

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

**Флуктуационно-диссипационные соотношения:
достижения и недоразумения**

Г.Н. Бочков, Ю.Е. Кузовлев

Обсуждаются "обобщённые флуктуационно-диссипационные соотношения (теоремы)", впервые предложенные авторами в работах 1977–1984 гг. как статистико-термодинамические следствия временной симметрии (обратимости) гамильтоновой микроскопической динамики. Показано, в частности, что результаты этих работ содержат в себе в качестве альтернативных формулировок или специальных случаев различные аналогичные по смыслу соотношения, в том числе "флуктуационные теоремы", появившиеся в 1990-х годах и позднее.

PACS numbers: 05.20. – y, 05.40. – a, 05.70. – a

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201306d.0617

Содержание**1. Введение (617).**

1.1. О соотношениях Яржинского и Крукса. 1.2. Особенности открытых систем. 1.3. О старых (флуктуационно-диссипационных) соотношениях. 1.4. О недоразумениях. 1.5. Об истории предмета.

2. Статистические равенства для неравновесных процессов (619).

2.1. Гамильтонианы, их параметры и два типа систем. 2.2. Два типа параметров и взаимоотношение "старых" и "новых" результатов. 2.3. Теорема Лиувилля и статистические тождества. 2.4. Равенство Яржинского. 2.5. Равенство Бочкова – Кузовлева. 2.6. О физической интерпретации статистических равенств и скачках внешних сил. 2.7. Сравнение равенства Яржинского и равенства Бочкова – Кузовлева. 2.8. Об экспериментальной проверке точных результатов теории. 2.9. Равенство Бочкова – Кузовлева для открытых систем, или когда равенство Яржинского не работает. 2.10. Эволюция неравновесных состояний и термодинамические неравенства.

3. Временная обратимость микроскопической динамики и обобщённые флуктуационно-диссипационные соотношения (624).

3.1. Обращение времени. 3.2. Обобщённые флуктуационно-диссипационные соотношения. 3.3. От старых соотношений к новым и обратно. 3.4. Другие флуктуационно-диссипационные соотношения для вероятностей и флуктуационные теоремы. 3.5. Марковские флуктуационно-диссипационные соотношения. 3.6. Флуктуационно-диссипационные соотношения для транс-

портных процессов. 3.7. Флуктуационно-диссипационные соотношения для $1/f$ -шума. 3.8. Флуктуационно-диссипационные соотношения и молекулярное броуновское движение. 3.9. Дисперсия флуктуаций диссипации.

4. Заключение (629).

Список литературы (630).

1. Введение

В последние 15 лет наблюдается взрыв интереса к точным теоретическим результатам неравновесной статистической физики, вытекающим из фундаментальных свойств микроскопического движения. Одна из причин этого интереса — открытие новых экспериментальных возможностей проверки теории на мезоскопическом уровне. Некоторые важные эксперименты и стоящие за ними теоретические результаты сравнительно недавно были освещены в *УФН* в статье Л.П. Питаевского [1]. Однако статья [1] ввиду своей краткости оставила в тени ряд аспектов теории, в том числе таких, с которыми в текущей литературе связаны существенные, на наш взгляд, недоразумения. В настоящих заметках мы хотели бы осветить и их тоже.

Укажем сразу на примерах, что прежде всего мы имеем в виду.

1.1. О соотношениях Яржинского и Крукса

Пользование популярными ныне равенствами, или соотношениями, К. Яржинского [2, 3] и Г. Крукса [4–6], прекрасно изложенными в [1], предполагает, что рассматриваемая физическая система с зависящим от параметра x гамильтонианом способна находиться в термодинамически равновесном состоянии при любом фиксированном значении параметра $x = \text{const}$. Так, например, крутильный (торсионный) маятник в жидкости, рассмотренный в [1], находит определённое равновесное положение (с равновесными флуктуациями около него) при любом значении x — крутящем моменте (момента сил).

Г.Н. Бочков. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина 23, 603950 Нижний Новгород, Российская Федерация. E-mail: histat@rf.unn.ru

Ю.Е. Кузовлев. Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, ул. Р. Люксембург 72, 83114 Донецк, Украина E-mail: kuzovlev@fti.dn.ua

Статья поступила 1 августа 2012 г.,
после доработки 23 апреля 2013 г.

Тогда всякому x можно поставить в соответствие определённое значение $F(x)$ свободной энергии системы — как характеристики соответствующего равновесного состояния — и затем говорить об её изменениях ΔF . Например, когда система вначале, при $t = 0$, находится в равновесии, а потом выводится из него некоторыми изменениями параметра $x(t)$, равенства Яржинского и Крукса ($Y-K$) связывают происходящие при этом флуктуации энергии системы с величиной $\Delta F = F(x(t)) - F(x(0))$.

1.2. Особенности открытых систем

Представим теперь, что подвес маятника перезакреплён подвижным образом (в подшипнике) и маятник стал ротатором. Получившаяся система — подобие ротационного вискозиметра — может находиться в равновесии лишь при одном-единственном значении параметра x (крутящего момента), $x = 0$. При $x \neq 0$ система переходит в неравновесное (диссипативное) состояние, в котором ротатор непрерывно вращается. В таком состоянии свободная энергия не имеет определённого значения, просто потому что не имеет общего теоретического определения для термодинамически неравновесных систем. Значит, приращения свободной энергии ΔF тоже в общем не определены.

Аналогично, проводящая среда может находиться в равновесии лишь при нулевом значении такого параметра, как электрическое поле, и всё сказанное относится также и к ней. Такие системы мы будем называть открытыми, а их противоположность — закрытыми.

Из сказанного ясно, что равенства $Y-K$ можно применить к открытой системе лишь в те специальные моменты времени, в которые выполнено условие "циклического процесса" (термин взят из [7], см. раздел 1.4): $x(t) = x(0) = 0$. Это делает равенства $Y-K$ бесполезными при изучении неравновесных состояний (см. разделы 2.7, 2.9).

1.3. О старых (флуктуационно-диссипационных) соотношениях

Точные соотношения, применимые к открытым системам без каких-либо дополнительных условий, были получены нами более 30 лет назад [8–15]. Эти точные соотношения выполняются для каждого момента времени, независимо от текущего значения параметров, и поэтому непрерывно поставляют информацию о неравновесном состоянии. Понятно, что такие объекты, как приращение ΔF свободной энергии, в них в принципе отсутствуют. Благодаря этому для пользования нашими соотношениями достаточно существования равновесного состояния хотя бы в одной точке (при $x = 0$). Тем самым они распространяются и на закрытые системы, каковым, по сути, адресованы соотношения $Y-K$.

Эти свойства наших соотношений обусловлены тем, что они имеют дело с флуктуациями не полной энергии системы, а её части, за вычетом энергии взаимодействия с окружением (ответственным за её параметры), т.е. внутренней энергии, изменения которой более тесно связаны с диссипацией.

1.4. О недоразумениях

Сказанное позволяет понять, почему мы расцениваем как недоразумение кочующее по литературе мнение (см., например, обзорную статью [16] и ссылки в [17]),

будто бы наши соотношения являются частными случаями соотношений $Y-K$ (или последние "сводятся" к нашим в частных случаях).

Как возникают такие недоразумения, подсказывает статья Яржинского [7], автор которой сравнивает старые (наши) и новые ($Y-K$) соотношения и делает заключение, что они эквивалентны в специальном случае "циклических процессов", в которых возмущение (параметра) включается и выключается¹. С этим утверждением можно согласиться, но только в чисто формальном смысле и в отношении лишь закрытых систем. Ибо в [7] предполагалось, что система обладает равновесным состоянием при любых значениях параметров, т.е. существование открытых систем не учитывалось. Поэтому сравнение проведено не по существу, а по внешним признакам, таким как наличие величины ΔF (см. выше), которая является важным компонентом новых ($Y-K$) соотношений, но не фигурирует в старых (наших). Последнее с точки зрения автора [7] представляется недостатком нашей теории, от которого она освобождается в случае "циклических процессов"², когда в теории $Y-K$ $\Delta F = 0$. Ввиду этого неудивительно, что формально нейтральное заключение [7] интерпретируется читателями как констатация частного характера наших результатов.

Встречаются, правда, и публикации, например [18, 19], без столь вольных интерпретаций, но и в них качественные различия двух типов систем не акцентированы. Поэтому предмет явно нуждается в обсуждении.

Мы не претендуем на обзор обобщённых флуктуационно-диссипационных соотношений — как мы понимаем этот предмет, тем не менее мы надеемся, что нижеследующие заметки принесут пользу заинтересованным читателям. Для простоты и краткости мы ограничимся классической статистической механикой, отчасти следуя своим замечаниям в [17] и обзору [1] (существенно стимулировавшему нас, за что мы благодарны его автору).

1.5. Об истории предмета

Предварительно напомним, что интерес к точным результатам статистической физики имеет давнюю историю. К ним можно отнести закон Кирхгофа [20], соотношение Эйнштейна [21, 22], формулу Найквиста [23, 24] и объединяющую их флуктуационно-диссипационную теорему (ФДТ) [20, 25]. Позднее появились "квадратичная ФДТ" Ефремова [26, 27] и "четырёхиндексные соотношения" Стратоновича [28, 29], а также его марковская нелинейная флуктуационно-диссипационная теория [29, 30]. В 1977–1981 гг. мы впервые получили [8] и исследовали [9–13] "обобщённые флуктуационно-диссипационные соотношения" (ФДС), или теоремы [11, 12], универсальным образом связывающие вероятности наблюдения взаимно-обращённых во времени процессов и изменение энтропии рассматриваемой системы в этих

¹ "For the special case of *cyclic* processes, in which the perturbation is turned on and then off, Eqs. (1) and (2) are equivalent" [7, p. 496]. Здесь имеются в виду равенства (10) и (12), которые мы сравним ниже со своей точки зрения (см. разделы 2.7, 2.9, 3.3–3.5).

² Подчеркнём, что мы никогда не привлекали ни "циклических", ни каких-либо иных ограничений на изменения параметров. В этом легко убедиться благодаря доступности основных наших работ [8–10] через Интернет.

процессах. Первым таким соотношением была формула (7) из [8]. А наиболее общим — равенство (2) из [31]:

$$P(\Pi_+) \exp(-\Delta S(\Pi_+)) = P(\Pi_-), \quad (1)$$

в котором символ Π_+ обозначает некоторый процесс, т.е. комплекс результатов наблюдений и измерений определённого типа, который может реализоваться в данной системе при данных условиях (относящихся к начальному состоянию системы и внешним воздействиям на неё), Π_- — обращённый во времени по отношению к Π_+ процесс (причём обращение касается как результатов, так и условий), $P(\Pi_{\pm})$ — вероятности реализации этих процессов (точнее, результатов измерений), $\Delta S(\Pi_+) = -\Delta S(\Pi_-)$ — приращение энтропии системы в прямом процессе. Эта формула распространяется и на закрытые, и на открытые системы, а также на процессы, которые не только заканчиваются, но и начинаются в неравновесном состоянии (см. раздел 3.2). В тех же работах и в [15, 32–36] нами и позднее в [37–42] одним из нас рассматривались другие формулировки ФДС (в первую очередь, в терминах характеристических функционалов) и различные их следствия и приложения.

Заметим, что формула (1), опубликованная в 1984 г. как резюме наших результатов, перекрывает аналогичные соотношения, в том числе так называемые флуктуационные теоремы [16, 18, 19, 43], опубликованные начиная с 1997 г. Яржинским, Круксом и их последователями. Этим не умаляется важность результатов Яржинского и Крукса, рассмотревших по-новому привлекательные для практики и теории варианты ФДС (см. разделы 2.2, 2.4, 3.2, 3.3) и инициировавших нынешний "бум" в данной области.

2. Статистические равенства для неравновесных процессов

2.1. Гамильтонианы, их параметры и два типа систем

Речь пойдёт о гамильтоновых динамических системах, находящихся под внешними воздействиями. Последние описываются параметрами x гамильтониана системы $H(q, p, x) = H(\Gamma, x)$, где $\Gamma = \{q, p\}$ — её канонические микропеременные. Параметры могут изменяться со временем заданным образом. Значения переменных $\Gamma(t)$ в любой момент времени взаимно однозначно связаны с их значениями в любой другой момент времени, например с $\Gamma(0) = \Gamma$, посредством уравнений Гамильтона. Согласно уравнениям Гамильтона, полная энергия системы $H(t) = H(\Gamma(t), x(t))$ изменяется только при изменениях параметров, так что

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{dx(t)}{dt} \frac{\partial H(\Gamma(t), x(t))}{\partial x(t)} = -\frac{dx(t)}{dt} Q(t). \quad (2)$$

Здесь $Q(t) = Q(\Gamma(t), x(t))$, $Q(\Gamma, x) = -\partial H(\Gamma, x)/\partial x$ — сопряжённые с параметрами внутренние переменные системы.

Если система является закрытой, то изменения её полной энергии $H(t)$ вполне характеризуют, как и в соотношениях Я–К, изменения в её состоянии. Открытость системы — в обрисованном во введении смысле — означает, что при $x \neq 0$ система способна с течением времени получить от окружения (источника внешних

воздействий) неограниченно большое количество энергии, даже если параметр x удерживается постоянным, $x = \text{const}$. При этом, однако, согласно (2), полная энергия $H(t)$ тоже постоянна. Это означает, что изменения одной её части — внутренней, или собственной, энергии системы — компенсируются изменениями другой части — энергии взаимодействия с окружением. Таким образом, теперь $H(t)$ не является адекватной характеристикой и вместо неё полезнее рассмотреть внутреннюю энергию системы $H_0(t)$.

Типичное взаимоотношение между $H(t)$ и $H_0(t)$ можно проиллюстрировать примерами маятника и ротатора, рассмотренными в разделе 1.2. Скорость изменения внутренней энергии $H_0(t)$ того и другого есть, очевидно, не что иное, как работа приложенного к ним момента сил $x(t)$ в единицу времени:

$$\frac{dH_0(t)}{dt} = x(t) \frac{dQ(t)}{dt}, \quad (3)$$

где $Q(t)$ обозначает угол поворота маятника или ротатора. В то же время скорость изменения $H(t)$ даётся выражением (2), где в данном случае $Q(t)$ — это тот же самый угол поворота (см. формулы (5) и (25) в [1]). Вычитая (3) из (2), для энергии взаимодействия $H - H_0$ имеем $d(H - H_0)/dt = -d(xQ)/dt$, так что с точностью до константы $H(t) - H_0(t) = -x(t)Q(t)$.

Добавим к этому естественное допущение, что $H_0(t) = H_0(\Gamma(t))$, т.е. внутренняя энергия не имеет явной зависимости от x . Тогда из произвольности функции $x(t)$ и фазовой траектории $\Gamma(t)$ следует, что для обеих систем

$$H(\Gamma, x) = H_0(\Gamma', Q) - xQ = H_0(\Gamma) - xQ(\Gamma), \quad (4)$$

где $Q(\Gamma)$ тоже непосредственно не зависит от x . Здесь в выражении после первого знака равенства угол Q рассматривается как независимая (каноническая) переменная, а Γ' обозначает остальные переменные системы. В выражении после второго знака равенства подразумевается, что в общем случае Q может выступать как функция иного полного набора канонических переменных (тогда $Q(t) = Q(\Gamma(t))$). Гамильтонианы вида (4) можно назвать "билинейными", так как взаимодействие с окружением в них линейно отдельно по параметрам x и сопряжённым с ними внутренним переменным Q .

Разница между маятником и ротатором заключается в том, что ротатор может совершить произвольное число полных оборотов, т.е. его углу $Q(t)$ разрешено изменяться в бесконечных пределах. Из (4) эта разница не видна³, поскольку кроется в устройстве "собственного" гамильтониана системы $H_0(\Gamma', Q)$, который может включать (для маятника) или не включать (для ротатора) в себя упругий вклад, неограниченно возрастающий с увеличением Q , например как $cQ^2/2$. В отсутствие этого вклада (у ротатора) $H_0(\Gamma', Q \pm 2\pi) = H_0(\Gamma', Q)$, следовательно, произвольно большие сдвиги по Q изменяют полный гамильтониан лишь на несущественную константу.

Понятно, что все открытые системы (ОС) взаимодействуют с окружением через переменные такого рода

³ Тем не менее уже в 1970-х годах интерес к открытым системам был настолько широк, что разъяснять их существование нам тогда казалось излишним.

(безразличные к сдвигам), и поэтому гамильтонианы ОС, естественно, билинейны.

Посмотрим на различия открытых и закрытых систем (ЗС) с позиций статистической механики, в которой не обойтись без функции (плотности) вероятностного распределения микроскопических состояний системы, $D(q, p; t) = D(\Gamma; t)$. Положим, следуя принципам гиббсовской статистической механики, что термодинамически равновесное состояние системы при заданных постоянных значениях параметров описывается классическим каноническим распределением:

$$D_{\text{eq}}(\Gamma, x) = \exp\left(\frac{F(x) - H(\Gamma, x)}{T}\right), \quad (5)$$

где T — температура системы в энергетических единицах, $F(x)$ — та самая свободная энергия системы, определяемая условием нормировки полной вероятности на единицу: $\int D(\Gamma; t) d\Gamma = 1$.

В случае крутильного маятника для $\Delta F = F(x) - F(0)$ из (4) и (5) получится, например, $-x^2/2c$ (формула (26) в [1]), если упругость нити маятника подчиняется закону Гука, а взаимодействие маятника с жидкостью не изменяется при его повороте. В случае ротатора гамильтониан (4) обращается в линейную функцию Q и интеграл по оси Q в (5) расходится. При $x = 0$ расходимость является линейной, поэтому распределение (5) сохраняет теоретико-вероятностный смысл как предел равномерного по Q распределения. Но если $x \neq 0$, то расходимость становится экспоненциальной и выражению (5) невозможно придать разумное вероятностное истолкование. Другими словами, при $x \neq 0$ такие системы не имеют равновесных состояний и говорить об их свободной энергии не приходится.

2.2. Два типа параметров и взаимоотношение "старых" и "новых" результатов

Конечно, не все приложения удовлетворяются простой билинейной формой гамильтониана (4), прежде всего, если говорить о ЗС или "смешанных" системах, которые открыты по отношению к части параметров и закрыты по отношению к другим. Но любой гамильтониан, являющийся "хорошей" функцией своих аргументов, можно записать в виде

$$H(\Gamma, x) = H_0(\Gamma) - h(\Gamma, x) \quad (6)$$

с условием $h(\Gamma, 0) = 0$, обеспечивающим однозначность данного разбиения. При этом в качестве начала координат $x = 0$ в пространстве параметров для ЗС разумно взять точку экстремума свободной энергии, $\partial F(x)/\partial x = 0$, т.е. "невозмущенную систему".

Именно к таким гамильтонианам относятся главные результаты наших работ [8, 11, 12], что ясно там отмечено, хотя ради наглядности формул эти результаты представлены в указанных работах в основном в терминах билинейных гамильтонианов⁴. Во всяком случае они охватывают системы с параметрами упомянутого выше

типа, которые можно назвать "силовыми параметрами" (СП), или "силами", так как они часто представляют собой силы в смысле физической механики или их потенциалы, или поля (или их источники — для полей, входящих в состав системы).

Дополнения могут потребоваться, когда разделение полного гамильтониана $H(\Gamma, x)$ на части, как в (6), становится ненужным, поскольку этот гамильтониан уже сам по себе представляет внутреннюю энергию системы, или невозможным, поскольку гамильтониан является слишком сингулярной функцией некоторых своих аргументов.

Так дело обстоит в случае, когда x — это положение движимого конца пружины, находящейся в некоторой среде (термостате). В экспериментах с рибонуклеиновыми кислотами (РНК), описанных в [1], пружиной являлся пакет молекул РНК. При этом $Q = -\partial H/\partial x$ приобретает смысл силы, действующей со стороны пружины на передатчик внешнего воздействия ("актуатор"), так что (2) непосредственно представляет работу (в единицу времени) окружения над системой.

Другой пример — вино в бурдюке, расположение и деформации которого служат параметрами этой системы. Сингулярность гамильтониана (и особенно скобок Пуассона) здесь, как и в предыдущем примере, обусловлена тем, что вместе с параметрами гамильтониана изменяется область его определения в фазовом пространстве.

Параметры такого типа — задающие положения каких-либо элементов системы или её границ — можно назвать "позиционными параметрами" (ПП). Последние должны изменяться непрерывным образом, поскольку их мгновенное изменение означало бы бесконечно быстрое перемещение некоторых частей системы. Разложение (6) по отношению к таким параметрам некорректно ввиду различия областей определения $H(\Gamma, x \neq 0)$ и $H(\Gamma, 0) = H_0(\Gamma)$.

Напротив, "силовые параметры" не обязаны изменяться непрерывно и в принципе имеют право совершать мгновенные скачки, поскольку таковые не изменяют текущего микросостояния системы, а лишь переводят её дальнейшее движение "на новые рельсы". Например, силовой параметр крутильного маятника (момент сил) может "переключаться" мгновенно в теории и практически мгновенно в эксперименте благодаря возможности быстрого изменения электрического тока (в магнитном поле), создающего момент сил [1, 44].

К данному типу заведомо относятся параметры ОС. Действительно, если любое отклонение параметра от нуля приводит систему в постоянное движение, то скорость отклонений для её поведения несущественна.

Из всего вышесказанного следует, что ни первые (относящиеся к 1997–1999 гг.) новые (Я–К) результаты, ни первые (относящиеся к 1977–1979 гг.) старые наши (Б–К) результаты не являются "всеобъемлющими", и их отношение к реальности можно отобразить табл. 1.

Однако наше более позднее соотношение (1) в полной мере охватывает последнюю колонку табл. 1, как и ФДС (2.25), (2.26) из [11], предназначенные именно для ЗС и полностью переносимые на случай ПП, поскольку они фактически не прибегают к разбиению (6). С другой стороны, нынешние последователи Яржинского и Крукса продвигаются в колонку табл. 1 для ОС.

⁴ Впрочем, любой "хороший" гамильтониан можно привести к виду (4), если понимать x как подходящий набор эффективных параметров (функций истинных параметров), а произведение xQ — как его свёртку ("скалярное произведение") с соответствующим набором фазовых функций.

Таблица 1. Области применимости* результатов Яржинского–Крукса (Я–К) и Бочкова–Кузовлева (Б–К)

Авторы	Годы публикаций	Открытые системы	Закрытые системы	
			СП**	ПП***
Я–К	1997–1999	—	Да	Да
Б–К	1977–1979	Да	Да	—

* "Да" в ячейках таблицы означает применимость в общем случае, прочерк — применимость лишь при специальных условиях.
 ** Силовые параметры.
 *** Позиционные параметры.

2.3. Теорема Лиувилля и статистические тождества

Перейдём к нашему сравнению "новых" и "старых" соотношений. Все они целиком или в значительной степени вытекают из теоремы Лиувилля [45], согласно которой якобиан преобразования канонических микропеременных от $\Gamma = \Gamma(0)$ к $\Gamma(t)$ всегда равен единице, $d\Gamma/d\Gamma(t) = 1$ (фазовый объём сохраняется).

Сначала выведем с помощью теоремы Лиувилля одно тривиальное, но многозначительное статистико-механическое тождество. Пусть $D_1(\Gamma)$ и $D_2(\Gamma)$ — какие-либо вероятностные распределения, нормированные на единицу и не обращающиеся в нуль. Заметим, во-первых, что вследствие теоремы Лиувилля $\int D_2(\Gamma(t)) d\Gamma = \int D_2(\Gamma(t)) d\Gamma(t) = 1$. Во-вторых, деля и умножая подынтегральное выражение на $D_1(\Gamma)$, имеем

$$\int \exp\left(\ln \frac{D_2(\Gamma(t))}{D_1(\Gamma)}\right) D_1(\Gamma) d\Gamma = 1. \quad (7)$$

В-третьих, подставляя в (7) в качестве D_1 и D_2 канонические распределения (5), $D_1(\Gamma) = D_{\text{eq}}(\Gamma, a)$ и $D_2(\Gamma) = D_{\text{eq}}(\Gamma, b)$ с некоторыми a и b , приходим к равенству

$$\exp\left(\frac{F(b) - F(a)}{T}\right) \left\langle \exp\left(-\frac{H(\Gamma(t), b) - H(\Gamma, a)}{T}\right) \right\rangle_a = 1, \quad (8)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по каноническому распределению начальных условий $\Gamma = \Gamma(0)$ фазовой траектории $\Gamma(t)$:

$$\langle \dots \rangle_x = \int \dots D_{\text{eq}}(\Gamma, x) d\Gamma, \quad (9)$$

а нижний индекс у угловых скобок указывает параметры этого начального распределения.

Поскольку тождества наподобие (8) или (25) из раздела 3.2 выполняются независимо от масштаба и характера временных вариаций параметров и степени вызванной ими неравновесности системы, они указывают на некоторые универсальные связи между преимущественным (средним или наиболее вероятным) направлением эволюции системы и неравновесными флуктуациями в ней.

2.4. Равенство Яржинского

Выберем в тождестве (8) $a = x(0)$ и $b = x(t)$. Тогда (8) превращается в "равенство Яржинского" (РЯ) [1, 2]:

$$\exp\left(\frac{\Delta F(t)}{T}\right) \left\langle \exp\left(-\frac{W(t)}{T}\right) \right\rangle_{x(0)} = 1, \quad (10)$$

где $\Delta F(t) = F(x(t)) - F(x(0))$, $W(t)$ — изменение полной энергии системы за время наблюдения. В соответствии с (2)

$$W(t) = H(\Gamma(t), x(t)) - H(\Gamma, x(0)) = - \int_0^t \frac{dx(t')}{dt'} Q(t') dt', \quad (11)$$

где $Q(t) = Q(\Gamma(t), x(t))$ и $Q(\Gamma, x) = -\partial H(\Gamma, x)/\partial x = -\partial h(\Gamma, x)/\partial x$.

Равенство Яржинского применимо ко всем ЗС, включая случай ПП (см. раздел 2.2). Но в применении к ОС оно имеет смысл, только если $x(0) = 0$ и, кроме того, в текущий момент времени тоже выполняется условие $x(t) = 0$ (т.е. внешнее воздействие исчезает), поскольку в случае ОС при $x(0) = a \neq 0$ в (8) не существует необходимого канонического начального распределения, а для $x(t) = b \neq 0$ не определена свободная энергия $F(b)$. Если $x(t) = x(0) = 0$, то РЯ совпадает с нашим равенством (12).

2.5. Равенство Бочкова–Кузовлева

Положим теперь в тождестве (8) $a = b = 0$. В случае ОС это, как мы знаем, является единственно допустимым выбором. В результате из (8) получаем

$$\left\langle \exp\left(-\frac{E(t)}{T}\right) \right\rangle_0 = 1, \quad (12)$$

где $E(t) = H_0(\Gamma(t)) - H_0(\Gamma)$ — изменение собственной, или внутренней, энергии системы за время наблюдения. Вследствие уравнений Гамильтона

$$E(t) = \int_0^t \frac{d\Gamma(t')}{dt'} \frac{\partial h(\Gamma(t'), x(t'))}{\partial \Gamma(t')} dt'. \quad (13)$$

Если гамильтониан относится к билинейному типу (4), то данное выражение упрощается в соответствии с (3) до

$$E(t) = \int_0^t x(t') \frac{dQ(t')}{dt'} dt'. \quad (14)$$

При этом, вообще говоря, $x(0) \neq 0$, т.е. внешние силы не обязаны отсутствовать при начале наблюдения.

Равенство (12) впервые было выведено в [8] исходя из более общих соотношений, включающих в себя обращённую во времени эволюцию (см. раздел 3). Именно это равенство, очевидно, упомянуто в [1] как "равенство Бочкова–Кузовлева" (РБК).

В отличие от РЯ, РБК свободно применимо к ОС в любой момент времени, независимо от текущих значений параметров $x(t)$, и к стационарным неравновесным (диссипативным) состояниям. Однако к ЗС РБК свободно применимо только в случае СП, тогда как в случае ПП — лишь при условии $x(t) = x(0) = 0$ (так как иначе область определения $\Gamma(t)$ в (8) отличалась бы от области определения $\Gamma(0)$, а последняя — от таковой для $H_0(\Gamma)$). При этом РБК совпадает с РЯ.

2.6. О физической интерпретации

статистических равенств и скачках внешних сил

Индекс $x(0)$ у угловых скобок в РЯ (10) подчёркивает, что параметры начального (при $t = 0$) канонического распределения микросостояний системы совпадают с параметрами гамильтониана в начальный момент времени. Обычно полагают, что это само собой разумеется и что РЯ относится к системе, которая до момента $t = 0$

находилась в равновесном состоянии с постоянными параметрами, равными $x(0)$.

Между тем на самом деле параметры начального распределения никоим образом не влияют ни на одну конкретную фазовую траекторию системы ни до, ни после момента $t = 0$. Поэтому, во-первых, несовпадение $x(0) \neq a$ в (8) является возможным и само по себе не означает, что при $t = 0$ имеет место скачок параметров гамильтониана от a к $x(0)$. Во-вторых, равновесие системы до момента $t = 0$ — это дополнительное предположение, вовсе не предусматриваемое автоматически пометкой под угловыми скобками. В отсутствие такого предположения точно такое же каноническое распределение может появиться в теории в роли модельной характеристики неравновесного состояния системы (см. раздел 2.10).

С другой стороны, экспериментальная проверка РЯ или РБК (см. раздел 2.8) действительно требует реализации отмеченного дополнительного условия, т.е. релаксации, или "термализации", системы (при $t < 0$) к равновесию под управлением гамильтониана с параметрами a (иначе нереально было бы организовать выборку экспериментов, адекватную $D_{\text{eq}}(\Gamma, a)$). Тогда скачки $x(0) \neq a$ приобретают буквальный смысл. Но это, как отмечалось в разделе 2.2, совершенно законное поведение СП, поскольку эти скачки не нарушают непрерывности эволюции микропеременных (канонических) системы.

По этим причинам случаи скачка силовых параметров (СП), такие как $x(0) \neq a$ в (8) или $x(0) \neq 0$ в (12), не менее важны для теории и её приложений⁵, чем предположенный в РЯ случай $x(0) = a$. Здесь уместна аналогия с квантовой механикой: рассматривая эволюцию системы с зависящим от времени гамильтонианом $H(t)$, нелепо ограничиваться условием, чтобы начальное состояние системы при $t = 0$ непременно было собственным состоянием $H(0)$ или чтобы начальная матрица плотности коммутировала с $H(0)$. Если, тем не менее, в каком-либо приложении теории скачки СП кажутся нереалистичными, то это указывает на необходимость пересмотра модели системы, а отнюдь не лишения СП их естественных прав. Ибо в физически корректной модели характерные временные масштабы реакции системы на внешние возмущения должны определяться самой системой, а не посторонней "цензурой". Вообще, отказываться от скачков СП так же бессмысленно, как от ступенчатой функции Хевисайда или функций Грина, или от других полезных идеализаций.

Заметим также, что в случае ПП сказанное можно повторить в отношении производных $dx(t)/dt$, которые тоже имеют право на скачки.

2.7. Сравнение равенства Яржинского и равенства Бочкова – Кузовлева

Согласно разделам 2.4 и 2.5, нам остаётся рассмотреть случай ЗС – СП. Сделаем это при $x(0) = 0$, когда РЯ и РБК относятся к одному и тому же статистическому

ансамблю с начальным распределением $D_{\text{eq}}(\Gamma, 0)$. Тогда нужно просто сравнить случайные (флуктуирующие) величины $W(t)$ и $E(t)$ в экспонентах (10) и (12). Образуя их разность, из (11) и (13) или (14) имеем

$$W(t) - E(t) = h(\Gamma, x(0)) - h(\Gamma(t), x(t)) = x(0)Q(0) - x(t)Q(t). \quad (15)$$

Последнее выражение отвечает билинейному гамильтониану. При этом РБК (12) можно переписать, с учётом $x(0) = 0$, в удобном для сопоставления с РЯ виде

$$\left\langle \exp \left(- \frac{W(t) + x(t)Q(t)}{T} \right) \right\rangle_0 = 1, \quad (16)$$

где случайный фактор $-x(t)Q(t)$ заменяет неслучайный $F(x(t)) - F(0)$.

Таким образом, РЯ и РБК имеют дело с существенно различными случайными величинами (функционалами истории системы) и дополняют друг друга. Различие между ними исчезает лишь в те моменты времени, в которые $x(t) = x(0) = 0$. Но, очевидно, было бы неправильно в этом случае говорить, что одно из равенств "сводится" к другому.

Утверждать, как в [7] (см. раздел 1.4), что РЯ и РБК "эквивалентны" при "циклических процессах", тоже не вполне корректно. Действительно, рассмотрим следующий эксперимент. Пусть параметр, например момент сил на маятнике, плавно изменяется от $x(0) = 0$ до $x(t_0) = x_0 \neq 0$, а затем быстро, за время δt , много меньшее характерных временных масштабов движения маятника, возвращается к исходному значению: $x(t_0 + \delta t) = 0$. Из (14) видно, что величина E в течение этого скачка практически не меняется, $E(t_0 + \delta t) - E(t_0) \propto \delta t$. А из (11) и (15) видно, что величина W перед совпадением $W(t_0 + \delta t) = E(t_0 + \delta t)$ совершает прыжок $W(t_0 + \delta t) - W(t_0) \approx x_0 Q(t_0)$, независимый от малости δt . Здесь можно сказать, что совпадение W с E после "защелкивания" процесса представляет собой артефакт, не имеющий отношения к истинному физическому содержанию этих величин.

Полезно рассмотреть — оставаясь с маятником — ещё два мысленных опыта. Предположим, что момент сил нарастает от $x(0) = 0$ очень медленно, т.е. рассматриваемое время так велико, что процесс можно считать адиабатическим. Тогда величина $W(t)$ в РЯ практически (асимптотически) освобождается от флуктуаций и просто совпадает с $\Delta F(t)$. Соответственно, РБК (16) переходит в

$$\exp \left(- \frac{\Delta F(t)}{T} \right) \left\langle \exp \left(- \frac{x(t)Q(t)}{T} \right) \right\rangle_{\text{adiabatic}} = 1,$$

свидетельствуя, что флуктуации в этом процессе квазиравновесны, т.е. $D(\Gamma; t) \approx D_{\text{eq}}(\Gamma, x(t))$.

Пусть теперь, напротив, момент силы включается скачком в самом начале наблюдения, а потом остаётся неизменным: $x(t > 0) = x = \text{const}$. Тогда $W(t > 0) = -xQ(0) = \text{const}$, где $Q(0) = Q(\Gamma(0))$ подчиняется распределению $D_{\text{eq}}(\Gamma, 0)$. Поэтому РЯ вырождается в исходное определение $F(x)$, не давая никакой информации о реальных изменениях в системе при $t > 0$. В то же время РБК даёт

$$\left\langle \exp \left(- \frac{x(Q(t) - Q(0))}{T} \right) \right\rangle_{\uparrow x} = 1. \quad (17)$$

⁵ Варьирование скачкообразных (кусочно-постоянных) зависимостей $x(t)$, наряду с вариационным дифференцированием по $x(t)$, помогает превратить обобщённые ФДС (статистические равенства), подобные (1) или (12), в многообразные соотношения между функциями отклика (функциями Грина, восприимчивостями, кондактансами и т.п.) различного порядка по нелинейностям и неприводимыми статистическими корреляциями (кумулянтами) флуктуаций второго и высших порядков (примеры можно найти в [8, 9, 31, 34–38]).

Здесь стрелками мы символически изобразили временной ход параметра. Это нетривиальное равенство, поскольку его разложение по степеням x (дифференцирование по x) приводит к "формулам Грина–Кубо", а также — если упругость нити (ленты) маятника "негуковская" или жидкость "неньютоновская" и флуктуации негауссовы — к дополнительным соотношениям между флуктуациями и диссипацией. Как видно, общие отличия РБК от РЯ гораздо интереснее, чем специальные случаи их "эквивалентности".

2.8. Об экспериментальной проверке точных результатов теории

Если бы авторы описанных в [1] экспериментов [44] знали о наших старых результатах, то они могли бы проверить кроме РЯ (10) также наше равенство (12) (подчеркнём ещё раз, что в случае ЗС–СП оба равенства выполняются параллельно и независимо при произвольных изменениях параметров) или — что равнозначно в применении к крутильному маятнику — проверить равенство (16), для чего, как ясно из (16), даже не нужны дополнительные измерения. Особенно прост для проверки частный случай (17) скачкообразного (ступенчатого) включения момента сил, не требующий интегрирования измеряемых чисел.

То же самое можно сказать о соотношениях между вероятностями взаимно обращённых во времени процессов (см. раздел 3). Параллельно с "равенством Крукса" [1, 4, 5] на крутильном маятнике можно проверить соотношение

$$P(E; x) \exp\left(-\frac{E}{T}\right) = P(-E; \tilde{x}), \quad (18)$$

в котором $P(E; x)$ — плотность вероятностного распределения величины $E = E(t)$ при заданной траектории параметров $x = x(\tau)$ ($0 < \tau < t$), $\tilde{x}(\tau) = \epsilon x(t - \tau)$ ($\epsilon = \pm 1$), и начальные микросостояния как в левой, так и в правой частях подчинены (так же как и в (12), (16) и (17)) распределению $D_{\text{eq}}(T, 0)$.

Соотношение (18) непосредственно вытекает из вышеупомянутой формулы (7) из [8] или из других ФДС для вероятностных функционалов (см. разделы 3.2–3.4). В примере с маятником $\epsilon = 1$, и в обозначениях [1] $x = M$ — вращающий момент сил, $Q = \Theta$ — угол поворота, $E(t) = \int_0^t M(t') d\Theta(t')$.

Рассмотрим два частных случая. Пусть момент сил включается скачком, а потом остаётся постоянным, как и в случае, рассмотренном в конце раздела 2.7. Тогда равенство (18) можно представить в виде, подобном (17),

$$P(E; \uparrow \overrightarrow{M}) \exp\left(-\frac{E}{T}\right) = P(-E; \uparrow \overrightarrow{M}), \quad (19)$$

где E представляет собой просто $E(t) = (\Theta(t) - \Theta(0)) M$. Заметим, что в данном случае как прямой, так и обращённый процессы начинаются с нулевого момента сил, т.е. они идентичны в статистическом смысле. Тем не менее оба процесса — "нециклические", поскольку t — это произвольный срез текущего времени. Если, однако, момент t оговорён заранее, то можно формально "заиклеть" процессы, заменив $\uparrow \overrightarrow{M}$ графиком $\uparrow \overrightarrow{M} \downarrow$, тем более что это не повлияет на $E(t)$ (см. раздел 2.7).

Во втором случае пусть момент сил возрастает со временем линейно. Тогда из (18) в аналогичной символической записи имеем

$$P(E; \nearrow) \exp\left(-\frac{E}{T}\right) = P(-E; \uparrow \searrow), \quad (20)$$

где теперь прямой и обратный процессы неидентичны, причём обратный начинается скачком и выглядит как циклический, хотя прямой таковым не является (впрочем, его опять можно формально "заиклеть" скачком вниз, поскольку $E(t)$ от этого не меняется и $P(E; \nearrow \downarrow) = P(E; \nearrow)$). Возможно, это любопытный вариант для экспериментальной проверки.

Заметим, кстати, что практически проверка принципов и точных результатов статистической механики — это одновременно проверка той или иной модели системы. Например, механическое внешнее воздействие на крутильный маятник осуществляется с помощью электрического тока, текущего внутри него, и магнитного поля, пронизывающего всю систему. Поэтому интерпретация экспериментов в терминах крутящего момента и угла поворота неявно предполагает, что возможные побочные эффекты тока и поля достаточно слабы или статистически независимы от наблюдаемого механического движения маятника. Точнее говоря, их неучтённая добавка $E'(t)$ к величине $E(t)$, учитываемой измерениями или расчётами момента и угла, статистически независима от $E(t)$, так что $\langle \exp[-(E + E')/T] \rangle = \langle \exp(-E/T) \rangle \langle \exp(-E'/T) \rangle$ и $\langle \exp(-E'/T) \rangle = 1$. Для описания экспериментов с РНК привлекается гамильтониан с ПП-позицией подвижной "бусинки" (см. [1]), хотя фактически управление происходит через СП — разность потенциалов на пьезоэлектрическом актуаторе. Тем самым тоже предполагается либо несущественность, либо статистическая независимость побочных каналов воздействия (актуатора) на систему.

"Независимость" в этих примерах, по сути, есть гипотеза, что фазовый объём сохраняется в разных (учтённых и неучтённых) каналах взаимодействия системы с окружением по отдельности. На самом деле, конечно, для неравновесных процессов это в общем случае совершенно неверно (см., например, [31]).

2.9. Равенство Бочкова – Кузовлева для открытых систем, или когда равенство Яржинского не работает

При переходе от ЗС к ОС, например от крутильного маятника к ротатору, по указанным в разделах 1.2, 2.1 и 2.4 причинам РЯ в общем теряет смысл, а обсуждавшееся в разделе 2.7 различие величин $W(t)$ (11) и $E(t)$ (14), связанных с РЯ и РБК соответственно, катастрофически усугубляется. Рассмотрим это в практически важном случае, к которому относятся равенства (17) и (19). При этом $\uparrow$ может означать как резкое включение СП (момента сил) $x = \text{const}$, так и плавное включение за время δt , меньшее периода оборота при данном x .

Теперь $E(t) \approx x \Delta Q(t)$, где $\Delta Q(t) = Q(t) - Q(0)$, неограниченно возрастает со временем — в среднем приблизительно линейно, если внешняя сила уравновешивается вязким сопротивлением жидкости, — и представляет собой энергию, диссипированную системой в стационарном (квазистационарном) неравновесном состоянии. Аналогичные диссипативные состояния возникают, например, если x — это разность потенциалов на проводнике или сила (электрическое поле), действующая

щая на частицу (носитель заряда) в неограниченной (в термодинамическом пределе) среде, а $\Delta Q(t)$ — транспортированный заряд или перемещение частицы. Во всех подобных ситуациях РБК (12) или (17) выявляют определённые жёсткие связи между нелинейной, вообще говоря, диссипацией (реологическими свойствами жидкости, вольт-амперной характеристикой проводника, подвижностью частицы и т.п.) и статистическими характеристиками флуктуаций $dQ(t)/dt$ (угловой скорости ротатора, электрического тока, скорости частицы и т.п.), а $E(t)$ непрерывно аккумулирует необходимую для этого свежую экспериментальную информацию.

Напротив, величина $W(t > \delta t) \approx -x Q(0) = \text{const}$, как и в разделе 2.7, остаётся постоянной во времени, не давая никакой информации о неравновесных процессах в системе (и даже о $Q(0)$, так как в ОС любое значение $Q(0)$ можно принять за начало отсчёта для $Q(t)$, оговорив, что $Q(0) = 0$). Для того чтобы получить из $W(t)$ сведения о диссипированной энергии $E(t)$, хотя бы для одного момента времени, нужно, как в разделе 2.7, на время обратить силу x в нуль, т.е. устроить искусственный "циклический процесс" и тем самым нарушить изучаемое состояние. Причём теперь, как следует из раздела 2.7, ввиду возрастания величины $\Delta Q(t) \propto t$ с течением времени данная операция становится всё менее корректной, требуя всё более точных измерений x , с ошибкой $\sim T/\langle \Delta Q(t) \rangle = x T/\langle E(t) \rangle$. Попытка же непрерывно извлекать из $W(t)$ и РЯ информацию о неравновесном состоянии приведёт просто к ликвидации последнего (такова истинная цена "эквивалентности" РЯ и РБК в "циклических процессах").

2.10. Эволюция неравновесных состояний и термодинамические неравенства

Рассмотрим ЗС, которая при $t = 0$ находится в неравновесном состоянии. Соответствующее распределение $D(\Gamma; t = 0)$ можно попытаться смоделировать эквивалентным "квазиравновесным":

$$D_{\text{qe}}(\Gamma, X) = \exp \left\{ \beta F'(X) - [\beta H_0(\Gamma) + X Q(\Gamma)] \right\}, \quad (21)$$

в котором $\beta = 1/T$, $H_0(\Gamma)$ — собственный (в отсутствие возмущений) гамильтониан системы, $Q(\Gamma)$ — подходящий набор индивидуальных или коллективных переменных системы, X — сопряжённый набор параметров ("термодинамических сил"), характеризующих неравновесность системы, "свободная энергия" $F'(X)$ определяется условием нормировки. Эквивалентность понимается в том смысле, что средние значения всех $Q(\Gamma)$, соответствующие истинному и квазиравновесному распределениям, совпадают. Этим определяются все X . Переменные $Q(\Gamma)$ могут представлять собой, например, пространственные неоднородности плотностей числа частиц, массы, заряда, импульса, энергии и др. Выбор квазиравновесной модели мотивирован тем, что распределение (21) доставляет максимум информационной энтропии системы при заданных средних значениях $Q(\Gamma)$.

Распространяя данную модель на все моменты времени, т.е. на эволюцию системы, естественно опереться на формально точные статистические равенства. Одно из них, аналогичное РБК (12), получается из тождества (7) при $D_1(\Gamma) = D_2(\Gamma) = D_{\text{qe}}(\Gamma, X)$. А именно, с учётом возможного влияния внешних сил (полей), сопряжённых с

какими-либо из $Q(\Gamma)$,

$$\langle \exp(-\Delta S(t)) \rangle = 1, \quad (22)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по квазиравновесному начальному распределению и

$$\begin{aligned} \Delta S(t) &= \beta E(t) + X(Q(t) - Q(0)) = \\ &= \int_0^t (\beta x(t') + X) \frac{dQ(t')}{dt'} dt'. \end{aligned} \quad (23)$$

Последняя величина обычно может трактоваться как приращение энтропии системы в ходе эволюции.

В [10–13, 32] показано, что статистические равенства и ФДС, отвечающие квазиравновесному ансамблю микросостояний, создают надёжную основу нелинейной неравновесной термодинамики. Это видно уже из таких их простейших следствий, как "термодинамические неравенства".

Как известно, для всякой случайной величины A справедливо неравенство $\langle \exp A \rangle \geq \exp \langle A \rangle$. Заменяя в данном неравенстве A величиной $-E$ (величина E определена в (13) или (14)) и учитывая равенство (12), нетрудно заключить, что $\langle E \rangle \geq 0$. Таким образом, если система первоначально равновесна, то она всегда в среднем (по ансамблю) отбирает от источников внешних сил и поглощает положительную энергию.

Пусть теперь система уже изначально неравновесна, как и выше. Тогда из (22) следует неравенство $\langle \Delta S \rangle \geq 0$, которое допускает отрицательные значения среднего $\langle E \rangle$, т.е. сейчас система способна совершить работу (возможно, полезную) над окружением, с $-\langle E \rangle > 0$. При этом неравенство $\langle \Delta S \rangle \geq 0$ в совокупности с (23) устанавливает ограничение на величину этой работы в зависимости от начальной неравновесности.

Перейдём к соотношениям, включающим в себя обращённые во времени процессы, и продемонстрируем, что здесь тоже действует данная в разделе 2.2 сравнительная характеристика "старых" (наших [8, 9, 11]) и "новых" (Крукса [4–6]) результатов.

3. Временная обратимость микроскопической динамики и обобщённые флуктуационно-диссипационные соотношения

3.1. Обращение времени

В классической механике временная обратимость движения означает, что по всякой фазовой траектории системы можно пойти вспять, если в какой-либо момент времени θ заменить знаки всех импульсов (скоростей) противоположными. Если система неавтономна, то нужно ещё обратить временные зависимости внешних сил и условий наблюдения за системой, а также инвертировать знаки некоторых из них ("нечётных"), например магнитного поля или, при наблюдении во вращающейся системе отсчёта (на поверхности Земли), силы Кориолиса. Чётности $\epsilon = \pm 1$ соответствующих параметров гамильтониана определяются требованием $H(\bar{\Gamma}, x) = H(\Gamma, \epsilon x)$, где $\bar{\Gamma} = \{q, -p\}$. Если это требование выполнено и в "прямом" времени зависимость текущего микросостояния системы $\Gamma(t)$ от начального $\Gamma(0)$ и от внешних условий выражается функционалом $\Gamma(t) = T_t\{\Gamma(0); x(\tau)\}$, то в ретроспективе по времени $\Gamma(t) = \bar{T}_{\theta-t}\{\bar{\Gamma}(\theta); \epsilon x(\theta - \tau)\}$ или, что

эквивалентно, $\bar{\Gamma}(\theta - t) = \mathcal{T}_t\{\bar{\Gamma}(\theta); \epsilon x(\theta - \tau)\}$, где обращённое время t отсчитывается назад от "точки поворота" θ .

Соответственно, наблюдение любой переменной $Q(\Gamma)$, имеющей определённую чётность, $Q(\bar{\Gamma}) = \epsilon Q(\Gamma)$ ($\epsilon = \pm 1$), вместо $Q(t) = Q(\Gamma(t))$ на прямой траектории даст $Q(\bar{\Gamma}(\theta - t)) = \epsilon Q(\theta - t)$ на обращённой.

3.2. Обобщённые

флуктуационно-диссипационные соотношения

Пусть $\Phi\{\Gamma(\tau)\}$ — некоторый функционал фазовой траектории системы. Рассмотрим его среднее значение в ансамбле траекторий, который порождается каноническим начальным распределением (5) с параметрами $x = a$:

$$\langle \Phi\{\Gamma(\tau)\} \rangle_{a, x(\tau)} = \int \Phi\{\Gamma(\tau)\} D_{\text{eq}}(\Gamma, a) d\Gamma,$$

где нижний индекс у угловых скобок напоминает о начальном распределении и внешних условиях, в которых эволюционирует система. Наряду с этим средним рассмотрим

$$\begin{aligned} \int \Phi\{\Gamma(\tau)\} \exp\left(\ln \frac{D_{\text{eq}}(\Gamma(\theta), b)}{D_{\text{eq}}(\Gamma, a)}\right) D_{\text{eq}}(\Gamma, a) d\Gamma = \\ = \int \Phi\{\Gamma(\tau)\} D_{\text{eq}}(\Gamma(\theta), b) d\Gamma. \end{aligned} \quad (24)$$

Подынтегральное выражение здесь отличается от такового в левой части тождества (8) лишь дополнительным множителем $\Phi\{\Gamma(\tau)\}$. Перейдём в правой части (24), как и в разделе 2.3, от Γ к новым переменным интегрирования — теперь от Γ к $\bar{\Gamma}(\theta)$ — и применим теорему Лиувилля. Затем выразим фазовую траекторию системы через $\bar{\Gamma}(\theta)$, переходя к обращённому времени, как описано в разделе 3.1. Кроме того, переобозначим переменную интегрирования $\bar{\Gamma}(\theta)$ через Γ и учтём, что $D_{\text{eq}}(\bar{\Gamma}, b) = D_{\text{eq}}(\Gamma, \epsilon b)$. В результате получим равенство

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi\{\Gamma(\tau)\} \exp\left(-\frac{H(\Gamma(\theta), b) - H(\Gamma, a)}{T}\right) \right\rangle_{a, x(\tau)} = \\ = \exp\left(-\frac{F(b) - F(a)}{T}\right) \langle \Phi\{\bar{\Gamma}(\theta - \tau)\} \rangle_{\epsilon b, \epsilon x(\theta - \tau)}. \end{aligned} \quad (25)$$

При $\Phi\{\dots\} = 1$ (25) сводится к тождеству (8).

Подбирая функционал $\Phi\{\dots\}$ и параметры a и b нужным образом, несложно превратить (25) в различные ФДС для характеристических и вероятностных функционалов или статистических моментов тех или иных переменных системы. Вследствие произвольности $\Phi\{\dots\}$ равенство (25) уже само по себе равносильно аналогичному по виду соотношению для вероятностной меры (плотности вероятностной меры) на множестве фазовых траекторий системы, если они описываются с достаточной полнотой (степенью детализации). Последняя подразумевает, что используемый набор переменных $V(t) = V(\Gamma(t))$ позволяет выразить через себя разность $H(\Gamma(\theta), b) - H(\Gamma, a)$, хотя в остальном может быть сколь угодно груб в сравнении с $\Gamma(t)$. При этом, как следует из раздела 2.2, параметры a и b должны выбираться в соответствии с табл. 2.

В случае ЗС–СП, как видно из табл. 2, возможны любые значения a и b , но мы ограничимся, как и в

Таблица 2. Допустимые значения параметров для открытых и закрытых систем

Открытая система	Закрытая система	
	СП	ПП
$a = b = 0$	Любые a, b	$a = x(0), b = x(\theta)$

разделах 2.4, 2.5 при выводе РЯ и РБК, двумя вариантами — из соседних ячеек табл. 2.

Так, рассматривая ЗС и беря a и b из третьей колонки табл. 2, вместо (25) можно написать

$$\mathcal{P}[V; x] \exp\left(-\frac{W(\theta)}{T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta F(\theta)}{T}\right) \mathcal{P}[\tilde{V}; \tilde{x}], \quad (26)$$

где $\mathcal{P}[V; x]$ — вероятности (плотность вероятностей) возможных наблюдений (траекторий) $V(\tau)$ при данном изменении параметров $x(\tau)$ ($0 \leq \tau \leq \theta$), $\Delta F(\theta) = F(x(\theta)) - F(x(0))$, $\tilde{V}(\tau) = \epsilon V(\theta - \tau)$, $\tilde{x}(\tau) = \epsilon x(\theta - \tau)$, величина $W(\theta)$ (изменение полной энергии системы (11)) выражена через $V(\tau)$, т.е. сопряжённые с $x(t)$ переменные $Q(t)$ входят в состав набора $V(t)$ или являются функциями $V(t)$. Это эквивалент "равенства Крукса" [1, 4–7].

Рассматривая ОС, a и b необходимо взять из первой колонки табл. 2, что приводит от (25) к

$$\mathcal{P}[V; x] \exp\left(-\frac{E(\theta)}{T}\right) = \mathcal{P}[\tilde{V}; \tilde{x}]. \quad (27)$$

Здесь $\mathcal{P}[V; x]$ имеет тот же смысл, что и выше, а величина $E(\theta)$ (изменение собственной энергии системы (13) или (14)) тоже полагается выраженной в терминах $V(\tau)$. Для этого более чем достаточно, если гамильтониан взаимодействия с окружением $-h(\Gamma, x)$ можно записать как $-h(V(\Gamma), x)$ (т.е., например, если в билинейном случае (4) $Q(t)$ опять являются одними из $V(t)$ или их функциями). Данное равенство — эквивалент формулы (7) из [8] и некоторых формул из [9, 11, 12].

Вероятности в (26) и (27) обозначены разными символами, потому что в общем и целом равенства (26) и (27) относятся к различным статистическим ансамблям и типам систем. Между собой они соотносятся так же, как РЯ и РБК (см. раздел 2.7). Именно, (26) применимо к ОС, а (27) — к случаю ЗС–ПП лишь при условии $x(\theta) = x(0) = 0$, и тогда они совпадают. В случае ЗС–СП (26) и (27) работают одновременно и дополняют друг друга, хотя и являются тесно взаимосвязанными, как будет видно из раздела 3.3.

Нетрудно обобщить равенство (27) для квазиравновесного статистического ансамбля, описанного в разделе 2.10, подставляя для этого в (24) распределения (21) вместо (5). В результате в дополнение к (22) получим

$$\mathcal{P}[V; x, X] \exp(-\Delta S(\theta)) = \mathcal{P}[\tilde{V}; \tilde{x}, \tilde{X}] \quad (28)$$

с величиной $\Delta S(t)$, определённой в (23), и с $\tilde{X} = \epsilon X$.

Все три соотношения, (26)–(28), объединяются в (1), если в первом из них положить $\Delta S = E/T$, во втором — $\Delta S = [W - \Delta F]/T$, и в обоих из них — $\Pi_+ = \{V; x\}$, $\Pi_- = \{\tilde{V}; \tilde{x}\}$, и аналогично ввести $\Pi_\pm$ для (28). Заметим, кроме того, что для "смешанных" систем, введённых в разделе 2.2 (или систем, имеющих сразу СП и ПП), нужно (или можно) выписать понятную комбинацию равенств (26) и (27).

3.3. От старых соотношений к новым и обратно

В случаях ЗС – СП переменные $V(t)$ в "новых" и "старых" соотношениях, (26) и (27), всегда можно отождествить. Тогда различие между (26) и (27) сводится к различию вероятностного распределения начальной точки $V_0 = V(0)$ траекторий $V(\tau)$. Это означает, что

$$\mathcal{P}[V; x] = \mathcal{P}[V|V_0; x] \mathcal{D}_{\text{eq}}(V_0, x(0)), \quad (29)$$

$$P[V; x] = \mathcal{P}[V|V_0; x] \mathcal{D}_{\text{eq}}(V_0, 0),$$

где $\mathcal{P}[V|V_0; x]$ — общее для (26) и (27) условное вероятностное распределение траекторий $V(\tau)$ при их заданной начальной точке, а $\mathcal{D}_{\text{eq}}$ — возможные равновесные распределения переменных V ,

$$\mathcal{D}_{\text{eq}}(V, a) = \int \delta(V - V(\Gamma)) \mathcal{D}_{\text{eq}}(\Gamma, a) d\Gamma. \quad (30)$$

Действительно, ввиду полноты последних из (5) и (30) следует, что

$$\mathcal{D}_{\text{eq}}(V, a) = \mathcal{D}_{\text{eq}}(V, 0) \exp \frac{F(a) - F(0) + h(V, a)}{T}, \quad (31)$$

где $h(V, a)$ — энергия взаимодействия из (6), выраженная в терминах V (см. комментарии к (27)). Применяя это равенство в совокупности с разложением (29) в левой и правой частях (26), после элементарных преобразований с учётом (15) приходим к (27). И наоборот, исходя из (27) тем же путём в обратном направлении придём к (26).

Таким образом, с чисто формальной точки зрения в области ЗС – СП старые и новые соотношения абсолютно эквивалентны при любых изменениях параметров. Однако с точки зрения практических применений или проверок они различаются столь же существенно, как РЯ и РБК (см. разделы 2.7–2.9).

Буквальное практическое воспроизведение каждого из двух вариантов обращения времени, подразумеваемых в (26) и (27), требует предварительного приготовления системы, т.е. её термализации при соответствующих параметрах гамильтониана из табл. 2. В варианте (27) переход от приготовления к наблюдаемой эволюции системы может означать скачок параметров гамильтониана в начале наблюдения (по крайней мере, в начале обращённого процесса, как в примере (20)). На это, как мы знаем из разделов 2.2 и 2.6, СП имеют полное право, что особенно полезно в случае ОС, когда в распоряжении теории и её приложений практически остаётся лишь "старое" обращение времени и ФДС (27).

3.4. Другие флуктуационно-диссипационные соотношения для вероятностей и флуктуационные теоремы

Если переменные V не образуют полного набора, то таковой можно составить просто добавлением к ним интеграла $W = W(\theta)$ или $E = E(\theta)$ как целого. Тогда вместо (26) и (27) равенство (25) даёт

$$\mathcal{P}[V, W; x] \exp \left(-\frac{W}{T} \right) = \exp \left(-\frac{\Delta F}{T} \right) \mathcal{P}[\tilde{V}, -W; \tilde{x}], \quad (32)$$

$$P[V, E; x] \exp \left(-\frac{E}{T} \right) = P[\tilde{V}, -E; \tilde{x}], \quad (33)$$

где фигурируют совместные вероятностные распределения $V(\tau)$ и $W = W(\theta)$ или $E = E(\theta)$, кроме того, мы учли,

что во взаимно обращённых процессах W и E различаются только знаком (в чём легко убедиться с помощью "правил обращения времени" из раздела 3.1).

Интегрируя (32) и (33) по всем V (по всем траекториям), приходим соответственно к соотношению

$$\mathcal{P}(W; x) \exp \left(-\frac{W}{T} \right) = \exp \left(-\frac{\Delta F}{T} \right) \mathcal{P}(-W; \tilde{x}) \quad (34)$$

и к соотношению (18) для вероятностных распределений величин $W = W(\theta)$ и $E = E(\theta)$. Поделив затем (32) и (33) на (34) и (18), получим соотношения

$$\mathcal{P}[V|W; x] = \mathcal{P}[\tilde{V}|-W; \tilde{x}], \quad P[V|E; x] = P[\tilde{V}|-E; \tilde{x}] \quad (35)$$

для условных распределений $V(\tau)$ при заданных значениях $W = W(\theta)$ или $E = E(\theta)$, которые здесь играют роль дополнительных внешних условий наблюдения $V(\tau)$.

Соотношения, подобные (18) и (34), весьма популярные ныне, называют "флуктуационными теоремами" (ФТ) [16, 18, 43]. Иногда они подаются как большой шаг вперёд по сравнению со "старыми" результатами. Хотя совершенно очевидно, что равенство (18) является простейшим следствием равенства (27) и получается из него интегрированием (мысленным) по всем траекториям $V(\tau)$ ($Q(\tau)$ в [8]), которым отвечает данное значение $E = E(\theta)$. Так же из (28) или (1) следует ФТ для распределений приращения энтропии: $P(\Delta S; x, X) \exp(-\Delta S) = P(-\Delta S; \tilde{x}, \tilde{X})$.

Мы в своё время записывали и использовали подобные соотношения в более удобных для приложений формах, учитывающих тот факт, что в действительности измеряется не $E(t)$, а сопряжённые с внешними силами переменные ($dQ(t)/dt$ или $\Delta Q(t)$ или т.п.). В разделах 3.6, 3.8 будет продемонстрировано, как в 1979 г. в [9] и позднее ФТ (18) применялась нами к открытым системам.

Заметим, что в приложении к ОС в стационарных неравновесных состояниях ФТ (18) в варианте (19) можно переписать как соотношение симметрии $P(\sigma) \exp(-\sigma\theta) = P(-\sigma)$ для усреднённого по времени производства энтропии $\sigma = E(\theta)/T\theta$ и что подобные соотношения могут появиться в рамках негамильтоновых динамических моделей диссипативных процессов [43, 46]. С точки зрения гамильтоновой статистической механики, это является достоинством такой модели, хотя и не представляет собой доказательства её легитимности.

3.5. Марковские флуктуационно-диссипационные соотношения

Переменные $V(t) = V(\Gamma(t))$ образуют марковский случайный процесс, если их текущие значения однозначно и независимо от их прошлого определяют вероятности их возможных будущих значений. Обобщённые ФДС формально совместимы с предположениями о марковском поведении того или иного набора переменных, хотя в строгом смысле оно никогда не имеет места (разве что если $V(\Gamma)$ совпадает с Γ). Данное обстоятельство позволяет сформулировать рецепты построения таких марковских "стохастических моделей", которые в полной мере учитывают все ФДС и тем самым автоматически согласуются как с обратимостью микродинамики, так и с принципами статистической термодинамики необратимых процессов [8, 9–15, 33]. По отношению к ЗС с постоянными параметрами это сделал ещё Стратонович [30] (см. также [29] и ссылки, приведённые там и в [8, 9, 15])

исходя из принципа детального баланса. В [8] мы показали, что результаты Стратоновича можно распространить на случай переменных параметров.

Соответствующие "старые" результаты целиком содержат в себе теорию Крукса, первоначально изложенную Круксом с использованием марковской теории [4, 5].

Для того чтобы убедиться в этом, учтём, что марковский процесс полностью определяется вероятностями переходов из $V_0 = V(0)$ в $V_\theta = V(\theta)$ за бесконечно малое время $\theta \rightarrow 0$. Рассмотрим эти вероятности, обозначая их через $\mathcal{P}(V_\theta|V_0; x)$. Заметим, во-первых, что ввиду полноты $V(t)$ (см. раздел 3.2) при малом θ в (26) $W(\theta) \rightarrow -dx(\theta)Q_0$, где $dx(\theta) = x(\theta) - x(0) \propto \theta$ и $Q_0 = Q(0)$ из (11) есть функции $V(0)$ или компоненты набора $V(0)$. Во-вторых, из (5) и (31) следует, что $\mathcal{D}_{\text{eq}}(V_\theta, x(\theta)) \rightarrow \mathcal{D}_{\text{eq}}(V_\theta, x(0)) \exp\{[\Delta F(\theta) + dx(\theta)Q_0]/T\}$. Подставляя эти выражения вместе с (30) в (26), видим, что показатели экспонент в (26) взаимно сокращаются с точностью до второго порядка по θ , так что имеет место равенство

$$\mathcal{P}(V_\theta|V_0; x) \mathcal{D}_{\text{eq}}(V_0, x) = \mathcal{P}(V_\theta|V_0; \epsilon x) \mathcal{D}_{\text{eq}}(V_\theta, \epsilon x) \quad (36)$$

с $x = x(0) \approx x(\theta)$. Равенство (36) соответствует принципу детального баланса для систем с постоянными параметрами, следовательно, "равенства Крукса" представляют собой нелокальную по времени формулировку "старой" марковской теории.

В локальной формулировке марковской теории $\mathcal{P}(V|V_0; x) \rightarrow [1 + \theta K(V, \nabla, x)] \delta(V - V_0)$, где $\nabla = \partial/\partial V$, и на место переходной вероятности из (36) становятся "кинетический оператор" $K(V, \nabla, x)$ и кинетическое уравнение

$$\dot{D}(V; t) = K(V, \nabla, x(t)) D(V; t), \quad (37)$$

в котором $D(V; t)$ — текущее вероятностное распределение марковских переменных. А место равенства (26) для ЗС занимает операторное соотношение симметрии

$$K(V, \nabla, x) \mathcal{D}_{\text{eq}}(V, x) = \mathcal{D}_{\text{eq}}(V, x) K^\dagger(\epsilon V, \epsilon \nabla, \epsilon x), \quad (38)$$

которое аккумулирует в себе все следствия микрообратимости и ФДС. Здесь $\dagger$ — символ сопряжения, или транспонирования, в смысле Штурма–Лиувилля. Оператор K может быть как дифференциальным (например, в уравнениях Фоккера–Планка), так и интегральным (например, в уравнениях Колмогорова). Надо отметить, что вкупе с принципом причинности ФДС разрешают зависимость K только от текущих (но никак не от прошлых) значений параметров⁶ [8]. Стационарные решения кинетического уравнения (37) (при постоянных параметрах) — это равновесные распределения $\mathcal{D}_{\text{eq}}(V, x)$ (30).

В 1978–1981 гг. мы предложили обобщение данной марковской теории для открытых систем (ОС) [9, 11–15, 33]. Переход к ОС должен опираться, конечно, на соотношение (27) (или (28)). В простейших марковских моделях ОС переменные $V(t) = V(\Gamma(t))$ полны и позволяют выразить через себя диссипируемую системой мощность, т.е. подынтегральное выражение в (13) или (14) (для чего может быть достаточно всего одной

переменной, $I(t) = dQ(t)/dt$). При этом на место (38) становится операторное равенство

$$K(V, \nabla, x) \mathcal{D}_{\text{eq}}(V, 0) = \mathcal{D}_{\text{eq}}(V, 0) \left[K^\dagger(\epsilon V, \epsilon \nabla, \epsilon x) + \frac{N(V, x)}{T} \right], \quad (39)$$

где $N(V, x)$ — диссипируемая мощность (иногда представляемая в виде $N(V, x) = x I(V)$).

Теперь стационарное (при $x = \text{const}$) решение кинетического уравнения (37) равносильно (равно $\mathcal{D}_{\text{eq}}(V, 0)$), только если $x = 0$. Если $x \neq 0$, то стационарное решение (37) описывает обсуждавшееся в разделах 2.9 и 3.4 неравновесное состояние с постоянным производством энтропии $\langle \sigma \rangle = \langle N(V, x)/T \rangle \neq 0$, когда $E(t)/t \rightarrow T \langle \sigma \rangle$ и флуктуации $E(t)$ и других величин происходят с нарушением баланса взаимно обращённых процессов.

Разумеется, от (38) и (39) нетрудно вернуться соответственно к (26) и (27). Заметим снова, что если система является "смешанной", т.е. имеет параметры как закрытого, так и открытого типа, то вместо равенств (38) или (39) следует написать их очевидный гибрид.

3.6. Флуктуационно-диссипационные соотношения для транспортных процессов

Рассмотрим как пример одного из возможных приложений ФДС, в частности (19) и (27), перенос заряда через проводник под постоянным после включения в момент $t = 0$ напряжением x . Здесь диссипированная энергия $E(\theta) = x \Delta Q(\theta)$, где $\Delta Q(\theta) = Q(\Gamma(\theta)) - Q(\Gamma)$ представляет собой количество заряда, перенесённого через проводник за время наблюдения.

Соединим точные ФДС и простую стохастическую модель системы. ФДС будут делегированы соотношением (ФТ) (18) в виде

$$P(\Delta Q; x) \exp\left(-\frac{x \Delta Q}{T}\right) = P(-\Delta Q; x), \quad (40)$$

фактически использованном в [9], где вероятностное распределение P относится уже к заряду. Что касается модели, то будем считать, что проводник — это контакт (например, p–n-переход), и предположим, что заряд переносится через него дискретными порциями $\pm e$, образующими два встречных пуассоновских случайных потока. Это означает, что среднее значение тока, $\bar{I}(x) = \langle \Delta Q \rangle / \theta$, и спектральная плотность мощности токового шума, $S(x) = [\langle \Delta Q^2 \rangle - \langle \Delta Q \rangle^2] / \theta$, даются выражениями

$$\bar{I} = e[n_+ - n_-], \quad S = e^2[n_+ + n_-], \quad (41)$$

в которых $n_\pm = n_\pm(x)$ — средние количества элементарных порций заряда, переносимых в единицу времени в прямом и обратном направлениях.

Понятно, что ФДС устанавливают определённую связь между $n_+(x)$ и $n_-(x)$. В [9] эта связь извлекалась из ФДС для характеристической функции ΔQ , эквивалентных соотношению (40). Здесь мы просто догадаемся, что соотношение (40) справедливо не только по отношению к ΔQ в целом, но и по отношению к элементарным актам переноса:

$$n_+(x) \exp\left(-\frac{ex}{T}\right) = n_-(x). \quad (42)$$

Отсюда и из (41) получаем соотношение между мощностью неравновесного шума и средним током (вольт-

⁶ Вообще принцип причинности очень важен при анализе следствий обобщённых ФДС [8, 9, 11].

амперной характеристикой):

$$S(x) = e\bar{I}(x) \coth \frac{ex}{2T}. \quad (43)$$

При $e|x| \ll 2T$ (43) сводится к формуле Найквиста для "теплого шума", а в противоположном случае — к формуле для "дробового шума".

Таким образом, ФДС помогают выявить универсальные связи между диссипативной нелинейностью процесса переноса ($I(x)$), его шумовой характеристикой ($S(x)$) и типом его статистики. Для гауссовой статистики вместо (43) получилось бы $S(x) = 2T\bar{I}(x)/x$. Более сложные примеры такого рода можно найти в [9–13, 31, 37–39]. Заметим, что измерения $\bar{I}(x)$, $S(x)$ и высших кумулянтов ΔQ предоставляют в принципе ничуть не худший способ экспериментальной проверки точных результатов теории, (12), (18) и (40), чем обсуждавшийся в [1] и разделе 2.8.

3.7. Флуктуационно-диссипационные соотношения для 1/f-шума

Только что рассмотренная стохастическая модель имеет принципиальный недостаток: в ней элементарным случайным событиям приписывается наперед определённая "частота" (среднее по времени число событий на единицу времени, или их "вероятность в единицу времени"), $n_{\pm}(x)$, независимая от конкретной реализации эксперимента, т.е. от фазовой траектории системы. Хотя, как давно показано Крыловым [47], статистическая механика не даёт оснований для таких предположений.

Понять это можно уже на интуитивном уровне. Действительно, сделанное предположение было бы правдоподобным, если бы система помнила число прошлых событий и компенсировала его отклонение от "нормы" противоположным отклонением в числе будущих событий. Но такое невозможно, если система забывает о событиях вскоре после того, как они произошли. Тогда система не различает "норму" и "отклонения" и поэтому генерирует флуктуации числа событий пропорционально его среднему значению. Последнее означает, что частота событий (вероятность в единицу времени) испытывает низкочастотные флуктуации со спектром типа 1/f.

Подобные рассуждения впервые были предложены и математически оформлены в [35, 36, 48], а затем подтверждены на основе статистической механики, например в [37–39, 42, 49–55], прежде всего в применении к случайному блужданию (броуновскому движению) частиц атомного размера.

Подчеркнём, что флуктуации (1/f-шум) частоты по самой своей природе не нарушают имеющегося (сложившегося бы и без них) баланса или определённого дисбаланса взаимно обращённых событий (процессов). Поэтому, как следует из обобщённых ФДС [35–37, 39], различные специальные ФДС, наподобие (42), выполняются и для флуктуирующих частот и связанных с ними "кинетических" величин. Например, соотношение Эйнштейна $D = T\mu$ между коэффициентом диффузии блуждающей частицы D и её подвижностью μ можно перенести на их флуктуации [37] (как и формулу Найквиста — на флуктуации проводимости и флуктуации текущей спектральной плотности мощности белого электрического шума [35, 39]). Причём для обоснования таких утверждений вполне достаточно соотношения (40) (формула (A4) из [37]).

Благодаря данным обстоятельствам можно, как было предложено ещё в [48], разделять быстрые флуктуации (белый шум) и низкочастотные флуктуации (1/f-шум), используя примитивный феноменологический язык, но при этом держа в уме его строгий статистико-механический эквивалент. Рассмотрим таким образом статистику случайного блуждания пробной (меченой) частицы газа, опираясь на результаты [37, 41, 51–53].

3.8. Флуктуационно-диссипационные соотношения и молекулярное броуновское движение

Теперь в соотношении (40) ((A4) из [37]) ΔQ — это перемещение "броуновской частицы" (БЧ). Пусть R — проекция ΔQ на направление приложенной к БЧ силы x . В общеизвестной простейшей стохастической модели броуновского движения ФДС (ФТ) (40) удовлетворяется гауссовым распределением:

$$P(R; x) = P_{\mu}(R; x) \equiv \frac{\exp[-(R - \mu xt)^2/4T\mu t]}{\sqrt{4\pi T\mu t}}. \quad (44)$$

Здесь считается, конечно, что время наблюдения t много больше времени релаксации скорости или среднего времени свободного пробега БЧ (пробного атома газа) τ .

Однако строгое рассмотрение точных уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) для бесконечной цепочки многочастичных функций распределения газа показывает, что выражение (44) несовместимо с отсутствием статистических (одновременных) корреляций между БЧ и удалёнными от неё атомами газа. Правильное выражение (впервые полученное в [51], а впоследствии иным способом в [42, 52]) можно представить линейной комбинацией гауссовых распределений с различными значениями подвижности:

$$P(R; x) = \int_0^{\infty} P_{\mu}(R; x) U_t(\mu) d\mu, \quad (45)$$

$$U_t(\mu) = \frac{\bar{\mu}^2}{\mu^3} \exp\left(-\frac{\bar{\mu}}{\mu}\right) \Xi\left(\frac{T\mu}{v_0^2 t}\right), \quad (46)$$

где $\Xi(\cdot)$ — "обрезающая" функция, которая быстро убывает на бесконечности и равняется единице в нуле, $\Xi(0) = 1$, а v_0 — характерная тепловая скорость атомов газа (скорость звука). Отсюда для дисперсии перемещения (пути) БЧ и диссипированной энергии $E = Rx$ имеем

$$\langle R, R \rangle = 2T\mu t + (\bar{\mu}xt)^2 F\left(\ln \frac{t}{\tau}\right), \quad (47)$$

$$\langle E, E \rangle = 2T\langle E \rangle + \langle E \rangle^2 F\left(\ln \frac{t}{\tau}\right) \quad (48)$$

с функцией $F(z) \approx z$. Здесь и далее угловые скобки обозначают совместный кумулянт $(n+1)$ -го порядка $n+1$ случайных величин, разделённых n запятыми [54]. Второе слагаемое в правых частях (47) и (48) описывает 1/f-флуктуации подвижности и диссипируемой мощности. При $x = 0$ такую же асимптотику имеет четвёртый кумулянт R , отражая идентичные флуктуации коэффициента диффузии БЧ [35, 39, 48–50].

Функция $U_t(\mu)$ (46) представляет собой эффективное вероятностное распределение подвижности БЧ. Его длинный степенной хвост характерен вообще для распределений, связанных с 1/f-шумом [36, 48–50]. При $\langle E \rangle = \bar{\mu}x^2 t \gtrsim T$ этот кубичный хвост переходит к распределению пути (45) с правой (если $x > 0$) его части:

$P(R; x) \approx \langle R \rangle^2 / R^3$ при $R > \langle R \rangle$. Соответственно, такой же хвост получает распределение диссипированной энергии в (18): $P(E; x) \approx \langle E \rangle^2 / E^3$ при $E > \langle E \rangle$. Тем самым гигантски увеличиваются вероятности "больших отклонений" R и E по сравнению с таковыми в гауссовой модели (44). Подобные распределения многократно наблюдались в экспериментах с нестационарными фототоками (инжекционными токами) [55].

Интересно, что кратчайший путь к этим результатам пролегает от ФДС [42] (хотя к ним ясно ведут также прямые вириальные разложения неравновесных статистических сумм [53]). Положим в (25) при $a = b = 0$

$$\Phi\{\Gamma(\tau)\} = \delta(Q(t) - R) \delta(Q) \prod_k (1 + \phi(q_k)),$$

где $\phi(q)$ — некоторая функция координат, а произведение берётся по всем атомам газа (кроме самой БЧ). Тогда левая часть (25) характеризует влияние начальной пространственной неоднородности газа на блуждание БЧ, а правая — статистические корреляции между полным путём БЧ (за всё время наблюдения) и текущим микросостоянием газа (в конфигурационном пространстве). Подбирая функцию $\phi(q)$, из (25) можно извлечь соотношение

$$v \frac{\partial P(R; x)}{\partial v} = P(R; x) \int [v(\rho|R; x) - v] d^3\rho, \quad (49)$$

где v — средняя плотность числа частиц газа, $v(\rho|R; x)$ — условное среднее значение плотности на расстоянии ρ от БЧ при данном значении её пути.

Из (49) следует

$$\frac{\partial \ln P(R; x)}{\partial \ln v} > -v\Omega, \quad (50)$$

где Ω — характерный объём, на который распространяются корреляции газа с БЧ. С другой стороны, в гауссовой модели (44) с учётом того, что $\mu \propto D \propto 1/v$, имеем

$$\frac{\partial \ln P_\mu(R; x)}{\partial \ln v} = \frac{1}{2} - \frac{\langle E \rangle}{4T} \left[\left(\frac{R}{\langle R \rangle} \right)^2 - 1 \right].$$

Сравнивая последнее выражение с неравенством (50), видим, что они никоим образом не совместимы друг с другом, если "объём корреляции" Ω ограничен сверху конечной величиной. Следовательно, если газ безразличен к результату R блуждания БЧ (забывает о нём), то он не способен столь категорично подавлять большие значения R , как того требует закон (44).

В то же время закон (45), (46) совместим с (50) при $\Omega = 2/v$. Разумеется, данное (или другое) значение Ω нельзя получить из одних только ФДС, для этого нужны все уравнения ББГКИ [37, 51] или эквивалентные им средства (см. [52, 53] и ссылки в [53]).

3.9. Дисперсия флуктуаций диссипации

В разделе 3.8 дан пример больших флуктуаций диссипации, с амплитудой, согласно (48), порядка средней величины диссипации. Другой такой пример рассматривался в [38]. Если энергия диссипируется не через одну, как выше, а через $N \gg 1$ степеней свободы, то дисперсия флуктуаций диссипации будет (как и амплитуда степенного хвоста в их распределении) приблизительно в N раз меньше. Так или иначе для систем с гамильтонианом

вида (4) имеют место точные равенства [38]:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{T} \int_{1>2} x(1) \langle I(1), I(2) \rangle_{x(\tau) \eta(\tau-2)} x(2) d1 d2, \quad (51)$$

$$\langle E, E \rangle = 2T \langle E \rangle + \frac{2}{T} \int_{1>2>3} x(1) x(2) \times \\ \times \langle I(1), I(2), I(3) \rangle_{x(\tau) \eta(\tau-3)} x(3) d1 d2 d3. \quad (52)$$

В этих равенствах цифры заменяют временные аргументы (и номера переменных), $I(t) = dQ(t)/dt$, $\eta(\tau)$ — функция Хевисайда, т.е. в кумулянтах второго и третьего порядков под интегралами самые ранние по времени значения "токов" $I(t)$ принадлежат ещё невозмущённой (равновесной) системе. Данные равенства вытекают из общих точных ФДС для кумулянтов [9, 11] (как отмечалось в разделе 2.2, в [11] выписаны два варианта таких ФДС, в сумме покрывающие оба типа систем и оба типа параметров).

Во многих приложениях можно считать, что кумулянт третьего порядка (или его вклад в интеграл) в (52) исчезает при $x = 0$. Тогда при слабом возмущении

$$\langle E, E \rangle = 2T \langle E \rangle + \frac{2}{T} \int_{2>3,4} x(1) x(2) \times \\ \times \langle I(1), G(2, 3), I(4) \rangle_0 x(3) x(4) d1 d2 d3 d4, \quad (53)$$

где $G(2, 3) = [\delta I(2)/\delta x(3)]_{x=0}$ — динамический (вводимый на уровне микродинамики) дифференциальный линейный отклик токов на силы [38], первое слагаемое $\propto x^2$, а второе $\propto x^4$. Однако второе слагаемое не сводится к малой поправке, если оно возрастает со временем наблюдения быстрее чем линейно, например возрастает приблизительно $\propto t^2$, как в (48). При этом интеграл в (53) описывает вклад равновесных $1/f$ -флуктуаций кинетических коэффициентов системы. Как видно из (53) (и продемонстрировано в [38, 56]), эти флуктуации естественным образом связаны с флуктуациями отклика $\delta I(2)/\delta x(3)$, характеризующего экспоненциальную неустойчивость фазовых траекторий системы к её малым возмущениям [45, 47, 57].

4. Заключение

Мы представили читателям свой взгляд на обобщённые флуктуационно-диссипационные соотношения, или теоремы, впервые введённые нами в 1977 г., в сравнении с появившимися в 1997 г. и позднее аналогичными результатами. Те и другие отражают консервативность микроскопического движения (сохранение фазового объёма) и его временную симметрию (обратимость), в огромной мере определяющие статистические и диссипативные свойства термодинамически неравновесных физических систем⁷.

Проведённое сравнение даёт основания утверждать — в противовес встречающемуся в литературе недоразумению (см. введение), — что "новые" результаты не привнесли ни принципиальной новизны, ни большей общности, являясь, по сути, альтернативными формулировками "старых". Предложенный нами в своё время (и

⁷ В контексте ФДС слово "термодинамический" относится, в первую очередь, к статистическим ансамблям, а не к размерам системы, так что обобщённые ФДС одинаково справедливы как для больших систем (даже с бесконечным числом степеней свободы), так и для малых (даже с одной степенью свободы).

отражённый в настоящей статье) подход к ФДС носит более общий характер, позволяя заметить и учесть качественные особенности различных типов систем, прежде всего на уровне соответствующих им гамильтонианов и статистических ансамблей, а затем и их стохастических моделей. В рамках нашего подхода очевидны взаимосвязи новых и старых результатов, возможности выбора наиболее адекватных тому или иному приложению формулировок ФДС, а также вывода других вариантов ФДС, никем до сих пор не рассматривавшихся.

В целом, обобщённые ФДС дают самое необходимое для построения термодинамически корректных моделей реальных неравновесных процессов и систем. Независимо от степени сложности или грубости модели, соблюдение ФДС на её уровне обеспечивает качественное согласие модели со строгими результатами статистической механики (а иногда вплотную подводит и к количественному согласию с ними, как демонстрируют, в частности, примеры из раздела 3). Вряд ли этот полезный потенциал ФДС когда-нибудь будет исчерпан.

Список литературы

1. Питаевский Л П *УФН* **181** 647 (2011) [Pitaevskii L P *Phys. Usp.* **54** 625 (2011)]
2. Jarzynski C *Phys. Rev. Lett.* **78** 2690 (1997)
3. Jarzynski C *J. Stat. Phys.* **96** 415 (1999)
4. Crooks G E *Phys. Rev. E* **60** 2721 (1999)
5. Crooks G E *J. Stat. Phys.* **90** 516 (1998)
6. Crooks G E *Phys. Rev. E* **61** 2361 (2000)
7. Jarzynski C *C.R. Physique* **8** 495 (2007)
8. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *ЖЭТФ* **72** 238 (1977) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Sov. Phys. JETP* **45** 125 (1977)]
9. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *ЖЭТФ* **76** 1071 (1979) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Sov. Phys. JETP* **49** 543 (1979)]
10. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *ЖЭТФ* **79** 2239 (1980) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Sov. Phys. JETP* **52** 1133 (1980)]
11. Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Physica A* **106** 443 (1981)
12. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е, Препринт № 138 (Горький: НИРФИ, 1980)
13. Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Physica A* **106** 480 (1981)
14. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е, Препринт № 139 (Горький: НИРФИ, 1980)
15. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *Изв. вузов. Радиофизика* **21** 1467 (1978) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Radiophys. Quantum Electron.* **21** 1019 (1978)]
16. Esposito M, Harbola U, Mukamel S *Rev. Mod. Phys.* **81** 1665 (2009)
17. Kuzovlev Yu E, arXiv:1106.0589; arXiv:1108.1740
18. Campisi M, Hänggi P, Talkner P *Rev. Mod. Phys.* **83** 771 (2011)
19. Campisi M, Talkner P, Hänggi P *Phil. Trans. R. Soc. A* **369** 291 (2011)
20. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Физматлит, 2004) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Vol. 1* (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
21. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979) [Lifshitz E M, Pitaevskii L P *Physical Kinetics* (Oxford: Pergamon Press, 1981)]
22. Einstein A *Ann. Physik* **19** 289 (1906) [Эйнштейн А *Собрание научных трудов Т. 3* (М.: Наука, 1966) с. 75]
23. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Статистическая физика Ч. 2* (М.: Наука, 1978) [Lifshitz E M, Pitaevskii L P *Statistical Physics Vol. 2* (Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002)]
24. Nyquist H *Phys. Rev.* **32** 110 (1928)
25. Callen H B, Welton T A *Phys. Rev.* **83** 34 (1951)
26. Ефремов Г Ф *ЖЭТФ* **51** 156 (1966) [Efremov G F *Sov. Phys. JETP* **24** 105 (1967)]
27. Ефремов Г Ф *ЖЭТФ* **55** 2322 (1968) [Efremov G F *Sov. Phys. JETP* **28** 1232 (1969)]
28. Стратонович Р Л *ЖЭТФ* **58** 1612 (1970) [Stratonovich R L *Sov. Phys. JETP* **31** 864 (1970)]
29. Стратонович Р Л *Нелинейная неравновесная термодинамика* (М.: Наука, 1985)
30. Стратонович Р Л *Изв. вузов. Радиофизика* **13** 1512 (1970) [Stratonovich R L *Radiophys. Quantum Electron.* **13** 1164 (1970)]
31. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е, Троицкий В С *ДАН СССР* **276** 854 (1984) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E, Troitskii V S *Sov. Phys. Dokl.* **29** 458 (1984)]
32. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *Письма в ЖЭТФ* **30** 52 (1979) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *JETP Lett.* **30** 46 (1979)]
33. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *Изв. вузов. Радиофизика* **23** 1428 (1980) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Radiophys. Quantum Electron.* **23** 947 (1980)]
34. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *Изв. вузов. Радиофизика* **24** 855 (1981) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Radiophys. Quantum Electron.* **24** 585 (1981)]
35. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *УФН* **141** 151 (1983) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Sov. Phys. Usp.* **26** 829 (1983)]
36. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *Изв. вузов. Радиофизика* **27** 1151 (1984) [Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Radiophys. Quantum Electron.* **27** 811 (1984)]
37. Кузовлев Ю Е *ЖЭТФ* **94** (12) 140 (1988) [Kuzovlev Yu E *Sov. Phys. JETP* **67** 2469 (1988)]
38. Кузовлев Ю Е *ЖЭТФ* **111** 2086 (1997) [Kuzovlev Yu E *JETP* **84** 1138 (1997)]
39. Kuzovlev Yu E, cond-mat/9903350
40. Кузовлев Ю Е *Письма в ЖЭТФ* **78** 103 (2003) [Kuzovlev Yu E *JETP Lett.* **78** 92 (2003)]
41. Kuzovlev Yu E, cond-mat/0501630; cond-mat/0602332
42. Kuzovlev Yu E, arXiv:0802.0288; arXiv:0803.0301
43. Bustamante C, Liphardt J, Ritort F *Phys. Today* **58** (7) 43 (2005)
44. Douarche F et al. *Europhys. Lett.* **70** 593 (2005)
45. Арнольд В И *Математические методы классической механики* (М.: Наука, 1989) [Arnold V I *Mathematical Methods of Classical Mechanics* (New York: Springer, 1997)]
46. Evans D J, Cohen E G D, Morriss G P *Phys. Rev. Lett.* **71** 2401 (1993)
47. Крылов Н С *Работы по обоснованию статистической физики* (М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950) [Krylov N S *Works on the Foundations of Statistical Physics* (Princeton, N.J.: Princeton Univ. Press, 1979)]
48. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *Письма в ЖЭТФ* **8** 1260 (1982)
49. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е, Препринт № 157 (Горький: НИРФИ, 1982); Kuzovlev Yu E, Bochkov G N, arXiv:1211.4167
50. Кузовлев Ю Е, Бочков Г Н *Изв. вузов. Радиофизика* **26** 310 (1983) [Kuzovlev Yu E, Bochkov G N *Radiophys. Quantum Electron.* **26** 228 (1983)]
51. Kuzovlev Yu E, cond-mat/0609515
52. Кузовлев Ю Е *ТМФ* **160** 517 (2009) [Kuzovlev Yu E *Theor. Math. Phys.* **160** 1301 (2009)]
53. Kuzovlev Yu E, arXiv:1209.5425; arXiv:1105.0025; arXiv:1207.0058
54. Малахов А Н *Кумулянтный анализ случайных негауссовых процессов и их преобразований* (М.: Сов. радио, 1978)
55. Kuzovlev Yu E, arXiv:1008.4376
56. Kuzovlev Yu E, arXiv:1302.0373
57. Lichtenberg A J, Leiberman M A *Regular and Stochastic Motion* (New York: Springer-Verlag, 1983) [Лихтенберг А, Либерман М *Регулярная и стохастическая динамика* (М.: Мир, 1984)]

Fluctuation-dissipation relations: achievements and misunderstandings

G.N. Bochkov. N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, prosp. Gagarina 23, 603950 Nizhny Novgorod, Russian Federation
E-mail: histat@rf.unn.ru

Yu.E. Kuzovlev. O.O. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine,
R. Luxembourg str. 72, 83114 Donetsk, Ukraine. E-mail: kuzovlev@fti.dn.ua

We discuss the "generalized fluctuation-dissipation relations (theorems)" introduced for the first time in our works of 1977–1984 as statistical-thermodynamical consequences of time symmetry (reversibility) of microscopic dynamics. It is shown, in particular, that various similar relations, including the "fluctuation theorems", that have appeared during and since the 1990s are essentially the alternative formulations or special cases of our old results.

PACS numbers: **05.20. – y**, **05.40. – a**, **05.70. – a**

Bibliography — 57 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **183** (6) 617–630 (2013)

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201306d.0617

Received 1 August 2012, revised 23 April 2013

Physics—Uspekhi **56** (3) (2013)