основном с лучшим пониманием ограничений, налагаемых на процессы измерения необходимостью учитывать роль наблюдателя. Это — лейтмотив большинства основополагающих идей, появившихся в связи с развитием физики в двадцатом веке.

Эта тема отчетливо слышна в эйнштейновском анализе пространства-времени [Эйнштейн, 1905]: в работе Эйнштейна существенную роль играет то обстоятельство, что скорости распространения сигналов не могут превышать скорости света в вакууме. Заведомо не приводит к каким-либо логическим противоречиям предположение о том, что сигналы могут передаваться с бесконечной скоростью, но такое галилеевское представление о пространстве-времени противоречит огромному количеству экспериментальных данных, накопленных за долгие годы. Учет ограничений, обусловленных нашим действием на природу, стал существенным элементом прогресса.

Роль наблюдателя в квантовой механике неоднократно обсуждалась в литературе за последние 50 лет. Как бы ни развивались события в дальнейшем, роль наблюдателя существенна. Наивный реализм классической физики, исходивший из предположения о том, что свойства материи не зависят от измерительного прибора, подлежал критическому пересмотру.

Ту же направленность имеет и содержание нашей книги. Теоретическая необратимость возникает из-за использования в классической и квантовой механике идеализаций, выходящих за пределы возможностей измерений, производимых с любой конечной точностью. Необратимость, которую мы наблюдаем, является характерной особенностью теорий, надлежащим образом учитывающих природу и ограниченность наблюдения.

У истоков термодинамики мы находим «отрицательные» утверждения о невозможности некоторых преобразований. Во многих учебниках второе начало термодинамики излагают как постулат о невозможности преобразования теплоты в работу с помощью одного термостата. Это отрицательное утверждение относится к макроскопическому миру. Мы проследили за его содержанием до микроскопического уровня, на котором оно переходит в утверждение о наблюдаемости основных абстрактных объектов в классической или квантовой механике. Как и в специальной теории относительности, отрицательное утверждение не означает, что история кончается,— оно приводит к новым теоретическим построениям.

Не утратили ли мы в результате описанной выше эволюции последних лет существенные элементы классической науки? Возросшая ограниченность детерминистских законов означает, что мы отходим от замкнутой Вселенной, в которой все задано, к новой Вселенной, открытой флуктуациям, способной рождать новое.

Для большинства основателей классической науки (и даже для Эйнштейна) наука была попыткой выйти за рамки мира наблюдаемого, достичь вечного мира высшей рациональности — мира Спинозы. Но, быть может, существует более тонкая форма реальности, охватывающая законы и игры, время и вечность. Наш век по праву можно назвать веком исканий в изобразительном искусстве, музыке, литературе, науке. Мы все еще не в состоянии предсказать, чем завершится эта глава истории человечества. Несомненно лишь одно: она породила новый диалог между природой и человеком.

НЕОБРАТИМОСТЬ И СТРУКТУРА ПРОСТРАНСТВА-ВРЕМЕНИ*)

Второе начало термодинамики
как динамический принцип

Как уже упоминалось в предисловии, противоположность между существующим и возникающим, постоянством и изменением, детерминизмом и случаем давно привлекала и продолжает привлекать внимание философов и представителей естественных наук. Со времен Ньютона физика видит свою задачу в достижении не зависящего от времени уровня реальности, на котором не происходят истинные изменения, а лишь вполне детерминированным образом эволюционирует начальное состояние. Глубокий переворот в нашем мышлении, вызванный теорией относительности и квантовой механикой, по существу, не затронул основной установки классической физики. В динамике, будь то классическая, квантовая или релятивистская динамика, время выступает лишь как некий внешний параметр, не имеющий выделенного направления. В динамике нет ничего такого, что позволяло бы отличать прошлое от будущего. Энтропия есть «информация» о состояниях, представляемая, например, в виде (см. с. 175, 183)

$$\int \rho \ln \rho d\mu \quad (\text{в классической механике})$$

*) Эта глава добавлена в 1984 г. Выражаю свою признательность профессору Б. Мисре за помощь в подготовке главы 10 к печати. Первые три и последние три раздела этой главы носят общий характер. Подробности более специального характера приведены в остальных четырех разделах.

$\text{tr}(\rho \ln \rho)$ (в квантовой механике).

В ходе динамической эволюции энтропия остается неизменной вследствие унитарного характера такой эволюции. Именно поэтому я считаю уместным назвать динамику *физикой существующего*.

Термодинамику в отличие от динамики следовало бы назвать *физикой возникающего*. Второе начало термодинамики подтверждает реальность изменения и вводит физическую величину (например, энтропию), наделяющую время *выделенным направлением*, или, если воспользоваться выражением Эддингтона, задающую «стрелу времени». Энтропия устанавливает различие между прошлым и будущим. Кроме того, термодинамика приводит к новой концепции времени как внутренней переменной, присущей системе. Такое понимание времени позволяет считать более «старым» (по сравнению с другим) то из двух состояний, которому соответствует большее значение энтропии. Интерпретация времени как внутреннего свойства физической системы выходит за рамки традиционного физического описания системы.

Перед лицом вопиющего противоречия между динамическим описанием и формулировкой второго начала термодинамики физики обычно склонялись к принятию динамического описания в качестве фундаментального, а второе начало термодинамики считали проистекающим из приближенной процедуры, дополнительно налагаемой на динамику (см. с. 33). Более того, некоторые физики склонны приписывать второму началу термодинамики субъективный или антропоморфный характер. Так, по утверждению Макса Борна «необратимость есть следствие неявного введения незнания в фундаментальные [динамические] законы», а Е. Вигнер пытается определять энтропию как меру «*утилизуемого знания*» о системе, которым мы располагаем.

Но, как показано в предыдущих главах, последние достижения в области физики и химии делают все более затруднительным принятие представлений о необратимости, выражаемых вторым началом термодинамики. С подобной точкой зрения можно было бы согласиться, если бы необратимость была специфической особенностью, присущей лишь крупномасштабным макроскопическим явлениям, например диссипации энергии вследствие трения, теплопроводности и т. п. Но, как теперь известно,

необратимость играет важную *конструктивную* роль (см. с. 12) в процессах, представляющих первостепенный интерес для столь различных областей науки, как биология и космология. Возможность возникновения самоорганизации (так называемых диссипативных структур) в ситуациях, далеких от равновесия, осознание роли необратимости в эволюции всей Вселенной в целом, попытки найти формулировку второго начала термодинамики, позволяющую применять его к столь важным процессам, как гравитационный коллапс, — все эти неожиданные физические открытия, по-видимому, свидетельствуют о том, что второе начало термодинамики по своему характеру более фундаментально, чем принято считать.

В физике элементарных частиц необратимость также играет более существенную роль, чем отводилась ей до сих пор (см. с. 198). Почти все так называемые элементарные частицы нестабильны и претерпевают распады. Правда, физики все еще надеются, что им удастся включить все эти явления в рамки унитарной схемы динамической эволюции. Однако становится все яснее, что традиционная схема унитарной динамической эволюции в конечном счете может оказаться неадекватной [Хокинг, 1982].

Как уже упоминалось (см. с. 207), изложенные выше причины побудили нас избрать подход к проблеме необратимости, в корне отличный от традиционного. В качестве фундаментального физического факта мы приняли закон возрастания энтропии и вытекающее из него существование «стрелы времени». Задачу удовлетворительной теории необратимости мы видим в изучении тех принципиально важных изменений в концептуальной структуре динамики, к которым приводит принятие второго начала термодинамики в качестве основного постулата.

Различие между нашим и традиционным подходами, возможно, лучше всего пояснит следующая историческая аналогия. В начале XX в., до появления специальной теории относительности Эйнштейна, было предпринято несколько попыток объяснить отрицательный результат эксперимента Майкельсона — Морли (постоянство скорости света c , не зависящее от движения системы отсчета). Эти теории не вносили сколько-нибудь заметных изменений в классическую ньютоновскую концепцию пространства-времени и исходили из существования абсолютной системы отсчета (эфира). Постоянство скорости света авторы теорий пытались объяснять как кажущийся эффект, вызываемый реальным сокращением измеритель-

ных стержней, движущихся относительно эфира. Были предложены хитроумнейшие объяснения, связывающие сокращение с электромагнитным взаимодействием заряженных частиц, образующих измерительный стержень. Эйнштейн поступил иначе: постоянство скорости света с он принял за *фундаментальный физический факт* и проследил, к каким изменениям в наших представлениях о пространстве, времени и динамике приводит принятие такого постулата. Аналогичным образом поступаем и мы, когда, не пытаясь объяснить второе начало термодинамики как кажущееся свойство, связанное с той или иной аппроксимацией (или вводимым в динамику тем или иным «незнанием»), постулируем второе начало как *фундаментальный физический факт* и пытаемся выяснить, к каким изменениям в наших представлениях о пространстве, времени и динамике приводит принятие такого постулата. Намеченная нами программа очень далека от своего завершения; и предстоит еще много сделать, прежде чем мы сумеем до конца раскрыть все следствия, проистекающие из принятия второго начала термодинамики в качестве основного принципа. Но даже сейчас имеются веские основания утверждать (о чем говорилось в гл. 7—9), что принятие второго начала в качестве фундаментального постулата влечет за собой глубокие изменения в наших представлениях о пространстве, времени и динамике, а в конечном счете — в нашей оценке места, занимаемого человеком в природе, и старой философской проблемы существующего и возникающего.

В гл. 7—9 мы уже говорили о том, что для принятия второго начала в качестве фундаментального постулата динамики необходимо ввести новые понятия: внутреннее время T и микроскопический оператор энтропии. Поскольку оба понятия были введены нами в гл. 8, полезно дать общий обзор той новой концептуальной схемы, которая при этом возникает. Следует подчеркнуть, что, несмотря на частые ссылки на ранее введенные понятия, гл. 10 можно читать почти независимо. Мы надеемся, что эта глава, введенная нами дополнительно, убедит читателя в том, к сколь глубоким изменениям на самом фундаментальном уровне нашего описания природы — на уровне пространственно-временного континуума — мы пришли.

Прежде всего, заметим, что для включения второго начала термодинамики в качестве фундаментального постулата динамики, очевидно, необходимо потребовать

существование подходящего *механизма*, который бы нарушал инвариантность обычного динамического описания относительно обращения времени. Однако далеко не все способы нарушения инвариантности относительно обращения времени соответствуют второму началу термодинамики. Например, ответственное за распад К-мезонов сверхслабое взаимодействие, по мнению физиков, нарушает инвариантность относительно обращения времени, но не приводит ко второму началу термодинамики, поскольку находит объяснение в рамках гамильтоновой или унитарной схемы динамической эволюции.

Нам необходим такой механизм нарушения симметрии, который позволял бы осуществить переход от унитарной эволюции, описываемой группой, к неунитарной эволюции, описываемой полугруппой, поскольку с последней мы могли бы связать функцию Ляпунова, или, что эквивалентно, *H-теорему* (см. с. 166). Интересующее нас нарушение симметрии должно быть *внутренним*, т. е. не связанным с существованием новых взаимодействий. В то же время оно должно быть *универсальным*, т. е. возможным во всех динамических теориях, будь то классическая механика, квантовая механика или теория относительности.

Такая *общая и внутренняя разновидность* нарушения симметрии может представиться, если по тем или иным причинам физически реализуются не все состояния или начальные условия, допустимые при динамическом описании, а лишь ограниченный набор состояний, *обладающих асимметрией во времени требуемого типа*. В разделе «Наведение моста между динамикой и термодинамикой» мы еще вернемся к этому вопросу. Приведем теперь заимствованный у Поппера [Поппер, 1956] пример системы, в котором осуществляется односторонне протекающий процесс и, следовательно, возникает стрела времени.

Представим себе, что мы сняли на киноплёнку обширный участок водной поверхности. Первоначально она покоилась, а затем в воду бросили камень. Просматривая фильм от конца к началу, мы увидим на экране сходящиеся круговые волны все возрастающей амплитуды. После того как в центре поднимется самая высокая волна, кольцо спокойной волны, окружающее возмущенный участок, сомкнется. Такую картину невозможно признать реализуемым физическим процессом. Для осуществления подобного процесса понадобилось бы расположить вдали от центра огромное количество источников волн. Для то-

го чтобы их координация поддавалась объяснению, картина на экране должна быть такой, как если бы волны исходили из одного центра. Но тогда мы снова придем к той же трудности, с которой столкнулись в самом начале, если вздумаем просмотреть «исправленный» вариант фильма от конца к началу.

Итак, кратко суть интересующего нас типа нарушения симметрии состоит в том, что рассматриваемая нами симметрия нарушается вследствие *асимметричной природы физически допустимых состояний*. Именно такого рода нарушения симметрии мы имеем в виду, предлагая свою формулировку второго начала термодинамики в качестве динамического принципа. Прежде чем переходить к математической стороне дела, нельзя не упомянуть о том, что внутреннее нарушение симметрии играет важную роль в современном квантовом теоретико-полевого подходе в физике элементарных частиц, где оно известно под названием *спонтанного нарушения симметрии*. Отправным пунктом также служит динамический закон, инвариантный относительно той или иной группы симметрии. При физической реализации этого закона симметрия нарушается, так как вакуумное состояние, из которого рождаются все остальные физические состояния, не обладает исходной симметрией динамического закона.

Разумеется, в физике элементарных частиц введение внутреннего нарушения симметрии преследует совершенно другие цели и математически формулируется иначе, чем в нашем подходе ко второму началу термодинамики. Одно из различий состоит в том, что в физике элементарных частиц механизм спонтанного нарушения симметрии не мешает описывать физическую эволюцию во времени унитарной группой. Мы же хотим, чтобы нарушение симметрии приводило к физической эволюции, описываемой соответствующей *неунитарной полугруппой*, которая, по существу, выражает второе начало термодинамики. Опишем теперь более подробно, каким образом нам удастся осуществить эту идею.

Наведение моста между динамикой и термодинамикой

Прежде чем мы сформулируем второе начало термодинамики на языке внутренних нарушений симметрии между двумя размерностями времени, уместно кратко напомнить некоторые основные понятия классической динамики.

Как показано в гл. 2, существуют два описания динамической эволюции классических систем. Одно из описаний состоит в прослеживании движения точек по траекториям в фазовом пространстве (т. е. в использовании уравнений Гамильтона, см. раздел «Равновесные ансамбли»). Наглядно такое описание представлено на рис. 10.1 (Γ — фазовое пространство, S_t — преобразование, отображающее точку ω в точку ω_t).

Другое описание (его можно назвать описанием Гиббса — Эйнштейна) вводит в фазовом пространстве функции распределения ρ (см. (2.8)). Как показано в гл. 2, поток в фазовом пространстве сохраняет объем (или меру).

Эволюцию функции распределения во времени описывает унитарный оператор U_t (см. (2.12')), где $U_t = e^{-iLt}$:

$$\rho_t(\omega) = U_t \rho(\omega). \quad (10.1)$$

Унитарность оператора U_t определяется так же, как в квантовой механике (см. (3.11), (3.12)). Очевидное различие состоит в том, что U_t действует на функции в фазовом пространстве. Кроме того, операторы классической механики сводятся к *точечным преобразованиям*. Они лишь «кажутся» операторами. Действительно, соотношение (10.1) представимо в виде

$$\rho(t) = (U_t) \rho(\omega) = \rho(S_{-t}\omega). \quad (10.2)$$

В качестве примера можно рассмотреть *свободную частицу*, для которой $H = p^2/2m$. Решение уравнения Лиувилля в этом случае имеет вид (см. (2.13))

$$\rho(t, p, q) = e^{-\frac{it}{m} \frac{\partial}{\partial q}} \rho(0, p, q) = \rho\left(0, p, q - \frac{p}{m} t\right). \quad (10.3)$$

Интерпретация его вполне очевидна: движение оставляет инвариантным импульс p и сдвигает координату q на величину $-(p/m)t$. Аналогичным образом проверяется и общее свойство (10.2). Унитарный оператор U_t порождает динамическую *группу* (см. гл. 9, раздел «Время и изменение»)

$$U_t U_s = U_{t+s} \quad (10.4)$$

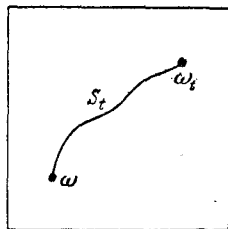


Рис. 10.1. Фазовая траектория для $\omega \rightarrow \omega_t$ (где $\omega_t = S_t \omega$) в фазовом пространстве Γ .

при любых вещественных t и ω . Обратимся теперь к подходу, предложенному Больцманом (см. с. 104). Чтобы получить необратимость, нам необходимо сопоставить динамике вероятностное описание — например, марковский процесс (см. гл. 6). Основной величиной при таком описании является вероятность перехода. Поскольку мы действуем в фазовом пространстве, необходимо рассматривать величину

$$P(t, \omega, \Delta), \quad (10.5)$$

дающую вероятность перехода из точки ω в область Δ за время t . Она должна быть положительным числом, заключенным между нулем и единицей. Здесь мы сразу же сталкиваемся с основным различием по сравнению с теорией траекторий.

Предположим, что траектория идет из точки ω в точку ω_t . Тогда, как нетрудно видеть (рис. 10.2),

$$P(t, \omega, \Delta) = \begin{cases} 1, & \text{если } \omega_t \in \Delta, \\ 0, & \text{если } \omega_t \notin \Delta. \end{cases} \quad (10.6)$$

Это крайне вырожденный случай, так как в цепи Маркова по крайней мере некоторые из вероятностей перехода не равны ни нулю, ни единице (в противном случае мы

просто возвращаемся к детерминистскому описанию). Как и в проблеме необратимости, возможны два подхода: либо вероятности в конечном счете обусловлены нашим незнанием начальных условий (и, следовательно, траекторий), либо по крайней мере для определенных классов динамических систем существует альтернативное описание на языке траекторий в фазовом пространстве.

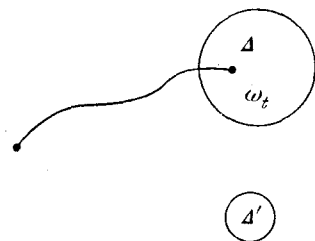


Рис. 10.2. Вероятности перехода $P(t, \omega, \Delta) = 1$,
 $P(t, \omega, \Delta') = 0$.

Поскольку траектории соответствуют точечному преобразованию, альтернативное описание должно быть *нелокальным* в смысле, который мы обсудим в дальнейшем.

Ситуацию, с которой мы столкнулись, интересно сравнить с известным ожесточенным спором по поводу существования «скрытых переменных». Как показано в гл. 3, квантовомеханическая волновая функция представляет собой не что иное, как амплитуду вероятности. Отражает

ли эта вероятность природу вещей, или ее появление обусловлено нашим незнанием — тем, что мы провели усреднение по каким-то скрытым параметрам? Ныне конфликт можно считать разрешившимся. Как показали эксперименты [Аспект, 1982; Рёрлих, 1983], вероятности присущи самой природе квантовой механики. С аналогичной проблемой мы сталкиваемся и в нашем случае: является ли необратимость следствием нашего незнания или отражением какой-то новой, глубоко лежащей нелокальности в структуре пространства-времени?

Прежде чем мы сумеем ответить на этот вопрос, необходимо кратко перечислить основные формальные свойства цепей Маркова. Пусть эволюцию функции распределения ρ_t в фазовом пространстве описывает некоторая цепь Маркова. Тогда, как и в случае динамики (см. (10.1)),

$$\tilde{\rho}_t(\omega) = W_t \tilde{\rho}_0(\omega). \quad (10.7)$$

Основное различие между операторами U_t и W_t заключается в том, что динамический процесс не позволяет отличать прошлое от будущего, а цепь Маркова «ориентирована во времени». Она описывает приближение к равновесному состоянию (как в задаче о броуновском движении, см. гл. 1).

В результате мы вместо *группы* (10.4) получаем *полугруппу*

$$W_t W_s = W_{t+s}, \quad (10.8)$$

где $t, s \geq 0$. Кроме того, если функция распределения $\tilde{\rho}$ удовлетворяет соотношению (10.7), то мы можем сопоставить ей функцию Ляпунова (или $\mathcal{H}$) так же, как в рассмотренной нами в гл. 7 модели Больцмана. Разумеется, ничто не мешает нам включить в рассмотрение цепи Маркова, ориентированные в прошлое. Они описывают приближение к равновесному состоянию при $t \rightarrow -\infty$ (вместо $t \rightarrow +\infty$). Операторы полугруппы, ориентированной в прошлое, удовлетворяли бы соотношению

$$W'_t W'_s = W'_{t+s} \quad (10.9)$$

при $t, s \leq 0$, т. е. при любых отрицательных значениях времени.

Как перекинуть мост от динамики к вероятностям? Одна из возможностей состоит в том, чтобы попытаться выяснить, нельзя ли связать динамическое описание с вероятностным каким-нибудь преобразованием Λ . Иначе

говоря, нельзя ли функции распределения ρ , эволюционирующей со временем в соответствии с классической механикой (и, следовательно, удовлетворяющей уравнению Лиувилля (см. гл. 2, с. 43)), поставить в соответствие функцию распределения $\tilde{\rho}$, эволюцию которой описывает некая цепь Маркова:

$$\tilde{\rho} = \Lambda \rho ? \quad (10.10)$$

Именно так мы и поступили в гл. 8. Там же было отмечено, что преобразование Λ носит гораздо более радикальный характер, чем простая замена координат, и поэтому не представимо в виде комбинации унитарных операторов (см. гл. 3, раздел «Правила квантования»). Приняв соотношение (10.10), мы получили бы диаграмму

$$\begin{array}{ccc} \rho_0 & \longrightarrow & \rho_t \\ \downarrow \Lambda & & \downarrow \Lambda \\ \tilde{\rho}_0 & \longrightarrow & \tilde{\rho}_t \end{array}$$

Из этой диаграммы следует замечательное «сплетающее» соотношение между U_t и W_t : так как $\tilde{\rho}_t = W_t \tilde{\rho}_0$, то независимо от ρ_0

$$\Lambda U_t \rho_0 = W_t \Lambda \rho_0, \quad (10.11)$$

т. е. при $t \geq 0$ справедливо операторное равенство

$$\Lambda U_t = W_t \Lambda. \quad (10.12)$$

Если для преобразования Λ существует обратное преобразование Λ^{-1} , то (10.12) можно записать в виде трансформации преобразованием Λ (см. (3.13); необходимо, однако, иметь в виду, что преобразование Λ не унитарно):

$$W_t = \Lambda U_t \Lambda^{-1}. \quad (10.13)$$

Итак, центральная проблема, с которой мы сталкиваемся при попытке навести мост между динамикой и вероятностями, состоит в построении преобразования Λ . Но, как мы видели, U_t соответствует локальному описанию (точечному преобразованию, см. (8.2)), в то время как W_t соответствует *нелокальному* преобразованию. Следовательно, преобразованию Λ также должен быть присущ некоторый элемент нелокальности. Решающую роль

играет проблема неустойчивости (или слабой устойчивости, см. гл. 2) движения. Как будет показано в следующем разделе, именно для слабо устойчивых систем надо построить альтернативное нелокальное описание динамики и, следовательно, построить в явном виде преобразование Λ .

Разумеется, из обратимости во времени динамической эволюции U_t следует, что наряду с преобразованием Λ , порождающим полугруппу эволюции W_t с возрастанием энтропии при $t \geq 0$, должно существовать другое преобразование Λ' , порождающее полугруппу эволюции

$$\Lambda' U \Lambda'^{-1} = W_t', \quad (10.14)$$

где W_t' удовлетворяет соотношению (10.9), с возрастанием энтропии в противоположном направлении времени. Подчеркнем, что преобразования Λ и Λ' существенно различны и определены на различных множествах. Это позволяет сформулировать второе начало термодинамики как *принцип отбора*, согласно которому лишь одно из двух преобразований Λ и Λ' порождает физически реализуемые состояния. Эволюция состояний определяется соответствующей полугруппой.

Итак, второе начало термодинамики мы формулируем в виде *двух* утверждений. Во-первых, оно утверждает, что существуют два нарушающих симметрию преобразования Λ и Λ' , порождающих две различные полугруппы W_t и W_t' , одна из которых приводит к возрастанию энтропии в одном направлении времени, а другая — в противоположном направлении времени. Во-вторых, оно утверждает существование некоторого принципа отбора, распространяемого динамикой, в соответствии с которым лишь одно из двух нарушающих симметрию преобразований Λ и Λ' порождает физически реализуемые состояния и, следовательно, физически наблюдаемую эволюцию.

Системы, для которых существует оператор преобразования Λ , можно назвать «внутренне случайными». Именно для таких систем вероятность обретает внутренний смысл независимо от каких бы то ни было «скрытых переменных». Системы, для которых существует оператор Λ и, кроме того, выполняется принцип отбора, можно назвать *внутренне необратимыми*.

Обсудим подробнее те условия, которые налагает на динамику такая «двухступенчатая» формулировка второго начала термодинамики. Не вдаваясь в подробности,

упомянем лишь о том, что существование нарушающего симметрию преобразования Λ с указанными выше свойствами возможно лишь при условии, если динамическое движение *сильно неустойчиво*, или *обладает высокой чувствительностью по отношению к начальным условиям* (см. с. 60). Если говорить точнее, то необходимым условием для существования преобразования Λ является перемешивание, а достаточным условием — К-поток (см. с. 56).

Не вдаваясь в математическое определение К-потоков, упомянем лишь о том, что такие динамические системы обладают важным свойством: в каждой точке фазового пространства существуют два многообразия (меньшей размерности, чем все фазовое пространство) — одно сжимается под действием динамического движения при возрастающих t , другое растягивается. Поведение сжимающихся и растягивающихся многообразий особенно наглядно можно проследить на *преобразовании пекаря*, являющемся к тому же простейшим математическим примером К-систем (см. с. 191). Под действием преобразования пекаря (см. рис. 8.1) вертикальная линия все более и более сокращается (сжимающиеся слои), а длина гори-

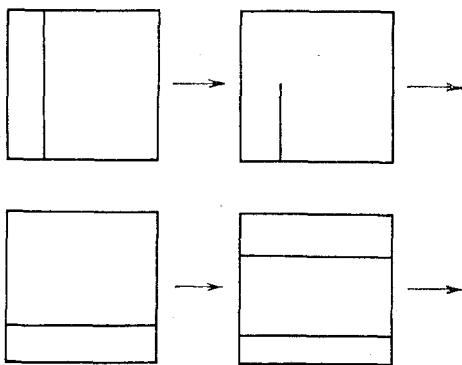


Рис. 10.3. Преобразование пекаря: сжимающиеся и растягивающиеся слои.

зонтальной линии при каждой итерации преобразования пекаря удваивается (растягивающиеся слои) (рис. 10.3).

Ясно, что сжимающиеся и растягивающиеся многообразия в тех случаях, когда они существуют, заведомо обладают *временной асимметрией*. Сжимающееся многообразие движется в будущее в некотором смысле как еди-

ный объект. Всем его точкам в будущем уготована одна и та же судьба, но чем глубже мы будем уходить в прошлое, тем более различными окажутся их истории. С расширяющимися многообразиями все обстоит наоборот. Их точки в будущем ведут себя по-разному, но по мере углубления в прошлое их истории все более походят одна на другую.

Существование объектов со столь явно выраженной асимметрией во времени позволяет нам построить нарушающее симметрию преобразование Λ (или Λ'), отводя неэквивалентные роли растягивающимся и сжимающимся многообразиям. Действительно, можно показать, что выбор преобразования Λ (порождающего эволюцию с возрастанием энтропии при $t \geq 0$) как физически реализуемого преобразования, нарушающего симметрию, влечет за собой исключение (сингулярных) функций распределения, сосредоточенных на сжимающихся многообразиях, из числа физически реализуемых распределений (см. раздел «От прошлого к будущему»). С другой стороны, если бы нарушение симметрии осуществляло преобразование Λ' , то физически нереализуемыми считались бы состояния, связанные с растягивающимися многообразиями.

Вопрос о том, что физически реализуемо и что нереализуемо, эмпирический. Преимущество нашей формулировки второго начала в том, что она устанавливает взаимосвязь между вторым началом термодинамики и определяемой им «стрелой времени» с ограничением (на фундаментальном уровне) на приготовление начальных условий определенных типов. Интересно отметить, что в физически интересных моделях динамических систем типы начальных условий, исключаемые нарушающим симметрию преобразованием Λ , в точности совпадают с теми, которые на интуитивном уровне никогда не воспринимаются как реализуемые.

Рассмотрим в качестве примера двумерный газ Лоренца. Модель такого газа состоит из неподвижных дисков (рассеивателей), распределенных тем или иным образом на плоскости, и легких точечных частиц, не взаимодействующих между собой,двигающихся свободно с постоянной скоростью между рассеивателями и упруго отражающимися при столкновении с ними. Поскольку взаимодействием между легкими точечными частицами мы пренебрегаем, исследование поведения пучка таких частиц сводится к изучению эволюции функции распределения на фазовом пространстве системы, состоящей из за-

данной конфигурации неподвижных выпуклых рассеивателей и одной легкой частицы. Известно, что такая система является К-поток.

Ячейки К-разбиения, или сжимающиеся слои, для двумерного газа Лоренца можно построить следующим образом (рис. 10.4). Пусть ω_0 — начальная точка в фазовом пространстве, а ω_t — ее образ через время t . Варьируя направление частицы (но не ее положение в пространстве) в точке ω_t и прослеживая движение назад по времени до $t=0$, чтобы определить начальную точку движения, мы получаем кривую Σ_t , проходящую через заданную исходную точку ω_0 .

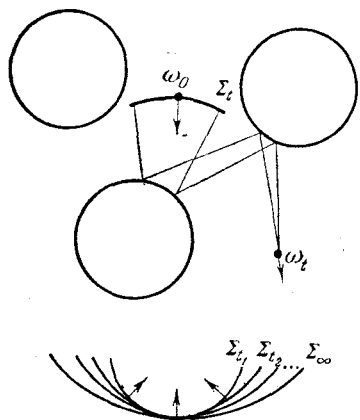


Рис. 10.4. К-поток (сжимающиеся слои).

Кривая Σ_t оказывается гладкой, по крайней мере если рассматривать достаточно малую окрестность точки ω_0 . Аналогичным образом можно построить $\Sigma_{t'}$ при различных значениях t (но при тех же начальных точках).

Типичным сжимающимся многообразием для двумерного газа Лоренца является предельная кривая Σ_{∞} , к которой стягивается при $t \rightarrow \infty$ семейство кривых Σ_t . Иначе говоря, направления скоростей и положения частиц в пучке, описываемые сингулярной функцией распределения, сосредоточенной на таком слое, столь тонко скоррелированы, что после достаточно большого числа столкновений с неподвижными рассеивателями все частицы в бесконечно далеком будущем должны оказаться в одной и той же точке. Корреляция легких частиц в двумерном газе Лоренца аналогична той, которая возникает в приходящем волновом фронте, который сфокусируется в точку в бесконечно далеком будущем. Нарушающее симметрию преобразование Λ , которое приводит к возрастанию энтропии при $t \geq 0$, позволяет отличать такие приходящие корреляции от обращенных во времени корреляций в уходящих волновых фронтах и исключает корреляции первого типа как физически нереализуемые.

Нетрудно привести множество других примеров. В приложении В мы рассмотрим задачу о потенциальном рас-

сеянии по канонам, излагаемым во всех учебниках квантовой механики. Помимо плоских волн нам могут встретиться как уходящие, так и приходящие сферические волны. По общему мнению, основанному на физической интуиции, наблюдаются только уходящие сферические волны. Как показано в приложении В, формулировка второго начала термодинамики, если воспользоваться ею как принципом отбора, позволяет исключить приходящие сферические волны.

В этой связи интересно напомнить известную дискуссию между Эйнштейном и Ритцем [Эйнштейн, Ритц, 1909]. Ритц считал, что второе начало термодинамики выражает некий принцип, позволяющий исключать некоторые решения динамических уравнений, например, решения, выражаемые через опережающие потенциалы, из числа физически реализуемых. По мнению Эйнштейна, закон возрастания энтропии имеет лишь статистический смысл как эволюция от менее вероятных (упорядоченных) состояний к более вероятным состояниям. Эйнштейн считал также, что введение вероятностных соображений влечет за собой *неполноту теоретического описания*.

Примиричь точки зрения Эйнштейна и Ритца оказалось невозможно из-за трудностей, с которыми столкнулись все попытки показать, каким образом абсолютный принцип запрета такого типа, как рассматривал Ритц, может привести к вероятностной интерпретации возрастания энтропии. Как показано в предыдущих разделах, наша формулировка второго начала термодинамики включает в себя точку зрения Ритца, согласно которой второе начало термодинамики на фундаментальном уровне представляет собой ограничение на физически реализуемые состояния. Наш подход позволяет наглядно показать, что точки зрения Эйнштейна и Ритца не были непримируемыми. Их надлежит рассматривать как неполные и частные формулировки второго начала термодинамики. Недостающим звеном между точками зрения Эйнштейна и Ритца служит идея о внутреннем нарушении симметрии, которое действительно является ограничением. Как мы увидим из дальнейшего, наша формулировка второго начала термодинамики включает в себя и точку зрения Эйнштейна, так как приводит к переходу от детерминистской динамической эволюции к вероятностным процессам, эволюционирующим от более упорядоченных состояний к менее упорядоченным. Тем самым наш подход позволяет убедиться в том, что точки зрения Эйнштейна и Ритца

были далеко не столь непримиримыми, как могло бы показаться, а лишь неполными и необщими формулировками двух аспектов второго начала. Недостающим звеном между точками зрения Эйнштейна и Ритца служит идея о внутреннем нарушении симметрии, с одной стороны, выражающем ограничение на физически реализуемые состояния, а с другой стороны, позволяющем осуществить переход от детерминистской динамики к вероятностному процессу.

Следует подчеркнуть, что наша точка зрения существенно отличается от широко распространенного мнения, четко сформулированного Мартином Гарднером в замечательной книге «Этот правый, левый мир» [Гарднер, 1979]. По словам Гарднера, «некоторые события развиваются в одном направлении не потому, что не могут развиваться в противоположном направлении, а потому, что такое развитие было бы крайне маловероятно». Такое утверждение находится в противоречии с нашей формулировкой второго начала термодинамики: именно потому, что некоторые состояния *строго* запрещены и не могут быть ни обнаружены в природе, ни приготовлены нами, мы можем приписать *разрешенным* состояниям вероятностную меру.

Внутреннее время

Для того чтобы убедиться в осуществимости перехода от динамического описания к вероятностному с помощью преобразования Λ (см. (10.10)), необходимо прежде всего более подробно проанализировать введенное в гл. 8 (см. (8.22)) понятие внутреннего времени. Не подлежит сомнению, что обычный («внешний») временной параметр t не пригоден даже для формулировки асимметрии состояний во времени. Временная асимметрия может быть сформулирована на основе нового понятия времени, позволяющего говорить о (среднем) «возрасте» отдельных состояний. Таким понятием времени мы уже располагаем: оно введено оператором внутреннего времени T . Вместо (8.22), как нетрудно проверить, мы можем написать следующее соотношение между унитарным оператором $U = e^{-iL_t}$ и оператором T :

$$U_t^\dagger T U_t = T + t \cdot 1. \quad (10.15)$$

Это соотношение особенно удобно для дискретных ото-

бражений (таких, как преобразование пекаря), в которых t изменяется с единичным шагом.

Мы хотим обсудить физический смысл оператора времени T и показать, что это *нелокальный* оператор, порождающий повсе описание классической динамики, справедливое для сильно неустойчивых систем.

Обратимся снова к рассмотренному выше в качестве примера преобразованию пекаря. Итерации B^n преобразования B при целых (положительных или отрицательных) n можно рассматривать как модель динамической эволюции системы через единичные интервалы времени. Унитарный оператор U_n , соответствующий преобразованию B^n , имеет вид (см. (10.2))

$$(U_n \rho)(\omega) = \rho(B^{-n} \omega). \quad (10.16)$$

Полную систему ортогональных собственных функций оператора T можно построить следующим образом. Пусть χ_0 — функция, принимающая значение -1 на левой половине квадрата и значение $+1$ на правой половине квадрата, и пусть по определению

$$\chi_n = U^n \chi_0. \quad (10.17)$$

Взяв за исходную функцию χ_0 , мы после n -кратного преобразования пекаря (n — целое, положительное или отрицательное, число) получаем функцию χ_n . Некоторые из функций χ_n представлены на рис. 10.5. Как и следовало

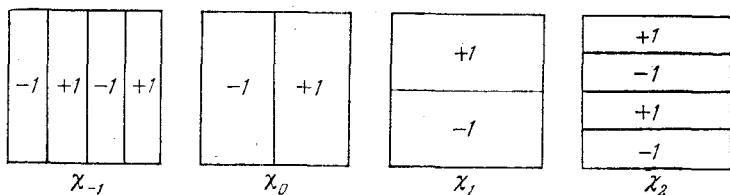


Рис. 10.5. Собственные функции оператора внутреннего времени для преобразования пекаря.

ожидать, исходя из определения (10.17), χ_n — собственная функция оператора T , соответствующая «возрасту» n :

$$T \chi_n = n \chi_n. \quad (10.18)$$

Доказательство этого утверждения намечено в приложении А.

Полную систему собственных функций оператора T мы получим, взяв все возможные конечные произведения

функций χ_n (см. приложение А). Каждое такое произведение соответствует собственному значению m оператора T , где m — наибольший из индексов n функций χ_n , входящих в произведение. Например, собственные функции $\chi_{-3}\chi_3$, $\chi_{-1}\chi_2\chi_3$, χ_3 и т. д. соответствуют собственному значению $+3$ оператора T . Обозначим через $\varphi_{n,i}$ полный набор собственных функций (векторов) оператора T ; индекс n указывает собственное значение оператора T , индекс i указывает степень вырождения собственного значения n . (Индекс i мы часто будем опускать.) Собственные функции $\varphi_{n,i}$ вместе с постоянной функцией 1 образуют полную систему ортогональных функций. Каждая функция распределения ρ допускает разложение по собственным функциям $\{1, \varphi_{n,i}\}$:

$$\rho = 1 + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \varphi_n. \quad (10.19)$$

Обозначим через $\bar{\rho}$ избыток ρ по сравнению с равномерным равновесным распределением:

$$\bar{\rho} = \rho - 1 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \varphi_n. \quad (10.20)$$

Предположим, что функция распределения имеет нулевой возраст и соответствует χ_0 :

$$\rho = 1 + \chi_0. \quad (10.21)$$

Мы знаем, что в этом случае система находится в правой половине фазового пространства (см. рис. 10.5), но не располагаем никакой другой информацией относительно локализации системы. Наоборот, если известна точная локализация системы, то функция распределения имеет вид δ -функции и

$$\begin{aligned} \rho &= \delta_{\omega_0}(x, y) = \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) = \\ &= 1 + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x_0, y_0) \varphi_n(x, y). \end{aligned} \quad (10.22)$$

Все возрасты входят в (10.22) с равными весами. Итак, мы видим, что существует своего рода *дополнительность* (в смысле квантовой механики) между описанием на языке точек в фазовом пространстве и «разбиений», соответствующих различным внутренним возрастам. Следовательно, внутренний возраст дает нам новое *нелокальное* описание системы.

Если оператор внутреннего времени существует, то каждому состоянию ρ мы можем приписать средний возраст $\langle T \rangle_\rho$ по формуле

$$\langle T \rangle_\rho = \frac{\langle \bar{\rho}, T \bar{\rho} \rangle}{\langle \bar{\rho}, \bar{\rho} \rangle}. \quad (10.23)$$

Используя выражение (10.20) и ортонормированность функций φ_n , преобразуем правую часть (10.23) к виду

$$\langle T \rangle_\rho = \frac{\sum n c_n^2}{\sum c_n^2} = \langle n \rangle. \quad (10.24)$$

Из соотношения (10.15), как нетрудно проверить, следует, что

$$\langle T \rangle_{\rho_t} = \langle T \rangle_{\rho_0} + t, \quad (10.25)$$

т. е. средний возраст состояния ρ «идет в ногу» с внутренним временем или временем t , отсчитываемым по обычным часам *).

Вместе с тем внутреннее время существенно отличается от внешнего времени, отсчитываемого нами по наручным часам. Оно соответствует скорее возрасту человека. Возраст не определяется какой-нибудь частью тела, изолированной от остального организма, а соответствует средней, глобальной оценке, относящейся ко всем частям тела. Наше понятие внутреннего времени весьма близко идеям, выдвинутым недавно географами, которые ввели понятие «хроногеографии» [Паркс и Трифт, 1980]. Рассматривая структуру города или ландшафта, мы наблюдаем временные элементы во взаимодействии и сосуществовании. Такие города, как Бразилиа или Помпеи, при таком сопоставлении соответствовали бы вполне определенному внутреннему возрасту, напоминающему в известной степени «возраст» разбиений при преобразовании пекаря. Наоборот, современный Рим, застройка которого производилась в различные периоды, соответствовал бы среднему времени, подобно тому, как произвольное разбиение допускает разложение на разбиения, соответствующие различным внутренним временам.

В квантовой теории нелокальность вводится постоянной Планка $\hbar$ (см. приложение D). Самое удивительное, что неустойчивость движения, которой обусловлено суще-

*) Кроме того, как нетрудно убедиться, $d\langle \delta T^2 \rangle = 0$, где $\langle \delta T^2 \rangle = \langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2$, т. е. дисперсия остается инвариантной.

ствование внутреннего времени, служит еще одним источником нелокальности, возникающей уже в классической механике (см. раздел «Энтропийный барьер»). Это обстоятельство приводит к далеко идущим следствиям, поскольку мы можем теперь легко построить нарушающее симметрию преобразование Λ , введенное в гл. 8 и в разделе «Наведение моста между динамикой и термодинамикой» этой главы, и выполнить переход от динамики — физики существующего — к термодинамике — физике возникающего.

От прошлого к будущему

После того как мы обрели внутреннее время, нетрудно построить оператор нарушающего симметрию преобразования Λ , который позволяет осуществить переход от унитарной группы U_t к полугруппе W_t , ведущей к равновесному состоянию при $t \rightarrow +\infty$. Как мы сейчас увидим, для этого нам понадобится лишь ввести убывающую функцию $\Lambda(T)$ внутреннего времени. Как известно (см. (10.18)),

$$T\varphi_n = n\varphi_n. \quad (10.26)$$

Следовательно,

$$\Lambda(T)\varphi_n = \lambda_n\varphi_n. \quad (10.27)$$

Поскольку $\Lambda(T)$ — убывающая функция внутреннего времени T , должны выполняться неравенства

$$0 \leq \lambda_{n+1} \leq \lambda_n. \quad (10.28)$$

Потребуем дополнительно, чтобы функция $\Lambda(T)$ имела эрмитов оператор (см. (8.28)). Рассмотрим функцию Ляпунова $\tilde{\Omega}_\rho$ (см. (7.16) и (8.4)). Используя (8.1) и (8.4), получаем

$$\tilde{\Omega}_\rho = \int \tilde{\rho}^2 d\omega = \int (\Lambda\rho)(\Lambda\rho) d\omega = \int \rho \Lambda^2 \rho d\omega. \quad (10.29)$$

Сравним $\tilde{\Omega}_\rho$ при $t=0$ и $t=1$ (после одного преобразования пекаря). Под действием преобразования $\Lambda(T)$ разложение (10.19)

$$\rho_0 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \varphi_n + 1 \quad (10.30)$$

перейдет в разложение

$$\tilde{\rho}_0 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \lambda_n \varphi_n + 1. \quad (10.31)$$

Аналогичным образом, разложение (10.17)

$$\rho_1 = U\rho_0 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \varphi_{n+1} + 1 \quad (10.32)$$

перейдет в разложение

$$\tilde{\rho}_1 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \lambda_{n+1} \varphi_{n+1} + 1. \quad (10.33)$$

В результате из (10.29) мы получим

$$\tilde{\Omega}_{\rho_1} - \tilde{\Omega}_{\rho_0} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (\lambda_{n+1}^2 - \lambda_n^2) c_n^2 \leq 0. \quad (10.34)$$

В отличие от оригинала Ω_ρ , остающегося постоянным, функция $\mathcal{H}$, определяемая через образы функций распределения, монотонно убывает. Условие (10.28) можно уточнить, если воспользоваться тем, что ρ — распределение вероятности (положительный оператор в квантовой теории). Как известно (см. приложение А), из этого следует, что

$$0 \leq \lambda_n \leq 1; \quad \lambda_n \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad n \rightarrow -\infty, \\ \lambda_n \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad n \rightarrow +\infty$$

и

$$\frac{\lambda_{n+1}}{\lambda_n} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad n \rightarrow \infty. \quad (10.35)$$

Проверим, что Λ действительно переводит динамическую группу U_t в сжимающую полугруппу. Операторы U_t сохраняют меру, так как (при $t = m$)

$$U_m \varphi_n = \varphi_{n+m}. \quad (10.36)$$

Иначе ведут себя операторы W_t (см. (10.13)):

$$W_m \varphi_n = \Lambda U_m \Lambda^{-1} \varphi_n = \Lambda U_m \frac{\varphi_n}{\lambda_n} = \Lambda \frac{\varphi_{n+m}}{\lambda_n} = \frac{\lambda_{n+m}}{\lambda_n} \varphi_{n+m}. \quad (10.37)$$

Из неравенств (10.28) следует, что площадь, соответствующая функции φ_n , со временем сжимается. Неравенствам (10.28) и (10.37) мы можем удовлетворить, положив *)

$$\lambda_n = \frac{1}{1 + a^n} = \frac{1}{1 + e^{n/\tau_c}}, \quad a > 1, \quad \ln a = 1/\tau_c. \quad (10.38)$$

*) Величины λ_n можно выбрать и в более общем виде, например $\lambda_n = \exp[-\varphi(n)]$, где $\varphi(n)$ — любая выпуклая функция от n .

Поясним физический смысл образов $\tilde{\rho}$ -состояний (см. (10.10)). И ρ , и $\tilde{\rho}$ при заданном значении временного параметра t в общем случае содержат вклады, приходящие из прошлого и будущего и интерпретируемые в смысле *внутреннего времени* T . Но если в ρ прошлое и будущее входят симметрично, то в $\tilde{\rho}$ симметрия между прошлым

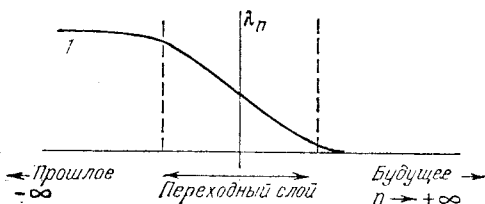


Рис. 10.6. Переход от прошлого ($n \rightarrow -\infty$) к будущему ($n \rightarrow +\infty$).

и будущим нарушается: вклад будущих состояний «подавлен». В настоящее вносят вклад прошлое и лишь «ближайшее» будущее. Этим рассматриваемый нами случай отличается от детерминистических систем, в которых из настоящего следует как прошлое, так и будущее. Рассмотрим λ_n как функцию от n (рис. 10.6). Из представления (10.38) следует, что ширина переходного слоя

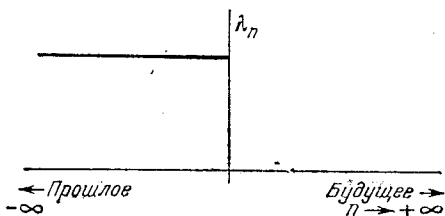


Рис. 10.7. Переход от прошлого ($n \rightarrow -\infty$) к будущему ($n \rightarrow +\infty$) в пределе $\tau_c \rightarrow 0$.

между прошлым и будущим по порядку величины сравнима с характерным временем τ_c . Резкий переход от прошлого к будущему возникает только в том случае, если $\tau_c \rightarrow 0$ (рис. 10.7).

Мы видим, сколь сильно отличается описание внутреннего времени от традиционного представления о времени как о величине, изоморфной прямой (рис. 10.8), идущей из далекого прошлого ($t \rightarrow -\infty$) в далекое будущее ($t \rightarrow +\infty$). Настоящее в таком представлении соответствует единственной точке, отделяющей прошлое от бу-

дущего. Настоящее возникает ниоткуда и исчезает в никуда. Стянутое в точку, оно бесконечно близко и прошлому и будущему. В традиционном представлении между прошлым, настоящим и будущим нет расстояний. В нашем представлении прошлое отделено от будущего интервалом, длина которого определяется характерным временем τ , и настоящее обретает *продолжительность*.

Интересно отметить, что многие философы, в том числе Бергсон [Бергсон, 1970] и Уайтхед [Уайтхед, 1969],

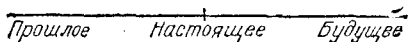


Рис. 10.8. Традиционное представление времени.

подчеркивали необходимость наделить настоящее такого рода «несжимаемой» продолжительностью. Именно к такому заключению, равно как и к новому типу нелокальности в пространстве (см. раздел «Необратимость и нелокальность»), приводит принятие второго начала термодинамики в качестве динамического принципа.

Энтропийный барьер

В предыдущих разделах мы показали, что сильно неустойчивые динамические системы (например, системы, описываемые преобразованием пекаря) «внутренне случайны» (см. раздел «Наведение моста между динамикой и термодинамикой»). Их эволюцию с помощью оператора Λ можно отобразить на вероятностный процесс. Но с тем же успехом мы могли бы, используя последовательность χ_n , сходящуюся к нулю при $n \rightarrow -\infty$, построить преобразование Λ' и получить цепь Маркова, соответствующую состоянию равновесия, достигаемому при $t \rightarrow -\infty$. Поэтому сейчас нам необходимо обратиться ко второй части нашей задачи и от внутренне случайных систем перейти к системам, *внутренне необратимым*. Различие между двумя полугруппами наиболее наглядно проявляется в ограничениях, которые могут существовать, на тип физических состояний, доступных приготовлению или наблюдению в природе.

Выше мы уже ввели определение сжимающихся и растягивающихся слоев (см. с. 228). Покажем теперь, что преобразование Λ порождает резкое различие между сжимающимися и растягивающимися слоями. Верно и

обратное утверждение: выбор сжимающегося или растягивающегося слоя в качестве допустимого начального условия определяет тип полугруппы, которую мы получим. Растягивающийся слой соответствует распределению

$$\rho_d(x, y) = \delta(y - y_0). \quad (10.39)$$

Используя разложение по собственным функциям φ_n (см. (10.27)), получаем

$$\begin{aligned} \rho_d(x, y) &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[\int \rho_d(x', y') \varphi_n dx' dy' \right] \varphi_n + 1 = \\ &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[\int \varphi_n(x', y_0) dx' \right] \varphi_n + 1. \end{aligned} \quad (10.40)$$

Из рис. 10.5 мы видим, что всякий раз, когда появляются разбиения, соответствующие отрицательным внутренним временам (такие, как χ_{-2} , χ_{-1} , ...), возникают вертикальные полосы с чередующимися знаками. Следовательно,

$$\int \varphi_n(x', y_0) dx' = 0 \quad \text{при} \quad n < 0. \quad (10.41)$$

Выпишем теперь образ распределения ρ_d при преобразовании Λ . Используя (10.41), получаем

$$\hat{\rho}_d(x, y) = \sum_{n \geq 0} \lambda_n \int \varphi_n(x', y_0) dx' \cdot \varphi_n(x, y) + 1. \quad (10.42)$$

Если числа λ_n выбраны так, что

$$\sum_{n \geq 0} 2^{n-1} \varphi_n < \infty, \quad (10.43)$$

то $\hat{\rho}_d(x, y)$ в отличие от (10.27) не сингулярная, а *регулярная* функция*). Но коль скоро $\hat{\rho}_d(x, y)$ — регулярная функция, то ее можно подставить в выражение для функции Ляпунова (или $\mathcal{H}$ -функции) типа (10.29). Прделав аналогичные операции в случае сжимающегося слоя, мы получим, как нетрудно проверить, сингулярную функцию ρ_d , при подстановке которой выражение (10.29) разойдется.

*) Напомним, что для регулярной функции $f(\alpha)$ существует не только интеграл $\int f(\alpha) d\alpha$, но и интеграл $\int |f(\alpha)| d\alpha$. Более подробный анализ, включающий влияние вырождения, см. в работе [Мисра и Пригожин, 1983].

Если бы мы выбрали преобразование Λ' , которое порождает полугруппу, ориентированную в будущее, то нам пришлось бы признать приемлемыми сжимающиеся слои и отвергнуть как неприемлемые растягивающиеся слои. Следовательно, как мы уже неоднократно подчеркивали, энтропия дает нам принцип отбора. По своему характеру этот принцип отбора новый: *его нельзя вывести из динамики*. Он ограничивает класс функций, которые можно наблюдать или приготовить. *Распространяет* новый принцип отбора (поразительно напоминающий принцип запрета Паули в квантовой механике) *динамика*. Действительно, растягивающийся (или сжимающийся) слой навсегда остается растягивающимся (или сжимающимся). Наоборот, имеются все основания ожидать, что второе начало термодинамики справедливо только для систем, в которых существуют состояния, переходящие при обращении времени в запрещенные.

На первый взгляд может показаться удивительным, что для формулировки нашего принципа отбора требуются сингулярные функции типа (10.39). Но даже если рассматривать регулярные распределения, близко подходящие к сжимающемуся слою, то соответствующая «информация» (энтропия с обратным знаком) становится большой, и разумно предположить, что приготовить такое состояние будет все труднее и труднее. Мы видим, что в случае неустойчивых систем существует взаимосвязь между начальными условиями и соответствующей «информацией», измеряемой функцией Ляпунова (которая через Λ зависит от динамики системы).

Поскольку «информация» вводится с помощью нарушающего симметрию преобразования Λ , неудивительно, что количество ее различно для состояния и его образа при обращении времени (или скорости). Это было показано в гл. 7 (см. рис. 7.3).

Необратимость и нелокальность

Мы уже обращали внимание на то, что использование преобразования Λ связано с введенным «нелокальностью» во времени, поскольку между прошлым и будущим должен располагаться переходный слой «толщиной» порядка τ_c (см. с. 238). Аналогичным образом преобразование Λ вводит *нелокальность* и в фазовое пространство. Начнем с простого примера. Пусть (см. (10.30) и рис. 10.5)

$$\rho_0 = 1 + \chi_n. \quad (10.44)$$

Такая функция распределения обращалась бы в нуль в тех частях фазового пространства, где $\chi_n = -1$, и была бы отлична от нуля там, где $\chi_n = +1$. Рассмотрим теперь «физическое» распределение (см. (10.38))

$$\tilde{\rho}_0 = \Lambda \rho_0 = 1 + \lambda_n \chi_n \approx 1 + \frac{1}{1 + e^{t/\tau_c}} \chi_n. \quad (10.45)$$

На этот раз функция $\tilde{\rho}_0$ отлична от нуля во всем фазовом пространстве (так как $0 \leq \lambda_n \leq 1$). Аналогично, если бы начальное распределение было δ -функцией, сосредоточенной в окрестности некоторой точки ω_0 фазового пространства, то распределение $\Lambda \delta$ было бы делокализованным ансамблем. Нетрудно проверить, что в частном случае, изображенном на рис. 10.7, $\Lambda \delta$ соответствовало бы

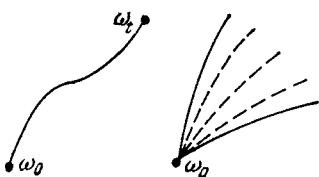


Рис. 10.9. Сравнение эволюции точки фазового пространства под действием динамической группы U_t и полугруппы Маркова W_t .

сжимающемуся слою, проходящему через точку ω_0 [Мисра и Пригожин, 1983]. Переход к вероятностному процессу вводит делокализацию *и в пространстве, и во времени*. При этом мы снова возвращаемся к сформулированной выше (см. с. 190) идее «овременивания» пространства, поскольку делокализация в пространстве будет измеряться характерным временем τ_c .

Весьма интересно сравнить эволюцию δ -функции под действием динамической группы U_t и полугруппы W_t (рис. 10.9). Под действием динамической группы δ -функция остается локализованной во времени. Действие полугруппы приводит к появлению вероятностей перехода и разрушает локализацию траектории.

Используя соотношение (10.38), нетрудно показать, что понятие траектории теряет смысл за время порядка

$$t/\tau_c. \quad (10.46)$$

Проанализируем теперь более подробно смысл характерного времени τ_c , необходимого для описания нелокальности во времени и в пространстве.

Мы видели, что в таких неустойчивых системах, как К-потoki (простейшим примером которых служит преобразование пекаря), каждая точка фазового пространства есть точка пересечения растягивающегося и сжимающе-

гося слоев. За меру растяжения можно выбрать так называемый показатель Ляпунова: расстояние δ_L между двумя точками в фазовом пространстве изменяется со временем в соответствии с уравнением

$$\frac{d\delta_L}{dt} = \frac{\delta_L}{\tau_L}, \quad \text{или} \quad \delta_{L(t)} = e^{t/\tau_L} \delta_L(0), \quad (10.47)$$

где $1/\tau_L$ — «средний» показатель Ляпунова. Зависимость (10.47) является частным случаем зависимости (4.52), соответствующим неустойчивой седловой точке: два корня дисперсионного уравнения вещественны и противоположны по знаку. Положительный корень порождает растяжение, отрицательный — сжатие.

Итак, мы вправе ожидать, что между введенным выше характерным временем τ_c и показателем Ляпунова $1/\tau_L$ существует тесная взаимосвязь:

$$\tau_c = \tau_L. \quad (10.48)$$

Действительно, τ_L служит мерой скорости «заметания» траекторией фазового пространства. Ясно, что эта скорость одновременно служит мерой скорости приближения функции распределения к равновесному значению. Этому утверждению можно придать точный смысл [Голдстейн, 1981], но мы не будем вдаваться в подробности. И без того смысл неунитарного преобразования, выполненного нами с помощью построения оператора Λ , стал ясным: «механическое» время τ_L можно интерпретировать как время релаксации распределения ρ .

Предел Больцмана — Грэда

Важно отметить, что в некоторых специфических предельных случаях (например, в разреженных газах) традиционный подход к необратимости полностью оправдывает себя. Обычно рассматриваемая ситуация — бесконечно большое время Ляпунова τ_L или релаксации τ_c . Точнее говоря, вводится предел, в котором время $t \rightarrow \infty$ и $\tau_c \rightarrow \infty$ так, что отношение

$$t/\tau_c \quad (10.49)$$

остается *конечным*. В этом пределе удерживаются степени отношения (10.49), но отбрасываются выражения, содержащие «нескомпенсированные» (т. е. не умноженные на t^n) степени $(1/\tau_c)^n$. В литературе такой предел при-

лито называть пределом Больцмана — Грэда (его явная формула приведена в книге [Пригожин, 1962]). В пределе Больцмана — Грэда переходный слой на рис. 10.7 становится очень большим. Кроме того, при любом заданном n

$$\lambda_n = \frac{1}{1 + e^{t/\tau_c}} + 1, \quad \tau_c \rightarrow \infty. \quad (10.50)$$

Именно поэтому на необходимость введения для описания необратимых процессов нового распределения $\tilde{\rho}$ с нарушенной временной симметрией так долго не обращали внимания. В классической кинетической теории (см. гл. 7) предпринимались попытки вывести $\mathcal{H}$ -теорему, исходя из функции распределения ρ , удовлетворяющей уравнению Лиувилля. Вряд ли нужно говорить, что подобный подход не свободен от противоречий. К вероятностному процессу, связанному со вторым началом термодинамики, приводит только функция распределения ρ с присущим ей нарушением временной симметрии.

Переход к макроскопической формулировке

Предложенная в этой главе концептуальная основа необратимости отличается высокой степенью общности. Ее нетрудно распространить на системы, не являющиеся K -потоками, но позволяющие определить такие величины, как оператор столкновения (см. (8.34) и приложение В). Для них также оказывается возможным ввести микроскопический оператор энтропии M и оператор неунитарного преобразования Λ . Пусть φ_n — собственные функции (они могут быть собственными распределениями) операторов M и Λ . Как было показано (см. (10.27), (10.29)) ранее *),

$$M\varphi_n = |\lambda_n|^2 \varphi_n. \quad (10.51)$$

Следовательно, мы можем, как прежде, определить оператор внутреннего времени T , собственные функции которого являются собственными функциями оператора M , а собственные значения соответствуют динамическому времени t (которое мы, как в преобразовании пекаря, бу-

*) Заметим, что в общем случае Λ — не эрмитов, а *-унитарный оператор (см. (8.16) и (8.28)), поэтому его собственные функции не обязательно должны быть вещественными. В отличие от Λ оператор M эрмитов.

дем считать дискретным). В результате мы снова получим (см. (10.26)) соотношение

$$T\varphi_n = n\varphi_n. \quad (10.52)$$

Однако по сравнению с рассмотренным ранее случаем имеется различие: мы не можем более ожидать, что оператор T будет удовлетворять соотношению (8.22) или (10.15). Так было для K -потоков, поскольку динамический оператор U_n был просто сдвигом разбиений (см. (10.17)). Теперь ситуация стала существенно более сложной. За единичное время разбиение может перейти в комбинацию других разбиений. В результате среднее время $\langle T \rangle$ не согласуется более с внешним временем t .

Данное разбиение может перейти в комбинацию разбиения, частично принадлежащего *прошлому* (φ_n может перейти в суперпозицию φ_n с индексами, часть которых больше, а остальные меньше n).

Именно такой тип поведения можно ожидать в случае более сложных систем: преобразование, нарушающее временную симметрию, постоянно сдвигает систему в будущее. Вспомним о музыкальных произведениях: слушая музыку, мы в ходе исполнения различаем уже встречавшиеся нам в прошлом элементы наряду с другими, новыми.

Этот пример показывает, сколь необычайно разнообразны структуры скрыты за такими понятиями, как внутреннее время T , введенное нами для описания микроскопического смысла необратимости.

Весьма поучительно рассмотреть с точки зрения нового подхода макроскопическую формулировку второго начала термодинамики (см. (1.2) или (1.3)). Для того чтобы перейти на макроскопический уровень, мы пренебрегаем флуктуациями внутреннего времени и, следовательно, можем рассматривать энтропию S как функцию среднего времени $\langle T \rangle$. Для изолированных систем макроскопический вариант второго начала термодинамики утверждает, что

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial \langle T \rangle} \cdot \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} \geq 0. \quad (10.53)$$

Как видно из (10.53), производная от энтропии по t разлагается в произведение двух положительных величин: первый сомножитель показывает, что энтропия есть *возрастающая* функция внутреннего времени (в то время, как $\mathcal{H}$ — убывающая функция, см. с. 236), второй сомно-

житель означает, что внутреннее время в среднем течет в том же направлении, как и динамическое время.

В заключение этой главы нам хотелось бы сделать несколько замечаний более общего теоретико-познавательного характера.

Новая структура пространства-времени

Как показано в этой главе, принятие второго начала термодинамики в качестве фундаментального динамического принципа приводит к далеко идущим следствиям в наших представлениях о пространстве, времени и динамике. Применение второго начала позволяет нам определить новое внутреннее время T , которое в свою очередь дает возможность сформулировать нарушение симметрии, лежащее в основе второго начала. Как было показано, введенное нами внутреннее время существует только для *неустойчивых* динамических систем. Его среднее $\langle T \rangle$ согласуется с динамическим временем в таких ситуациях, которые описываются, например, преобразованием пекаря. Но и в этом случае важно не смешивать T и t . По своим наручным часам мы можем измерять свое среднее внутреннее время, но понятия внешнего и внутреннего времени совершенно различны. Динамическое время позволяет «маркировать» движение точки в классической механике или изменение волновой функции в квантовой теории. Но приписать таким системам внутреннее время мы можем лишь при гораздо более жестких условиях (таких, как неустойчивость движения).

Для того чтобы мы могли говорить об *эволюции* физических систем, необходимо либо приписать им производство энтропии в макроскопическом масштабе, либо, используя введенные в этой главе понятия, рассматривать эту эволюцию на микроскопическом уровне. Весьма часто элемент необратимости вводят в квантовую теорию через процесс измерения, однако представляется гораздо более удовлетворительным дать *внутреннее* описание необратимости путем отображения эволюции во времени на полугруппы (см. приложение В). Роль второго начала термодинамики как принципа отбора должна представлять особый интерес для общей теории относительности, где второе начало должно привести к отбору *физически реализуемых* структур пространства-времени. Как известно, в основе общей теории относительности лежит понятие четырехмерного интервала ds^2 . Координаты в про-

странстве-времени, используемые для описания интервала ds^2 , считаются произвольными. Естественное дополнительное требование состоит в том, чтобы временная координата t была такой («тем временем»), в которой энтропия возрастает. Недавно на простом примере было показано [Локхарт, Мисра и Пригожин, 1982], что в космологической модели с пространственными гиперповерхностями отрицательной кривизны можно ввести внутреннее время, тесно связанное с обычным космическим временем. Однако в общем случае такое утверждение неверно. Например, в знаменитой космологической модели Гёделя [Гёдель, 1979] наблюдатель, следуя всегда в направлении возрастания времени, может вернуться в собственное прошлое.

В гл. 9 мы упоминали о дилемме Эйнштейна — его отказе принять необратимость за фундаментальный физический факт. Однако в комментариях по поводу работы Гёделя (см. [Шлипп, 1951]) Эйнштейн высказал сомнения относительно того, что «безвременная» Вселенная Гёделя могла бы соответствовать Вселенной, в которой мы живем. «Мы не можем телеграфировать в наше время», — замечает Эйнштейн и добавляет:

«Существенно, что посылка сигнала представляет собой (с точки зрения термодинамики) необратимый процесс, процесс, связанный с ростом энтропии (в то время как согласно нашим современным представлениям*), все элементарные процессы обратимы)».

Весьма интересно, что Эйнштейн не смог избежать рассмотрения необратимости как существенной составной части нашей картины мира. Мы надеемся в будущем вернуться к этим проблемам и подвергнуть их более детальному анализу. Еще на заре рационального мышления Аристотель различал время как «движение» (кинезис) и время как «рождение и гибель» (метаболе). Изучением первого аспекта занимается динамика, изучением второго — термодинамика. Мы ближе подходим к описанию, непротиворечиво сочетающему в себе оба аспекта. Это необходимо для описания основных процессов, таких, как самый акт измерения (см. приложение С).

Процесс измерения можно рассматривать как особую разновидность взаимодействия человека с окружающим миром. Более подробный анализ такого рода взаимодействий должен учитывать, что живые системы, в том чис-

*) Курсив А. Эйнштейна.

ле и человек, обладают временной асимметрией. Мы можем взаимодействовать с другими объектами (или живыми существами), также обладающими нарушенной временной симметрией, но точно так же можем вступать во взаимодействие с объектами, симметричными во времени. Например, мы можем приготовить жидкость в замкнутом объеме и подождать, пока эта система придет в состояние равновесия. Если считать, что достигается детальное равновесие, то у такой системы не может быть выделенного направления времени. Производя над системой различного рода действия (например, нагревая одну часть системы и охлаждая другую), мы можем нарушить временную симметрию и в некотором смысле передать системе присущую нам временную асимметрию.

Обычно говорят, что жизнь рождает жизнь. В том же смысле необратимость может передаваться через действия человека.

Микроскопическая теория необратимости приводит не только к лучшей интерпретации двух аспектов времени, связывая их с материей и с качественными изменениями, но и к пересмотру самой структуры пространственно-временного континуума. Обычные представления о траекториях в пространстве-времени при переходе к неустойчивым системам наталкиваются на значительные трудности. В этом нетрудно убедиться хотя бы на примере преобразования пекаря. Как показано в приложении А, сопоставив точке бесконечную последовательность

$$\{u_i\} = \dots u_{-3}, u_{-2}, u_{-1}, u_0, u_1, \dots, \quad (10.54)$$

мы сведем преобразование пекаря к сдвигу

$$u'_i = u_{i-1}. \quad (10.55)$$

Если последовательность $\{u_i\}$ периодическая, то преобразование пекаря также порождает периодическую орбиту. Это утверждение верно для всех *рациональных чисел*. Что же касается иррациональных точек, то они порождают эргодические траектории, покрывающие все фазовое пространство. Таким образом, поведение отдельных траекторий весьма чувствительно к начальным условиям. Нередко говорят об *орбитальной стохастичности*. Но если воспользоваться преобразованием Λ и перейти к *нелокальному описанию*, то основное внимание будет сосредоточено не на поведении точек, а на поведении «малых» областей. В отличие от описания на языке траекторий

нелокальное описание *устойчиво*. Все области расщепляются на области все меньших размеров, которые в пределе покрывают все фазовое пространство.

Следует отметить одно весьма существенное обстоятельство. Переход к подгруппам исключает *орбитальную стохастичность* динамических систем, что полностью согласуется с экспериментальной ситуацией, проявляющейся на макроскопическом уровне. Исключение орбитальной стохастичности отнюдь не означает исключение всякой стохастичности. Наоборот, в последнее время «хаотические аттракторы» вызывают большой интерес (см., например, [Мисра и Пригожин, 1984]). Существуют макроскопические траектории, сохраняющие в значительной степени стохастичность, характеризуемую показателями Ляпунова. В последнем разделе этой главы мы вернемся к «иерархической» структуре стохастичности.

Состояния и законы как результат взаимодействия существующего и возникающего

Перейдем теперь к рассмотрению еще одного изменения в понятиях динамики, к которому приводит микроскопическая формулировка второго начала термодинамики. В традиционном подходе существует различие между начальными условиями и законами эволюции. Начальные условия соответствуют заданию некоторого «состояния» (в классической механике — точки в фазовом пространстве, в квантовой механике — волновая функция, «точки» в гильбертовом пространстве), в то время как уравнение определяется «законом». Вместе с тем ясно, что между состояниями и законами существует взаимосвязь, поскольку *состояния возникают в результате предшествующей динамической эволюции*. Взаимосвязи состояний и законов можно придать более явный характер, если воспользоваться теми понятиями, которые мы ввели в этой главе. Обратимся снова к разложениям (10.30), (10.31) функции распределения ρ (или $\tilde{\rho}$) по собственным функциям оператора внутреннего времени. Как мы уже подчеркивали, в (10.30) будущее и прошлое входят симметрично. Из соотношения (10.32), которое можно записать в виде

$$\rho_1 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_{n-1} \varphi_n + 1, \quad (10.56)$$

следует, что унитарное преобразование осуществляет пе-

ренос этой симметрии: числовые коэффициенты при φ_n изменяются, но фундаментальная временная симметрия сохраняется. Кратко можно сказать, что унитарные, сохраняющие меру законы распространяют (в прошлое и в будущее) состояния, симметричные во времени. Ситуация резко изменится, если мы обратимся к соотношению (10.31) для образа распределения $\tilde{\rho} = \Lambda \rho$. Поскольку λ_n при $n \rightarrow \infty$ убывают, вклады разбиений, принадлежащих будущему, «затухают». Прошлое и будущее входят *несимметрично*: состояния обладают своего рода временной «поляризацией». Такие состояния могут возникнуть только в результате эволюции, которая сама обладает временной поляризацией и сохранит эту поляризацию в будущем. Действительно (см. (10.37)),

$$W\tilde{\rho} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n (\lambda_{n+1} \varphi_{n+1}) + 1 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_{n-1} (\lambda_n \varphi_n) + 1. \quad (10.57)$$

Коэффициенты затухания λ_n при $n \rightarrow \infty$ сохраняются.

Итак, мы видим, что состояния и законы находятся в тесной взаимосвязи. Существуют *самосохраняющиеся* формы начальных условий. В конечном счете начальное условие приходится на момент времени, выбираемый нами *произвольно*. Он не обладает никакими специфическими свойствами, которые выделяли бы его среди прочих моментов времени.

Именно это и позволяет прийти к заключению, которое я считаю наиболее поразительным выводом из нашей новой системы понятий: из существования *законов, ориентированных во времени*, таких, как возрастание энтропии по направлению к будущему, следует существование в такого рода системах состояний, *ориентированных во времени*.

Заключительные замечания

С точки зрения классической механики начальные условия произвольны, и только закон, связывающий начальные условия с конечным исходом, имеет внутренний смысл.

Если бы это действительно было так, то проблема существующего была бы лишена любого смысла, кроме произвола, содержащегося в приготовлении существующего. Но произвол в выборе начальных условий соответству-

ет сильно идеализированной ситуации, которую мы действительно в состоянии приготовить по своему усмотрению. Но стоит нам перейти к сложным системам (например, жидкости и тем более социальным структурам), как начальные условия перестают подчиняться нашему произволу, но возникают как исход предшествующей эволюции системы.

Вопрос об отношении существующего к возникающему обретает смысл только в таких ситуациях. В предыдущем разделе мы убедились в том, что можно определять состояния, симметричные во времени (если относить их к внутреннему времени), и состояния с нарушенной временной симметрией. Потребуем, чтобы состояния, которые можно наблюдать или приготовить, находились в согласии с законами, управляющими их эволюцией. Момент времени, когда производится наблюдение или приготовление, в действительности ничем не выделен. Следовательно, симметричное состояние должно возникать из другого симметричного состояния и со временем переходить в какое-то симметричное состояние. Аналогичным образом, состояние с нарушенной симметрией должно возникать из однотипного состояния и со временем переходить в какое-то состояние того же типа.

Инвариантность характера состояний приводит к тесной взаимосвязи состояний и законов или, если воспользоваться более философской терминологией, взаимосвязи существующего (бытия) и возникающего (становления). Существующее связано с состояниями, возникающее — с законами, по которым преобразуются состояния.

С логической точки зрения проблема существующего и возникающего допускает по крайней мере два возможных решения. В первом решении всякий внутренний временной элемент исключается, возникающее предстает всего лишь как развитие существующего.

Второе решение вводит и в существующее, и в возникающее нарушенную временную симметрию. Однако решение проблемы существующего и возникающего выходит за рамки чистой логики: оно содержит элемент реального. Уже самый вопрос о смысле существующего или возникающего задает некую ориентацию во времени. Следовательно, нам не остается ничего другого, как избрать решение, связанное с нарушенной временной симметрией.

Подчеркнем, что такого рода отношение существующего к возникающему имеет смысл только в мире, в котором выполняется второе начало термодинамики. Как

было показано, второе начало применимо только к системам, в значительной степени неустойчивым. Необратимость и неустойчивость тесно связаны между собой: необратимое, ориентированное время может появиться только потому, что будущее не содержится в настоящем.

Итак, мы приходим к выводу, что нарушенная временная симметрия является существенным элементом нашего понимания природы. Поясим смысл нашего утверждения на простом музыкальном примере. Сыграем некоторый набор звуков за данный временной интервал, например в течение 1 с, начав с *пиано* и закончив *фортиссимо*. Сыграем затем те же звуки в обратном порядке. Ясно, что впечатление от проигрывания в первом и во втором случае будет совершенно различным. Несходство в восприятии допускает единственную интерпретацию: мы наделены внутренней стрелой времени, позволяющей нам отличать проигрывание первого ряда звуков от проигрывания второго. С точки зрения, изложенной в той главе, стрела времени не противопоставляет человека природе. Наоборот, она свидетельствует о том, что человек является неотъемлемой составной частью эволюционирующей Вселенной. В правильности подобного вывода мы убеждаемся на всех уровнях описания.

Время — не только существенная компонента нашего внутреннего опыта и ключ к пониманию истории человечества как на уровне отдельной личности, так и на уровне общества. Время — это ключ к пониманию природы.

Наука в ее современном смысле насчитывает примерно трехвековую историю. Мы можем указать два момента, когда наука привела нас к определенной картине природы физического существования (это выражение заимствовано нами у Леклерка [Леклерк, 1972]).

В первом случае картину мира создал Ньютон — мира, образуемого неизменными субстанциями и состояниями движения. В ньютоновской картине мира материя, пространство и время разобщены: пространство и время выступают как пассивные «вместилища» материи.

Во втором случае картину мира создал Эйнштейн. Величайшим достижением общей теории относительности следует считать то, что пространство-время перестало в ней быть независимым от материи, оно порождается материей. Однако с точки зрения Эйнштейна идея локализации в пространстве-времени является важной составной частью теории.

Мы находимся на третьей стадии, когда само понятие локализации в пространстве-времени становится предметом тщательного анализа. Любопытно отметить, что интерес к микроскопической структуре пространства-времени стимулировали различные источники: квантовая теория и, как я пытался показать в этой монографии, микроскопическая теория необратимости. Кроме того, необратимость как деятельность, протекающая в пространстве-времени, приводит к изменению его структуры. На смену статического двуединства пространства и времени приходит более динамичное двуединство «овремененного» пространства.

Нельзя не отметить, сколь близки некоторые недавно полученные выводы к предсказаниям таких философов, как Бергсон, Уайтхед и Хайдеггер. Основное различие между их пророчествами и нашими заключениями состоит в том, что эти философы высказывали идеи, не связанные с развитием науки, в то время как мы прослеживаем генезис близких идей, так сказать, изнутри научного исследования.

В своей главной работе «Процесс и реальность» Уайтхед [Уайтхед, 1969] подчеркивает, что одной лишь простой локализации в пространстве-времени может оказаться недостаточно и что включение материи в общий поток может иметь решающее значение. По мнению Уайтхеда, никакие сущности, никакие состояния не могут быть определены без активности. Пассивная материя не способна порождать созидающую Вселенную.

Заголовок книги Хайдеггера «Бытие и время» [Хайдеггер, 1927], оказавшей немалое влияние, сам по себе является своего рода девизом, подчеркивающим неприятие Хайдеггером безвременной концепции бытия, отвечающей духу основного течения западной философии со времен Платона. Суть книги изящно сформулировал Штейнер в своем комментарии к Хайдеггеру [Штейнер, 1980]: «Человек и самосознание не являются центром, соучастниками бытия, Человеку отведена роль избранного слушателя, лишь реагирующего на бытие».

Я вполне сознаю, что моя книга не дает адекватного описания даже самых поразительных аспектов наметившихся в последнее время тенденций. Необратимость существует не только на уровне динамических систем, но и на уровне макроскопической физики (например, в турбулентности), биологии или социологии. Следовательно, мы имеем дело с иерархией внутренних времен. С одной

стороны, мы как сущности обязаны своим происхождением противоборству различных сил, но можем быть охарактеризованы одним внутренним временем. С другой стороны, как члены некоей группы мы принадлежим более высокому уровню внутреннего времени, в котором активно действуем. Весьма вероятно, что многие наши проблемы, ярко описанные Минковским [Минковский, 1968], обусловлены конфликтом между масштабами внутреннего времени в нас самих и масштабами внешнего времени в окружающем нас мире.

Как бы то ни было, новая ситуация, возможно, поможет нам навести мосты между науками и другими видами культурной деятельности человека. Мир не является ни автоматом, ни хаосом. Наш мир — мир неопределенности, но деятельность индивидуума в нем не обязательно обречена на малозначимость. Наш мир не поддается описанию одной истиной. Мысль о том, что наука может помочь нам навести мосты и примирить противоположности, не отрицая их, доставляет мне глубокое удовлетворение.

Приложение А

ОПЕРАТОРЫ ВРЕМЕНИ И ЭНТРОПИИ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПЕКАРЯ

Попытаемся объяснить, каким образом оператор времени T (см. (8.22)) и оператор макроскопической энтропии M можно сопоставить преобразованию пекаря, введенному в гл. 8.

Приводимые ниже результаты представляют сжатое изложение недавней работы Мисры, Пригожина и Курбажа [1], в которой читатель найдет все доказательства и обобщения на другие системы. Другие аспекты преобразования пекаря, не затрагиваемые здесь, можно найти в важных работах Лебовитца, Орнштейна и других авторов [2—6].

Пусть фазовое пространство Ω будет единичным квадратом на плоскости. Как показано на рис. 8.1, преобра-

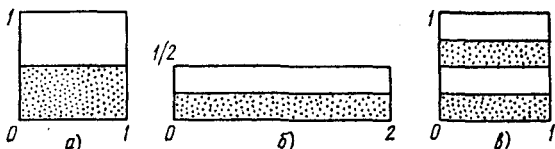


Рис. А.1. Применение преобразования пекаря к половине квадрата.

зование пекаря B отображает точку $\omega = (p, q)$ фазового пространства Ω в точку $B\omega$, такую, что

$$B\omega = \begin{cases} (2p, q/2) & \text{при } 0 \leq p < 1/2, \\ (2p - 1, q/2 + 1/2) & \text{при } 1/2 \leq p < 1 \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Преобразование B описывает дискретный процесс, происходящий через правильные промежутки времени и приводящий ко все более мелкому «дроблению» произ-

вольню заданного элемента поверхности. В качестве примера подействуем преобразованием B на половину квадрата $0 \leq q \leq 1/2$. То, что при этом получится, показано на рис. А.1.

При многократном повторении преобразования пекаря исходная половина квадрата разбивается на все меньшие прямоугольники (рис. А.2).

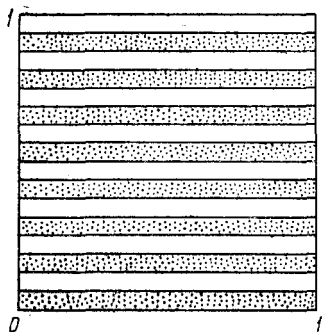


Рис. А.2. Результат последовательного применения нескольких преобразований пекаря к половине квадрата.

Выполнив преобразование пекаря достаточно много раз, мы получим разбиение на столь узкие полосы, что при любой (конечной) точности наблюдения распределение будет казаться равномерным. На этой стадии система достигает своего равновесного (микростатистического) распределения.

Преобразование пекаря допускает замечательное представление в виде так называемого «сдвига Бернулли». Поясним, что имеется в виду. Для этого запишем координаты p и q в двоичной системе:

$$p = 0, u_1 u_2, \dots, q = 0, u_0 u_{-1}, \dots$$

Это означает, что

$$p = \frac{u_1}{2} + \frac{u_2}{2^2} + \dots$$

(разложение для q имеет аналогичный смысл). Величины u_i принимают значения 0 и 1.

Итак, любой точке ω фазового пространства Ω соответствует двусторонняя последовательность $\{u_i\}$ с $i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. На частных примерах нетрудно проверить, что точке $B\omega$ соответствует последовательность $\{u'_i\}$ с $u'_i = u_{i+1}$. Мы видим, что преобразование пекаря индуцирует в последовательности сдвиг. Именно поэтому преобразование пекаря часто называют «сдвигом Бернулли» [6].

Рассмотрим простой ортонормированный базис для всех квадратично интегрируемых функций на фазовом пространстве. Пусть X — функция, заданная на паре чи-

сел (0, 1) так, что

$$X(1) = 1, \quad X(0) = 0. \quad (\text{A.2})$$

При любом целом n функция $X_n(\omega)$ определена на Ω соотношением

$$X_n(\omega) = X(u_n). \quad (\text{A.3})$$

Таким образом, значение $X_n(\omega)$ в каждой точке фазового пространства Ω зависит только от n -го знака в двоичном разложении координат p, q .

Кроме того, определим для каждого конечного набора целых чисел $(n_1, n_2, \dots, n_N) = n$ функцию-произведение:

$$X_n(\omega) = X_{n_1}(\omega) X_{n_2}(\omega) \dots X_{n_N}(\omega).$$

Воспользуемся также обозначением

$$X_\varphi(\omega) = 1, \quad (\text{A.4})$$

где $X_\varphi(\omega)$ соответствует микроканоническому ансамблю. Нетрудно проверить, что построенные функции действительно образуют ортонормированный базис. Это означает, что, как обычно в квантовой механике (см. раздел о правилах квантования в гл. 3),

$$\int_{\Omega} X_n(\omega) X_{n'}(\omega) d\omega = \delta_{nn'},$$

где символ $\delta_{nn'}$ равен 1 при $n = n'$ и нулю при $n \neq n'$. Например, используя соотношение (A.3), нетрудно проверить (см. также рис. A.3), что

$$\int_{\Omega} X_1(\omega) X_2(\omega) d\omega = 0.$$

Функции $X_n(\omega)$ вместе с $X_\varphi(\omega)$ образуют полную систему: любую (квадратично интегрируемую) функцию на Ω можно представить в виде соответствующего ряда по этим функциям.

В дальнейшем нам понадобится скалярное произведение двух квадратично интегрируемых функций f_1 и f_2 , определяемое как

$$\langle f_1, f_2 \rangle = \int_{\Omega} \bar{f}_1(\omega) f_2(\omega) d\omega.$$

Преобразование пекаря можно представить также оператором U , действующим на функции $\varphi(\omega)$ (можно показать, см., например, Арнольд и Авец [5], что

U — унитарный оператор):

$$(U^n \varphi)(\omega) = \varphi(B^{-n} \omega). \quad (\text{A.5})$$

Используя соотношение (A.3), получаем

$$(UX_j)(\omega) = X_j(B^{-1}\omega) = X(u_{j+1}) = X_{j+1}(\omega). \quad (\text{A.6})$$

Кратко это можно записать в виде

$$UX_n = X_{n+1},$$

где $n+1$ — набор целых чисел $(n_1+1, n_2+1, \dots, n_N+1)$. Таким образом, преобразование пекаря сводится к *простому сдвигу* базисных функций. Введем характеристическую функцию φ_Δ области Δ фазового пространства Ω . Эта функция принимает значение 1 на Δ и значение 0 всюду вне Δ . Такие характеристические функции также допускают разложение по уже построенному базису X_n .

В качестве примера рассмотрим $X_1(\omega)$. По определению, $X_1(\omega) = X(u_1)$ — функция, принимающая значение -1 при $u_1 = 0$ (т. е. при $0 \leq p < 1/2$) и $+1$ при $u_1 = 1$ (т. е. при $1/2 \leq p < 1$). Следовательно, $X_1(\omega)$ принимает значение -1 на левой половине квадрата A_1^0 и $+1$ на правой половине A_1^1 . Нетрудно указать характеристические функции «структурных единиц» разбиения $(A_{1^0}^0, A_{1^1}^1)$ квадрата. Выражения для характеристических функций представлены на рис. А.3. Аналогичные выражения справедливы для характеристических функций, соответствующих другим разбиениям, представленным на рис. А.3.

Проследим теперь за эволюцией произвольной области в Ω и сопоставим эту эволюцию с понятием «слабой устойчивости», неоднократно обсуждавшимся в нашей книге (см. раздел о слабой устойчивости в гл. 2). Характеристическую функцию преобразованной области $B\Delta$ мы получаем, используя цепочку определений:

$$\varphi_{B\Delta}(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{при } \omega \in B\Delta, \\ 0 & \text{при } \omega \notin B\Delta, \end{cases}$$

или

$$\varphi_{B\Delta}(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{при } B^{-1}\omega \in \Delta, \\ 0 & \text{при } B^{-1}\omega \notin \Delta, \end{cases}$$

откуда

$$\varphi_\Delta(B^{-1}\omega) = (U\varphi_\Delta)(\omega). \quad (\text{A.7})$$

Таким образом,

$$\varphi_{B\Delta} = U\varphi_{\Delta}. \quad (\text{A.8})$$

Например, область A_1^0 после n -кратного действия преобразования B переходит в $B^n A_1^0 = A_{n+1}^0$ (форма этих областей показана на рис. А.3, там же приведены разложения их характеристических функций по базису X_i).

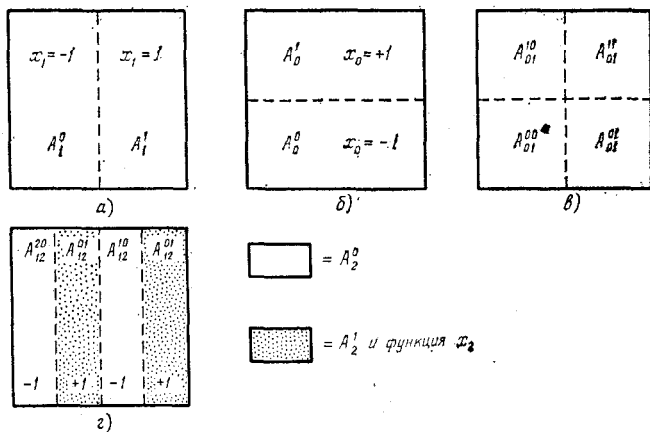


Рис. А.3. Примеры, показывающие, какой вид имеют поверхности A_i^j и их пересечения $A_{ii'}^{jj'}, \dots$. В этих примерах A_i^j — множество точек ω , таких, что $u_i = j$, а $A_{ii'}^{jj'}, \dots$ — множество точек ω , таких, что $u_i = j, u_{i'} = j', \dots$. Приведены значения $X_i(\omega)$, $i = 0, 1, 2$, на этих поверхностях, их характеристические функции $\varphi_{A_i^j}$ и т. д.

В качестве общего случая можно рассмотреть произвольно малую «структурную единицу» фазового пространства Ω , а характеристическая функция такой «структурной единицы» $\Delta_{m,n}$ имеет вид

$$\varphi_{\Delta_{m,n}} = \left(\frac{1 \pm X_{-m+1}}{2} \right) \left(\frac{1 \pm X_{-m+2}}{2} \right) \dots \left(\frac{1 \pm X_n}{2} \right). \quad (\text{A.9})$$

При достаточно больших m и n «структурные единицы» могут быть сделаны сколь угодно малыми. Интересно отметить, что после $(m+1)$ -кратного действия отображения B^{-1} «структурная единица» $\Delta_{m,n}$ распадается на две

«структурные единицы»:

$$\begin{aligned}
 U^{n+1} \varphi_{\Delta_{m,n}} &= \left(\frac{1 \pm X_2}{2} \right) \dots \left(\frac{1 \pm X_{n+m+1}}{2} \right) = \\
 &= \left(\frac{1 - X_1}{2} \right) \left(\frac{1 \pm X_2}{2} \right) \dots \left(\frac{1 \pm X_{n+m+1}}{2} \right) + \\
 &+ \left(\frac{1 + X_1}{2} \right) \left(\frac{1 \pm X_2}{2} \right) \dots \left(\frac{1 \pm X_{n+m+1}}{2} \right) = \\
 &= \varphi_{\Delta_{0,n+m+1}} + \varphi'_{\Delta_{0,n+m+1}}. \quad (\text{A.10})
 \end{aligned}$$

Две новые «структурные единицы» симметричны и разделены 2^{n+m} полосками. К тому же результату мы придем, применив нужное число раз отображение B вместо B^{-1} .

Итак, даже если в начальный момент система находится в некоторой произвольно выбранной малой области фазового пространства, то со временем исходная область распадается на множество «островков» в фазовом пространстве, и мы можем лишь оценивать вероятности того, что система находится в той или иной подобласти. Иначе говоря, *любая сколь угодно малая область фазового пространства* содержит различные типы «траекторий», ведущих в различные области, а это и есть не что иное, как определение слабой устойчивости.

После всех предварительных замечаний введем теперь основной оператор T , соответствующий «возрасту» или «внутреннему» времени. По определению оператор T удовлетворяет (для непрерывных преобразований) соотношению (10.15) или (для дискретных преобразований) соотношению

$$U^{-1}TU = T + 1. \quad (\text{A.11})$$

В случае преобразования пекаря нетрудно построить явное выражение для T (подробности см. в работе Мисры, Пригожина и Курбажа [1]). Мы видели, что U , действуя на базисные функции $\{X_n\}$, производит сдвиг $X_n \rightarrow X_{n+1}$.

Неудивительно поэтому, что X_n — собственные векторы сопряженного оператора T . Кроме того, собственное значение, соответствующее каждому вектору X_n , есть наибольшее из чисел n_i (напомним, что n — конечный набор чисел $n_1, n_2, \dots, n_N$). Например, вектору X_n соответствует собственное значение n , вектору $X_0 X_1 X_2$ — собственное значение 2 и т. д. Следовательно, оператор T до-

пускает спектральное разложение

$$T = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} n E_n. \quad (\text{A.12})$$

Здесь E_n — проекция на подпространство в ортогональном дополнении микроканонического ансамбля, порождаемого функциями X_n : $X_i X_n$ ($i < n$), $X_i X_j X_n$ ($i, j < n$) и т. д. Нетрудно проверить, что

$$U E_n U^{-1} = E_{n+1} \quad (\text{A.13})$$

(соотношение (A.13) следует непосредственно из (A.11)). Собственными значениями оператора T (численными значениями «возраста» оператора) являются все целые числа от $-\infty$ до $+\infty$. Это имеет простой физический смысл. Если мы рассмотрим, например, собственную функцию X_2 , соответствующую возрасту 2, то действие оператора U переводит ее в X_3 — собственную функцию, соответствующую возрасту 2, и т. д.

Заметим, что первое неравенство (10.28) следует непосредственно из требования сохранения положительности преобразованием Λ . В этом нетрудно убедиться, записав

$$\langle \varphi_\Delta, \varphi_{\Delta'} \rangle \geq 0, \quad (\text{A.14})$$

где φ_Δ и $\varphi_{\Delta'}$ — характеристические функции классов Δ и Δ' (см. [Мисра, Курбаж и Пригожин, 1979]). Изящный вывод был предложен Голдстейном, Мисрой и Курбажем (1982). Аналогично, второе неравенство (10.28) следует из сохранения положительности оператором

$$W_i = \Lambda U \Lambda^{-1}. \quad (\text{A.15})$$

Так мы получаем второе условие (10.28).

Приложение В

НЕОБРАТИМОСТЬ И КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Динамика корреляций

Простота концептуальной основы необратимости, изложенная в гл. 10, обусловлена главным образом простым соотношением между внутренним временем T и оператором Лиувилля L (см. (8.22)), которое позволяет в явном виде выразить собственные функции оператора T через распределения (см. приложение А) и в конечном счете через оператор преобразования Λ и оператор энтропии M .

Ожидать столь простого соотношения между T и L в сколько-нибудь общем случае (за исключением К-потоков) вряд ли возможно, поэтому нам не остается ничего другого, как обратиться к кинетическому подходу в его современном виде (см. гл. 8)*). В этом приложении мы хотели бы изложить кое-какие замечания качественного характера и подчеркнуть аналогию с гл. 10, а также указать на некоторые результаты, относящиеся к квантовомеханической теории потенциального рассеяния. (Подробное изложение нашей теории будет опубликовано в одном из номеров журнала *Advances in Chemical Physics* за 1984 г.) Используя операторы P и Q (см. (8.29)), сведем уравнение Лиувилля к системе двух связанных между собой уравнений:

$$i \frac{\partial \rho_0}{\partial t} = PLP\rho_0 + PLQ\rho_c, \quad (\text{B.1})$$

$$i \frac{\partial \rho_c}{\partial t} = QLP\rho_0 + QLQ\rho_c, \quad (\text{B.2})$$

где $P\rho = \rho_0$ — распределение импульса или энергии, а ρ_c описывает пространственные корреляции. Величину ρ_0 называют также «вакуумом корреляций». Из уравнений (B.1) и (B.2) видно, что корреляции ρ_c могут возникать из вакуума под действием оператора QLP , распространяться под действием оператора QLQ и уничтожаться под действием оператора PLQ .

Уравнения (2.2) и (2.3) можно решать различными способами, задавая значения ρ_0 и ρ_c в некоторый момент времени. Обычно используют резольвенту оператора L — оператор $(z - L)^{-1}$. Значения z в верхней полуплоскости ($\text{Im } z \geq 0$) соответствуют положительным t , значения z в нижней полуплоскости ($\text{Im } z \leq 0$) — отрицательным t .

Разложим резольвенту оператора L , как и в (8.31), на сумму парциальных резольвент, соответствующих разложению единицы на P и Q :

$$(z - L)^{-1} = (P + \mathcal{C}(z))(z - PLP - \psi(z))^{-1} \times \\ \times (P + \mathcal{D}(z)) + \mathcal{P}(z). \quad (\text{B.3})$$

Тем самым мы введем основные операторы кинетического описания, а именно: операторы распространения $\mathcal{P}(z) = (z - QLQ)^{-1}Q$, уничтожения $\mathcal{D}(z) = PLQ\mathcal{P}(z)$, рождения $\mathcal{C}(z) = \mathcal{P}(z)QLP$ и столкновения $\psi(z) = PLQ\mathcal{P}(z)QLP$ (см. (8.34)).

*) См. послесловие ред. перев.

Эти операторы позволяют естественным образом записать так называемое «обобщенное уравнение для многочастичной функции распределения» [Пригожин, Джордж, Хенин, Розенфельд, 1973]:

$$i\partial_t \rho_0(t) =$$

$$= PLP\rho_0(t) + \int_0^t dt' \hat{\psi}(t-t') \rho_0(t') + \hat{\mathcal{D}}(t) \rho_c(0), \quad (\text{B.4})$$

где, например, ядро $\hat{\psi}(t)$ — обратное преобразование Лапласа от оператора столкновений $\psi(z)$. Двойственность между столкновениями и корреляциями отчетливо проявляется в уравнении (B.4): скорость эволюции вакуумной компоненты $\rho_0(t)$ при некотором (положительном) t зависит (немарковским образом) от значений $\rho_0(t')$ при $t' < t$ и от корреляций $\rho_c(0)$ только при $t=0$. Такие корреляции можно было бы назвать *предстолкновительными*, поскольку они существуют до того, как начинают сказываться столкновения, описываемые оператором $\psi(z)$. Аналогично, оператор $\mathcal{D}$ может порождать новые столкновения из вакуума корреляций $\rho_c(t')$ при $t' < t$, но такие *послестолкновительные* корреляции не оказывают никакого влияния на эволюцию некоррелированной компоненты $\rho_0(t)$. Если в обобщенном уравнении для многочастичной функции распределения (B.4) память о начальных корреляциях со временем исчезает, то в эволюции асимптотически доминирует влияние столкновений.

Как было показано в гл. 6, различие между пред- и послестолкновительными корреляциями играет решающую роль в анализе парадокса Лошмидта. Рассмотрим простой пример, связанный с рассеянием. При рассеянии необходимо учитывать два эффекта: столкновения увеличивают разброс частиц по скоростям (т. е. распределение скоростей в результате столкновений становится более симметричным) и, кроме того, возникают корреляции между рассеянными частицами и рассеивателем. Возникновение корреляций станет явным, если выполнить *инверсию скоростей* (т. е. поместить на некотором конечном расстоянии сферическое зеркало с центром в мишени). Кратко роль рассеяния сводится к следующему: при прямом процессе оно делает распределение скоростей более симметричным и порождает корреляции, при обратном процессе распределение скоростей становится менее симметричным, и корреляции исчезают. Следовательно, рассматри-

вая корреляции, мы получаем возможность провести физическое различие между *прямым процессом* (происходящим в последовательности столкновения $\rightarrow$ корреляции) и *обратным процессом* (происходящим в последовательности корреляции $\rightarrow$ столкновения).

Как видно из обобщенного уравнения для многочастичной функции распределения (В.4), поведение на больших интервалах времени тесно связано с приготовлением начального состояния. Следует иметь в виду, что для рассматриваемых нами систем начальные условия не могут быть выбраны произвольно по желанию экспериментатора или наблюдателя: начальные условия должны быть исходом предшествующей динамической эволюции. Совершенно естественно поэтому сформулировать принцип отбора начальных состояний в виде утверждения о том, что *в природе наблюдаются и могут быть приготовлены только переходные предстолкновительные корреляции*.

Исследованию обобщенного уравнения для многочастичной функции распределения (В.4) посвящено немало работ. Следует иметь в виду, что уравнение (В.4) по существу представляет собой иную запись уравнения Лиувилля. Иначе говоря, уравнение (В.4) описывает вполне детерминированный обратимый во времени процесс. Переход к необратимости может осуществляться только из-за преобразования Λ , нарушающего симметрию во времени.

Рассмотрим инварианты движения. Как можно догадаться исходя из уравнения (В.4), существуют инварианты двух типов: «*сингулярные инварианты*», сохраняющие постоянное значение вследствие компенсации столкновительных эффектов и предстолкновительных корреляций, и «*регулярные инварианты*», сохраняющиеся при столкновениях. Для простоты мы будем предполагать, что энергия — *единственный* регулярный инвариант. Априори возможны распределения, которые стремятся к регулярному инварианту (т. е. к равновесному распределению) при $t \rightarrow +\infty$, но к сингулярному инварианту при $t \rightarrow -\infty$, и наоборот [Пригожин и Джордж, 1983]. Второе начало термодинамики как принцип отбора исключает распределения второго типа, а также некоторые другие распределения, не стремящиеся к равновесному при $t \rightarrow \infty$. Специальную процедуру, позволяющую учитывать эти фундаментальные свойства, мы назвали теорией «субдинамики». Вкратце она сводится к следующему.

Выбирая подходящим образом особые точки резольвенты в окрестности $z = +i0$, определим «ориентированный в будущее» оператор Π , обладающий следующими свойствами: Π — идемпотентный оператор, т. е. $\Pi^2 = \Pi$ (что позволяет назвать его «проекционным» оператором), и Π коммутирует с оператором Лиувилля L , т. е. $[\Pi, L] = 0$ (что позволяет говорить о «субдинамике»). С помощью аналогичной процедуры, но в окрестности $z = -i0$ определим «ориентированный в прошлое» оператор Π' , обладающий свойствами: $\Pi'^2 = \Pi'$, $[\Pi', 1] = 0$. Оператор Π переходит в Π' при некоторой L -инверсии. Операторы Π и Π' не тождественны ($\Pi \neq \Pi'$), хотя и достаточно близки по своим свойствам. Оба оператора Π и Π' не эрмитовы ($\Pi \neq \Pi^\dagger$, $\Pi' \neq \Pi'^\dagger$), а *-эрмитовы, т. е. остаются инвариантными, если выполнить эрмитово сопряжение и L -инверсию (см. гл. 8):

$$\Pi = \Pi'^\dagger = \Pi^*. \quad (\text{B.5})$$

Операторы Π и Π' обладают и другими свойствами симметрии, которые не понадобятся нам здесь. Следует отметить, что действие оператора Π определено лишь для функций распределения ρ , стремящихся при $t \rightarrow +\infty$ к некоторому регулярному инварианту (аналогичным образом действие оператора Π' определено лишь для функций распределения ρ , стремящихся при $t \rightarrow -\infty$ к некоторой регулярной функции распределения).

Сравним кратко наши утверждения с первоначальным вариантом кинетической теории Больцмана. Больцман рассматривал начальные условия без корреляций, т. е. имеющие только P -компоненту (что соответствовало молекулярному хаосу). Хотя важная основополагающая идея Больцмана о выделении особого класса начальных условий очевидна ныне более, чем когда-либо, его собственная реализация своей идеи не была удовлетворительной. Действительно, так как оператор P не коммутирует с L (т. е. $[P, L] \neq 0$), у любой функции распределения со временем непременно появится Q -компонента. Кроме того, оператор P инвариантен относительно L -инверсии (т. е. $P \neq P'$), вследствие чего подход Больцмана не мог привести к выделенному направлению времени.

Следующий шаг состоит в построении оператора преобразования Λ . Для этого мы используем соотношения вида

$$\Pi = \Lambda^{-1} P \Lambda, \quad (\text{B.6})$$

где $\Pi (\lambda \rightarrow 0) = P$, λ — константа связи в гамильтониане ($H = H_0 + \lambda V$). Но, коль скоро мы имеем оператор Λ , микроскопический оператор энтропии M также можно считать известным (см. (8.3)).

Но вернемся к вопросу о связи с концептуальной основой гл. 10. Обозначим снова через φ_n собственные функции (собственные распределения) оператора M (см. (10.27)):

$$M\varphi_n = \lambda_n^2 \varphi_n. \quad (B.7)$$

Тогда внутреннее время T мы можем *определить* как оператор, имеющий те же собственные функции, что и оператор M , и собственные значения, считываемые «по наручным часам»:

$$T\varphi_n = n\varphi_n. \quad (B.8)$$

Но мы ожидаем, что в отличие от К-потоков T и унитарный оператор движения U , связаны простым соотношением. Со временем собственные функции φ_n могут перемещиваться самым причудливым образом. Этот вопрос еще находится в стадии изучения.

Обратимся теперь к примеру.

Квантовомеханическая теория рассеяния в суперпространстве

Необратимость может возникать в классических и квантовых системах, причем в обоих случаях только при условии, что оператор Лиувилля L имеет непрерывный спектр. Следовательно, для квантовых систем необходимо рассматривать предельный подход к большим системам (см. приложение С).

В гл. 3 мы уже говорили о том, что квантовая теория может быть сформулирована в гильбертовом пространстве на языке волновых функций ψ или в так называемом «суперпространстве» на языке операторов плотности ρ . В первом случае эволюция состояний системы во времени описывается с помощью уравнения Шредингера (3.17) оператором Гамильтона, во втором — с помощью уравнения Лиувилля — фон Неймана (3.36), в которое входит супероператор Лиувилля L — коммутатор оператора Гамильтона H и тождественного оператора.

Так как супероператор L , действующий в «суперпространстве», есть разность двух факторизованных супер-

операторов (см. (3.35)):

$$L = H \times 1 - 1 \times H, \quad (\text{B.9})$$

оператор эволюции в суперпространстве (см. (3.36)) также оказывается факторизованным:

$$e^{-iLt} = e^{-iHt} \times e^{iHt}. \quad (\text{B.10})$$

Может показаться поэтому, что переход от гильбертова пространства к суперпространству не дает никаких преимуществ, но если в описание включена необратимость, то такое впечатление обманчиво. Действительно, если вообще возможно расширить алгебру наблюдаемых так, чтобы включить в нее энтропию, то соответствующую наблюдаемую удастся определить лишь как *нефакторизуемый* супероператор (см. приложение С). Это означает, что необратимость приводит к наблюдаемым, которые невозможно включить в схему квантовой теории на основе гильбертова пространства — суперпространство играет центральную роль во всех формулировках второго начала термодинамики, применимых к квантовым системам, и простое соответствие (B.10) между описаниями в гильбертовом пространстве и в суперпространстве оказывается утраченным.

Введение нефакторизуемых супероператоров приводит к весьма существенным изменениям в самих принципах квантовой механики, поскольку в суперпространстве чистые и смешанные состояния должны рассматриваться равноправно. Следовательно, необратимость может появиться, лишь когда описание на языке классических траекторий или квантовомеханических волновых функций утрачивает физический смысл вследствие неустойчивости, внутренне присущей движению. И в том, и в другом случае необратимость приводит к *нелокальности*, поскольку реализуемые состояния не сводятся ни к «точкам» в фазовом пространстве, ни к «чистым состояниям» в гильбертовом пространстве. Основные вопросы, поднятые микроскопической теорией необратимости, возникают при рассмотрении простого примера с потенциальным рассеянием [Джордж, Мэйн и Пригожин, 1984]. Именно на этом примере мы и хотим остановиться.

Гамильтониан H состоит из кинетической части H_0 и потенциала V (с конечным радиусом действия):

$$H = H_0 + V. \quad (\text{B.11})$$

Это разложение соответствует разложению (8.30) на проекционные операторы P и Q .

Общее решение уравнения Шредингера (3.17) представимо, как в (3.21), в виде ряда по собственным состояниям гамильтониана. С этой точки зрения теория рассеяния сводится к задаче отыскания унитарных операторов U , диагонализующих гамильтониан в невозмущенном базисе (в котором диагонален H_0).

В отсутствие связанных состояний, поскольку спектр гамильтониана H совпадает со спектром кинетической части H_0 , уравнение

$$U^{-1} H U = H_0 \quad (B.12)$$

при подходящих граничных условиях приводит к операторам Мёллера $U_{\pm}$ (см., например, [Гольдбергер и Ватсон, 1964]). Их действие на вектор $|k\rangle$ из невозмущенного базиса порождает собственные «ин»- и «аут»-состояния гамильтониана H :

$$|k^{\pm}\rangle = U_{\pm} |k\rangle. \quad (B.13)$$

В результате предельного перехода к большому объему $U_{\pm}$, или $|k^{\pm}\rangle$, содержат сингулярные функции — так называемые *обобщенные функции*, обращаться с которыми следует с осторожностью.

Физический смысл состояний рассеяния подробно обсуждается в любом учебнике по теории рассеяния. В «ин»-состоянии $|k^{+}\rangle$ налетающей частице соответствует плоская волна, а уходящей — рассеянная (например, сферическая) волна. В «аут»-состоянии $|k^{-}\rangle$ исходящая волна плоская, а приходящая — сферическая. Обычно, исходя из физической интуиции, утверждают, что один тип стационарных решений, а именно $|k^{+}\rangle$, отвечает реальным экспериментам, а другой, а именно $|k^{-}\rangle$, не может быть приготовлен и не наблюдаем. Это важное утверждение принято излагать как следствие из «технических», специально вводимых соображений, например, как следствие невозможности «практически» реализовать начальные условия. В этой связи мы с удовлетворением отмечаем, что нам удалось дать более глубокое обоснование запрета на падающие сферические волны (или, если говорить в более общем плане, на «опережающие» потенциалы): было показано, что диссипативным полугруппам, ориентированным в будущее, принадлежат только состояния, соответствующие расходящимся сферическим волнам. Аналогия с сжимающимися и растяги-

вающимися волокнами, приведенная в гл. 10, поистине поразительна. В рассматриваемом случае, как и в случае K -потокa, невозможно задать «общее будущее».

В дополнение к сказанному в первом разделе этого приложения приведем лишь некоторые замечания относительно применяемой нами процедуры.

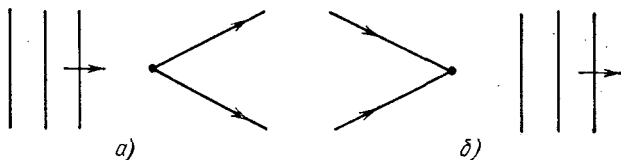


Рис. В.1. а) Рассеяние $|k^+\rangle$ -состояний. б) Рассеяние $|k^-\rangle$ -состояний.

Описание рассеяния с помощью волновых функций в пределе больших систем связано с использованием соответствующего аналитического продолжения (подход Липмана — Швингера). В равной мере это относится и к описанию рассеяния с помощью оператора плотности — квадратичного функционала от волновой функции (3.32) (но аналитическое продолжение оператора плотности не сводится к квадрату аналитического продолжения волновой функции).

Наше замечание тесно связано с замечанием ван Хова о том, что рассеяние надлежит рассматривать как результат «конструктивного взаимодействия» волновой функции и функции, комплексно-сопряженной с ней. Эволюцию каждой из этих двух функций во времени нельзя рассматривать независимо, поскольку они порождают эволюцию оператора плотности во времени.

Здесь мы подходим к самому смыслу времени в квантовой теории. Поскольку математические ожидания (средних) значений наблюдаемых квадратичны относительно (зависящих от времени) волновых функций, существует «двойная» зависимость от времени. Но эту двойную временную последовательность, если мы намереваемся ввести такие процессы, как столкновения, с которых берут начало все необратимые процессы, необходимо упорядочить *линейно* — в единую последовательность событий. Иначе говоря, аналитическое продолжение необходимо выполнять непосредственно на уровне самого оператора плотности. Следуя этим путем, мы получаем возможность

построить в явном виде субдинамический оператор Π и оператор преобразования Λ . Существенный результат состоит в том, что Λ может действовать на состояния, связанные с расходящимися волнами $|k^+\rangle$ (действие оператора Λ на состояния, связанные с $|k^-\rangle$, приводит к появлению расходимостей).

Кроме того, наш подход позволяет наиболее наглядно представить сечения как Λ -преобразования оператора Лиувилля (см. (8.7)):

$$-i\varphi_{kk'k'} = -i(\Lambda L \Lambda^{-1})_{kk'k'} = 2\pi\delta(\omega_k - \omega_{k'}) |t_{kk'}^\dagger(\omega_k)|^2, \quad (\text{B.14})$$

где $t_{kk'}^\dagger$ — матричные элементы обычной матрицы преобразования, или t -матрицы в теории рассеяния (с аргументом, имеющим положительную мнимую часть). Формула (B.14) классическая. Следует подчеркнуть, однако, что сечения никогда не возникали из унитарных преобразований. Действительно, как нетрудно проверить по формуле (B.9) для оператора Лиувилля L , элементы L_{ij} равны нулю и, следовательно, остаются равными нулю после любого унитарного преобразования. Отсюда мы заключаем, что такие фундаментальные понятия, как сечения или времена жизни, в действительности являются составными частями неунитарного описания, включающего в себя необратимость.

Приложение С

ЭНТРОПИЯ, ИЗМЕРЕНИЯ И ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Чистые и смешанные состояния

В гл. 3 мы упоминали о том, что в квантовой механике проводится фундаментальное различие между чистыми состояниями (волновыми функциями) и смешанными состояниями, представленными матрицами плотности. Чистые состояния занимают в квантовой механике привилегированное положение, несколько аналогичное тому, которое занимают в классической механике орбиты. Из уравнения Шредингера следует (см. (3.17) и (3.18)), что, эволюционируя со временем, чистые состояния переходят в другие чистые состояния. Кроме того, наблюдаемые по определению являются эрмитовыми векторами, отобра-

жающими векторы гильбертова пространства на себя. Такие операторы также сохраняют чистые состояния. Основные законы квантовой механики можно сформулировать, не прибегая к описанию смешанных состояний на языке матрицы плотности. Матрицу плотности применяют лишь из соображений удобства или с целью получить приближение. Ситуация в квантовой механике аналогична той, с которой мы встречались в классической механике, где элементом, соответствующим чистому состоянию, является орбита, или траектория, динамической системы (см., в частности, гл. 2 и 7).

В гл. 3 был поставлен вопрос: полна ли квантовая механика? Мы видели, что одной из причин, по которой вопрос может быть задан, несмотря на поразительные успехи квантовой механики за последние 50 лет, является трудность включения в общую схему процесса измерения (см. раздел «Проблема измерения» в гл. 3). Было показано, что процесс измерения преобразует состояние в смешанное и, следовательно, не может быть описан уравнением Шредингера, переводящим одно чистое состояние в другое.

Несмотря на многочисленные обсуждения (см. прекрасный обзор д'Эспаньи [1]), проблема измерения все еще далека от своего решения. Согласно д'Эспанье (с. 161), «проблему измерения подавляющее большинство физиков-теоретиков считает несуществующей или тривиальной, в то время как меньшая, но непрестанно возрастающая группа их коллег считает, что на пути к решению проблемы измерения стоят почти непреодолимые трудности».

В споре между теми и другими мне не хотелось бы занимать излишне жесткую позицию, тем более, что для наших целей процесс измерения служит не более чем иллюстрацией к проблеме необратимости в квантовой механике.

Но какую бы позицию мы ни заняли, от фундаментального различия между чистыми и смешанными состояниями и привилегированного положения чистых состояний в теории нам так или иначе придется отказаться. Следовательно, проблема состоит в том, чтобы глубоко обосновать утрату различия между чистыми и смешанными состояниями. Замечательно, что введение в качестве основополагающего объекта теории оператора энтропии M (см. раздел об обратимости и формализме классической и квантовой механики в гл. 8) влечет за собой именно

эту потерю различия между чистыми и смешанными состояниями.

Цель приложения С состоит в том, чтобы в общих чертах наметить ход доказательства этого утверждения. Более подробно доказательство изложено в статье Мисры, Курбажа и автора книги, выходящей вскоре из печати [2] и положенной в основу настоящего приложения.

Оператор энтропии и генератор движения

Почему мы должны выйти за рамки стандартной формулировки квантовой механики, в которой оператор Гамильтона порождает движение в соответствии с уравнением Шредингера (3.17)? Предположим, что (см. соотношение (7.27); для удобства знак оператора D изменен)

$$i[H, M] \equiv D \geq 0. \quad (C.1)$$

Тогда D можно считать оператором производства микроскопической энтропии. Естественно предположить, что измерения операторов M и D совместимы. Как хорошо известно, из этого следует, что

$$[M, D] = 0. \quad (C.2)$$

Соотношение (C.2) можно рассматривать как «достаточное условие» для всего последующего. Его можно ослабить, но вряд ли уместно вдаваться здесь в тонкости.

Основная причина, по которой оператор M не удовлетворяет условиям (C.1) и (C.2), состоит в том, что в квантовой механике оператор Гамильтона H играет двойную роль (см. раздел о частицах и диссипации в гл. 8): он не только порождает эволюцию системы во времени, но и представляет энергию системы. Следовательно, H должен быть ограничен снизу:

$$H \geq 0. \quad (C.3)$$

Чтобы убедиться в несовместимости положительности гамильтониана H с условиями (C.1) и (C.2), рассмотрим тождество

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle e^{-iMt} \psi, H e^{-iMt} \psi \rangle &= -i \langle e^{-iMt} \psi, [H, M] e^{-iMt} \psi \rangle = \\ &= -\langle \psi, D \psi \rangle. \end{aligned} \quad (C.4)$$

Последнее равенство следует из того, что M и D коммутируют, вследствие чего $e^{iMt} D e^{-iMt} = D$. Интегрируя правую

и левую части уравнения (С.4) от 0 до t , получаем

$$\langle e^{-iMt} \psi, H e^{-iMt} \psi \rangle - \langle \psi, H \psi \rangle = -t \langle \psi, D \psi \rangle,$$

или

$$\langle \psi, H \psi \rangle = t \langle \psi, D \psi \rangle + \langle e^{-iMt} \psi, H e^{-iMt} \psi \rangle, \quad (\text{C.5})$$

так как при всех $t \geq 0$

$$H \geq 0, \quad \langle \psi, H \psi \rangle \geq t \langle \psi, D \psi \rangle.$$

Но это заведомо невозможно за исключением тривиального случая, когда $D = 0$.

Между несуществованием оператора энтропии M и (отмеченной Паули [3]) невозможностью определить в обычной формулировке квантовой механики оператор времени T существует интересная взаимосвязь. Такой оператор времени был бы канонически сопряжен с генератором H группы эволюции во времени, или (см. раздел «Полна ли квантовая механика?» в гл. 3 и раздел «Построение оператора энтропии и теория преобразований, преобразование пекаря» в гл. 8), что то же,

$$i[H, T] = I. \quad (\text{C.6})$$

Но если существует самосопряженный оператор T , удовлетворяющий соотношению (С.6), то оператор энтропии M , удовлетворяющий условиям (С.1) и (С.2), можно получить, просто выбрав в качестве M любую монотонную функцию от T :

$$M = f(T).$$

Таким образом, невозможность определить оператор энтропии M , несуществование оператора времени в квантовой механике и проблема интерпретации и обоснования соотношения неопределенности для времени и энергии взаимосвязаны. Все они проистекают из того, что в обычной формулировке квантовой механики генератор H группы сдвигов по времени совпадает с оператором энергии системы. Чтобы мы могли определить оператор энтропии M , необходимо каким-то образом избавиться от этого вырождения. Простейший способ снять вырождение состоит в переходе к так называемой лиувиллевской формулировке (квантовой) динамики (см. раздел «Представления Шредингера и Гейзенберга» в гл. 3). Основным объектом в лиувиллевской формулировке является группа, описывающая эволюцию во времени операторов плотности. В гл. 3 отмечалось, что генератором группы сдвигов по времени в этой формулировке служит оператор Лиувилля

вилля L , задаваемый соотношением (см. (3.35) и (3.36))

$$L\rho = [H, \rho]. \quad (C.7)$$

Итак, исследуем вопрос о существовании оператора M не сам по себе, а в неразрывной связи с эволюцией во времени, порождаемой оператором Лиувилля.

Супероператор энтропии

Важное преимущество лиувиллевской формулировки квантовой динамики состоит в том, что генератор L группы сдвигов по времени физически не ограничен более снизу: если спектр оператора Гамильтона H заполняет полуось от 0 до $+\infty$, то спектр оператора L заполняет всю вещественную прямую. Возможность определить M как «супероператор» (см. раздел о необратимости и формализме классической и квантовой механики в гл. 8), удовлетворяющий соотношениям

$$i[L, M] = D \geq 0, \quad [M, D] = 0, \quad (C.8)$$

не исключается приведенными выше соображениями.

Как и в классической механике, необходимо наложить дополнительные условия (см. раздел об эргодических системах в гл. 2). Супероператор M не может существовать в двух следующих случаях:

- 1) H имеет чисто дискретный спектр;
- 2) H имеет непрерывный, но ограниченный спектр.

На физическом языке это означает, что супероператор энтропии не существует для конечно-протяженной системы, состоящей лишь из конечного числа частиц. Отсюда ясно видно, что в квантовой механике проблема становится гораздо более сложной, чем в классической механике: в приложении А нам удалось построить M для классической финитной системы с одной степенью свободы.

Существенно важное свойство супероператора энтропии M — его *нефакторизуемость*. Оно означает, что не существует разложения вида

$$M\rho = A_1\rho A_2, \quad (C.9)$$

где A_1 и A_2 — обычно самосопряженные операторы. Если бы супероператор M допускал факторизацию, то, используя такие общие свойства, как сохранение эрмитовости (см. п. 2 ниже), его можно было бы представить в более простом виде:

$$M\rho = A\rho A. \quad (C.10)$$

Такой факторизуемый оператор сохранял бы чистые состояния: переводил бы $|\psi\rangle$ в $A|\psi\rangle$ (см. (3.30)).

Таким образом, нефакторизуемость супероператора M является весьма важным свойством. Если $M\rho$ определяется соотношением (С.10), то нетрудно проверить (см. п. 2 ниже), что из коммутационных соотношений (С.8) для M вытекают следующие соотношения для A :

$$i[H, A] = D_1 \geq 0, \quad i[D_1, A] = cA^2, \quad (\text{С.11})$$

где c — вещественное число. В зависимости от того, будет ли $c = 0$, $c > 0$ или $c < 0$, различают три случая.

1. $c = 0$. Из приведенных выше рассуждений мы заключаем, что $[H, A] = D_1 = 0$. Вместе с соотношением (С.10) это приводит к соотношению

$$i[L, M] \equiv D \equiv 0, \quad (\text{С.12})$$

из чего следует, что M — инвариант движения.

2. $c > 0$. В этом случае

$$D_1 \geq 0, \quad i[D_1, A] = cA^2. \quad (\text{С.13})$$

Этот случай можно рассмотреть, пользуясь формальной аналогией со вторым разделом приложения С. Положительный оператор D_1 играет роль гамильтониана H , оператор A — роль супероператора M , оператор cA^2 — роль оператора D . Отсюда непосредственно следует, что $A^2 = 0$ и поэтому M определяется разложением (С.10).

Предыдущие рассуждения приводят нас к следующим выводам. Для бесконечных квантовых систем существует возможность расширения алгебры наблюдаемых, что позволяет включить оператор M неравновесной энтропии. Однако оператор M удастся определить только как нефакторизуемый супероператор. Включение оператора энтропии (с необходимостью нефакторизуемого) в число наблюдаемых приводит к утрате чистыми состояниями привилегированного положения в теории и к рассмотрению «на равных» чистых и смешанных состояний. Физически это означает, что для системы с энтропией в качестве наблюдаемой различие между чистыми и смешанными состояниями должно утратить операционный смысл. В свою очередь это должно привести к ограничениям на возможность реализации когерентных суперпозиций квантовых состояний (см. раздел «Проблема измерения» в гл. 3).

Ясно, что заключение, к которому мы пришли как к логическому следствию из развитой нами теории опера-

тора энтропии, должно быть подкреплено анализом физических причин потери различия между чистыми и смешанными состояниями.

Ситуация для классических систем обсуждалась неоднократно (см. гл. 3, 7—9). В настоящее время известны два механизма, приводящих к неустойчивости движения, что в свою очередь запрещает «наблюдение» вполне определенных траекторий. Можно ожидать, что физическая причина утраты различия между чистыми и смешанными состояниями квантовых систем с оператором энтропии есть некоторый квантовый аналог обсуждавшейся выше неустойчивости.

Как и в классической механике, механизмов может быть несколько. Ими могут оказаться и аналоги классических систем с сильным перемешиванием, и существование для квантовых систем катастрофы Пуанкаре (см. раздел об операторе энтропии и катастрофе Пуанкаре в гл. 8). Один простой пример для классической системы с необращающимся в нуль асимптотическим оператором столкновений $\Psi(z)$ при $z \rightarrow 0$ рассмотрен в приложении В. Аналогичные ситуации существуют в квантовом случае и играют существенную роль при выводе кинетических уравнений (см. (8.34)). Строгая математическая формулировка квантового механизма неустойчивости — дело будущего. Тем не менее отрадно, что второе начало термодинамики, интерпретируемое как динамический принцип в терминах существования оператора M , вынуждает нас отвергнуть различие между чистыми и смешанными состояниями, именно когда это различие становится физически ненаблюдаемым.

Приложение D

КОГЕРЕНТНОСТЬ И СЛУЧАЙНОСТЬ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Операторы и супероператоры

В гл. 9 мы особо подчеркивали важную роль неустойчивости в основаниях статистической физики. В приложении А показано, что, отправляясь от детерминированной механики, мы с помощью подходящей неунитарной «замены представления» можем получить случайные (марковские) процессы без потери информации. Определить

нужную замену удастся в том случае, если динамика системы обладает достаточно сильной неустойчивостью. Это доказывает, что вероятностная теория может быть «полной» и «объективной».

Точка зрения, принятая в приложении А, состоит в том, что если (классическая) динамическая система достаточно неустойчива, мы не можем говорить о траекториях и вынуждены обратиться к принципиально иному подходу: рассмотрению эволюции функций распределения (или пучков траекторий) в фазовом пространстве. Переход от функций распределения к отдельной точке фазового пространства в таких условиях неосуществим (см. раздел о времени и изменении в гл. 9).

В квантовой теории координаты и импульсы сохраняют свой смысл, а измерение может размыть границы области фазового пространства, в котором находится система.

Возникает вопрос: существуют ли другие ситуации (возникающие, например, при формулировке квантовой теории), в которых переход от функций распределения в фазовом пространстве к отдельным траекториям также невозможен?

Обычно придерживаются следующего подхода: переход к отдельной траектории происходит до того, как поднимается вопрос о связи между классической и квантовой механикой. Однако понятия классической траектории и квантовой волновой функции столь различны, что их трудно сравнивать сколько-нибудь осмысленным способом.

Здесь мы встречаемся с проблемой совершенно иного типа, чем в классической теории. Там мы имели дело с неустойчивыми, «неупорядоченными» системами — неупорядоченными настолько, что это дает нам возможность определить функцию Ляпунова, тесно связанную с энтропией. Что же касается перехода от классической механики к квантовой, то он, наоборот, не влияет на обратимость, лежащую в самой основе классической механики (см. гл. 3). Кроме того, как упоминалось в разделе о распаде нестабильных частиц в гл. 3, все финитные системы квантовой механики обладают дискретным энергетическим спектром и, следовательно, совершают чисто периодические движения. Квантовая теория приводит к более «когерентному» типу движения, чем классическая теория. Это обстоятельство можно рассматривать как сильный физический аргумент против любой попытки понять квантовую теорию в терминах «скрытых» переменных или

традиционных стохастических моделей. Наоборот, более сильная когерентность, по-видимому, указывает на то, что квантовая теория должна соответствовать «переопределенности» классической теории. Заметим также, что квантовые эффекты приводят к корреляциям между соседними классическими траекториями в фазовом пространстве. Именно это и выражал на интуитивном уровне старый образ Бора — Зоммерфельда — фазовые ячейки площадью h .

Чтобы облечь эту идею в новую, точную форму [1], необходимо снова ввести принципиальное различие между операторами и супероператорами [2]. Мы обсуждали эту идею в разделе «Необратимость и обобщение формализма классической и квантовой механики» гл. 8. Было отмечено (см. (3.35) и приложение С), что оператор Лиувилля представляет собой факторизуемый супероператор. По определению, факторизуемый супероператор F представим в виде произведения $A_1 \times A_2$ (см. (С.9)) и действует на ρ следующим образом:

$$F\rho = (A_1 \times A_2)\rho = A_1\rho A_2. \quad (D.1)$$

В этих обозначениях супероператор Лиувилля записывается как

$$L = \frac{1}{\hbar} (H \times I - I \times H). \quad (D.2)$$

Факторизуемость квантовых супероператоров — свойство фундаментальное, не имеющее классических аналогов. Например, классический оператор Лиувилля также принадлежит к числу супероператоров, так как действует на функцию распределения (зависящую от двух наборов переменных q и p и, следовательно, являющуюся аналогом непрерывной матрицы). Но оператор $L_{\text{кл}}$ выражается через скобки Пуассона (2.13) и нефакторизуем.

Установление простого соответствия между классическими и квантовыми супероператорами позволяет глубже понять структуру квантовой механики.

Классические коммутационные соотношения

В классической системе с одной степенью свободы можно ввести четыре базисных супероператора (два из них — супероператоры умножения):

$$Q, P, i \frac{\partial}{\partial P}, -i \frac{\partial}{\partial Q}. \quad (D.3)$$

Подчеркнем, что мы рассматриваем их как супероператоры, действующие на функции распределения, и обозначаем их поэтому заглавными буквами. Коэффициент i введен для того, чтобы соответствующие операторы были эрмитовыми.

Ясно, что эти четыре величины удовлетворяют двум независимым «правилам некоммутации»: P и $i(\partial/\partial P)$ удовлетворяют одному правилу, Q и $-i(\partial/\partial Q)$ — другому (см. раздел об операторах и дополнителности в гл. 3). В отличие от этого классические траектории строятся целиком в терминах функций Q и P и не допускают никакого «соотношения некоммутации».

Таким образом, квантовая теория занимает промежуточное положение, так как приводит к *одному* соотношению некоммутации между квантовомеханическими операторами $q_{\text{оп}}$, $p_{\text{оп}}$. В этом смысле квантовая механика более «детерминирована», чем классическая теория ансамблей, и уступает по «детерминированности» классической теории траекторий.

В чем смысл классических правил некоммутации? Этот вопрос был подробно рассмотрен в недавней работе Кл. Джорджа и И. Пригожина [1]. Как и следовало ожидать из аналогии с квантовой механикой, получается следующее соотношение:

Супероператоры	Собственные распределения
Q	Вполне определенное значение Q
P	Вполне определенное значение P
$-i \frac{\partial}{\partial Q}$	Равномерное распределение по Q
$i \frac{\partial}{\partial P}$	Равномерное распределение по P

Итак, классические «некоммутационные соотношения» имеют простой смысл: например, функция распределения не может одновременно соответствовать вполне определенному значению Q и не зависеть от Q . Следовательно, классические соотношения неопределенности выражают «логическую» противоречивость. Однако ничто не мешает нам иметь функцию распределения, соответствующую вполне определенным значениям и Q , и P , и, следовательно, классической траектории.

Введем теперь квантовые механизмы для четырех факторизуемых супероператоров, выражаемых через операторы $q_{оп}$, $p_{оп}$, для которых выполняется соотношение неопределенности Гейзенберга

$$[p_{оп}, q_{оп}] = \hbar/i. \quad (D.4)$$

Четыре супероператора, о которых идет речь, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}(q_{оп} \times I + I \times q_{оп}), \quad \frac{1}{2}(p_{оп} \times I + I \times p_{оп}), \\ & \frac{1}{\hbar}(q_{оп} \times I - I \times q_{оп}), \quad \frac{1}{\hbar}(p_{оп} \times I - I \times p_{оп}). \end{aligned} \quad (D.5)$$

Между классическими супероператорами (D.3) и квантовыми супероператорами (D.5) существует замечательный изоморфизм. Коммутационные соотношения для тех и других супероператоров совпадают, и соответствие между ними можно установить следующим образом:

$$\begin{aligned} Q & \leftrightarrow \frac{1}{2}(q_{оп} \times I + I \times q_{оп}), \\ i \frac{\partial}{\partial P} & \leftrightarrow \frac{1}{\hbar}(q_{оп} \times I - I \times q_{оп}), \\ P & \leftrightarrow \frac{1}{2}(p_{оп} \times I + I \times p_{оп}), \\ -i \frac{\partial}{\partial Q} & \leftrightarrow \frac{1}{\hbar}(p_{оп} \times I - I \times p_{оп}). \end{aligned} \quad (D.6)$$

Соответствие позволяет придать «аналогичный» физический смысл обоим наборам величин. Это означает, что, используя линейные комбинации и определение (D.1), мы получаем соответствие

$$p_{оп} \leftrightarrow P - i \frac{\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial Q}, \quad q_{оп} \leftrightarrow Q + i \frac{\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial P}. \quad (D.7)$$

Этот результат представляется особенно интересным. Операторы $p_{оп}$, $q_{оп}$, действующие в гильбертовом пространстве, невозможно выразить через P , Q , определенные на траекториях. К тому же $p_{оп}$, $q_{оп}$ включают в себя супероператоры, действующие на функции распределения. Становится ясно, почему чистые состояния классической механики не могут быть реализованы в гильбертовом пространстве: связь классических операторов через универ-

сальную постоянную $\hbar$ препятствует существованию собственных ансамблей, соответствующих вполне определенным значениям Q и P .

Если бы мы попытались перейти от непрерывной функции распределения к отдельной точке (δ -функции), то производные в (D.7) обратились бы в бесконечность, и мы получили бы состояния с бесконечной энергией. Это точно передает смысл идеи о корреляциях в фазовом пространстве, вводимых постоянной $\hbar$.

Мы видим, что ансамблевый подход, который в прошлом нередко приходилось отстаивать [3], позволяет уяснить положение квантовой механики относительно классической теории. Появление некоммутирующих операторов отнюдь не характерно для квантовой теории. Эта особенность всегда была присуща классической теории ансамблей. Новой и уникальной особенностью является сведение четырех базисных супероператоров (D.5) к *двум* комбинациям (D.7). Такая редукция возможна лишь благодаря существованию универсальной постоянной, имеющей размерность действия (импульс $\times$ координата). В результате понятия импульса и координаты в гильбертовом пространстве перестают быть независимыми, и квантовая теория предстает в виде переопределенной классической теории, в которой движение соседних точек не может быть описано независимо. Хотя «классическую» теорию квантовой механики мы никогда не получим, близкой аналогией физической ситуации могло бы служить классическое движение струны, в которой движение соседних точек невозможно описать независимо (если бы мы попытались все же сделать это, то пришли бы к сильнейшим деформациям, угрожающим целостности струны, и к состояниям сколь угодно высокой энергии).

Заключительные замечания

Как уже упоминалось в этом приложении, в рамках классической теории ансамблей также возможно ввести некоммутирующие операторы и классический принцип дополнительности. Однако этот принцип имеет тривиальный смысл: он запрещает высказывать противоречащие друг другу утверждения относительно функции распределения ρ . Новая особенность квантовой механики состоит в том, что тип доступных построению ансамблей ограничен в ней постоянной Планка $\hbar$. Кроме того, мы не можем более совершать предельный переход к отдельным тра-

екториям, вследствие чего принцип дополнительности обретает в квантовой механике статус фундаментального принципа.

Следует подчеркнуть, что в нашем подходе к квантовой теории нам нигде не приходится ссылаться на возмущения, вносимые наблюдателем или другими субъективными элементами.

Как и в случае статистической механики, переходу от ансамблей к траекториям препятствует изменение структуры фазового пространства. В статистической механике решающее значение имеет неустойчивость движения (см. гл. 9 и приложения А и С). В этом случае структура динамических операторов, описывающих квантовые ансамбли, приводит к теории, которая одновременно является и полной и вероятностной.

Трудные проблемы, некогда находившиеся в центре знаменитой дискуссии между Эйнштейном и Бором об основаниях квантовой теории, начинают обретать новые формы: мы получаем возможность рассматривать вероятностные теории, которые являются полными и объективными. Вероятностный элемент выражает ныне далеко не степень нашего незнания, а новые весьма глубокие особенности структуры динамической теории.

ПОСЛЕСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Вот и прочитана еще одна интересная книга, посвященная принципиальным проблемам современного естествознания. Автор заражает своим научным энтузиазмом, желанием осмыслить самые общие и глубокие понятия, одинаково важные как для физики, так и для химии и биологии.

При первом чтении книги трудно сразу охватить и осознать все ее богатство. Приходится возвращаться к началу и перечитывать отдельные места. Да и сам автор считает необходимым в последней главе еще раз сформулировать основные идеи и результаты.

Естественно, что не все доведено в книге до конца. Автор и не скрывает этого. Он с удивительной щедростью делится с читателями своими мыслями, которые волнуют его, но не вылились еще в окончательное решение той или иной проблемы. Этим и интересна книга, поскольку она дает пищу для размышлений. При этом, однако, возникает и желание сопоставить воззрения автора на те или иные вопросы и предлагаемые им методы их решения с теми, которые развивались в течение ряда лет другими исследователями. Это в первую очередь касается проблем динамического и статистического описания в классической и квантовой теории.

При таком сопоставлении выявляется много общего, а с другой стороны, видны существенные отличия в способах решения, а также в самой постановке проблем. Вследствие этого и представляется целесообразным, с любезного согласия автора, написать послесловие к этой необычной книге.

Разобьем для удобства изложение на отдельные пункты. Начнем с вопросов, связанных с описанием необратимых процессов.

1. Два способа описания движения в классической и квантовой механике. Хорошо известно, что в классической механике можно использовать два способа описания движения. При одном из них с помощью уравнений движения определяются координаты и импульсы N частиц. Если $X(t)$ — $6N$ -мерный вектор координат и импульсов, то по уравнениям движения можно найти зависимость $X = X(X_0, t, t_0)$. Такому описанию в гидродинамике отвечает метод Лагранжа.

Движение системы частиц в классической теории можно охарактеризовать микроскопической (индекс «м») функцией распределения в $6N$ -мерном фазовом пространстве $\mathcal{X} = (R, P)$ [16, 17]

$$f_N^M(\mathcal{X}, t) = \delta(\mathcal{X} - X(t)), \quad \int f_N^M(\mathcal{X}, t) d\mathcal{X} = 1. \quad (\text{П.1})$$

Она зависит не только от точки x , но и от вектора $X(t)$. Отсюда и название «микроскопическая функция распределения» *).

При заданных уравнениях движения (при заданной функции Гамильтона $H(X)$) эта функция удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial f_N^M}{\partial t} + [H f_N^M] = 0, \quad (\text{П.2})$$

которое соответствует уравнению (2.11) книги. В гидродинамике такой способ описания отвечает методу Эйлера.

В квантовой механике вместо (П.2) используется соответствующее уравнение для матрицы плотности чистого квантовомеханического состояния (чистого ансамбля). Она связана с волновой функцией системы $\psi(q, t)$ соотношением

$$\rho_N^M(q', q'', t) = \psi_N^*(q'', t) \psi_N(q', t) \quad (\text{П.3})$$

и при заданном операторе Гамильтона удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \rho_N^M}{\partial t} + \{\hat{H} \rho_N^M\} = 0, \quad (\text{П.4})$$

аналогичному (3.35); $\{ \}$ — квантовая скобка Пуассона.

*) Ниже будут использоваться и безразмерные функции. При этом вводится элемент фазового объема $\Delta\Gamma$. В квантовой теории $\Delta\Gamma = (2\pi\hbar)^{3N}$.

Уравнение (П.2) эквивалентно системе уравнений движения классической механики, а уравнение (П.4) — уравнению Шредингера для волновой функции $\psi(q, t)$; $q = (r_1, \dots, r_N)$ — $3N$ -мерный вектор.

2. Неполное описание в классической и квантовой механике. Информация о начальных условиях X_0 не может быть полной. Она задается функцией распределения $f_N(X_0, t)$. Если допустить, что уравнения движения остаются прежними, т. е. динамика полностью детерминирована, то уравнения для функций распределения и матрицы плотности ($\langle \rangle$ — усреднение по начальным условиям)

$$f_N(\mathcal{X}, t) = \langle f_N^M(\mathcal{X}, t) \rangle, \quad \rho_N(\rho', q'', t) = \langle \rho_N^M \rangle \quad (\text{П.5})$$

совпадают по виду с уравнениями (П.2), (П.4) для соответствующих микроскопических функций. Это обусловлено двумя причинами: линейностью уравнений (П.2), (П.4), тем, что начальные условия входят в них как параметры. В силу неизменности уравнений движения частиц уравнения для функций распределения (П.5) остаются обратимыми, фазовый объем в процессе эволюции остается неизменным.

Разброс начальных условий не является, естественно, единственным фактором неполноты описания. В силу сложности движения, особенно при наличии динамической неустойчивости, описание эволюции на всех пространственно-временных масштабах оказывается невозможным. При этом производится сглаживание (осреднение) по физически бесконечно малому временному интервалу τ_f или соответствующему объему, что допускает в теории введение условия ослабления начальных мелкомасштабных корреляций — условие частичного ослабления начальных корреляций [17—19]. Уравнения для функций (П.5) теперь уже не совпадают с (П.2), (П.4) и не являются обратимыми (см. пункт 4). К необратимости уравнений для функций (П.5) ведет и взаимодействие рассматриваемой системы с частицами окружающих тел, например границ.

3. Мера неполноты статистического описания. За меру неполноты статистического описания можно принять вторые одновременные корреляторы флуктуаций:

$$\delta f_N = f_N^M - f_N, \quad \delta \rho_N = \rho_N^M - \rho_N.$$

Классическое и квантовое выражения для этих корреля-

торов имеют вид [16, 17]

$$\begin{aligned} \langle \delta f_N(\mathcal{X}, t) \delta f_N(\mathcal{X}', t) \rangle &= \\ &= (2\pi\hbar)^{3N} \delta(\mathcal{X} - \mathcal{X}') f_N(\mathcal{X}, t) - f_N(\mathcal{X}, t) f_N(\mathcal{X}', t), \quad (\text{П.6}) \\ \langle \delta \rho_N(q'_1, q''_1, t) \delta \rho_N(q'_2, q''_2, t) \rangle &= \\ &= V^N \delta(q'_1 - q''_2) \rho_N(q'_2, q''_1, t) - \rho_N(q'_1, q''_1, t) \rho_N(q'_2, q''_2, t). \end{aligned} \quad (\text{П.7})$$

Чтобы перейти от квантового выражения к классическому, надо от координатного представления (П.7) перейти к смешанному представлению в форме Вигнера и после этого произвести переход $\hbar \rightarrow 0$.

Наряду с координатным представлением (П.3) ниже будет использоваться матрица плотности, определяемая равенством

$$f_{nm}^M(t) = \int \rho_N(q', q'', t) \psi_n^*(q') \psi_m(q'') \frac{dq dq'}{V^{2N}}. \quad (\text{П.8})$$

Здесь $\psi_n(q)$ — собственные функции произвольного оператора $\hat{L}$. Соответствующее выражение для коррелятора флуктуаций $\delta f_{nm} = f_{nm}^M - f_{nm}$ имеет вид

$$\langle \delta f_{nm}(t) \delta f_{n_1 m_1}(t) \rangle = \delta_{nm_1} f_{n_1 m}(t) - f_{nm}(t) f_{n_1 m_1}(t). \quad (\text{П.9})$$

С помощью формул (П.6) — (П.8) можно выразить дисперсии любых физических величин через функцию распределения $f_N(\mathcal{X}, t)$ или матрицы плотности $\rho_N(q', q'', t)$, $\rho_{nm}(t)$. В частности, с помощью (П.6) можно найти выражение для дисперсии самой функции $f_N^M(\mathcal{X}, t)$:

$$\overline{(\delta f_N(\mathcal{X}, t))^2} = f_N(\mathcal{X}, t) - f_N^2(\mathcal{X}, t) \geq 0. \quad (\text{П.10})$$

Знак равенства отвечает полному описанию в классической теории. С помощью (П.7) находим соответствующее выражение для дисперсии флуктуаций матрицы плотности:

$$\overline{(\delta \rho_N(q', q', t))^2} = \rho_N(q', q', t) - \rho_N^2(q', q', t) \geq 0. \quad (\text{П.11})$$

Знак равенства относится к чистому состоянию, что отвечает полному квантовомеханическому описанию.

В формулах (П.10), (П.11) функции f_N , ρ_N безразмерны и нормированы следующим образом:

$$\int f_N(\mathcal{X}, t) \frac{d\mathcal{X}}{(2\pi\hbar)^{3N}} = 1, \quad \int \rho_N(q, q, t) \frac{dq}{V^N} = 1. \quad (\text{П.12})$$

Для чистого ансамбля (полное описание) они принимают значения

$$f_N(\mathcal{X}, t) = 0, 1, \quad \rho_N(q, q, t) = 0, 1. \quad (\text{П.13})$$

Таким образом, выражения (П.6), (П.7), (П.9) для одновременных корреляторов функции распределения и матрицы плотности характеризуют степень неполноты статистического описания классических и квантовых систем. Ниже мы используем эти выражения для определения двухвременных корреляторов и соответствующих спектральных плотностей флуктуаций δf_N , $\delta \rho_N$. Это позволит установить наиболее общие флуктуационно-диссипационные соотношения.

4. Необратимые уравнения для многочастичных функций распределения при неполном описании. В п.3 уже отмечалось, что неполнота описания может быть обусловлена различными причинами. Если она проистекает лишь из-за неопределенности в задании начальных условий, то уравнение для функции $f_N(\mathcal{X}, t)$ совпадает с уравнением (П.2) и остается обратимым.

В общем случае, из-за случайности — неконтролируемости сил, действующих на частицы рассматриваемой системы (см. п. 3), а также из-за потери информации о микроскопическом движении в процессе измерения, функцию Гамильтона следует рассматривать как случайную функцию. Тогда после усреднения уравнения (П.2) получаем уравнение

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + [H f_N] = - [\overline{\delta H \delta f_N}] \equiv I_N(\mathcal{X}, t). \quad (\text{П.14})$$

Оно не совпадает с уравнением Лиувилля и не является замкнутым, так как в него входит «интеграл столкновений» $I_N(\mathcal{X}, t)$, определяемый коррелятором флуктуаций δH , δf_N . Соответствующее уравнение для матрицы плотности имеет вид

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \{H \rho_N\} = - \{\delta H \delta \rho_N\} = I_N(r', r'', t). \quad (\text{П.15})$$

Чтобы получить замкнутые уравнения для многочастичных функций, надо выразить (ценой тех или иных упрощений) интегралы столкновений через функции f_N , ρ_N .

Известны два типа кинетических уравнений для многочастичных функций распределения [17, 19, 20].

1. Функции f_N , ρ_N зависят от полного набора переменных, определяющих функцию Гамильтона. В этом случае интегралы столкновений определяются мелкомасштабными флуктуациями, корреляции которых затухают на масштабах, много меньших масштабов «столкновений».

Основываясь на схеме Больцмана, М. А. Леонтович (1935) записал линейное кинетическое уравнение для многочастичной функции распределения разреженного газа. Исходным служило уравнение Смолуховского [1]. При этом вопрос о причинах возникновения необратимости не ставился.

Кинетическое уравнение Леонтовича может быть получено и методом Боголюбова. При этом исходным служит уравнение Лиувилля. Условие полного ослабления начальных корреляций, введенное Боголюбовым, заменяется условием частичного ослабления начальных корреляций [18, 17].

В работах Паули (1928), Пригожина и Браута [12, 21, 22], Резибуа [20] кинетическое уравнение для многочастичных функций распределения получалось методом теории возмущений по взаимодействию частиц системы. Для разреженного газа эти уравнения могут быть получены и непосредственно из уравнения Леонтовича при использовании в нем эффективного сечения в приближении Борна.

Кинетические уравнения для многочастичных функций (их называют также управляющими уравнениями — master equations) широко используются в настоящее время в различных областях статистической теории неравновесных процессов.

2. Уравнение Леонтовича при факторизации функции распределения приводит для одночастичной функции к уравнению Больцмана, а уравнение Пригожина — Браута — Резибуа — к уравнению Ландау.

Возможна другая ситуация, когда набор переменных $\mathcal{X}$, служащих аргументами функции распределения $f_N(\mathcal{X}, t)$, меньше полного набора переменных, определяющих функцию Гамильтона. Примером может служить система атомов ($\mathcal{X}$ — полный набор переменных атомов) и электромагнитного поля. Диссипация возникает благодаря неконтролируемому взаимодействию частиц через флуктуационное электромагнитное поле. Флуктуации поля могут быть как равновесными (приближение термостата), так и неравновесными. Спектральные плотности во втором случае выражаются через неравновесную мно-

гочастичную функцию распределения. Взаимодействие через электромагнитное поле и определяет в этом примере релаксационный процесс, который приводит к равновесному состоянию с каноническим распределением Гиббса для системы атомов [19].

Уравнения Леонтовича, Пригожина и Браута являются линейными по многочастичной функции распределения. Нелинейность в интеграле столкновений возникает при факторизации — при переходе к уравнению Больцмана для одночастичной функции распределения [22, 17].

В противоположность этому интеграл столкновения в уравнениях второго типа является нелинейным по многочастичной функции распределения. Он может быть представлен в двух видах: в форме Больцмана, но для многочастичных функций распределения; в форме Эйнштейна, когда в интеграле столкновений выделяются индуцированный и спонтанный вклады. Примером такого типа в уравнении для одночастичной функции может служить интеграл столкновений Балеску — Ленарда для системы заряженных частиц [13—15, 17—19].

5. Микроскопические уравнения для фазовой плотности в шестимерном пространстве координат и импульсов и поля. Функция (П.1) является микроскопической фазовой плотностью в $6N$ -мерном пространстве. Возможна и иная форма записи исходных микроскопических уравнений — в виде уравнений для фазовой плотности в шестимерном пространстве координат и импульсов $x = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ [9, 13, 17—19]. Так, для компоненты a

$$N_a(x, t) = \sum_{1 \leq i \leq N_a} \delta(x - x_{ia}(t)), \quad \int N_a(x, t) dx = N_a. \quad (\text{П.16})$$

Эти микроскопические функции удовлетворяют уравнениям

$$\frac{\partial N_a}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial N_a}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_a^M(\mathbf{r}, t) \frac{\partial N_a}{\partial \mathbf{p}} = 0, \quad (\text{П.17})$$

которые являются прямым следствием уравнений движения частиц. Для системы частиц с центральным взаимодействием $\Phi_{ab}(|\mathbf{r}|)$ микроскопическая сила $\mathbf{F}_a^M$ выражается через фазовую плотность:

$$\mathbf{F}_a^M = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \sum_b \int \Phi_{ab}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) N_b(x', t) dx'_i \quad (\text{П.18})$$

а для системы заряженных частиц (плазмы) — через напряженности микроскопического электромагнитного поля:

$$\mathbf{F}_a^M(\mathbf{r}, t) = e_a \mathbf{E}^M(\mathbf{r}, t) + \frac{e_a}{c} [\mathbf{v} \mathbf{B}^M(\mathbf{r}, t)]. \quad (\text{П.19})$$

В последнем случае уравнения (П.17) надо дополнить уравнениями Лоренца для поля:

$$\begin{aligned} \text{rot } \mathbf{B}^M &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}^M}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}^M = 0, \quad \text{div } \mathbf{B}^M = 0, \\ \text{rot } \mathbf{E}^M &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}^M}{\partial t}, \quad \text{div } \mathbf{E}^M = 4\pi q^M(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (\text{П.20})$$

Теперь уже через фазовую плотность выражаются микроскопические плотности заряда и тока:

$$\begin{aligned} q^M(\mathbf{r}, t) &= \sum_a e_a \int N_a(\mathbf{x}, t) d\mathbf{p}, \\ \mathbf{j}^M(\mathbf{r}, t) &= \sum_a e_a \int \mathbf{v} N_a(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}. \end{aligned} \quad (\text{П.21})$$

Таким образом, мы имеем замкнутую систему для микроскопических функций $N_a(\mathbf{x}, t)$, $\mathbf{E}^M$, $\mathbf{B}^M$. Она эквивалентна системе уравнений движения заряженных частиц, рассматриваемых совместно с уравнениями Лоренца для микроскопических напряженностей поля. Система уравнений для функций N_a , $\mathbf{E}^M$, $\mathbf{B}^M$, однако, более естественна, так как описание движения как частиц, так и поля в этом случае проводится единым методом, соответствующим описанию Эйлера в гидродинамике.

6. Свойства симметрии микроскопических функций при обратимых процессах. Для дальнейшего существенны свойства симметрии микроскопических распределений (П.1), (П.16) при обратимых процессах. В механике свойства обратимости уравнений движения выражаются в инвариантности формы уравнений движения относительно преобразований $3N$ -мерных векторов ($X = (R, P)$, $R = (r_1, \dots, r_N)$, $P = (p_1, \dots, p_N)$):

$$R \rightarrow R, \quad P \rightarrow -P \quad \text{при } t \rightarrow -t. \quad (\text{П.22})$$

При этом надо, конечно, иметь в виду, что направленность времени — понятие более первичное, чем понятие обратимости или необратимости. Замена $t \rightarrow -t$ в природе невозможна. Реально речь идет о возвращении состояния системы через время $2(t - t_0)$ в исходное положение R_0 , но с обратными направлениями импульсов частиц $-P_0$.

$(X_0 = (R_0, P_0))$ при условии, что в момент $t - t_0$ проведено изменение знаков импульсов всех частиц $(P_{t-t_0} \rightarrow -P_{t-t_0})$. Таким образом, когда мы говорим о преобразовании (П.22), речь идет фактически о возможности при обратимых процессах «возвращения домой» — в исходное положение R_0 , но с обратными импульсами $-P_0$. Процесс станет необратимым, если хотя бы одна из частиц (из N) «забудет дорогу домой» (см. п. 9).

При преобразовании (П.22) функция $\delta(X - X(t))$ остается неизменной, если при этом производится замена $X = (R, P) \rightarrow (R, -P)$. В результате видим, что микроскопическая фазовая плотность в $6N$ -мерном пространстве (П.1) обладает симметрией:

$$f_N^M(R, P, t) = f_N^M(R, -P, -t). \quad (\text{П.23})$$

Аналогичному условию удовлетворяет и микроскопическая фазовая плотность (П.16) в шестимерном фазовом пространстве:

$$N_a(x, t) \equiv N_a(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = N_a(\mathbf{r}, -\mathbf{p}, -t). \quad (\text{П.24})$$

Для плазмы отсюда следуют условия симметрии микроскопических плотностей заряда и тока:

$$q^m(\mathbf{r}, t) = q^m(\mathbf{r}, -t); \quad \mathbf{j}^m(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{j}^m(\mathbf{r}, -t), \quad (\text{П.25})$$

а с учетом структуры уравнений (П.17), (П.19), (П.20) и микроскопических напряженностей электромагнитного поля

$$\mathbf{E}^m(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}^m(\mathbf{r}, -t), \quad \mathbf{B}^m(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{B}^m(\mathbf{r}, -t). \quad (\text{П.26})$$

Микроскопическая сила при обратимых процессах симметрична:

$$\mathbf{F}_a^M(\mathbf{r}, t) = \mathbf{F}_a^M(\mathbf{r}, -t). \quad (\text{П.27})$$

Приведенные свойства симметрии справедливы лишь для микроскопических функций. Существенным является вопрос, в какой мере они сохраняются при неполном описании, когда происходит переход к обычным функциям распределения.

7. Уравнение Лиувилля. Уравнение Власова. В п. 3 уже отмечалось, что при усреднении микроскопического уравнения (П.2) по распределению начальных данных $f_N(X_0, t_0)$ вид уравнения не меняется и мы приходим к уравнению Лиувилля для функции распределения $f_N(X, t)$. Оно не меняется при преобразовании (П.22) и

тем самым является обратимым уравнением. Это позволяет выделить класс решений уравнения Лиувилля, обладающих симметрией

$$f_N(R, P, t) = f_N(R, -P, -t), \quad (\text{П.28})$$

характерной, согласно (П.23), для обратимых процессов. Изменение энтропии системы

$$S(t) = -k \int \ln f_N(X, t) \cdot f_N(X, t) \frac{dX}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (\text{П.29})$$

в процессе эволюции по уравнению Лиувилля равно нулю. Тем самым уравнение Лиувилля не описывает установление равновесного состояния, для которого при неизменной средней энергии энтропия максимальна. Этот результат принадлежит Гиббсу (см. § 5 гл. 4 в [17] и § 11 в [21]).

Для описания установления равновесного состояния надо, как это уже отмечалось выше, учесть не только разброс начальных условий, но и другие факторы, характеризующие неполноту описания. При этом уравнение для функции распределения $f_N(X, t)$ принимает вид (П.14). В отличие от уравнения Лиувилля оно описывает необратимые процессы, приводящие к установлению равновесного состояния с каноническим распределением Гиббса.

Равновесные распределения Гиббса (микроканоническое и каноническое) обладают симметрией (ср. с (П.28))

$$f_N(R, P) = f_N(R, -P) \quad (\text{П.30})$$

и служат исходными при обосновании законов термодинамики квазистатических обратимых процессов.

В основу статистической теории системы частиц вместо (П.2) можно положить микроскопические уравнения (П.17), (П.18). В отличие от (П.2) эти уравнения нелинейны, поэтому при усреднении возникает цепочка зацепляющихся уравнений для моментов случайных функций $N_a(x, t)$, $F_a^M(r, t)$ или для соответствующей последовательности функций распределения $f_1, f_2, \dots$ [2, 5—7]. Последние представляют собой цепочку уравнений Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона (цепочки ББГКИ). Она положена в работах Боголюбова [5], Борна и Грина [6] в основу кинетической теории газов и плазмы.

Простейшему расцеплению цепочки уравнений для моментов или функций распределения отвечает прибли-

жение самосогласованного поля, соответствующего полному пренебрежению корреляциями состояний частиц. В результате из (П.17), (П.18) получается замкнутая система уравнений для первых моментов $\bar{N}_a$, $F_a(r, t)$ — уравнения Власова [4, 23]

$$\frac{\partial \bar{N}_a}{\partial t} + v \frac{\partial \bar{N}_a}{\partial r} + F(r, t) \frac{\partial \bar{N}_a}{\partial p} = 0,$$

$$F_a = - \frac{\partial}{\partial r} \sum_e \int \Phi_{ab}(|r - r'|) \bar{N}_b(x', t) dp'. \quad (\text{П.31})$$

Эту систему можно записать и для одночастичных функций распределения ($\bar{N}_a = n_a f_a$). Для плазмы из (П.17), (П.19), (П.20) следуют соответствующие уравнения для функций $\bar{N}_a$ и средних напряженностей электромагнитного поля $E(r, t) = \bar{E}^m$, $B(r, t) = \bar{B}^m$.

В уравнениях Власова взаимодействие частиц описывается лишь в приближении среднего поля, поэтому энтропия, определяемая через одночастичные функции распределения:

$$S(t) = -k \sum_a n_a \int \ln f_a(x, t) f_a(x, t) \frac{dx}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (\text{П.32})$$

не меняется в процессе эволюции по уравнениям (П.31). Тем самым уравнения Власова не описывают необратимые процессы.

Имеются, таким образом, два обратимых уравнения для функции распределения: уравнение Лиувилля для многочастичной функции распределения $f_N(X, t)$ (или для средней плотности в $6N$ -мерном фазовом пространстве $f_N(x, t)$) и уравнение Власова для одночастичной функции распределения f_a (или для средней фазовой плотности в шестимерном фазовом пространстве $\bar{N}_a(x, t)$). Естественно, что уравнение Лиувилля является более общим, так как оно учитывает статистические связи (корреляции) значений координат и импульсов частиц, а при использовании уравнений (П.31) эти корреляции во внимание не принимаются. Переход от уравнения Лиувилля к уравнению Власова может быть осуществлен путем представления функции $f_N(X, t)$ в виде (для однокомпонентной системы):

$$f_N(r_1, \dots, r_{N_1}, p_1, \dots, p_{N_1}, t) = \prod_{1 \leq i \leq N} f_1(r_i, p_i, t), \quad (\text{П.33})$$

что и отвечает пренебрежению корреляциями значений координат и импульсов частиц.

Уравнение (П.31), в отличие от микроскопических уравнений (П.17), (П.18), можно рассматривать как пример уравнений сплошной среды в шестимерном пространстве координат и импульсов $x = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$. В гидродинамическом приближении им соответствуют уравнения гидродинамики идеальной жидкости, т. е. без учета диссипации, обусловленной вязкостью и теплопроводностью.

Переход от микроскопических уравнений (П.17), (П.18) к уравнениям (П.31), отвечающим приближению сплошной среды, предполагает возможность сглаживания (осреднения) по физически бесконечно малому объему V_ϕ . Естественно, что выбор объема V_ϕ , т. е. допустимой степени сглаживания, зависит от уровня описания и, соответственно, различен при использовании уравнений (П.31) и уравнений гидродинамики (см. подробнее в [17—19]).

Внешнее сходство уравнений (П.17), (П.18) для микроскопических функций и обратимых уравнений (П.31) для первых моментов этих функций иногда принимается за их тождественность*). При этом уравнения (П.31) используются часто для описания необратимых процессов, в частности, в теории турбулентности «бесстолкновительной» плазмы. Хотя таким путем и можно в некоторых случаях, благодаря неявному выходу за рамки применимости уравнений (П.31), получать правильные результаты, все же такой подход не является последовательным и в силу этого приводит в ряде случаев к принципиальным трудностям. Так, само возникновение турбулентности обусловлено критическим нарастанием корреляций неравновесных флуктуаций, существование которых не допускается обратимыми уравнениями (П.31) для первых моментов. Эта ситуация анализируется в ряде работ, например в работе французского физика-теоретика Жака Мизгиша «Уравнения Власова и Климонтовича: обманчивое сходство» [24] (см. также гл. 15 в [17] и § 13 книги А. А. Власова [23]).

Основываясь на уравнении Лиувилля, можно получить и более общие, чем (П.31), кинетические уравнения. Для этого надо, естественно, выйти за рамки приближе-

*) Аналогичное сходство уравнений для операторной волновой функции при вторичном квантовании и обычной волновой функции (уравнение Хартри) имеет место и в квантовой механике.

ния (П.33): приваить во внимание роль мелкомасштабных корреляций, которые ослабляются за времена, много меньшие времен релаксации, определяемых интегралами столкновений. Такая программа наиболее последовательно была проведена в ставшей ныне классической работе Н. Н. Боголюбова «Проблемы динамической теории в статистической физике» [5]. Таким путем были получены кинетические уравнения Больцмана и Ландау. В [5] был также намечен путь получения кинетического уравнения и для системы заряженных частиц с кулоновским взаимодействием с учетом поляризации плазмы. Такая программа была реализована в работах Балеску и Ленарда (см. [13—15, 17—19]). Любое из указанных кинетических уравнений для функции $\bar{N}_a$ или f_a может быть представлено в виде

$$\frac{\partial \bar{N}_a}{\partial t} + v \frac{\partial \bar{N}_a}{\partial r} + F \frac{\partial \bar{N}_a}{\partial p} = I_a(x, t). \quad (\text{П.34})$$

В отличие от (П.31) в правой части появился «интеграл столкновений» I_a . Конкретный его вид, естественно, неодинаков для различных систем. Однако во всех случаях уравнение (П.34) описывает необратимый процесс релаксации к равновесному состоянию. При этом при условии замкнутости системы энтропия в процессе установления равновесного состояния возрастает, т. е.

$$\frac{dS(t)}{dt} \geq 0, \quad S(t) \equiv S[f_a] = -k \sum_a n_a \int \ln f_a \cdot f_a \frac{dx}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (\text{П.35})$$

Этот результат выражает знаменитую H -теорему Больцмана.

Как уже отмечалось в п. 4, и для многочастичных функций распределения, наряду с обратимым уравнением Лиувилля, можно установить соответствующие кинетические уравнения — уравнения (П.14), (П.15) для функций f_N , ρ_N . Естественно, что они дают более полное описание, чем кинетические уравнения (П.34). На их основе можно, в частности, построить кинетическую теорию флуктуаций или, в более общем понимании, теорию крупномасштабных флуктуаций. Об этом речь пойдет в п. 10. Здесь же лишь отметим, что возможно и соответствующее обобщение H -теоремы Больцмана при переходе на уровень описания с помощью многочастичных функций распределения.

Именно:

$$\frac{dS(t)}{dt} \geq 0, \quad S(t) \equiv S[f_N] = -k \int \ln f_N \cdot f_N \frac{dX}{(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (\text{П.36})$$

Прежде чем двигаться дальше, сравним описанный в пп. 1—7 путь развития статистической теории необратимых процессов с тем, который предлагает И. Пригожин.

8. Могут ли обратимые уравнения динамики служить основой статистической теории необратимых процессов? Напомним выделенные в нашем предисловии три основных тезиса книги И. Пригожина (с. 12 текста). Начнем с первого из них. В нем фактически содержатся два утверждения: «необратимые процессы столь же реальны, как и обратимые»; «необратимые процессы... не соответствуют дополнительным приближениям, которые нам приходится налагать на законы, обратимые во времени».

Первое положение полностью согласуется с изложенным в пп. 1—7 послесловия. Второе же утверждение требует некоторых пояснений.

Напомним, что название книги Н. Н. Боголюбова [5] начинается со слов «Проблемы динамической теории...». Основная ее цель — показать, каким образом известные кинетические уравнения, описывающие необратимый процесс установления равновесного состояния, могут быть получены на основе обратимого уравнения Лиувилля для функции $f_N(X, t)$. Появление необратимости — следствие перехода от идеализированного описания на основе обратимых уравнений механики к реальному описанию, которое, в силу причин, указанных в пп. 2—4, является в механическом смысле неполным. Существенно, что такой подход к выводу уравнений необратимых процессов является на сегодняшний день, во всяком случае для физических систем, достаточно общим. Он позволяет получить не только уравнения (П.34), но и более общие уравнения (П.14), (П.15). Они описывают установление равновесного состояния, которое характеризуется каноническим распределением Гиббса, для системы N частиц с произвольным взаимодействием [17, 19]. При этом также исходные уравнения являются обратимыми, но заведомо идеализированными. Это означает, что заложенные в них потенциальные возможности полного описания не будут реализованы. Переход на реальный уровень описания, согласованный с целью исследования и экспериментальными возможностями, приводит к уравнениям, описывающим необратимые процессы.

Пока не видно принципиальных ограничений такого построения теории необратимых процессов. Этим не отрицается, разумеется, иной путь построения теории, когда необратимость вводится в исходные уравнения. Именно к такому пути построения стремится автор.

Сказанное дает нам основание продолжить рассмотрение основ современной теории необратимых процессов, начатое в пп. 1—7. При этом все в большей мере будут выявляться конструктивные возможности такого подхода.

9. Иерархия времен релаксации. Физически бесконечно малые масштабы. Используя выражения для интегралов столкновений, можно произвести оценку времен релаксации на различных этапах эволюции как к равновесному состоянию, так и к стационарному состоянию, которое может характеризоваться той или иной диссипативной структурой. Напомним, что сам термин «диссипативная структура» был введен И. Пригожиным.

«Спектр» возможных времен релаксации весьма широк. Оценим минимальное время, на котором формируется начальная стадия необратимого процесса.

Обозначим через τ время свободного пробега выделенной частицы газа. За это время в среднем отдельная частица испытывает одно столкновение. Тогда минимальное время релаксации $(\tau)_{\min} \sim \tau/N$ определяется временем, за которое в системе произойдет столкновение одной (любой) частицы. В термодинамическом пределе это время стремится к нулю, т. е. в бесконечной системе процесс всегда необратим. Это означает, что за любой конечный промежуток времени будет потеряна информация о начальном состоянии хотя бы одной частицы — хотя бы одна частица «забудет дорогу домой».

Столь малые времена релаксации не играют роли при описании макроскопических процессов. Они лишь характеризуют малость минимального временного интервала, на котором начинается нарушение обратимости.

Эволюция термодинамических, гидродинамических функций без учета флуктуаций этих величин (см. п. 10) определяется одночастичной функцией распределения. Это и делает столь важной задачу получения кинетических уравнений (П.34). Ниже для конкретности речь пойдет о кинетическом уравнении Больцмана для разреженного газа.

К уравнению Больцмана можно прийти двумя путями.

1. Искать решение (П.14) — кинетического уравнения

Леонтовича для многочастичной функции распределения газа в виде (П.33). Это отвечает пренебрежению корреляциями флуктуаций функции распределения — крупномасштабными корреляциями (см. п. 10). Мелкомасштабные корреляции в уравнении (П.14) учтены и определяют сам интеграл столкновений. В результате для функции получаем уравнение Больцмана. 2. Второй путь основан на приближенном решении цепочки уравнений ББГКИ (см. п. 7). Тем самым исходным служит обратимое уравнение Лиувилля [5, 17, 21].

Пренебрежение флуктуациями функции распределения приводит к существенным ограничениям. Именно: при этом выпадают из рассмотрения такие фундаментальные явления как броуновское движение, рассеяние света, турбулентность. Чтобы включить в рассмотрение и эти явления, надо заменить условие полного ослабления начальных корреляций, которое используется в методе ББГКИ при выводе кинетических уравнений [5, 17], менее жестким условием частичного ослабления начальных корреляций [17—19]: ослабляются лишь мелкомасштабные флуктуации с характерными масштабами $\tau_{\text{кор}}$, $l_{\text{кор}}$, много меньшими времени и длины свободного пробега τ , l .

Практическое разделение на мелкие и крупные масштабы можно осуществить путем введения физически бесконечно малых интервалов τ_ϕ , l_ϕ . Для разреженного газа, когда параметр плотности $\varepsilon = nr_0^3 \ll 1$, величины τ_ϕ , l_ϕ определяются формулами

$$\tau_\phi \sim \sqrt{\varepsilon \tau} \ll \tau, \quad l_\phi \sim \sqrt{\varepsilon l} \ll l, \quad N_\phi \equiv nV_\phi \sim \frac{1}{V\varepsilon} \gg 1. \quad (\text{П.37})$$

Мелкие масштабы выделяются условиями $\tau_{\text{кор}} \lesssim \tau_\phi$, $l_{\text{кор}} \lesssim l_\phi$.

10. Кинетические и гидродинамические флуктуации. Формулы (П.37) справедливы лишь на кинетическом этапе релаксации. При переходе к гидродинамическому описанию перестраиваются соответствующим образом и определения величин τ_ϕ , l_ϕ [17].

Если роль крупномасштабных флуктуаций заметна, то кинетическое уравнение (П.34) становится незамкнутым. В нем появляется дополнительный интеграл столкновений I . Для его определения необходим расчет крупномасштабных флуктуаций. Один из способов состоит в решении соответствующего уравнения Ланжевена. Интенсивность

ланжевенковского источника состоит из двух вкладов. Имеется как бы двойная «надстройка» над уровнем описания с помощью уравнения Больцмана.

«Первый уровень» определяется атомарной структурой системы. Соответствующий вклад может быть назван молекулярным [11, 26, 17—19].

«Второй уровень» определяется крупномасштабными флуктуациями и явно не связан, но косвенно связан с атомарной структурой. Соответствующий вклад в интенсивность ланжевенковского источника в кинетическом уравнении можно назвать «турбулентным». Подробное изложение имеется в [17, 22].

При переходе от кинетических уравнений к гидродинамическому описанию получаются соответствующие уравнения Ланжевена для гидродинамических функций. Ланжевенковские источники, следуя работе Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица, можно ввести в тензор вязких напряжений и в вектор теплового потока. Моменты этих источников выражаются через источник в кинетическом уравнении.

В приближении локального равновесия таким путем получаются результаты работы [10], найденные впервые методом термодинамики неравновесных процессов [18]. Если расчет флуктуаций проводить в том же приближении, что и решение кинетического уравнения при выводе уравнений гидродинамики с учетом вязкости и теплопроводности, то в выражениях для интенсивностей источников появляются дополнительные вклады (см., например, [27]). Возникает также и корреляция указанных ланжевенковских источников. Она пропорциональна градиенту температур.

В п. 9 была приведена оценка наименьшего времени релаксации. Это время порядка $1/N$ и в термодинамическом пределе стремится к нулю. При гидродинамическом описании времена корреляции флуктуаций и времена релаксации зависят от размера системы. Типичными примерами служат необратимые процессы, обусловленные вязкостью, теплопроводностью и диффузией.

При перестройках гидродинамических течений, связанных с гидродинамическими неустойчивостями, интенсивности флуктуаций ведут себя критическим образом. Такой характер поведения флуктуаций и определяет саму возможность соответствующих неравновесных фазовых переходов, в результате которых возникают диссипативные структуры: ячейки Бенара, вихри Тейлора, автоволны

при реакции Белоусова — Жаботинского, различные структуры при турбулентном движении. О некоторых из них много говорилось в этой книге. Более подробное описание неравновесных фазовых переходов можно найти в книгах [17, 18, 28—37, 41, 42].

11. Диффузия в ограниченных системах. Фликкер-шум. Процессы диффузионного типа (диссипация скорости из-за вязкости, теплопроводность, диффузия частиц) имеют характерные времена релаксации $\tau_D \equiv \omega_D^{-1} \sim L^2/D$. В термодинамическом пределе они бесконечны. Будем здесь рассматривать ограниченные системы: L — характерный размер, D — обобщенный коэффициент диффузии.

Для области высоких частот и малых времен ($\omega \gg \omega_D$, $\tau \ll \tau_D$) спектр и коррелятор флуктуаций диффундирующей величины таковы, что

$$(\delta n \delta n)_{\omega, k} \propto \frac{2Dk^2}{\omega^2 + D^2k^4},$$

$$\langle \delta n \delta n \rangle_{\tau, r=0} \propto \frac{1}{|\tau|^{3/2}}. \quad (\text{П.38})$$

Интересно проследить за изменением характера спектра и временной корреляции при малых частотах и больших временах ($\omega \ll \omega_D$, $\tau \gg \tau_D$). В рамках диффузионной модели максимальные значения τ ограничены лишь временем «наблюдения» τ_n , которое определяется измерительной аппаратурой или временем счета при численном эксперименте. В такой ситуации, наряду с реальным объемом образца (или неоднородности) V с числом частиц N , имеется объем диффузии $(D/\omega)^{3/2}$ (или $(D\tau)^{3/2}$). Это позволяет, кроме усреднения по V , провести дополнительное усреднение флуктуаций δn_V по большему объему. В результате для спектра и временного коррелятора получаем выражения [17, 43]

$$(\delta n_V)_{\omega}^2 = \frac{\pi}{|\omega|} \frac{\langle (\delta n_V)^2 \rangle}{\ln(\tau_n \omega_D)} \propto \frac{1}{N |\omega|}, \quad \tau_n^{-1} \ll \omega \ll \omega_D; \quad (\text{П.39})$$

$$\langle (\delta n_V)^2 \rangle_{\tau} = \left(C - \frac{\ln(\tau \omega_D)}{\ln(\tau_n \omega_D)} \right) \langle (\delta n_V)^2 \rangle, \quad \tau_D \ll \tau \ll \tau_n. \quad (\text{П.40})$$

Зависимость (П.39) характерна для фликкер-шума, а (П.40) описывает соответствующие медленные времен-

ные корреляции. В этих формулах имеется слабая (логарифмическая при большом значении аргумента) зависимость от времени «наблюдения». Это — «плата» за представление случайного процесса как стационарного, несмотря на отсутствие информации о поведении случайной функции δn_v на временах $\tau > \tau_n$.

12. Флуктуационно-диссипационные соотношения. Мы уже затронули очень широкий круг вопросов. Речь, в частности, шла о двух уровнях описания процессов в макроскопических телах: идеальном, основанном на уравнениях для микроскопических функций f_N^M, ρ_N^M (или на уравнениях (П.17), (П.18)), реальном — на основе необратимых уравнений для функций распределения или термодинамических функций.

Переход от первого уровня описания ко второму по замыслу И. Пригожина означает переход от «существующего к возникающему».

Использование необратимых уравнений как реальной основы статистической теории есть следствие невозможности с точки зрения механики полного описания процессов в макроскопических телах.

Факторы, приводящие к неполноте описания (о них много говорилось и в тексте книги и в послесловии), весьма разнообразны. Существенную роль, в частности, играет факт неустойчивости механического движения.

Желательно иметь общие характеристики неполноты описания. С этой целью в п. 3 и была введена мера неполноты описания на самом высоком уровне — на уровне многочастичных функций распределения.

Сделаем теперь следующий шаг: установим флуктуационно-диссипационные соотношения для флуктуаций многочастичных функций распределения.

Вернемся к уравнению (П.15) для матрицы плотности. В энергетическом представлении для диагональных элементов матрицы имеет место уравнение

$$\frac{\partial f_n(t)}{\partial t} = - \frac{2}{\hbar} \sum_{m \neq n} \langle \delta f_{nm} \delta H_{mn} \rangle \equiv I_n(t). \quad (\text{П.41})$$

Явный вид интеграла столкновений приведен в [18, 17]. В равновесном состоянии $I_n = 0$ и f_n — каноническое распределение Гиббса.

Соответствующим образом преобразуется и выражение (П.9). Оно используется в качестве начального условия при решении уравнения для двухвременного коррелятора.

В результате приходим к искомому флуктуационно-диссипационному соотношению ФДС [16, 17]:

$$(\delta f_{nm} \delta f_{n_1 m_1})_{\omega} = \hbar \operatorname{Im} A_{nm n_1 m_1}(\omega) \frac{f_m + f_n}{f_m - f_n}. \quad (\text{П.42})$$

Здесь введено обозначение для соответствующей восприимчивости:

$$A_{nm n_1 m_1}(\omega) = - \frac{\delta_{nn_1} \delta_{mm_1}}{\hbar (\omega + i\Delta - \omega_{nm})} (f_m - f_n), \quad \Delta \rightarrow 0. \quad (\text{П.43})$$

В форме (П.42) ФДС справедливо и для неравновесных процессов. Функция $f_n(t)$ в этом случае определяется уравнением (П.41). В равновесном состоянии f_n — каноническое распределение Гиббса. Тогда (П.42) можно записать в привычном виде:

$$(\delta f_{mn} \delta f_{n_1 m_1})_{\omega} = \hbar \operatorname{Im} A_{nm n_1 m_1}(\omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT}. \quad (\text{П.44})$$

Из изложенного следует, что ФДС для многочастичных функций распределения возможны лишь при выполнении двух условий, имеющих принципиальное значение для перехода от обратимых уравнений квантовой механики к теории необратимых процессов.

1. Одновременной коррелятор флуктуаций матрицы плотности, принятый за меру неполноты описания, отличен от нуля.

2. Предельный переход $\Delta \rightarrow 0$ совершается в окончательном выражении. Он позволяет выделить вклад «бесстолкновительных флуктуаций» — флуктуаций с временами корреляции $\tau_{\text{кор}} \ll \Delta^{-1} \ll \tau_{\text{рел}}$ ($\tau_{\text{рел}}$ — время релаксации, определяемое интегралом столкновений I_n). Для равновесного состояния левое неравенство можно конкретизировать: $\Delta \ll \max(kT/\hbar, \omega_{nm})$.

Если предельный переход $\Delta \rightarrow 0$ провести не в решении, а в самом уравнении для двухвременного коррелятора, то получение ФДС становится невозможным. Формально решение может быть записано. При этом, однако, возникает резонансный знаменатель, смысл которого остается неопределенным. В книге такая ситуация названа «катастрофой Пуанкаре».

Таким образом, только учет *двух связанных факторов: неполноты описания и выделения путем предельного перехода «бесстолкновительных флуктуаций» (само существование которых есть следствие неполноты описания)*, позволяет получить приведенные ФДС.

Заметим, что в формулах (П.42)—(П.44) нет множителя $1/N$, а также, в общем виде, и какого-либо другого малого параметра. Параметром малости может служить близость к полному описанию, когда одновременные корреляторы, служащие мерой неполноты описания, малы.

Из общих соотношений (П.42), (П.44) можно извлечь более частные ФДС для самых разных физических ситуаций. Рассмотрим примеры.

1. Из (П.44) следует ФДС, связывающее спектральную плотность произвольного внутреннего термодинамического параметра с мнимой частью соответствующей восприимчивости — формула Каллена — Вельтона [17, 18, 37—40].

2. Общие ФДС для многочастичных функций распределения позволяют получить соответствующие ФДС для одночастичных функций распределения, например для больцмановского газа как для равновесного, так и неравновесного состояний [17, 44]. Это дает возможность использовать флуктуационное представление для интеграла столкновений Больцмана и тем самым выделить в интеграле столкновений индуцированные и спонтанные процессы в системе сильно взаимодействующих частиц, но при малой плотности — разреженный газ. Использование такого представления открывает возможность единого учета в интеграле столкновений сильных взаимодействий на малых расстояниях и слабых, но коллективных взаимодействий на больших расстояниях.

3. С помощью ФДС (П.42) можно установить ФДС для открытых систем, в которых возможны неравновесные фазовые переходы, приводящие к образованию диссипативных структур [19, 17]. Примером может служить лазерная среда, в которой тем или иным способом осуществляется инверсная заселенность рабочих уровней a , b — создается накачка. При этом оба фактора в ФДС (на частоте перехода ω_{ab}) меняют знак. Это отражает наличие инверсной заселенности и, как следствие, появление отрицательной диссипации на частоте перехода. Тем самым и проявляется конструктивный характер необратимых диссипативных процессов в открытых системах. Это служит иллюстрацией одного из основных тезисов книги И. Пригожина.

4. Рассмотрим, наконец, ФДС для наиболее медленно-го равновесного флуктуационного процесса в ограниченной системе — естественного фликкер-шума. Мы видели, что в рамках диффузионной модели спектр и временной коррелятор определяются формулами (П.39), (П.40). Для

функции δn_ν можно записать уравнение Ланжевена [43]. Спектральная плотность ланжевенского источника имеет вид ФДС:

$$(y^2)_\omega = 2\gamma_\omega \frac{\pi}{\ln(\tau_H \omega_D)} \langle (\delta n)_\nu^2 \rangle = 2\gamma_\omega \langle (\delta n_\nu)^2 \rangle_\Phi, \quad \gamma_\omega = |\omega|. \quad (\text{П.45})$$

Здесь γ_ω — коэффициент трения, $\langle (\delta n_\nu)^2 \rangle_\Phi$ — одновременной коррелятор для области фликкер-шума ($\omega_D > \omega > \tau_H^{-1}$).

С помощью общих ФДС для многочастичных функций распределения можно получить и многие другие ФДС, в частности, для вырожденных газов, химически реагирующих систем и т. д. Иные подходы к установлению флуктуационно-диссипационных соотношений рассматриваются в книгах [17, 18].

Изложенное показывает, что при формулировке флуктуационно-диссипационных соотношений на различных уровнях описания понятие времени расширяется и становится более содержательным. Его роль уже не сводится к роли простого параметра. По образному выражению И. Пригожина, возникает «второе время».

13. Энтропия при полном описании и в состоянии равновесия. Теорема Гиббса. При полном описании в классической механике микроскопическая функция распределения задается выражением (П.1). Обозначим через $\Delta\Gamma$ «ширину» функции $\delta(\mathcal{X} - X)$ в $6N$ -мерном фазовом пространстве. Тогда величина $\Delta\Gamma\delta(0) = 1$, а микроскопическая энтропия

$$S^M = -k \int \ln(\Delta\Gamma f_N^M) \cdot f_N^M dx = 0. \quad (\text{П.46})$$

Такое «начало отсчета» для энтропии является естественным, так как при полном описании энтропия, являющаяся мерой неопределенности, равна нулю.

При статистическом описании микроскопическая функция f_N^M заменяется на функцию распределения f_N . Если неполнота описания не сводится лишь к распределению начальных условий, то, как мы видели, функция распределения f_N удовлетворяет уравнению вида (П.14), которое описывает установление равновесного состояния с каноническим распределением Гиббса [17, 19]. При этом энтро-

пия, определяемая выражением (П.29), является согласно (П.36) неубывающей функцией. Знак равенства отвечает в (П.36) равновесному состоянию. Этот результат представляет собой *H*-теорему Больцмана при описании эволюции системы с помощью уравнений для многочастичных функций распределения.

Если в процессе эволюции к равновесному состоянию сохраняется, наряду с нормировкой функции распределения, и средняя энергия, т. е.

$$\int H f_N(X, t) \frac{dX}{(2\pi\hbar)^{3N}} = \text{const}, \quad (\text{П.47})$$

то утверждение о максимуме энтропии в равновесном состоянии следует и из известной теоремы Гиббса [17, 21].

Функция распределения $f_N(x, t)$ определяет лишь первый момент микроскопической фазовой плотности $f_N^M(x, t)$. Высшие моменты этой функции дают, естественно, дополнительную информацию о системе. Мы знаем, например (см. п. 3), что второй центральный момент может служить мерой неполноты описания. Наличие дополнительной информации о системе должно приводить к уменьшению энтропии.

Если обозначить через S_0 энтропию без учета флуктуаций δf_N , то при условии одинаковости нормировки функций f_N, f_N^M и средних энергий энтропия с учетом флуктуаций определяется выражением

$$S = S_0 - \frac{k}{2} \int \langle (\delta f_N)^2 \rangle \frac{1}{f_N} \frac{dX}{(2\pi\hbar)^{3N}} \leq S_0. \quad (\text{П.48})$$

Таким образом, по мере приближения к полному описанию энтропия системы уменьшается.

Все сказанное в этом пункте переносится на квантовые системы.

Интересен и другой аспект этой проблемы. Именно: можно следить за последовательностью значений энтропии стационарных состояний, отличающихся различными значениями управляющего параметра, который характеризует и степень удаленности от равновесного состояния. Естественно ожидать, что если по мере удаления от равновесия система *самоорганизуется*, т. е. проходит через последовательность более упорядоченных состояний, то энтропия уменьшается.

Рассмотрим этот важный вопрос более подробно.

14. Уменьшение энтропии в процессе самоорганизации. В работах И. Пригожина, Г. Хакена, а теперь уже и многих других процесс самоорганизации рассматривается как последовательность неравновесных фазовых переходов. Переходы возникают при изменении значений одного или нескольких управляющих — бифуркационных — параметров. Хотя и естественно было предположить, что в процессе самоорганизации энтропия системы уменьшается, до недавнего времени это, однако, не было подтверждено расчетами и тем самым вопрос оставался фактически открытым. Основное внимание уделялось другой проблеме — проблеме «динамического хаоса», возникающего в процессе эволюции в динамических системах при наличии неустойчивости. Возникающее при этом движение становится столь сложным, что использование понятия траектории становится затруднительным и для описания движения более эффективными оказываются статистические методы [8, 46—48].

Понятие динамического хаоса широко используется в настоящее время в теории возникновения турбулентности при гидродинамических течениях, а также и при описании сложных движений в относительно простых радиофизических системах [49—53]. При этом переход от ламинарного течения к турбулентному рассматривается скорее как переход к более хаотическому, более беспорядочному движению, чем как процесс самоорганизации.

С целью подтвердить высказанную в [47] точку зрения на переход от ламинарного течения к турбулентному как на переход к более упорядоченному состоянию, т. е. как на неравновесный фазовый переход в самоорганизующейся системе, в работах [54—56] был проведен расчет производства энтропии и самой энтропии для ряда простейших случаев.

В [54] на примере течения Куэтта в плоском канале и течения Пуазейля в трубе показано, что переход к турбулентному движению по сравнению с мысленным ламинарным течением при том же напряжении на стенках идет по пути уменьшения производства энтропии.

В [55] рассмотрен простейший пример самоорганизующейся системы — генератора томсоновского типа. Энтропия рассчитана для трех состояний: равновесного при нулевой обратной связи, порога генерации и развитой генерации. Во всех случаях система характеризуется функцией распределения энергии колебаний $f(E, a)$, зависящей от управляющего параметра a . В соответствии с теоремой

Гиббса для выявления относительной степени упорядоченности производится пересчет значений энтропии на одинаковые значения средней энергии.

В результате получены значения энтропии, удовлетворяющие неравенствам

$$S_1 > S_2 > S_3. \quad (\text{П.49})$$

На этом основании в [55] было сформулировано утверждение: в ходе самоорганизации энтропия системы, рассчитанная при одинаковых средних значениях энергии, уменьшается. Это утверждение было названо S -теоремой.

Для оценки относительной степени упорядоченности ламинарного и турбулентного течений в работе [56] (см. также [56a]) проведен расчет соответствующих значений энтропии. Состояния ламинарного и турбулентного течений сравниваются при одинаковых средних кинетических энергиях относительно ламинарного и осредненного турбулентного течений. При этих условиях разность энтропий ламинарного и турбулентного течений определяется выражением

$$T(S_{\pi} - S_{\tau}) = \frac{mn}{2} \langle (\delta u)^2 \rangle \geq 0, \quad (\text{П.50})$$

где δu — пульсации скорости. Большая упорядоченность турбулентного течения по сравнению с ламинарным проявляется в наличии турбулентной вязкости и соответствующем изменении закона сопротивления.

Такая точка зрения была принята в гл. 24 в [17] и в докладе на конференции «Синергетика-83» в Пущино (июль 1983 г.). Расчеты изменения энтропии, опубликованные в [56], приведены в докладе на Второй международной рабочей группе по нелинейным и турбулентным процессам в физике (Киев, 1983, а также в [56a]). Интересно в связи с этим отметить, что идентичная точка зрения принята в английском издании книги «Порядок из хаоса», написанной И. Пригожиным совместно с Изабелл Стенгерс и вышедшей в апреле 1984 г. [61]. На с. 141, 142 авторы пишут: «В течение долгого времени турбулентность отождествлялась с беспорядком или шумом...», «...переход от ламинарного течения к турбулентному есть процесс самоорганизации. Часть энергии системы, которая в ламинарном движении была тепловым движением, преобразуется в организованное макроскопическое движение».

Отметим, наконец, работу [62], в которой сделана первая попытка проследить за изменением энтропии в генераторе с инерционной нелинейностью [51] при переходе (за счет увеличения обратной связи) через последовательность удвоений периода (бифуркаций Фейгенбаума) к «хаосу». Показано, что энтропия по мере увеличения обратной связи уменьшается.

15. Энергия как дополнительная переменная в классической и квантовой механике. В связи с материалом, изложенным в девятой главе книги, полезно обсудить возможность описания с помощью уравнений для микроскопических функций распределения не только координат и импульсов частиц, но и энергии системы. Такое расширение набора переменных оправдано при рассмотрении неконсервативных систем. При неполном описании неконсервативность имеет место практически всегда из-за наличия случайных сил.

Рассмотрим здесь простейший пример, когда функция Гамильтона одной частицы

$$H = p^2/2m + U(\mathbf{r}, t),$$

в частности, для осциллятора

$$U = \frac{m\omega_0^2}{2} r^2 - rF(t). \quad (\text{П.51})$$

В классической механике функция f^M имеет вид (П.1) с $x = (\mathbf{r}, \mathbf{p}, E)$. В квантовой теории используем обобщенную соответствующим образом квантовую «функцию распределения» Вигнера [57, 58, 17—19]

$$f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, E, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \rho^M \left(\mathbf{r} + \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\gamma}, t + \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\theta}, \right. \\ \left. \mathbf{r} - \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\gamma}, t - \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\theta} \right) \exp[i\boldsymbol{\theta}E - i\boldsymbol{\gamma}\mathbf{p}] \frac{(2\pi\hbar)^3}{V} d\boldsymbol{\gamma} \frac{2\pi\hbar}{T} d\boldsymbol{\theta}. \quad (\text{П.52})$$

Величины V , T введены в определение, чтобы сделать функции f^M , ρ^M безразмерными (ср. с п. 1). Обычная функция Вигнера

$$f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \int f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, E, t) \frac{T}{2\pi\hbar} dE; \quad \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = 1. \quad (\text{П.53})$$

Используя уравнения Шредингера для волновых функций $\psi(\mathbf{r}, t)$, $\psi^*(\mathbf{r}'', t'')$, найдем два уравнения, которым

должна удовлетворять квантовая функция распределения $f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, E, t)$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) f^M = \frac{i}{\hbar} \int \frac{d\gamma d\theta}{(2\pi)^4} dp' dE' \exp[i\gamma(p' - p) - i\theta(E' - E)] \left[U\left(r - \frac{1}{2} \hbar \gamma, t - \frac{1}{2} \hbar \theta\right) - U\left(r + \frac{1}{2} \hbar \gamma, t + \frac{1}{2} \hbar \theta\right) \right] f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t, E'); \quad (\text{П.54})$$

$$E f^M = \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{8m} \Delta_r\right) f^M + \frac{1}{2} \int \frac{d\gamma d\theta}{(2\pi)^4} dp' dE' \exp[i\gamma(p' - p) - i\theta(E' - E)] \left[U\left(r - \frac{1}{2} \hbar \gamma, t - \frac{1}{2} \hbar \theta\right) + U\left(r + \frac{1}{2} \hbar \gamma, t + \frac{1}{2} \hbar \theta\right) \right] f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t, E'). \quad (\text{П.55})$$

Первое из них после интегрирования по E , т. е. для функции $f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, совпадает с известным уравнением для функции Вигнера. Второе уравнение для консервативной системы было введено в [57] и использовано для определения собственных функций в смешанном представлении координат импульсов.

Необходимость введения дополнительного уравнения для квантовой функции распределения с очевидностью проявляется на примере свободного осциллятора, когда в (П.51) $F(t) = 0$. В этом случае уравнения (П.54), (П.55) после интегрирования по E принимают вид [57]

$$\frac{\partial f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f^M}{\partial \mathbf{r}} - m\omega_0^2 \mathbf{r} \frac{\partial f^M}{\partial \mathbf{p}} = 0, \quad (\text{П.56})$$

$$E f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 r^2}{2}\right) f^M - \frac{\hbar^2}{8m} \Delta_r f^M - \frac{\hbar^2 m \omega_0^2}{8} \Delta_p f^M. \quad (\text{П.57})$$

Первое из них не содержит $\hbar$ и совпадает с классическим уравнением. С помощью второго производится отбор квантовых решений классического уравнения (П.56). Для чистого ансамбля такой отбор может быть проведен путем выбора при решении классического уравнения (П.56) «квантовых начальных условий» (см. обзор [58]). Такой подход не может быть, однако, реализован для смешанного ансамбля.

В классическом пределе уравнения (П.54), (П.55) принимают вид

$$\frac{\partial f^M}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f^M}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f^M}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial U(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \frac{\partial f^M}{\partial E} = 0, \quad (\text{П.58})$$

$$E f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, E, t) = \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}, t) \right) f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, E, t). \quad (\text{П.59})$$

Второе из этих уравнений удовлетворяется функцией

$$f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, E, t) = f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \delta(E - \mathbf{p}^2/2m - U(\mathbf{r}, t)). \quad (\text{П.60})$$

Уравнение для функции $f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ следует из (П.58) и имеет обычный вид.

Можно, естественно, перейти от «описания Эйлера» (П.58), (П.59) в фазовом пространстве $x = (\mathbf{r}, \mathbf{p}, E)$ к «описанию Лагранжа» — уравнениям

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}, \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = - \frac{\partial U(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}}, \quad \frac{dE}{dt} = \frac{\partial U(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (\text{П.61})$$

из которых следует, в частности, выражение для энергии неконсервативной системы:

$$E(t) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}, t). \quad (\text{П.62})$$

Таким образом, в классической механике дополнительное уравнение (П.59), которому удовлетворяет функция $f^M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, E, t)$, не содержит по сравнению с уравнением (П.58) дополнительной информации.

16. Энергия как дополнительная переменная в классической и квантовой статистической теории. При усреднении уравнений (П.54), (П.55) (или (П.58), (П.59)) получаем две последовательности уравнений для моментов. Обозначим соответствующие интегралы столкновений через $I, I^{(+)}$.

Если не делать упрощенных предположений при решении уравнений для моментов, то, естественно, вторая последовательность уравнений в классической теории не будет содержать дополнительной информации по сравнению с первой. При использовании тех или иных методов приближенного решения уравнений для моментов интегралы $I, I^{(+)}$ играют разные роли: интеграл I определяет диссипацию, обусловленную мелкомасштабными флуктуациями, а $I^{(+)}$ — соответствующий вклад в недиссипативные

характеристики. Так, в квантовой теории (при $f_{nm} = \delta_{nm} f_n$) одно из уравнений для $f_n(t)$ совпадает с (П.41). Оно описывает эволюцию к равновесному состоянию с каноническим распределением Гиббса системы с гамильтонианом $\hat{H}(x)$. Второе уравнение определяет добавку к энергии, которая возникает из-за корреляции флуктуаций:

$$\bar{E}_n f_n(t) = E_n f_n + \frac{1}{\hbar} \sum_k \text{Re} \langle \delta f_{nk} \delta H_{kn} \rangle \equiv E_n f_n + I_n^{(+)}.$$

(П.63)

Пример расчета корреляторов в уравнениях (П.41), (П.63) приведен в §§ 8, 10 гл. 10 [19].

Существует и другой путь построения кинетических уравнений для неидеальных систем. При этом эффекты неидеальности включаются через запаздывание и нелокальность при процессах столкновений. На этом пути возможно получение кинетических уравнений и для неидеальных химических реагирующих систем [59, 60], и для плотной плазмы [18, 59]. Важность проблемы неравновесной теории неидеальных химически реагирующих систем отмечается в книге И. Пригожина.

17. Заключение. Приведенные в послесловии результаты показывают, сколь конструктивной является современная статистическая теория неравновесных, необратимых процессов — теория, построенная, как на фундаменте, на обратимых уравнениях динамики. Тем самым удалось, мы надеемся, рассеять некоторый пессимизм, звучащий в словах автора на с. 17: «Классическая физика, даже если включить в нее квантовую механику и теорию относительности, дает относительно бедные модели эволюции во времени. Детерминистские законы физики, некогда бывшие единственными приемлемыми законами, ныне предстают перед нами как чрезмерные упрощения, почти карикатура на эволюцию».

В послесловии было показано, как на разных уровнях описания перекидывается мост от исходных обратимых, но идеализированных из-за невозможности полного описания, уравнений к уравнениям, описывающим реальные необратимые процессы. Тем самым продемонстрирована справедливость утверждения, к которому в конце книги (с. 216) приходит и И. Пригожин: «Необратимость, которую мы наблюдаем, является характерной особенностью теорий, надлежащим образом учитывающих природу и ограниченность наблюдения».

Все рассмотренное здесь относилось к физическим системам. Естественно, что при переходе к описанию процессов в более сложных химических и, особенно, биологических системах нет необходимости проследивать весь путь от исходных обратимых уравнений динамики достаточно общей исходной системы к реальным и существенно более простым уравнениям для необратимых процессов. Значение и роль необратимых физических процессов для биологических систем были поняты значительно раньше, чем сформировалась современная статистическая и термодинамическая теория необратимых процессов. Основопологающими являются здесь работы Владимира Ивановича Вернадского. Заложенные в них положения науки о биосфере уже содержали представления современной теории самоорганизации.

Ю. Климонтович

- Allen P. M.*— Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1976, v. 73(3), p. 665.
- Allen P. M., Deneubourg J. L., Sanglier M., Boon F., de Palma A.* Dynamic urban models. Reports to the Department of Transportation, under contracts TSC—1185 and TSC—1460, 1977.
- Allen P. M., Sanglier M.*— J. Soc. Biol. Struct., 1978, v. 1, p. 265—280.
- Arnold L.* Stochastic differential equations.— N. Y.: Wiley-Interscience, 1973.
- Arnold L., Horsthemke W., Lefever R.*— Z. Phys., 1978, v. B29, p. 367.
- Babloyantz A., Hiernaux J.*— Bull. Math. Biol., 1975, v. 37, p. 637.
- Balescu R.* Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics.— N. Y.: Wiley-Interscience, 1975. (Имеется перевод: *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика.— М.: Мир, 1978, т. 1, 2).
- Balescu R., Brenig L.* Relativistic covariance of non-equilibrium statistical mechanics.— Physica, 1971, v. 54, p. 504—521.
- Barucha-Reid A. T.* Elements of the theory of Markov processes and their applications.— N. Y.: McGraw-Hill, 1960.
- Bellemans A., Orban J.*— Phys. Letters, 1967, v. 24A, p. 620.
- Bergson H.* L'évolution créatrice.— In: Oeuvres, Editions du Centenaire.— Paris: PUF, 1963.
- Bergson H.* Durée et simultanéité.— In: Mélanges.— Paris: PUF, 1972.
- Bohr N.*— Atti Congr. Inter. Fis. Como, 1927, v. 2; Nature suppl., 1928, v. 121, p. 78. (Имеется перевод: *Бор Н.* Квантовый постулат и новейшее развитие атомной теории.— В кн.: Избранные научные труды.— М.: Наука, т. 2, с. 30—53.)
- Bohr N.*— Dialectica, 1948, v. 2, p. 312.
- Boltzmann L.*— Wien. Ber., 1872, v. 66, p. 275.
- Boltzmann L.* Populäre Schriften.— Leipzig, 1905. (Имеется перевод: *Больцман Л.* Статьи и речи.— М.: Наука, 1970.)
- Bray W.*— J. Am. Chem. Soc., 1921, v. 43, p. 1262.
- Briggs T., Rauscher W.*— J. Chem. Educ., 1973, v. 50, p. 496.
- Cailliois R.* Avant propos à la dissymétrie.— In: Cohérence aventureuses.— Paris: Gallimard, 1976.

- Chandrasekhar S.*— Rev. Mod. Phys., 1943, v. 15(1). (Имеется перевод: Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии.— М.: ИЛ, 1947.)
- Chandrasekhar S.* Hydrodynamic and hydromagnetic stability.— Oxford: Clarendon, 1961.
- Chapman S., Cowling T. G.* Kinetic theory of non-uniform gases.— 3-d ed.— Cambridge: Cambridge University Press, 1970. (Имеется перевод: Чепмен С., Каулинг Т. Дж. Математическая теория неоднородных газов.— М.: ИЛ, 1960.)
- Clausius R.*— Ann. Phys., 1865, v. 125, p. 353.
- Currie D. G., Jordan T. F., Sudarshan E. C. G.*— Rev. Mod. Phys., 1963, v. 35, p. 350.
- D'Alembert J.*, Dimension.— In: l'Encyclopédie.— Paris, 1754, v. 4.
- De Donder Th.* L'affinité./Ed. P. Van Rysselberghe.— Paris: Gauthier-Villars, 1936.
- D'Espagnat B.* Conceptual foundations of quantum mechanics.— 2-d ed.— Reading, Mass.: Benjamin, 1976.
- Dewel G., Walgraef D., Borckmans P.*— Z. Phys., 1977, v. B28, p. 235.
- Dirac P. A. M.* The principles of quantum mechanics. 4-th ed.— Oxford: Clarendon, 1958. (Имеется перевод: Дирак П. А. М. Принципы квантовой механики.— М.: Наука, 1979.)
- Ehrenfest P., Ehrenfest T.* Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung der Mechanik.— In: Encycl. Math. Wiss., v. 4, 1911.
- Eigen M., Schuster P.* Naturwiss., 1978, Bd 65, S. 341.
- Eigen M., Winkler R.* Das Spiel.— München: Piper, 1975. (Имеется перевод: Эйген М., Винклер Р. Игра жизни.— М.: Наука, 1979.)
- Einstein A.* Zum Quantensatz von Sommerfeld und Epstein.— Verhandl., Deutsch. Phys. Ges., 1917, Bd 19, S. 82—92. (Имеется перевод: Эйнштейн А. К квантовому условию Зоммерфельда и Эпштейна.— В кн.: Собрание научных трудов.— М.: Наука, т. 3, 1966, с. 407—416.)
- Einstein A., Besso M.* Correspondence 1903—1955.— Paris: Hermann, 1972. (Имеется частичный перевод: Переписка А. Эйнштейна и М. Бессо.— Эйнштейновский сборник, 1974, с. 5—112; 1975—1976, с. 5—42.)
- Einstein A., Born M.* Correspondence 1916—1955.— Seuil, 1969. (Имеется частичный перевод: Переписка А. Эйнштейна и М. Борна.— Эйнштейновский сборник, 1972, с. 7—103.)
- Einstein A., Lorentz H. A., Weyl H., Minkowski H.* The Principle of relativity.— London: Methuen, 1923. (Имеется перевод: Лоренц Г. А., Пуанкаре А., Эйнштейн А., Минковский Г. Принцип относительности.— М.—Л.: ОНТИ, 1935; М.: Атомиздат, 1973.)
- Farguhar I. E.* Ergodic theory in statistical mechanics.— N. Y.: Interscience, 1964.
- Feller W.* An introduction to probability theory and its applications, v. 1.— N. Y.: Wiley, 1957. (Имеется перевод: Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения.— М.: Мир, т. 1, 1967.)
- Forster D.* Hydrodynamic fluctuations, broken symmetry, and correlation functions.— N. Y.: Benjamin, 1975.
- George C., Henin F., Mayné F., Prigogine I.* New quantum rules for dissipative systems.— Hadronic J., 1978, v. 1, p. 520—573.

- George C., Prigogine I., Rosenfeld L.* The macroscopic level of quantum mechanics.— *Ko. Danske Videns. Sels. Mat.—fys. Meddelelse*, 1973, v. 38, p. 12.
- Gibbs J. W.* On the equilibrium of heterogeneous substances.— *Trans. Connecticut Acad.*, 1875—1878, v. 3, p. 108—248; p. 343—524. Collected Papers.— New Haven: Yale University Press. (Имеется перевод: *Гиббс Дж.* О равновесии гетерогенных веществ.— В кн.: Термодинамика. Статистическая механика.— М.: Наука, 1982, с. 61—344.)
- Gibbs J. W.* Elementary principles in statistical mechanics.— New Haven: Yale University Press, 1902. (Имеется перевод: *Гиббс Дж.* Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики.— В кн.: Термодинамика. Статистическая механика.— М.: Наука, 1982, с. 350—508.)
- Glansdorff P., Prigogine I.* Thermodynamic theory of structure, stability, and Fluctuations.— N. Y.: Wiley-Interscience, 1971. (Имеется перевод: *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.— М.: Мир, 1973.)
- Goldbeter A., Caplan R.*— *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, 1976, v. 5, p. 449.
- Goldstein H.* Classical Mechanics.— Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1950. (Имеется перевод: *Голдстейн Г.* Классическая механика.— М.: Наука, 1975.)
- Golubitsky M., Schaeffer D.* An analysis of imperfect bifurcation.— In: *Proc. of the Conference on Bifurcation Theory and Application in Scientific Disciplines.*— *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1979, v. 316, p. 127—133.
- Grecos A., Theodosopulu M.* On the theory of dissipative processes in quantum systems.— *Acta Phys. Polon.*, 1976, v. A50, p. 749—765.
- Haraway D. J.* Crystals, Fabrics, and Fields.— New Haven: Yale University Press, 1976.
- Heisenberg W.*—*Z. Phys.*, 1925, Bd 33, S. 879.
- Henon M., Heiles C.* *Astron J.*, 1964, v. 69, p. 73.
- Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B.* The molecular theory of liquids.— N. Y.: Wiley, 1954. (Имеется перевод: *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.)
- Hopf E.*— *Ber. Math. Phys. Akad. Wiss. (Leipzig)*, 1942, Bd 94, S. 1.
- Horsthemke W., Malek-Mansur W.*— *Z. Phys.*, 1976, v. B24, p. 307.
- Jammer M.* Conceptual development of quantum mechanics.— N. Y.: McGraw-Hill, 1966. (Имеется перевод: *Джеммер М.* Эволюция понятий квантовой механики.— М.: Наука, 1985.)
- Jammer M.* The philosophy of quantum mechanics.— N. Y.: Wiley, 1974.
- Kaufmann S., Shymko R., Trabert K.*— *Science*, 1978, v. 199, p. 259.
- Kawakubo T., Kabashima S., Tsuchiya Y.*— *Progr. Theor. Phys.*, 1978, v. 64, p. 150.
- Колмогоров А. Н.*— *ДАН СССР*, 1954, т. 98, с. 527.
- Körös E.*— In: *Far from equilibrium*/Ed. A. Pacault and C. Vidal.— Berlin: Springer Verlag, 1978.
- Koyré A.* *Etudes Newtoniennes.*— Paris: Gallimard, 1968.

- Lagrange J. L.* Théorie des fonctions analytiques.— Paris: Imprimeries de la République, 1796.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.
- Leclerc I.* Whitehead's metaphysics.— London: Allen & Unwin, 1958.
- Lefever R., Herschkowitz-Kaufman M., Turner J. W.*— Phys. Letters, 1977, v. 60A, p. 389.
- Lemarchand H., Nicolis G.*— Physica, 1976, v. 82A, p. 521.
- McNeil K. J., Walls D. F.*— J. Statist. Phys., 1974, v. 10, p. 439.
- Margalef E.*— In: Séminaire d'ecologie quantitative (third session of E4, Venice), 1976.
- Maxwell J. C.*— Phil. Trans. Roy. Soc., 1867, v. 157, p. 49.
- May R. M.* Model ecosystems.— Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1974.
- The Physicist's conception of nature./Ed. J. Mehra.— Dordrecht, Boston: Reidel, 1973.
- Mehra J.* The birth of quantum mechanics.— Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire, 1976, p. 76—10.
- Mehra J.* The historical development of quantum theory. The discovery of quantum mechanics.— N. Y.: Wiley-Interscience, 1979.
- Minorski N.* Nonlinear oscillations.— Princeton; New Jersey: Van Nostrand, 1962.
- Misra B.*— Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1978, v. 75, p. 1629.
- Monod J.* Le hasard et la nécessité.— Paris: Seuil, 1970.
- Morin E.* La méthode.— Paris: Seuil, 1977.
- Moscovici S.* Essai sur l'histoire humaine de la nature (Collection Champs Philosophique).— Paris: Flammarion, 1977.
- Moser J.* Stable and random motions in dynamical systems.— Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1974.
- Nicolis J., Benrubi M.*— J. Theor. Biol., 1976, v. 58, p. 76.
- Nicolis G., Malek-Mansour M.*— Progr. Theor. Phys. Suppl., 1978, v. 64, p. 249—268.
- Nicolis G., Prigogine I.*—Proc. Nat. Acad. Sci. US., 1971, v. 68, p. 2102.
- Nicolis G., Prigogine I.* Self-organization in non-equilibrium systems.— N. Y.: Wiley, 1977.
- Nicolis G., Prigogine I.* Non-equilibrium phase transitions Sc. Amer. (в печати).
- Nicolis G., Turner J.*— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1977, p. 316—351.
- Nicolis G., Turner J.*— Physica, 1977, v. 89A, p. 326.
- Noyes R. M., Field R. J.*— Ann. Rev. Phys. Chem., 1974, v. 25, p. 95.
- Onsager L.*— Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 405.
- Onsager L.*— Phys. Rev., 1931, v. 38, p. 2265.
- Pacault A., de Kepper P., Hannusse P.*— C. R. Acad. Sci. (Paris), 1975, v. 280C, p. 197.
- Paley R., Wiener N.* Fourier transforms in the complex domain.— Providence, Rhode Island: American Mathematical Society, 1934. (Имеется перевод: Винер Н., Пэли Р. Преобразование Фурье в комплексной области.— М.: Наука, 1964.)
- Planck M.* Vorlesungen über Thermodynamik.— Leipzig, 1930. (Имеется перевод: Планк М. Термодинамика.— М.: ГИТИ, 1925.)
- Poincaré H.*— C. R. Acad. Sci. (Paris), 1889, v. 108, p. 550.

- Poincaré H.* Le mécanisme et l'expérience. Rev. Metaphys., 1893, v. 1, p. 537.
- Poincaré H.* Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste.— Paris: Gauthier-Villars, 1893. (Имеется перевод: Пуанкаре А. Новые методы в небесной механике.— В кн.: Избранные труды, т. 1, 2.— М.: Наука, 1971—1972.)
- Poincaré H.* Science et méthode.— Paris: Flammarion, 1914. (Имеется перевод: Пуанкаре А. Наука и метод.— В кн.: О науке.— М.: Наука, 1983, с. 283—403.)
- Poincaré H.* Science and hypothesis.— In: The foundations of science.— N. Y.: The Science Press, 1921. (Имеется перевод: Пуанкаре А. Наука и гипотеза.— В кн.: О науке.— М.: Наука, 1983, с. 5—152.)
- Popper K.* Logic of scientific discovery.— London: Hutchinson, 1972.
- Prigogine I.*— Acad. Roy. Belg., Bull. Classe Sci., 1945, v. 31, p. 600.
- Prigogine I.* Introduction to nonequilibrium thermodynamics.— N. Y.: Wiley-Interscience, 1962.
- Prigogine I.* Nonequilibrium statistical mechanics.— N. Y.: Wiley, 1962. (Имеется перевод: Пригожин И. Неравновесная статистическая механика.— М.: Мир, 1962.)
- Prigogine I.* Physique et métaphysique.— In: Connaissance scientifique et philosophie. Publication no. 4 of the Bicentennial; Royal Academy of Belgium, 1975.
- Prigogine I.* The microscopic theory of irreversible processes.— N. Y.: Wiley (в печати).
- Prigogine I., George C.* New quantization rules for dissipative systems.— Intern. J. Quantum Chem., 1977, v. 12 (suppl. 1), p. 177—184.
- Prigogine I., George C., Henin F., Rosenfeld L.* A unified formulation of dynamics and thermodynamics.— Chem. Scripta, 1973, v. 4, p. 5—32.
- Prigogine I., Glansdorff P.*— Acad. Roy. Belg., Bull. Classe Sci., 1971, v. 59, p. 672—702.
- Prigogine I., Grecos A.* Topics in nonequilibrium statistical mechanics.— In: Problems in the foundations of physics.— Varenna: International School of Physics «Enrico Fermi», 1979.
- Prigogine I., Herman R., Allen P.* The evolution of complexity and the laws of nature.— In: Goals in a global community: A report to the Club of Rome, v. I./Ed. E. Laszlo and J. Bierman.— Oxford: Pergamon, 1977.
- Prigogine I., Mayne F., George C., de Haan M.* Microscopic theory of irreversibility irreversible processes.— Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1977, v. 74, p. 4152—4156.
- Prigogine I., Stengers I.* The new alliance, parts 1 and 2.— Scientia, 1977, v. 112, p. 319—332, 643—653.
- Prigogine I., Stengers I.* La nouvelle alliance.— Paris: Gallimard, 1979.
- Prigogine I., Stengers I.* Science and metascience.— N. Y.: Doubleday (в печати).
- Statistical mechanics: New concepts, new problems, new applications./Eds. S. Rice, K. F. Freed, J. C. Light.— Chicago: University of Chicago Press, 1972.
- Rosenfeld L.*—Progr. Theor. phys., Suppl. Commemoration issue, 1965, p. 222.

- Ross W. D. Aristotle's physics.— Oxford: Clarendon, 1955.
- Sambursky S. The physical world of the Greeks.— London: Routledge and Kegan Paul, 1963.
- Schlögl F.— Z. Phys., 1971, v. 248, p. 446.
- Schlögl F.— Z. Phys., 1972, v. 253, p. 147.
- Schrödinger E. Inaugural lecture, 4 July 1929.— In: Science, theory and men.— N. Y.: Dover, 1957.
- Serres M. La naissance de la physique dans le texte de Lucrèce: Fleuves et turbulences.— Paris: Minuit, 1977.
- Sharma K., Noyes R.— J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4345.
- Snow C. P. The two cultures and a second look.— Cambridge: Cambridge University Press, 1964.
- Spencer H. First Principles.— London: Kegan Paul, 1870.
- Stanley H. E. Introduction to phase transitions and critical phenomena.— Oxford: Oxford University Press, 1971.
- Theodosopulu M., Grecos A., Prigogine I.— Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1978, v. 75, p. 1632.
- Theodosopulu M., Grecos A.— Physica, 1979, v. 95A, p. 35.
- Thom R. Structural stability and morphogenesis.— Reading, Mass.: Benjamin, 1975.
- Thomson W.— Phil. Mag., 1852, v. 4, p. 304.
- Tolman R. C. The principles of statistical mechanics.— Oxford: Oxford University Press, 1938.
- Turing A. M.— Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B., 1952, v. 237, p. 37.
- Von Neumann. Mathematical foundations of quantum mechanics.— Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1955. (Имеется перевод: Фон Нейман И. Математические основы квантовой механики.— М.: Наука, 1964.)
- Welch R.— Progr. Biophys. Mol. Biol., 1977, v. 32, p. 103—191.
- Whittaker E. T. A treatise on the analytical dynamics of particles and rigid bodies. 4-th ed.— Cambridge: Cambridge University Press, 1937. (Имеется перевод: Уиттекер Э. Т. Аналитическая динамика. М.—Л.: ОНТИ, 1937.)

К ГЛАВЕ 10

1. Aspect A., Grangier P., Roger G.— Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, p. 91.
2. Bergson H. Oeuvres./Ed. de Centane.— Paris: PUF, 1970.
3. Courbage M., Prigogine I.— Proc. Nat. Acad. Sci., U. S., 1983, v. 80, p. 2412—2416.
4. Einstein A., Ritz W.— Phys. Zs., 1909, v. 10, p. 329. (Имеется перевод: Эйнштейн А., Ритц В. К современному состоянию проблемы излучения.— В кн.: Эйнштейн А. Собрание научных трудов, т. 3.— М.: Наука, 1966, с. 180.)
5. Gardner M. The Ambidextrous Universe: Mirror Asymmetry and Time-Reversal Worlds.— New York: Charles Scribner's Sons, 1979. (Имеется перевод: Гарднер М. Этот правый, левый мир.— М.: Мир, 1967.)
6. Gödel K.— Rev. Mod. Phys., 1979, v. 21, p. 447—450.
7. Goldstein S. Israel J. Math., 1981, v. 38, p. 241—256.
8. Goldstein S., Misra B., Courbage M.— J. Stat. Phys., 1981, v. 25, p. 111—126.
9. Hawking S.— Comm. Math. Phys., 1982, v. 87(3), p. 395—415.

10. *Heidegger M.* Sein und Zeit./Ed. Niemayer.— Tübingen, 1927.
11. *Leclerc J.* The Nature of Physical Existence.— New York: Humanities Press, 1972.
12. *Lockhart C. M., Misra B., Prigogine I.*— Phys. Rev. v. D25, p. 921—929.
13. *Martinez S., Terapegui E.*— Phys. Letters, v. 95A, p. 143.
14. *Minkowski E.* Le Temp Vecu.— Neuchatel: De la Chaux et Nestle, 1968.
15. *Misra B., Prigogine I.*— Letters Math. Phys., 1983, v. 7, p. 421—428.
16. *Misra B., Prigogine I.* Time, Probability and Dynamics.— In: Long Time Prediction in Dynamica./Eds. C. W. Horton, Jr., L. Reichel, V. Szebehely.— New York: John Wiley & Sons, 1983.
17. *Misra B., Prigogine I., Courbage M.*— Physica, v. 98A, p. 1—26.
18. *Nicolis G., Prigogine I.* Exploring Complexity.— München: Piper, 1984 (to appear).
19. *Parks D. N., Thrift N. J.* Times, Spaces and Places: A Chronographical Perspective.— New York: John Wiley & Sons, 1980.
20. *Popper K.*— Nature, 1956, v. 177, p. 538.
21. *Prigogine I.* Nonequilibrium Statistical Mechanics.— New York, London: John Wiley & Sons, 1962. (Имеется перевод: *Пругошин И.* Неравновесная статистическая механика.— М.: Мир, 1962.)
22. *Röhrlich F.*— Science, 1983, v. 221, p. 1251—1255.
23. *Schlipp P. A.* Albert Einstein.— New York: Tudor Publishing Co., 1951.
24. *Steiner G.* Martin Heidegger.— New York: Penguin Books, 1980.
25. *Whitehead A. N.* Process and Reality: An Essay in Cosmology.— New York: The Free Press, 1969.

К ПРИЛОЖЕНИЮ А

1. *Misra B., Prigogine I., Courbage M.*— Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A., 1979, v. 76, p. 3607; Physica, 1979, v. 98A, p. 1.
2. *Lebowitz J. L.* Proc. of I. U. P. A. P. Conference on Statistical Mechanics.— Chicago, 1971.
3. *Ornstein D. S.*— Adv. Math., 1970, v. 4, p. 337.
4. *Sinai J. G.*— In: Theory of Dynamical Systems, v. 1.— Denmark; Aarhus University, 1970.
5. *Arnold V. I., Avez A.* Ergodic Problems of Classical Mechanics.— New York: Benjamin, 1968.
6. *Shields P.* The Theory of Bernoulli Shifts.— Chicago: University of Chicago Press, 1973.
7. *Misra B., Prigogine I.*— In: Long-Time Prediction in Dynamics./Ed. Horton C. W., Jr., Reche L. E., V. G. Szebeley.— New York: John Wiley and Sons, 1983.
8. *Goldstein S., Misra B., Courbage M.*— J. Stat. Phys., 1982, v. 25, p. 111.

К ПРИЛОЖЕНИЮ В

1. *Prigogine I., George C., Henin F., Rosenfeld L.*— Chemica Scripta, 1973, v. 4, p. 5.
2. *Prigogine I., George C.*— Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A., 1983, v. 80, p. 4590.

3. *George C., Mayné F., Prigogine I.*— *Advances in Chemical Physics*, 1984 (to appear).
4. См. любой учебник теории рассеяния, например: *Goldberger M. L., Watson K. M.* *Collision Theory*.— New York: John Wiley & Sons, 1964. (Имеется перевод: *Гольдбергер М., Ватсон К.* Теория столкновений.— М.: Мир, 1967.)

К ПРИЛОЖЕНИЮ С

1. *D'Espagnat B.* *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics*, 2-d ed.— Menlo Park, California: Benjamin, 1976.
2. *Misra B., Prigogine I., Courbage M.*— *Proc. Nat. Acad. Sci.* (в печати).
3. *Jamner M.* *The Philosophy of Quantum Mechanics*.— N. Y.: Wiley-Interscience, 1974, p. 141.

К ПРИЛОЖЕНИЮ D

1. Мы следуем работе *George C., Prigogine I.*— *Physica*, 1979, v. 99A, p. 369.
2. *Prigogine I., George C., Henin F., Rosenfeld L.*— *Chemica Scripta*, 1973, v. 4, p. 51.
3. Ссылки на работы Вигнера, Мойала, Боппа и других авторов см. в книге: *Jamner M.* *The Philosophy of Quantum Mechanics*.— N. Y.: Wiley, 1974. Там же приведена обширная библиография.

К ПРЕДИСЛОВИЮ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Книги И. Пригожина, изданные на русском языке

1. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов.— М.: ИЛ, 1960.
2. *Пригожин И.* Неравновесная статистическая механика.— М.: Мир, 1964.
3. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика.— Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1966.
4. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.— М.: Мир, 1973.
5. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах.— М.: Мир, 1979.

К ПОСЛЕСЛОВИЮ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

1. *Леонтович М. А.* Основные уравнения кинетической теории с точки зрения теории случайных процессов.— *ЖЭТФ*, 1935, т. 5, с. 211.
2. *Yvon I.* *La theorie statistique des fluides et l'equation d'etat*.— Paris: Hermann, 1935.
3. *Ландау Л. Д.* Кинетические уравнения в случае кулоновского взаимодействия.— *ЖЭТФ*, 1937, т. 7, с. 203.
4. *Власов А. А.* О вибрационных свойствах электронного газа.— *ЖЭТФ*, 1938, т. 8, с. 231.
5. *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике.— М.: Гостехиздат, 1946.
6. *Born M., Green H. S.* *A General Kinetic Theory of Liquids*.— Cambridge: University Press, 1949.

7. *Kirkwood I. G.* The Statistical mechanical theory of transport processes.— *J. Chem. Phys.*, 1946, v. 14, p. 347; 1947, v. 15, p. 72.
8. *Крылов Н. С.* Работы по обоснованию статистической механики.— М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 207.
9. *Климонтович Ю. Л.* Вторичное квантование в фазовом пространстве.— *ДАН СССР*, 1954, т. 96, с. 43; *ЖЭТФ*, 1957, т. 33, с. 982.
10. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* О гидродинамических флуктуациях.— *ЖЭТФ*, 1957, т. 32, с. 618.
11. *Кадомцев Б. Б.* О флуктуациях в газе.— *ЖЭТФ*, 1957, т. 32, с. 943.
12. *Пригожин И. Р.* Неравновесная статистическая механика.— М.: Мир, 1964.
13. *Климонтович Ю. Л.* Статистическая теория электромагнитных процессов в плазме.— М.: Изд-во МГУ, 1964, с. 281.
14. *Балеску Р.* Статистическая теория заряженных частиц.— М.: Мир, 1957.
15. *Силин В. П.* Введение в кинетическую теорию газов.— М.: Наука, 1971.
16. *Климонтович Ю. Л.* Мера неполноты статистического описания и необратимость. ФДС для многочастичных функций распределения.— *Письма в ЖЭТФ*, 1982, т. 36, с. 35.
17. *Климонтович Ю. Л.* Статистическая физика.— М.: Наука, 1982, с. 608.
18. *Климонтович Ю. Л.* Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы.— М.: Наука, 1975, с. 352.
19. *Климонтович Ю. Л.* Кинетическая теория электромагнитных процессов.— М.: Наука, 1980, с. 374.
20. *Резибуа П., Де Леенер М.* Классическая кинетическая теория плотных газов.— М.: Мир, 1981.
21. *Куни Ф. М.* Статистическая физика и термодинамика.— М.: Наука, 1981.
22. *Климонтович Ю. Л.* Диссипативные уравнения для многочастичных функций распределения.— *УФН*, 1983, т. 139, с. 689.
23. *Власов А. А.* Теория многих частиц.— М.: Гостехиздат, 1950.
24. *Misguich J. H.* Equations de Vlasov et de Klimontovich: Similitude trompeuse. Association Euratom — CEA Sur la Fusion, 1981, № 1218.
25. *Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.* Физическая кинетика.— М.: Наука, 1979.
26. *Gantsevich S. V., Gurevich V. L., Katilus R.* Theory of Fluctuations in Nonequilibrium Electron Gas.— *Rivista del Nuova Cimento*, 1979, v. 2, № 5, p. 1.
27. *Гречаный О. А., Токарчук В. В.* К кинетической теории тепловых гидродинамических флуктуаций в неоднородном газе.— *ПММ*, 1981, т. 45, с. 116; *Белый В. В.* О гидродинамических флуктуациях в неоднородно нагретом газе.— *ТМФ*, 1984, т. 58, с. 421.
28. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах.— М.: Мир, 1979.
29. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах.— М.: Мир, 1979.
30. *Хакен Г.* Синергетика.— М.: Мир, 1980.
31. *Полак Л. С., Михайлов А. С.* Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах.— М.: Наука, 1983.

32. *Хакен Г.* Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах.— М.: Мир, 1985.
33. *Романовский Ю. М., Степанова Н. В., Чернавский Д. С.* Математическое моделирование в биологии.— М.: Наука, 1975.
34. *Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н.* Кинетические модели каталитических реакций.— Новосибирск: Наука, 1983.
35. Автоволновые процессы в системах с диффузией./Под ред. М. Т. Греховой и др.— Горький: Институт прикладной физики, 1981.
36. *Ланда П. С.* Автоколебания в распределенных системах.— М.: Наука, 1983.
37. *Стратонович Р. Л.* Неравновесная нелинейная термодинамика.— М.: Наука, 1985.
38. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика.— М.: Наука, 1971.
39. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.
40. *Левин М. Л., Рытов С. М.* Теория равновесного электромагнитного излучения.— М.: Наука, 1957. *Файн В. М.* Фотоны и нелинейные среды.— М.: Сов. радио, 1972.
41. *Гледзер Е. Б., Должанский Ф. В., Обухов А. М.* Системы гидродинамического типа и их применение.— М.: Наука, 1981.
42. Структурная турбулентность./Под ред. М. А. Гольдштика.— Новосибирск: Наука, 1982.
43. *Климонтович Ю. Л.* Естественный фликкер-шум. Письма в ЖТФ, 1983, т. 9, в. 7, с. 406.
44. *Климонтович Ю. Л.* Флуктуационно-диссипационные соотношения в задаче рассеяния и метод флуктуаций в кинетической теории газов.— Письма в ЖТФ, 1982, т. 8, с. 1005.
45. *Чириков Б. В.* Нелинейный резонанс.— Новосибирск: Изд-во НГУ, 1977.
46. *Чириков Б. В.* Взаимодействие нелинейных резонансов.— Новосибирск: Изд. НГУ, 1978.
47. *Корнфельд Ф. П., Синай Я. Г., Фомин С. В.* Э르고дическая теория.— М.: Наука, 1980.
48. *Заславский Г. М.* Стохастичность динамических систем.— М.: Наука, 1984.
49. *Монин А. С.* О природе турбулентности.— УФН, 1978, т. 125, с. 97.
50. *Рабинович М. И.* Стохастические автоколебания и турбулентность.— УФН, 1978, т. 125, с. 123.
51. *Анищенко В. С., Астахов В. В.* Экспериментальное исследование механизмов возникновения и структуры странного аттрактора в генераторе с инерционной нелинейностью.— Радиотех. и электр., 1983, т. 28, с. 1109.
52. *Фейгенбаум М.* Универсальность в поведении нелинейных систем.— УФН, 1983, т. 141, вып. 2, с. 343.
53. Гидродинамические неустойчивости и переход к турбулентности./Под ред. Х. Суини и Дж. Голлаба.— М.: Мир, 1984.
54. *Климонтович Ю. Л., Энгель-Херберт Х.* Осредненные стационарные турбулентные течения Куэтта и Пуазейля в несжимаемой жидкости.— ЖТФ, 1984, т. 54, № 3, с. 440.
55. *Климонтович Ю. Л.* Уменьшение энтропии в процессе самоорганизации. S-теорема (на примере перехода через порог генерации).— Письма в ЖТФ, 1983, т. 9, с. 1412.

56. *Климонтович Ю. Л.* Энтропия и производство энтропии при ламинарном и турбулентном течениях.— Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, в. 2, с. 80.
- 56a. *Ebeling W. E., Klimontovich Y. L.* Selforganization and Turbulence in Liquids.— Berlin: Teubner — Texte zur Physik, 1984, Bd 2.
57. *Климонтович Ю. Л.* Определение собственных значений физических величин методом квантовой функции распределения.— ДАН СССР, 1956, т. 108, с. 1033.
58. *Татарский В. И.* Вигнеровское представление квантовой механики.— УФН, 1983, т. 139, с. 587.
59. *Ebeling W., Fortov V. E., Klimontovich Y. L. et al.* Transport Properties of Dense Plasmas.— Berlin: Akademie-Verlag, 1984.
60. *Колесниченко Е. Г.* О формулировке кинетических уравнений для химически реагирующих газов.— ТВТ, 1980, т. 18, № 1, с. 55.
61. *Prigogine I., Stengers I.* Order out of Chaos. Man's new Dialog with Nature.— Toronto, New York, London, Sydney: Bantam Books, April 1984.
62. *Анищенко В. С., Климонтович Ю. Л.* Эволюция энтропии в генераторе с инерционной нелинейностью при переходе к стохастичности через последовательность бифуркаций удвоения периода.— Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, в. 16.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- а. *Аристотель.* Физика.— В кн.: *Аристотель.* Сочинения в четырех томах.— М.: Мысль, 1981, т. 3, с. 59—262.
- б. *Аристотель.* О небе.— В кн.: *Аристотель.* Сочинения в четырех томах.— М.: Мысль, 1981, т. 3, с. 263—378.
- в. *Аристотель.* Метеорология.— В кн.: *Аристотель.* Сочинения в четырех томах.— М.: Мысль, 1981, т. 3, с. 441—556.
- Арнольд В. И.* Математические методы классической механики.— М.: Наука, 1974.
- Арнольд В. И.* Теория катастроф.— Природа, 1979, т. 10, с. 54—63.
- Арнольд В. И.* Теория катастроф.— М.: Знание, 1981 (серия «Математика. Кибернетика», в. 9).
- Арнольд В. И.* Теория катастроф.— М.: Изд-во МГУ, 1983 (серия «Новые идеи в естествознании»).
- Арнольд В. И.* Особенности, бифуркации и катастрофы.— УФН, 1983, т. 141, с. 569—590.
- Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике.— М.: Гостехиздат, 1946.
- Боголюбов Н. Н.* Избранные труды по статистической физике.— М.: Изд-во МГУ, 1979.
- Больцман Л.* Избранные труды.— М.: Наука, 1984 (серия «Классики науки»).
- Галилей Г.* Беседы и математические доказательства, касающиеся двух новых отраслей науки, относящихся к механике и местному движению в приложении о центре тяжести различных тел.— В кн.: *Галилей Г.* Избранные труды в четырех томах.— М.: Наука, 1964, т. 2, с. 108—410.
- Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика.— М.: Наука, 1982 (серия «Классики науки»).

- Жаботинский А. М.* Концентрационные колебания.— М.: Наука, 1974.
- Корнфельд И. П., Синай Я. Г., Фомин С. В.* Эргодическая теория.— М.: Наука, 1980.
- Крылов Н. С.* Работы по обоснованию статистической механики.— М.: Изд-во АН СССР, 1950.
- Ляпунов А. М.* Общая задача об устойчивости движения.— М.—Л.: ОНТИ, 1935.
- Марри Дж.* Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии. Лекции о моделях.— М.: Мир, 1983.
- «Нелинейные волны. Самоорганизация».— М.: Наука, 1983.
- «Неустойчивость в динамических системах. Приложения к небесной механике».— М.: Мир, 1982.
- Ньютон И.* Математические начала натуральной философии.— В кн.: *Крылов А. Н.* Собрание трудов, т. 7.— М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1936.
- Паташинский А. З., Покровский В. Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.
- Постон Т., Стьюарт И.* Теория катастроф и ее приложения.— М.: Мир, 1980.
- Пригожин И.* Время, структура и флуктуации.— УФН, 1980, т. 131, с. 185—212.
- Рейхенбах Г.* Направление времени.— М.: ИЛ, 1962.
- Рожанский И. Д.* Развитие естествознания в эпоху античности.— М.: Наука, 1979 (серия «Библиотека всемирной истории естествознания»).
- Рожанский И. Д.* Античная наука.— М.: Мир, 1980 (Серия «История науки и техники»).
- Ферми Э.* Научные труды, ч. II.— М.: Наука, 1972, с. 647—656.
- Шёпф Х.-Г.* От Кирхгофа до Планка.— М.: Мир, 1981.
- Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах.— М.: Мир, 1979.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	3
Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие	9
 Глава 1. Введение. Время в физике	21
Динамическое описание и его пределы	21
Второе начало термодинамики	25
Молекулярное описание необратимых процессов	30
Время и динамика	32
 Часть I. ФИЗИКА СУЩЕСТВУЮЩЕГО	35
 Глава 2. Классическая динамика	37
Введение	37
Гамильтоновы уравнения движения и теория ансамблей	39
Операторы	45
Равновесные ансамбли	47
Интегрируемые системы	47
Эргодические системы	50
Динамические системы не интегрируемы и не эргодичны	56
Слабая устойчивость	60
 Глава 3. Квантовая механика	64
Введение	64
Операторы и дополнительность	67
Правила квантования	69
Изменение во времени в квантовой механике	74
Теория ансамблей в квантовой механике	77
Представления Шредингера и Гейзенберга	80
Равновесные ансамбли	82
Проблема измерения	82
Распад нестабильных частиц	85
Полна ли квантовая механика?	87
 Часть II. ФИЗИКА ВОЗНИКАЮЩЕГО	90
 Глава 4. Термодинамика	92
Энтропия и больцмановский принцип порядка	92
Линейная неравновесная термодинамика	99
Теория термодинамической устойчивости	105
Применение к химическим реакциям	108

Глава 5. Самоорганизация	116
Устойчивость, бифуркация и катастрофы	116
Бифуркации — брасселятор	122
Разрешимая модель бифуркации	126
Когерентные структуры в химии и биологии	130
Экология	133
Заключительные замечания	137
Глава 6. Неравновесные флуктуации	138
Нарушение закона больших чисел	138
Химические игры	142
Неравновесные фазовые переходы	146
Критические флуктуации в неравновесных системах	149
Колебания и нарушение временной симметрии	150
Пределы сложности	152
Влияние окружающего шума	154
Заключительные замечания	156
Часть III. МОСТ ОТ СУЩЕСТВУЮЩЕГО К ВОЗНИКАЮЩЕМУ	158
Глава 7. Кинстическая теория	160
Введение	160
Кинетическая теория Больцмана	164
Корреляции и энтропия омоложения	170
Энтропия Гиббса	175
Теорема Пуанкаре — Мисры	176
Новая дополнительность	178
Глава 8. Микроскопическая теория необратимых процессов	182
Необратимость и обобщение формализма классической и квантовой механики	182
Новая теория преобразований	184
Построение оператора энтропии и теория преобразований, преобразование лекаря	190
Оператор энтропии и катастрофа Пуанкаре	193
Микроскопическая интерпретация второго начала термодинамики; коллективные моды	196
Частицы и диссипация; негамильтонов микромир	198
Глава 9. Законы изменения	201
Дилемма Эйнштейна	201
Время и изменение	204
Время и энтропия как операторы	207
Уровни описания	211
Прошлое и будущее	213
Открытый мир	215

Глава 10. Необратимость и структура пространства-времени	217
Второе начало термодинамики как динамический принцип	217
Наведение моста между динамикой и термодинамикой	222
Внутреннее время	232
От прошлого к будущему	236
Энтропийный барьер	239
Необратимость и нелокальность	241
Предел Больцмана — Грэда	243
Переход к макроскопической формулировке	244
Новая структура пространства-времени	246
Состояния и законы как результат взаимодействия существующего и возникающего	249
Заключительные замечания	250
 ПРИЛОЖЕНИЯ	 255
Приложение А. Операторы времени и энтропии для преобразования лекаря	255
Приложение В. Необратимость и кинетический подход	261
Динамика корреляций	261
Квантовомеханическая теория рассеяния в суперпространстве	266
Приложение С. Энтропия, измерения и принцип суперпозиции в квантовой механике	270
Чистые и смешанные состояния	270
Оператор энтропии и генератор движения	272
Супероператор энтропии	274
Приложение Д. Когерентность и случайность в квантовой теории	276
Операторы и супероператоры	276
Классические коммутационные соотношения	278
Квантовые коммутационные соотношения	280
Заключительные замечания	281
Послесловие редактора перевода	283
Список литературы	313