

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Принцип максимума производства энтропии: история возникновения и современное состояние

Л.М. Мартюшев

Принцип максимума производства энтропии (*Maximum Entropy Production Principle — MEPP*) был неоднократно и независимо предложен в середине XX в. в различных областях физики и оказался чрезвычайно эффективным при рассмотрении различных неравновесных задач. Рассказывается об основных направлениях работ, составивших основу этого принципа, приводится современная формулировка MEPP и его ограничения. Много внимания уделяется рассмотрению неравновесных фазовых переходов на основе MEPP, а также связи принципа с другими известными утверждениями о поведении энтропии. Обсуждается роль принципа при рассмотрении различных современных проблем как в физике, так и в биологии, в частности законов эволюции и определения понятия "жизнь".

**Ключевые слова:** производство энтропии, неравновесная термодинамика, неравновесные фазовые переходы, эволюция

PACS numbers: 01.65.+g, 05.65.+b, 05.70.Ln, 87.23.-n

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.08.038819>

### Содержание

1. Введение (586).
2. Первые формулировки принципа максимума производства энтропии (587).  
2.1. Принцип максимума производства энтропии в теоретической физике. 2.2. Принцип максимума производства энтропии в приложениях физики.
3. Современная обобщённая формулировка принципа максимума производства энтропии. Обоснование и ограничения принципа (590).  
3.1. Локальность. 3.2. Сложность.
4. Принцип максимума производства энтропии и другие известные утверждения о поведении энтропии (592).  
4.1. Неотрицательность производства энтропии. 4.2. Принцип минимума производства энтропии. 4.3. Информационный подход Джейнса. Фальсифицируемость принципа максимума производства энтропии. 4.4. Флуктуационные соотношения.
5. Неравновесные (кинетические) фазовые переходы и принцип максимума производства энтропии (595).  
5.1. Некоторые примеры. 5.2. Описание неравновесных переходов на основе принципа максимума производства энтропии. 5.3. Полные фазовые диаграммы. Метастабильность.

### 6. Современные направления развития принципа максимума производства энтропии (605).

6.1. Классические направления развития. 6.2. Принцип максимума производства энтропии в биологии. 6.3. Новые перспективные приложения принципа максимума производства энтропии последних лет.

### 7. Заключение (611).

### Список литературы (611).

Одна из главных целей теоретического исследования в любом разделе науки — найти точку зрения, относительно которой предмет представляется наиболее простым.  
Д.У. Гиббс (1881 г.)

### 1. Введение

В середине XX в. возникла гипотеза, согласно которой второй закон термодинамики может быть дополнен утверждением о том, что величина производства энтропии остаётся не только положительной, но и максимизируется в ходе эволюции неравновесной системы. Эта гипотеза или очень близкие к ней утверждения независимо появились в различных разделах теоретической физики, а также в прикладной гидродинамике, материаловедении, химии и биологии. Простота, глубина и естественность этой гипотезы, а также её полезность при решении многих теоретических и прикладных вопросов привели к тому, что её стали называть принципом максимума производства энтропии (MEPP — от англ. Maximum Entropy Production Principle) и рассматривать в качестве важного принципа современной неравновесной физики. Интерес к этой теме в начале XXI в. был очень велик, что привело к организации многочисленных специальных семинаров и конференций, в том числе в Бордо (Франция) (2003–2005 гг.), Сплите (Хорватия)

Л.М. Мартюшев. Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, просп. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Российской Федерации; Институт промышленной экологии УрО РАН, ул. Софии Ковалевской 20-а, 620219 Екатеринбург, Российской Федерации  
E-mail: leonidmartyushev@gmail.com

Статья поступила 24 апреля 2020 г.,  
после доработки 13 августа 2020 г.

(2006 г.), Йене (Германия) (2007–2010 гг.), Киото (Япония) (2008 г.), Канберре (Австралия) (2011 г.). Итог этой плодотворной работы частично отражён в сборниках, специальных выпусках журналов и обзорах в авторитетных журналах (см., в частности, [1–7]).

Последние пять-десять лет лавинообразный рост публикаций, связанных с МЕРР, замедлился. Таким образом, это направление исследований прошло длительную начальную фазу формирования и бурного роста и перешло к стадии зрелости. Сегодня настало время ещё раз обдумать принцип, вспомнив тех, кто стоял у его истоков, уточнить формулировку МЕРР и привести его ограничения, которым ранее не уделялось большого внимания<sup>1</sup>. Настало время рассказать о связи принципа с другими известными утверждениями об энтропии, а также о современных интересных и перспективных приложениях принципа. Со времени написания нами первого обзора о МЕРР [4] прошло почти 15 лет, тогда многое было неизвестно или не до конца понято. Появляющиеся в последнее время обзорные работы, так или иначе связанные с МЕРР, очень узкоспециальны, в них рассказывается об этом принципе, например, в рамках гидродинамики или материаловедения. Как следствие, на основе этих работ нельзя получить целостной картины относительно МЕРР, о его месте в науке и влиянии на различные приложения. Всё перечисленное стало причиной написания данного обзора. Особое внимание в обзоре удалено работам, которые появились в последние 10–15 лет и представляются важными для развития МЕРР-исследований.

Важной целью настоящего обзора является знакомство с МЕРР широкого круга исследователей, работающих в различных областях не только физики, но и смежных наук — от материаловедения до биологии. Поэтому при представлении материала в обзоре мы исходили в первую очередь из соображений максимальной доступности, стремясь к относительной простоте изложения. Этим объясняется малое число формул и специальной терминологии<sup>2</sup>. Конечно, в то же время мы стремились сохранить в настоящем обзоре строгость изложения. Если выбранный нами компромисс между доступностью и строгостью по той или иной причине не будет устраивать читателя, то он может обратиться к первоисточникам, ссылки на которые приводятся в обзоре.

## 2. Первые формулировки принципа максимума производства энтропии

Рассмотрим основные направления работ, которые составляют фундамент принципа максимума производства энтропии. Будем придерживаться хронологического порядка и постараемся быть предельно краткими, выделив лишь самое главное, так как эта тема ранее была подробно освещена в нашем обзоре [4]. Вместе с тем в этом разделе приводится ряд новых сведений о МЕРР, которым ранее не уделялось должного внимания.

<sup>1</sup> Это привело к ряду критических работ (см., например, [8–11]).

<sup>2</sup> Другой причиной является крайняя разноплановость материала, который необходимо рассмотреть (он простирается от различных разделов теоретической физики до материаловедения и биологии). Как следствие, при ином подходе обзор превратился бы в многотомную энциклопедию с множеством обозначений и специальных терминов.

### 2.1. Принцип максимума производства энтропии в теоретической физике

**2.1.1. Работы М. Колера и Дж. Займана (1948–1956 гг.).** Как хорошо известно, одним из распространённых способов решения линеаризованного кинетического уравнения Больцмана является вариационный метод, предложенный Д. Энскогом [12] (1917 г.) и Е. Хелундом [13] (1939 г.). Такой способ решения справедлив для газов, в которых: 1) длина свободного пробега молекул много больше радиуса действия межмолекулярных сил и в то же время меньше характерного размера задачи; 2) свойства газа немного отклоняются от равновесных. В 1948 г. М. Колер [14] переформулировал этот вариационный метод, взяв за основу экстремизацию производства энтропии с несколькими другими ограничениями. М. Колер, по-видимому, был одним из первых, кто использовал данный подход для описания транспорта электронов в металлах. Дж. Займан [15, 16] (1956 г.) был первым, кто переформулировал принцип Колера в виде, близком к современной формулировке, и придал ему статус физического закона (принципа), а не просто математического приёма решения уравнения Больцмана. Принцип Колера–Займана сформулирован следующим образом: *в неравновесных газовых системах функция распределения молекул по скоростям такова, что при заданных градиентах температуры, концентрации и средней скорости плотность производства энтропии является максимальной*. В статье [15] Дж. Займан высказывает идею о том, что *H*-теорема Больцмана часто считается своего рода молекулярно-кинетическим доказательством второго начала термодинамики и, по аналогии, рассматриваемый вариационный способ решения уравнения Больцмана обосновывает на молекулярном уровне существование достаточно общего утверждения о поведении производства энтропии в неравновесных системах (принципа максимума производства энтропии).

Обобщение вышеизложенных идей для плотных (в том числе квантовых) систем с сильным межчастичным взаимодействием было сделано Х. Накано (1959–1960 гг.), который указал не только на максимум производства энтропии, но и на максимизацию при этом коэффициентов переноса, вычисляемых в рамках теории линейной реакции [17–19]. Независимо от Накано подобное обобщение провели В. Кристоф и Г. Рёпке [20] в 1985 г. В рамках так называемого метода неравновесного статистического оператора принцип максимизации производства энтропии при варьировании параметров отклика системы в заданных внешних полях подробно рассмотрел Д.Н. Зубарев [21] (2002 г.).

**2.1.2. Работы Г. Циглера (1957–1987 гг.).** Направление работ Циглера относится к классической неравновесной термодинамике, постулирующей наличие в системе локального равновесия. В этом случае локальная энтропия системы  $s$  зависит от локальных термодинамических параметров  $\alpha_i$ , так же как и при полном равновесии, и скорость возникновения энтропии в локальном элементе объёма (производство энтропии,  $\sigma$ ) со временем  $t$  выражается в виде [22]

$$\sigma = \sum_i \frac{\partial s}{\partial \alpha_i} \frac{d\alpha_i}{dt}. \quad (2.1)$$

Изменение энтропии при изменении  $\alpha_i$  будем рассматривать как причину необратимого процесса и назовем её

термодинамической силой  $X_i$ . Скорость изменения  $\alpha_i$  со временем (реакцию системы) назовём термодинамическим потоком  $J_i$ . Тогда (2.1) примет вид

$$\sigma = \sum_i X_i J_i. \quad (2.2)$$

Связь между термодинамическими потоками и силами может быть произвольной (и в частном, наиболее простом случае — линейной) [22].

Занимаясь теорией пластичности, Г. Циглер обратил внимание на существующий там принцип максимума скорости диссипации механической энергии Р. Мизеса (1913 г.). В 1963 г. Г. Циглер, обобщая подход Мизеса, разработал оригинальный вариант дедуктивного построения неравновесной термодинамики (как линейной, так и нелинейной) на основе вариационного принципа [22–25]. Формулировка принципа Циглера следующая [22]: *если заданы термодинамические силы  $X_i$ , то истинные термодинамические потоки  $J_i$ , удовлетворяющие вспомогательному уравнению (2.2), дают максимум плотности производства энтропии  $\sigma(J)$ .* Математически этот принцип можно представить с использованием множителя Лагранжа  $\mu$  в виде

$$\delta_J \left[ \sigma(J_k) - \mu \left( \sigma(J_k) - \sum_i X_i J_i \right) \right]_X = 0. \quad (2.3)$$

Варьируя по термодинамическим потокам при постоянных силах, из (2.3) можно получить следующую связь потоков и сил:

$$X_i = \frac{\sigma(J)}{\sum_i (J_i \partial \sigma / \partial J_i)} \frac{\partial \sigma}{\partial J_i}. \quad (2.4)$$

Как видно из (2.4), связь между термодинамическими потоками и силами может быть как линейной, так и нелинейной. Это важное следствие принципа Циглера. Соотношение (2.4) получило название условия ортогональности (поскольку геометрически оно означает, что термодинамическая сила  $X_i$ , соответствующая скорости  $J_i$ , ортогональна поверхности  $\sigma(J_i) = \text{const}$ ).

Если  $\sigma = \sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k$  (где  $R_{ik}$  — матрица коэффициентов), то из (2.4) легко получаются основные соотношения линейной неравновесной термодинамики Л. Онзагера (1931 г.), включая соотношение взаимности для кинетических коэффициентов  $L_{ik}$  ( $= R_{ik}^{-1}$ ) [4, 22]:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (2.5)$$

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (2.6)$$

С помощью (2.5), (2.6) замыкается система уравнений переноса энергии, импульса и массы, что и позволяет её решать.

Принцип Циглера можно сформулировать и в силовом пространстве для случая, в котором производство энтропии зависит только от  $X_k$ , а термодинамические потоки заданы. Согласно Циглеру производство энтропии как функция потоков (или сил) должно быть известно, а также обладать свойствами выпуклости (что обеспечивает однозначную связь между потоками и силами).

Надо признать, что изложение материала Циглером носило достаточно формализованный характер, а в качестве примеров применения принципа им были пред-

ложены лишь некоторые задачи теории пластичности и химической кинетики [22–25], для решения которых имеются также альтернативные методы. Это, а также наличие в самой неравновесной термодинамике иных вариационных формулировок, справедливых для нелинейного случая, привели к тому, что принципу Г. Циглера не придали в его время должного значения и он не получил широкой известности.

**2.1.3. Работы Д. Беретты и С. Георгиу-Свищевского (1987–2001 гг.).** Задавшись вопросом, нельзя ли как-то объединить такие две успешные теории, как термодинамика (в том числе необратимая) и квантовая теория, ряд учёных: Г. Хадцопулос (G. Hatsopoulos), И. Гифтопулос (E. Gyftopoulos) и Д. Беретта — разработали так называемую квантовую термодинамику (см., например, [26–31]). Квантовая термодинамика постулирует, что система обладает гораздо более широким набором состояний по сравнению с рассматриваемым в традиционной квантовой механике и основывается на некотором новом нелинейном уравнении движения. Эта динамика сводится к обычной квантовой динамике Шредингера—фон Неймана только в особых условиях, что является следствием естественной тенденции изолированной системы переходить из любого неравновесного состояния в состояние равновесия с большей энтропией. С другой стороны, в квантовой термодинамике законы термодинамики и необратимости возникают как следствия квантово-динамического поведения элементарных составляющих отдельной материальной системы, микроскопической или макроскопической, простой или сложной.

Развиваемая теория сталкивалась с рядом трудностей. Важным развитием данного направления с точки зрения темы настоящего обзора стала работа Д. Беретты [32] (1987 г.), в которой показано, что предполагаемая нелинейная эволюция происходит вдоль направления, соответствующего наискорейшему увеличению энтропии (steepest entropy ascent) при заданных ограничениях в системе. Изначально наискорейшему увеличению энтропии не придавалось особой важности, оно рассматривалось в качестве математического метода (ansatz) по градиентной экстремизации, основанной на старейшем эффективном способе минимизации нелинейных функций. Однако примерно через 14 лет, не зная о работах [26–32], С. Георгиу-Свищевский [33, 34] (2001 г.) независимо получает уравнение динамики и ряд выводов, схожих с приведёнными Д. Береттой. При этом С. Георгиу-Свищевский использует явный вариационный принцип, основанный на максимизации производства энтропии при определённых ограничениях на энергию и вероятность. Вместе с тем в работе [33] особо оговаривается, что вводимый принцип не противоречит известному принципу Пригожина, так как у Пригожина "производство энтропии эволюционирует по направлению к минимуму максимальных в каждый момент значений". Это заключение, как показано ниже, в целом оказывается близким современным представлениям.

Работы [33, 34] инициировали новый интерес Д. Беретты к рассматриваемой здесь теме. Так, в его работе [35] приводится анализ результатов С. Георгиу-Свищевского и более явный вывод уравнения движения по методу наискорейшего увеличения энтропии. Также нельзя не отметить очень интересные результаты Д. Беретты о

максимально возможной величине производства энтропии и связи этой величины с принципом неопределенности энергии – время Гейзенберга [35, 36]. После лавинообразного появления связанных с МЕРР многочисленных работ, инициированных во многом обзором [4], Д. Беретта стал рассматривать свой метод наискорейшего увеличения энтропии как один из вариантов МЕРР [36] и получил ряд интересных следствий этого принципа в рамках классических подходов неравновесной физики, выйдя за пределы своих прежних работ по квантовой термодинамике (см., например, [37]).

## 2.2. Принцип максимума производства энтропии в приложениях физики

Кратко обсудим лишь наиболее известные направления работ, вводящие МЕРР (или схожие принципы) для решения конкретных задач. Другие примеры можно найти, например, в [1–7].

**2.2.1. Геофизические работы Г. Палтриджа (1975–2001 гг.) и гидродинамические исследования В. Малкуса (1954–2003 гг.).** Начиная с 1975 г. появился ряд публикаций, в которых Г. Палтридж рассчитывал глобальный климат с помощью некоторой зонной модели, дополненной принципом максимального производства энтропии [38–42]. Суть подхода состояла в следующем. Климатическая модель представляла собой набор ячеек, характеризуемых рядом определяющих атмосферу – океан средних параметров: поверхностная температура, доля облачности, горизонтальные потоки энергии через границы зоны в атмосфере и океане и т.д. Для каждой ячейки записываются уравнения баланса энергии. Поскольку этих уравнений баланса оказывается недостаточно для нахождения всех характеристик ячейки, возникла необходимость введения дополнительного предположения о том, что в каждой ячейке устанавливаются такие суммарные (в атмосфере и океане) горизонтальные тепловые потоки, чтобы интегральное по ячейкам производство энтропии было максимальным [39–41]. В результате с помощью этой модели Палтридж нашёл среднегодовые распределения температуры, потоков тепла и облачности на Земле, которые хорошо согласовывались с наблюдаемыми. Как следствие, подход Палтриджа по максимизации производства энтропии получил достаточно широкое распространение в работах, посвящённых изучению климата Земли и других планет Солнечной системы [1–3]. Существенной проблемой, с которой столкнулись Палтридж и его последователи, явилось обоснование введённого принципа максимума производства энтропии. Важнейшим аргументом в поддержку стала ссылка на исследования В. Малкуса. Кратко остановимся на них.

Начиная со своих первых работ в 1954–1958 гг. и на протяжении почти полувека В. Малкус теоретически и экспериментально отстаивал гипотезу о том, что течение жидкости, становясь турбулентным, максимизирует некоторый функционал при заданных ограничениях на течение [43–47]. Изучалось турбулентное течение как при тепловой конвекции, так и при перепаде давления. Для этих двух задач продемонстрирована плодотворность утверждения о том, что при заданном числе Рэлея (Рейнольдса) среди множества возможных стационарных режимов течения реализуется турбулентный режим, обеспечивающий максимальный перенос тепла (диссипации). В заключении работы [47] Малкус, в частности, пишет:

"Наблюдаемыми решениями уравнения Навье–Стокса будут те решения, усреднённые потоки которых имеют максимальную скорость диссипации". В той же работе Малкус отождествляет среднюю скорость диссипации усреднённых потоков и производство энтропии. Приведённые идеи В. Малкуса оказали очень большое влияние на развитие теории турбулентного движения, стимулируя новые интересные подходы, в частности вариационный метод Л. Ховарда для получения верхних границ диссипативных функционалов [48–50].

**2.2.2. Работы по неравновесной кристаллизации (1946–1990 гг.).** В физике неравновесной кристаллизации принцип максимальности производства энтропии возник естественным образом из принципа максимальности скорости кристаллизации. По-видимому, первым использовал принцип максимальности скорости роста кристалла К. Зенер [51] (1946 г.). Исследуя проблему отбора скорости и характерного размера при образовании перлита, Зенер предположил, что из множества возможных значений, удовлетворяющих его модели, устойчивый перлит обладает такой структурой, которая максимизирует скорость его образования. Занимаясь похожими проблемами, Дж. Кан [52] (1959 г.) пришёл к следующему выводу: "Предположение, что система выбирает *максимум уменьшения* свободной энергией, очень полезно, и представляется, что оно может быть выведено из более фундаментальных кинетических предположений". Легко показать (см., например, [4]) тождественность этого утверждения принципу максимума производства энтропии.

В последующие годы максимизировать скорость при неравновесной дендритной кристаллизации независимо предложили Д. Тёмкин [53] (1960 г.) и В. Тиллер с соавтором [54] (1961 г.). В последней работе обсуждаются связь максимизации скорости и производства энтропии и, что очень важно, принцип Пригожина. Обнаружив, что найденные ими решения не удовлетворяют этому принципу, авторы [54] пишут: "Либо принцип минимума производства энтропии неверен, либо мы пренебрегли важным, но не очевидным вкладом в производство энтропии при дендритном росте". Начиная с 1964 г. Д. Киркалди [55–57], анализируя данные, полученные Зенером и Каном, указывает, что экспериментальные и теоретические результаты говорят скорее не о принципе максимальной скорости, а о максимизации производства энтропии при варьировании свободных (не заданных внешними условиями) характеристик рассматриваемой системы (например, характерного размера).

Важной вехой работ по рассматриваемой теме стали исследования и выводы Э. Бен-Джекоба [58, 59] (1989–1990 гг.), выдвинувшего следующий принцип: динамически отбираемой морфологией при неравновесной кристаллизации является наиболее быстро растущая. Другими словами, если возможно существование более чем одной морфологии, то только наиболее быстро растущая является нелинейно устойчивой и, следовательно, наблюдаемой. Необходимо заметить, что Э. Бен-Джекоб [58, 59] высказывает гипотезу о том, что критерием отбора морфологии при кристаллизации в общем случае является не скорость роста кристалла, а производство энтропии. Эта идея не осталась незамеченной.

В частности, очень интересной в контексте обсуждаемой темы является работа А. Хилла [60], который

использовал экспериментальные данные о скачкообразном изменении направления роста ветвей дендрита хлорида аммония при кристаллизации из раствора при изменении пересыщения (изменение от  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$ ). Хилл аппроксимировал зависимость скорости роста главной ветви дендрита от пересыщения до и после морфологического перехода с помощью линейных функций. Используя эти данные, он построил зависимости производства энтропии от пересыщения для  $\langle 110 \rangle$ - и  $\langle 100 \rangle$ -дендритов. Пересыщение, соответствующее точке пересечения этих кривых, отличалось менее чем на 3 % от наблюдаемого пересыщения, при котором происходил переход, причём именно от структуры с меньшим производством энтропии к структуре с большим. Основываясь на столь поразительном согласии теории и результатов эксперимента, Хилл подтвердил гипотезу Э. Бен-Джекоба о том, что производство энтропии управляет отбором неравновесно кристаллизующихся структур.

### **3. Современная обобщённая формулировка принципа максимума производства энтропии. Обоснование и ограничения принципа**

У истоков формулировки единого принципа на основе обобщения имеющейся в различных приложениях информации о МЕРР стоял Я. Савада [61]. Не зная о существующих термодинамических и кинетических формулировках МЕРР (см. раздел 2.1), Савада ещё в 1981 г. дал достаточно оригинальную частную термодинамическую формулировку МЕРР. Сегодня эта формулировка и аргументы Савады, основанные частично на втором начале термодинамики, имеют лишь исторический интерес. Однако несомненная ценность работы Савады заключалась в том, что он указал на связь МЕРР с существующими в то время опытными данными по кристаллизации и в гидродинамике (см. раздел 2.2), а также с принципом Лотки в биологии (см. раздел 6.2). Помимо того, Савада подчеркнул, что состояние с максимальным производством энтропии наиболее устойчиво к возмущениям среди всех возможных (метастабильных) состояний. Для подтверждения этого вывода он провёл компьютерные расчёты диссиликативных структур при электроконвекции, при нелинейных химических реакциях (брюсселятор) и кристаллическом росте [62–64]. Савада был также среди первых, кто был вынужден согласовать свою формулировку принципа максимума производства энтропии с утверждением Пригожина о минимуме той же величины, задуматься об области применимости принципа, а также вступить на страницах журнала в полемику с критиками МЕРР с точки зрения химии [65].

Перейдём теперь от истории к современным представлениям. Из приведённой в разделе 2 информации следует, что утверждения о максимизации производства энтропии появлялись в различных разделах науки независимо и использовались при рассмотрении разнообразных систем и масштаба (способа) описания. Причём указанные утверждения демонстрировали свою эффективность при решении задач. Всё это в результате привело в 2010 г. к современной обобщённой формулировке принципа максимума производства энтропии [6, 66, 67]: на каждом уровне описания при заданных внешних ограничениях связь между причиной и

реакцией неравновесной системы устанавливается такой, чтобы максимизировать плотность производства энтропии.

Поясним эту обобщённую формулировку на примере неравновесной кристаллизации из раствора. Пусть задано пересыщение (градиент концентрации). Тогда на кинетическом уровне описания рассматриваемой системы функция распределения молекул по скоростям, а с ней и коэффициент диффузии устанавливаются такими, чтобы максимизировать плотность производства энтропии. На термодинамическом уровне описания связь между потоком вещества и градиентом концентрации (термодинамической силой) устанавливается такой, чтобы максимизировать соответствующую плотность производства энтропии. Кристалл при неравновесном росте, когда его размер превысит некоторое критическое значение, может потерять морфологическую устойчивость. В результате форма кристалла существенно изменяется, например происходит переход от правильного многогранника к дендриту. Причиной такого перехода является различное локальное пересыщение в растворе вблизи фронта кристаллизации. Реакцией системы на это воздействие является возрастание потока частиц из раствора в кристалл из-за увеличения площади кристалла (и, как следствие, усложнения его формы). Подобное бифуркационное преобразование также согласуется с максимизацией локального производства энтропии. Таким образом, для рассматриваемого простейшего примера существует как минимум три уровня описания, для которых применим обобщённый МЕРР.

Как видно из изложенного в разделе 2, принцип возник как полезная гипотеза, позволяющая либо сжато обобщить известные закономерности, либо успешно решать некоторые возникающие проблемы. Естественно, встаёт вопрос о возможности обоснования этого принципа. Как хорошо известно, строгое теоретическое доказательство любого фундаментального принципа невозможно по определению. Действительно, ведь сам принцип лежит в основе возводимой теории. Поэтому о любом доказательстве принципа можно говорить лишь достаточно условно. В частности, нередко считается достаточно обоснованным тот принцип, с помощью которого сделано относительно много успешных обобщений и предсказаний. Иным возможным обоснованием принципа считается установление его связи с другими принципами и законами. Обсудим с такой точки зрения МЕРР.

С позиции неравновесной термодинамики Г. Циглер показал, что в ряде случаев (в частности, когда производство энтропии является однородной функцией термодинамических потоков или сил) можно легко получить условие ортогональности, а из него и сам экстремальный принцип [4, 22, 23]. Другое возможное термодинамическое обоснование МЕРР приведено в [68]. Его суть следующая. Будем считать, что второй закон термодинамики справедлив (т.е. производство энтропии положительно,  $\sigma \geq 0$ ). Пусть задана одна термодинамическая сила  $X = \text{const} \geq 0$  и нам необходимо доказать, что система выбирает значение термодинамического потока  $J$  (а значит, и  $\sigma$ , как известно, равного  $XJ$ , см. (2.2)), максимально возможное. Полагаем, что имеется несколько различных потоков. Все они должны быть неотрицательными, так как  $\sigma \geq 0$  (потоки направлены в сторону уменьшения термодинамической силы). Выбор начала

отсчёта потоков для наблюдателя, находящегося в рассматриваемой системе, в общем случае произволен. Пусть начало отсчёта выбрано так, чтобы максимальный поток из возможных в системе оказался нулевым. Тогда относительно выбранной системы отсчёта все остальные потоки окажутся отрицательными и, как следствие, соответствующие им производства энтропии также будут отрицательными. Но это противоречит второму началу термодинамики. Считая, что второй закон является универсальным законом природы и не зависит от подобных преобразований (впрочем, это можно здесь рассматривать в качестве постулата, своего рода обобщённого преобразования Галилея), мы заключаем, что при заданной термодинамической силе реализуется лишь максимально возможный поток, а следовательно, и максимальное производство энтропии.

Обоснование МЕРР с позиции статистической физики строится главным образом на основе информационной энтропии и связанном с ней подходе, предложенном Э. Джейном [69, 70] (1957 г.). В этом направлении наиболее цитируемыми являются работы Р. Девара [71, 72] (2003, 2005 гг.) (ссылки на другие работы можно найти в [4]). Девар в работах [71, 72] пытается связать максимум информационной траекторной энтропии и МЕРР. Эти работы, безусловно, полезны и интересны. Однако их никак нельзя назвать работами, в которых данная проблема решена. Действительно, как видно из критического анализа этих работ (см., например, [4, 73]), вывод Девара не только использует ряд неочевидных принципиальных допущений, но и в ряде моментов является нестрогим и ошибочным. Об общих методологических недостатках подхода Э. Джейна для обоснования принципов сказано в разделе 4.3.

МЕРР, как и любой другой принцип, имеет свою область применимости, обладая рядом ограничений. Существует два основных ограничения [6, 74, 75], которые, как показывает анализ литературы, чаще всего не учитываются в работах, посвящённых применению принципа. Как следствие, это приводит к ошибкам в использовании принципа и недоразумениям [8–11]. Обсудим в разделах 3.1 и 3.2 эти два основных ограничения МЕРР.

### 3.1. Локальность

Математическая формализация явлений на минимально возможном масштабе выбранного уровня представления наиболее сложна при теоретическом описании. Это следствие того, что, искусственно огрубляя (дискретизируя на неделимые далее элементы) пространство/время, необходимо каким-то образом учесть существование нижележащих уровней описания. Принятый наименьший масштаб (элемент) является наиболее важным для всего рассматриваемого описания, так как находится в его основании. Именно на этом масштабе справедлив МЕРР и его применение наиболее эффективно и безошибочно. Находя с помощью МЕРР линейные или нелинейные связи между причиной и реакцией в системе на этом самом нижнем масштабе, можно далее двигаться по "масштабной лестнице" выше, учитывая действующие в системе законы сохранения, наложенные связи, граничные условия и т.д. На "высших" масштабах производство энтропии может вести себя произвольным образом, в зависимости от конкретики той или иной задачи. Простейший пример: изучая теплоперенос в стержне при термодинамическом уровне описания, мы вначале опре-

деляем с помощью МЕРР линейную локальную связь между потоком тепла и градиентом температуры (закон Фурье). Далее, привлекая уравнение теплового баланса, мы можем, интегрируя, рассчитать в зависимости от наложенных ограничений временные и пространственные распределения температуры в стержне. Ограничения и начальные условия могут быть очень разнообразными, поэтому в общем случае можно получить на этом втором этапе уже любое поведение производства энтропии [76]. Относительно свойств решений указанных уравнений никаких выводов МЕРР не делает.

В этом смысле МЕРР — локальный, а не интегральный принцип. Ещё раз подчеркнём, что максимальность производства энтропии и определяемые с её помощью связи причины и реакции выполняются для некоторого наименьшего для рассматриваемого уровня описания пространственного/временного элемента. Очевидно, что характерный размер элемента для каждой задачи может быть различным и непосредственно связанным с уровнем описания. МЕРР в общем случае может *не выполнятся* для интегрального случая, т.е. при анализе суммарного (по пространству, времени) производства энтропии. Для последних систем МЕРР может оказаться справедливым лишь в некоторых особых случаях (в частности, при относительно небольших отклонениях от равновесия).

### 3.2. Сложность

Принцип справедлив для сложных (complex) систем. Это ограничение подробно рассмотрено ещё Г. Циглером [23]. Понятие сложности формализуется через особое свойство системы: производство энтропии общей системы (процесса) *не является* аддитивной функцией производств энтропии подсистем (подпроцессов). Так, например, в линейном термодинамическом приближении производство энтропии сложного процесса, состоящего из двух "подпроцессов", характеризуемых потоками  $J_1$  и  $J_2$ , как известно, с точностью до множителей имеет вид  $J_1^2 + J_2^2 + 2J_1J_2$ . Здесь последнее слагаемое как раз отвечает за неаддитивность.

В природе могут существовать системы, в которых сохраняется аддитивность при "образовании" из подсистем. Такие системы называют составными (compound) [23]. Для составных систем МЕРР в общем случае несправедлив. Примером составной системы является химическая система, состоящая из независимо протекающих химических реакций. Очевидно, что в этом случае производство энтропии, выделяемое независимыми реакциями в системе, представляет собой сумму независимых слагаемых, относящихся к каждой реакции. Каждая реакция в отдельности подчиняется МЕРР [75, 77–79], но совокупность реакций, образующих составную систему, подчиняться МЕРР в общем случае не будет. Здесь видна некоторая аналогия с обсуждённой в разделе 3.1 локальностью: МЕРР применим к каждому локальному элементу (реакции), но, когда мы суммируем отдельные локальные элементы, для интегральной (составной) системы МЕРР может оказаться несправедливым.

В связи с этим приводимые иногда в литературе системы реакций (модель Шлегля и т.п.), будто бы опровергающие МЕРР [9, 10], не говорят ничего нового. Подобные модели представляют собой небольшой набор последовательных или параллельных химических реакций, которые *не влияют* друг на друга. Если известны

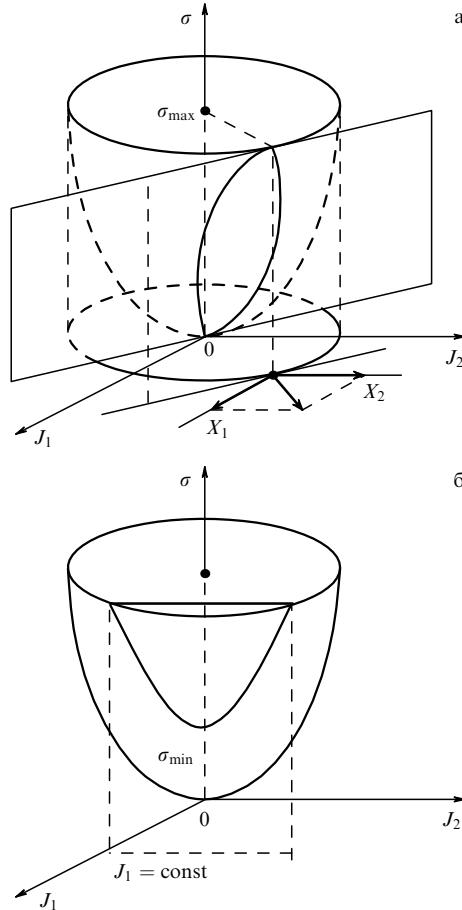
свойства отдельных реакций (в частности, их константы скоростей), то это позволяет полностью описать (рас-считать) поведение составленного из них химического процесса; если известны величины производства энтропии отдельных реакций, то это полностью определяет производство энтропии суммарного процесса (так как общее производство энтропии является простой суммой производств энтропий отдельных процессов). Очевидно, что с точки зрения высказывания о сложности системы не является сложной. Поэтому поведение производства энтропии для такой составной (не сложной) системы может не подчиняться МЕРР. Более того, для таких систем вообще вряд ли можно найти некоторую общую закономерность или принцип, которому бы система подчинялась (ввиду её полной "детерминистичности"). В этом мы полностью согласны с выводами Р. Ландауэра [80, 81]. Действительно, любой опытный химик или радиоинженер способны сконструировать систему из элементов (с известными свойствами, не изменяющимися при составлении системы) так, чтобы производство энтропии или любая другая величина этой системы вели себя любым заранее заданным способом. Отметим, что предположение о независимости реакций, оказавшееся очень плодотворным в химической кинетике, не является общим. Известно много нарушений. Многочисленные примеры можно найти среди реакций следующих типов: сопряжённых, цепных, фотохимических, каталитических [82, 83]. Очевидно, что в случае нарушения предположения о независимости реакций система химических реакций становится сложной, для описания которой применим МЕРР.

Понятие "сложная система" означает гораздо большее. Как известно [84–86], система, состоящая из большого числа разнородных элементов, соединённых нелинейными связями, приобретает новые, иногда очень неожиданные свойства, которые затруднительно (а может быть, и невозможно) вывести из исследования отдельных элементов или связей. Обобщённо такое свойство системы носит название "эмержентность" и является важнейшим свойством действительно сложной системы. Здесь уместно процитировать Аристотеля, утверждавшего, что "целое больше, чем сумма его частей". Так, свойства большого коллектива молекул (порядка числа Авогадро) достаточной плотности не аддитивны по отношению к свойствам отдельных молекул, составляющих коллектив<sup>3</sup>, а свойства биологической популяции не сводимы лишь к свойствам отдельных особей. С точки зрения производства энтропии сложность (эмержентность) системы проявляется в неаддитивности этой величины при образовании системы из составляющих её подсистем.

#### 4. Принцип максимума производства энтропии и другие известные утверждения о поведении энтропии

##### 4.1. Неотрицательность производства энтропии

Если постулировать принцип максимума производства энтропии, то утверждение о неотрицательности произ-



**Рис. 1.** Геометрическая интерпретация принципов максимума (а) и минимума (б) производства энтропии при наличии в системе двух термодинамических потоков (сил) [6].

водства энтропии (важнейшая часть второго начала термодинамики для неравновесных процессов) можно получить как следствие МЕРР [4]. Действительно, допустим, что в некоторой гипотетической термодинамической системе производство энтропии может принимать значения меньше нуля. В соответствии с термодинамической формулировкой МЕРР физически реализуемым потоком будет тот, при котором производство энтропии является наибольшим. Другими словами, производство энтропии системы будет равно максимальному положительному значению из возможных. Если предположить, что нет ни одного удовлетворяющего заданной термодинамической силе термодинамического потока, такого, чтобы производство энтропии было больше нуля, то тогда всегда есть вариант выбрать значение потока равным нулю (рис. 1а). Следовательно, производство энтропии тоже будет равно нулю и это значение в данном экзотическом примере будет максимальным. Таким образом, согласно принципу максимума производства энтропии никогда не может быть физически реализуемых состояний с отрицательным производством энтропии.

##### 4.2. Принцип минимума производства энтропии

Принцип минимума производства энтропии в 1945–1947 гг. сформулировал И. Пригожин. Его формулировка следующая [76–78]: пусть в системе выполняются основные соотношения линейной неравновесной термодинамики (2.5), (2.6) и поддерживается постоянной часть

<sup>3</sup> Отсюда, в частности, известные сложности решения уравнения Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ) в физике жидкости.

из общего числа термодинамических сил  $X_i$ , тогда необходимым и достаточным условием *стационарности* неравновесной системы будет минимум плотности производства энтропии.

Основными недостатками этого принципа обычно считают два момента (см., например, [6, 76]). Первое — принцип справедлив лишь для *линейной* неравновесной термодинамики. Второе, более существенное, — принцип неконструктивен, так как информация, необходимая для его применения, должна быть настолько полной, что принцип не добавляет ничего нового и прямое решение задачи с помощью законов сохранения и (2.5), (2.6), как правило, оказывается гораздо проще, чем с помощью принципа Пригожина. Принцип минимума, введённый и доказанный как локальный (дифференциальный), пытались использовать для нахождения пространственного распределения физических величин (т.е. распространить принцип на интегральный случай) (см., например, [77]), однако, как показано (см., например, [76]), такое расширенное понимание принципа является по большей части ошибочным.

Принцип Пригожина можно считать следствием МЕРР. Действительно, как говорилось в разделе 2.1, из МЕРР можно получить основные соотношения линейной неравновесной термодинамики (2.5) и (2.6). Следовательно, введя ряд дополнительных ограничений, следуя Пригожину, можно доказать принцип минимума производства энтропии. Иногда возникает недопонимание, как одна и та же величина (производство энтропии) может быть и максимальной, и минимальной. Причина заключается в ограничивающих условиях, которые используются в задачах при варьировании производства энтропии, — они существенно различаются. Геометрическая интерпретация для случая двух потоков и  $\sigma = R_{11}J_1^2 + 2R_{12}J_1J_2 + R_{22}J_2^2$  представлена на рис. 1. Согласно МЕРР (рис. 1а) максимум плотности производства энтропии ищется по  $J_1, J_2$  на сечении параболоида  $\sigma = R_{11}J_1^2 + 2R_{12}J_1J_2 + R_{22}J_2^2$  плоскостью, перпендикулярной векторам с компонентами  $X_1 = \text{const}$ ,  $X_2 = \text{const}$  (эта плоскость находится под углом к оси ординат). В методе Пригожина (рис. 1б) экстремум ищется по  $J_2$  на сечении того же параболоида плоскостью  $J_1 = \text{const}$ .

В результате максимизации по методу Циглера находится связь термодинамических потоков и сил (2.4) (или (2.5), (2.6) для рассматриваемого в примере выше частного вида  $\sigma(J)$ ), а при применении метода Пригожина (в котором постулируется (2.5) и (2.6)) обнаруживается, что  $J_2 = 0$  соответствует минимальности плотности производства энтропии.

Указанные экстремизации ввиду различия характерных времён процессов могут происходить последовательно во времени и у одной системы [6]. Действительно, допустим, что в течение некоторого интервала времени  $\tau_0$  термодинамические силы постоянны. Тогда, согласно принципу максимума, система будет так подстраивать свои термодинамические потоки, чтобы производство энтропии было максимальным. Если производство энтропии — квадратичная функция, то в результате такой подстройки связь между потоками и силами установится линейной и система переходит в стационарное неравновесное состояние на более длительных (чем  $\tau_0$ ) временах  $\tau$ .

В качестве примера рассмотрим локальный элемент достаточно плотной среды размером  $L$ . Пусть в нём

могут происходить диффузионные и тепловые процессы. Как известно, коэффициенты переноса пропорциональны произведению длины свободного пробега молекул  $\lambda$  на их среднюю скорость  $v$ . Тогда характерное время подстройки потоков под силы  $\tau_0 \propto \lambda/v$ , а характерное время изменения термодинамических сил  $\tau \propto L^2/(\lambda v) = \tau_0 L^2/\lambda^2$ . В рассматриваемом случае  $L/\lambda \gg 1$ , значит,  $\tau \gg \tau_0$ . Таким образом, действительно, в системе имеются два существенно различных характерных времени, при которых сформировавшиеся по Циглеру потоки (соотношения (2.5), (2.6)) начнут уменьшать термодинамические силы, а те в свою очередь — потоки и т.д., вследствие чего производство энтропии достигает минимума. Наблюдается иерархия процессов: на малых временах система максимизирует производство энтропии при фиксированных силах и в результате оказываются справедливыми линейные соотношения между потоками и силами, на большом масштабе времени система "варьирует" свободные термодинамические силы для уменьшения производства энтропии.

#### 4.3. Информационный подход Джейнса.

##### Фальсифицируемость принципа максимума производства энтропии

Свообразный подход (так называемый MaxEnt) к получению основных соотношений статистической физики на основе информационной энтропии был предложен Э. Джейнсом [69, 70] в 1957 г. В настоящее время этот подход достаточно широко используется в статистической физике, в том числе при обсуждении МЕРР [71, 72, 87, 88]. При описании неравновесных процессов с помощью MaxEnt экстремизируют траекторную энтропию с целью определения функции распределения траекторий в фазовом пространстве. При этом формулу для расчёта траекторной энтропии считают тождественной формуле для информационной энтропии Шеннона. Согласно Джейнсу подобный алгоритм является наиболее объективным (непредвзятым) способом найти функцию распределения. Эта максимизация происходит с учётом существующих (или предполагаемых) ограничений. Далее найденная функция распределения используется для расчёта интересующих неравновесных свойств процесса. Важной особенностью этого подхода является то, что несогласованность между предсказанными свойствами и результатами эксперимента относят лишь к ошибочности принятых ограничений. Ограничения уточняются, и вся процедура снова повторяется. Таким образом, информационный подход представляет собой, по сути, метод согласования набора ограничений и экспериментальных данных.

Сделаем несколько замечаний относительно данного подхода [4, 6]:

1) рассматриваемый подход представляется наиболее простым способом построения статистической термодинамики (классической и квантовой), основанным, по сути, на одной гипотезе и лишённым ряда сложностей (эргоидическая гипотеза и т.д.);

2) хотя изначально теория информации создавалась с помощью некоторых понятий статистической физики, в настоящее время, следуя Джейнсу, можно принять информационный подход за основу при построении статистической физики. Тогда формализм статистической механики оказывается некой последовательностью действий, выполняя которые, мы имеем возможность полу-

чить наилучшую оценку при существенной ограниченности наших знаний о микромире (это статистическая методика предупреждения возможных ошибок).

Как говорилось в разделе 3, существовал ряд в целом неудачных попыток с помощью MaxEnt обосновать MEPP, вводя ряд неочевидных допущений и ограничений [71, 72]. Здесь хотелось бы указать на принципиальную методологическую проблему подобных попыток [71, 72, 87, 88]. Метод Джейнса — это экономный алгоритм получения известного (общепринятого) решения. Однако если решение неизвестно (или допустимо несколько решений), то любой желаемый результат (уравнение, закон, принцип) может быть получен данным методом подбором соответствующих ограничений, либо, если это сложно, всегда можно использовать другие виды информационной энтропии, которых в последние годы появилось множество (например, Ренни, Цаллиса и др.). В этом смысле метод Джейнса крайне субъективен. Данная математическая процедура способна генерировать множество всевозможных процедур, однако ценность таких математических упражнений весьма сомнительна для физики. Появляющееся под влиянием подобных упражнений представление о близкой связи MaxEnt и MEPP иногда приводит к мнению, что MEPP, подобно MaxEnt, является не важным принципом физики (в классическом понимании), а лишь некоторым алгоритмом (методикой) принятия решений для прогноза поведения неравновесных процессов [87, 88]. Очевидно, что такое представление ошибочно. Действительно, если встать на подобную информационную точку зрения, то и второй закон термодинамики, и другие известные утверждения в физике можно считать не законами или принципами, а полезными алгоритмами, применяемыми нами (так как всегда можно подобрать ограничения и функциональный вид меры информации, чтобы получить любой желаемый закон, используя MaxEnt, и тем самым напрямую связать их).

Исторически MEPP возник на основе анализа теоретических и экспериментальных данных как итог большой и длительной работы различных исследователей. Этим он не отличается от других законов и принципов, принятых в физике. Таким образом, MEPP — физический принцип, принципиально отличающийся от MaxEnt. MEPP сам является ключевым объективным ограничением существующего мира и нас, этот мир познающих, подобно первому и второму законам термодинамики или закону сохранения заряда и принципу неопределенности Гейзенberга.

На то, что MEPP — это принцип природы, а не математическая процедура получения наилучшего предсказания о поведении системы при недостаточности сведений о ней, указывает рассмотрение MEPP с позиции К. Поппера о фальсифицируемости. Способов фальсификации MEPP в смысле Поппера можно предложить множество. Наипростейшим экспериментом<sup>4</sup> по опровержению MEPP может быть измерение производства энтропии в момент бифуркации сложной системы при её самопроизвольной эволюции<sup>5</sup>. Система должна удовле-

тврять основным ограничениям, указанным в разделе 3. Если наиболее вероятным реализуемым состоянием системы из ряда возможных окажется состояние не с максимальным производством энтропии, то MEPP, по Попперу, будет опровергнут. Поэтому с точки зрения представлений Поппера и ряда его последователей MEPP фальсифицируем и, следовательно, научен. Напротив, MaxEnt никогда нельзя опровергнуть результатом эксперимента, поэтому MaxEnt представляет собой лишь некоторую математическую процедуру.

Однако, по нашему мнению, вопрос опровержения любого принципа, и не только MEPP, более сложен, чем это может показаться на первый взгляд. Как следствие, рассмотрение данного вопроса лишь с позиции работ К. Поппера является слишком упрощенным, особенно после опубликования критических работ И. Лакатоса (1970–1978 гг.) по методологии научно-исследовательских программ. Согласно философским размышлению И. Лакатоса главным критерием научности подхода (в нашем случае теорий, использующих MEPP) является приращение фактического знания благодаря предсказательной силе метода. Рост количества публикаций, связанных с MEPP, в последнее время и полученные интересные результаты в различных областях науки, от физики до биологии, лучше всего демонстрируют и научность, и важность принципа максимума производства энтропии. Некоторые примеры приведены в разделах 5 и 6.

#### 4.4. Флуктуационные соотношения

В последние два десятилетия представления о неравновесных процессах, в том числе существенно далёких от равновесия, обогатились доказательствами группы близких по содержанию теорем, носящих общее название — флуктуационные (см. работы [89–93]). Их основное утверждение состоит в том, что вероятность  $P(+\Omega)$  отклонения диссипативного функционала  $\Omega$  в направлении равновесия и вероятность  $P(-\Omega)$  отклонения диссипативного функционала в противоположном направлении связаны между собой следующим образом:

$$\ln \frac{P(+\Omega)}{P(-\Omega)} = \Omega. \quad (4.1)$$

Доказательство (4.1), которое основывается на достаточно общих и фундаментальных соображениях статистической физики, получено для различных неравновесных систем (статистических ансамблей). Важнейшая величина флуктуационной теоремы (ФТ) — диссипативный функционал — определяется через логарифм относительной вероятности прямых и обратных траекторий рассматриваемого процесса. Обобщённый характер данного функционала позволяет сформулировать (4.1) для очень широкого круга систем, включая, что особенно ценно, системы с очень малым числом частиц, в которых учёт флуктуаций оказывается чрезвычайно важным. При интерпретации (4.1) с целью сделать результат ещё более важным утверждается (см., например, [93]), что ФТ существенно обобщает и дополняет как классические представления Больцмана и Гиббса о поведении термодинамической энтропии (и связанного с ней второго начала термодинамики), так и подход Онзагера, развитый им для описания слабонеравновесных систем [77]. При этом считается, что в "частных" случаях (при

<sup>4</sup> Рассматривать здесь желательно именно эксперимент, так как любая теоретическая модель — это лишь некое более или менее грубое, нередко однобокое отражение какой-то части явления, а MEPP — это принцип, отражающий диссипативные свойства наблюдаемого в природе, а не в модели.

<sup>5</sup> Подобные эксперименты обсуждаются в разделе 5.1.

большом числе частиц, наличии локального равновесия, малости отклонения от равновесия и т.п.)  $\Omega$  сводится к изменению термодинамической энтропии, составляющей основу указанных классических работ. Подобная интерпретация, если бы она являлась верной, открывала бы возможность на основе ФТ обосновывать другие утверждения неравновесной термодинамики, связанные уже с термодинамической энтропией, в частности принцип максимума производства энтропии.

О связи МЕРР и ФТ говорилось, в частности, в работах [71, 72, 87, 88]. Однако на ряде примеров показано, что  $\Omega$  не всегда сводится к изменению термодинамической энтропии. Так, например, в статье [94] это было продемонстрировано для классической нелинейной реакции Шлегля при выполнении условий локального равновесия и большого числа частиц. В работе [95] для ряда примеров, описываемых нелинейным уравнением Ланжевена, также показано, что отождествление диссипативного функционала с производством энтропии приводит к неверным результатам. Эти результаты указывают, что важность ФТ для практического исследования неравновесных систем преувеличена. Наличие некоторого диссипативного функционала (обобщённого производства энтропии), необходимого для выполнимости теоремы, неудовлетворительно, поскольку вид этого диссипативного функционала и процедура его экспериментального определения очень индивидуальны для каждой из неравновесных систем и требуют наличия значительной информации об устройстве системы (существующих в ней связях и процессах). Подобная информация может быть доступной по большей части либо при работе с математическими моделями неравновесных процессов, либо при рассмотрении самых простых экспериментов. В результате ценность информации, предоставляемой ФТ, резко снижается: ФТ даёт не новую информацию о плохо исследованной сложной системе (чёрном ящике), а устанавливает эквивалентность двух форм записи некоторого соотношения (диссипативного функционала), вид которого априорно для изучаемой (не изученной!) системы неизвестен. В этом заключается существенный недостаток ФТ по сравнению с МЕРР<sup>6</sup>.

## 5. Неравновесные (кинетические) фазовые переходы и принцип максимума производства энтропии

Равновесные фазовые переходы очень давно всесторонне изучаются. К ним относят переходы от одной равновесной термодинамической фазы к другой при изменении термодинамических параметров. Типичными примерами являются переходы от кристалла к жидкости (плавление) и далее к пару (кипение) при повышении температуры. Традиционно эти переходы делятся на переходы первого и второго рода, в зависимости от скачкообразности или непрерывности изменения некоторых термодинамических параметров при фазовом переходе (в частности, удельный объём и энтропия скачкообразно изменяются при переходе первого рода и

<sup>6</sup> Этот вывод не относится к близкому к ФТ направлению работ, связанному с равенствами Бочкова – Кузовлева и Яржинского [96–101], в которых основной упор делается на экспериментально измеримые величины.

являются непрерывными при переходе второго рода). Кинетическими или неравновесными переходами принято называть переходы от одного неравновесного процесса (режима, фазы) к другому при изменении управляющего параметра [102, 103]. При термодинамическом описании в качестве такого параметра наиболее естественно выбирать термодинамическую силу.

Примеров неравновесных переходов можно привести очень много. В частности, это переход от пузырькового кипения к плёночному или от переноса тепла благодаря теплопроводности к конвективному переносу при увеличении градиента температуры; неравновесная кристаллизация, сопровождающаяся изменением кинетики и формы роста кристаллов при изменении пересыщения или переохлаждения; переходы от разряда одного типа в плазме к другому при изменении напряжения, переход от ламинарного течения к турбулентному при изменении градиента давления.

Исследование общих закономерностей неравновесных переходов ещё не достигло той стадии зрелости, которая наблюдается при изучении равновесных переходов, и во многом строится по аналогии со своим "старшим собратом". В частности, здесь часто используется то же деление на переходы первого и второго рода на основе скачкообразности или непрерывности изменения тех или иных параметров переноса, строятся фазовые (неравновесные, морфологические) диаграммы, привлекаются такие понятия, как бинодаль (граница области абсолютной устойчивости фазы), метастабильная область, спинодаль (граница области абсолютной неустойчивости фазы) и критическая точка (см., например, [59, 60, 66, 67, 102–107]).

Самым важным вопросом "построения по аналогии" термодинамической теории неравновесных переходов является следующий: что считать аналогом термодинамического потенциала при неравновесном переходе? Без решения этого вопроса развитие термодинамической теории неравновесных переходов носит лишь терминологический, во многом поверхностный характер и никакого конструктивного математического подхода, подобного, например, теории равновесных фазовых переходов Ландау [108, 109], построить невозможно. Напомним, что понятие о термодинамических потенциалах в полной мере вошло в физику равновесных фазовых переходов после введения понятия энтропии и формулировки второго начала термодинамики — утверждения о максимуме энтропии в изолированной системе. Для неравновесных процессов важнейшими характеристиками являются скорость или время превращения. Энтропия и время образуют хорошо известную в неравновесной термодинамике величину — производство энтропии. Как следствие, в ряде работ была высказана идея об использовании производства энтропии в качестве неравновесного потенциала [56–67, 106]. Основываясь на принципе максимума производства энтропии, можно сформулировать такое следствие [66, 106]: *при неравновесном фазовом переходе в локальном<sup>7</sup> элементе рассматриваемой системы её устойчивым состоянием является состояние (режим, процесс), соответствующее максимуму производства энтропии*. Если у двух неравновесных фаз производства энтропии одинаковы, то эти фазы могут сосущ-

<sup>7</sup> В пространственном, временному, энергетическом и т.д. смысле.

ствовать друг с другом (т.е. наблюдаться в течение достаточно длительного времени совместно). Другими словами, равенство производств энтропии каждой из неравновесных фаз позволяет определить бинодаль перехода.

Под устойчивостью в случае неравновесных фазовых переходов, как и в случае равновесных, понимается неизменность состояния системы при наличии возмущений (контролируемых или неконтролируемым). Очевидно, что подобные воздействия приводят к ослаблению и изменению влияния на рассматриваемую систему различных ограничений. Как следствие, связь между причиной и реакцией устанавливается в соответствии с МЕРР для такой, уже новой, ситуации. Положение и размер обласи, в которой происходит подобный переход, непосредственно должны быть связаны как с особенностями рассматриваемой неравновесной системы, так и с возмущениями (их типом, амплитудой, энергетическими характеристиками и т.п.). В свою очередь отсутствие или недостаточный уровень возмущений в области, где возможен неравновесный переход, могут приводить к установлению связи между причиной и следствием, не соответствующим максимуму производства энтропии. Такую связь естественно назвать метастабильной. Увеличение возмущений переводит рассматриваемую систему в устойчивое состояние с максимумом производства энтропии.

Ниже приведён ряд экспериментальных примеров, иллюстрирующих данное следствие (раздел 5.1), показан простейший вариант построения теории неравновесных переходов по типу теории Ландау (раздел 5.2), а также представлены результаты численных расчётов, подтверждающие изложенную выше гипотезу (раздел 5.3).

### 5.1. Некоторые примеры

1. А. Шибков и соавторы [110, 111] исследовали неравновесный рост льда в плёнке переохлаждённой бидистилированной воды. Было проведено порядка тысячи измерений, погрешность измерения скорости составила менее 5 %. Ряд результатов исследования приведён на рис. 2. Опыты проводились при атмосферном давлении, а диапазон исследованных переохлаждений составил до 30 °C. На этом интервале обнаружено несколько различных неравновесных форм роста и соответственно несколько неравновесных (в данном случае морфологических) фазовых переходов. К неравновесному фазовому переходу первого рода относился только один: от "устойчивой иглы (stable needle)" к "пластиине (platelet)", происходящий при значении переохлаждения 7,5 °C.

Обсудим, следуя работе [107], этот переход с точки зрения МЕРР. Согласно приведённым экспериментальным данным зависимость скорости  $V$  от переохлаждения  $\Delta T$  вблизи точки перехода хорошо описывается линейной функцией  $V = L(\Delta T - \theta)$ , где  $L$ ,  $\theta$  — некоторые эмпирически определяемые размерные коэффициенты. Значения коэффициентов  $L$ ,  $\theta$  легко определяются из рис. 2 — они составляют соответственно 0,31 см (°C c) $^{-1}$ , 3,5 °C для устойчивой иглы и 0,78 см (°C c) $^{-1}$ , 5,0 °C для пластины. С точки зрения локальной неравновесной термодинамики приведённое выражение можно считать своего рода связью термодинамического потока (очевидно, пропорционального скорости перехода вещества из расплава в кристалл) и термодинамической силы (пропорциональной переохлаждению). Так как экспериментальные данные в [110, 111] приведены для локальной

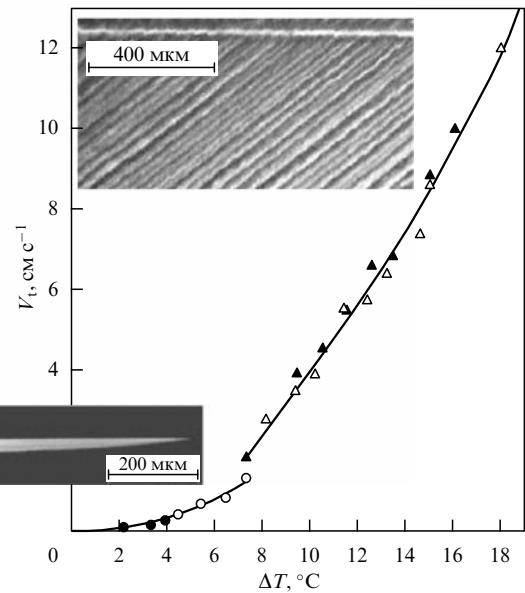


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости кончика кристалла от исходного переохлаждения дистиллированной воды. Тёмные кружки соответствуют дендритам, светлые кружки — устойчивым иглоподобным кристаллам, тёмные и светлые треугольники — компактным иглоподобным веткам и пластиинам соответственно. (По данным работ [110, 111].)

скорости роста (например, вершины иглы), термодинамический поток тоже имеет локальный смысл. Однако переохлаждение расплава  $\Delta T$  приводится в [110, 111] для всего образца, и оно будет отличаться от локального переохлаждения вблизи границы, скорость роста которой измеряется. В связи с этим коэффициент  $\theta$  можно рассматривать как поправку к термодинамической силе, возникающую при переходе к локальному переохлаждению вблизи границы и зависящую от кривизны и поверхностного напряжения рассматриваемой морфологической фазы.

Производство энтропии  $\sigma$ , равное произведению термодинамической силы на поток (см. (2.2)), в рассматриваемом случае можно представить как  $\sigma = kV(\Delta T - \theta)$  или  $\sigma = kL(\Delta T - \theta)^2$ , где  $k$  — некоторая размерная константа. Зависимость производства энтропии от переохлаждения для иглы и пластины приведена на рис. 3. Как видно из рисунка, в области существования рассматриваемых кристаллических структур ( $\Delta T > 5–7^\circ\text{C}$ ) производство энтропии пластины оказывается больше производство энтропии иглы как раз начиная с  $\Delta T \approx 7,5^\circ\text{C}$ , т.е. именно со значения, при котором в эксперименте и наблюдается морфологический переход от иглы к пластиине. Заметим, что скорость роста кристалла при переходе в этой точке скачкообразно изменяется примерно на 30 %. Таким образом, можно заключить, что использование подхода, основанного на МЕРР, позволило количественно определить точку неравновесного перехода с погрешностью в пределах ошибки эксперимента.

2. В работах группы Д. Кондепуди [112–114] изучалась простая система из проводящих шариков диаметром 4 мм, погружённых в масло. Система выводилась из равновесия сильным электрическим полем. Для этого напряжение в диапазоне 15–30 кВ подавалось между центральным электродом, расположенным на расстоянии около 5 см над поверхностью масла, и заземляющим электродом в форме кольца, помещённым в

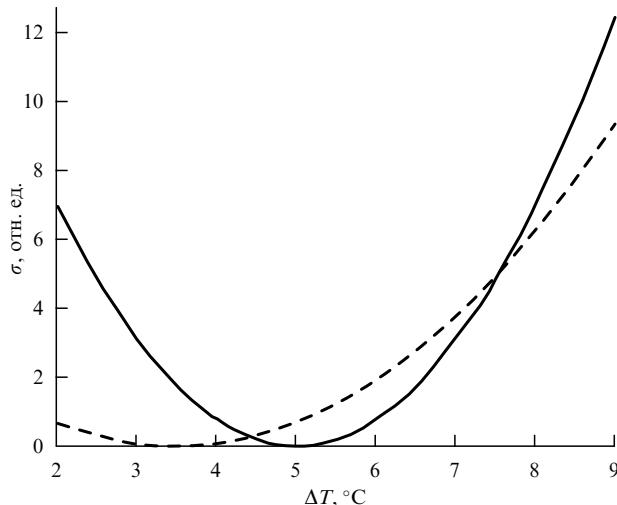


Рис. 3. Зависимость производства энтропии  $\sigma$  при неравновесной кристаллизации льда от переохлаждения  $\Delta T$ . Штриховая кривая относится к игле, а сплошная — к пластине. Левая часть парабол не имеет физического смысла. (Из работы [107].)

масло (рис. 4). Сильное электрическое поле вызывало сильные конвекционные потоки в масле и движение шариков. Производство энтропии  $\Sigma$  в данной системе при фиксированном напряжении непосредственно связано с величиной тока, и оно рассчитывалось по хорошо известной формуле для джоулема тепла по измерениям тока (изменение температуры в системе составляло не более  $0,2^\circ\text{C}$  и не влияло на расчёт) [112–114]. Величина тока сложным образом зависит от координаты шарика и скорости движения жидкости.

Под действием поля шарики самоорганизуются в древовидную структуру с основанием на кольцевом электроде. Дерево после своего формирования может двигаться вдоль этого электрода сложным образом, немного меняя форму. Интересно, что если сопротивление кольцевого электрода изменяли, используя разные покрытия, то основание дерева избегало мест с более высоким сопротивлением. Было обнаружено (см., например, рис. 4), что в результате подобной сложной самоорганизации система в каждом случае приходит к состоянию с наибольшим производством энтропии (причём сами структуры могут иметь различный вид). Величина этого максимума зависит от числа шаров, напряжения и т.д. Придя в состояние с максимальным  $\Sigma$  и находясь в нём, дерево может немного видоизменять свою форму. При этом подобные системы лишь немногим различаются производством энтропии. Таким образом, имеет место как будто сосуществование различных структур, обладающих примерно равными величинами производства энтропии.

Состояние с максимумом производства энтропии устойчиво. Это видно из рис. 5, на котором показано, что система возвращается к состоянию с максимальным  $\Sigma$  в случае, когда временно ограничивается возможность движения по электроду основания дерева или когда систему временно немного наклоняют.

Другой случай, демонстрирующий высокую устойчивость состояния с наибольшим  $\Sigma$ , показан на рис. 6 [114]. Так, если, например, вследствие вибрации ствол дерева оказывается разорванным, то со временем происходит его восстановление. При небольших возмущениях ори-

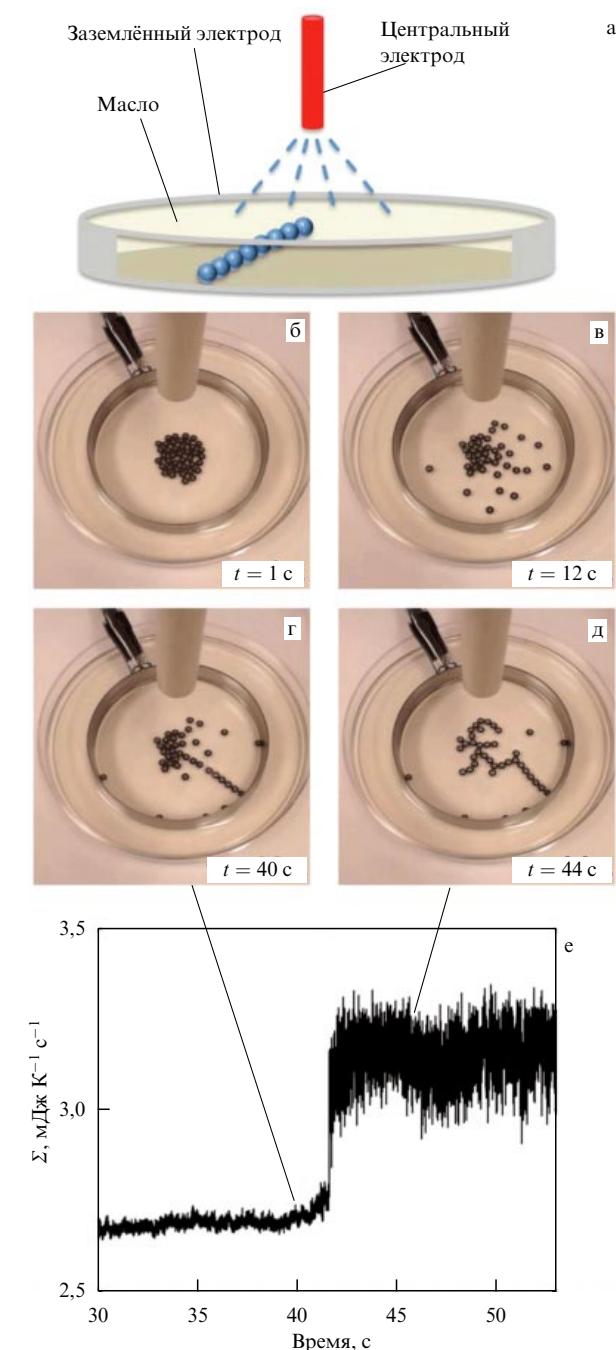
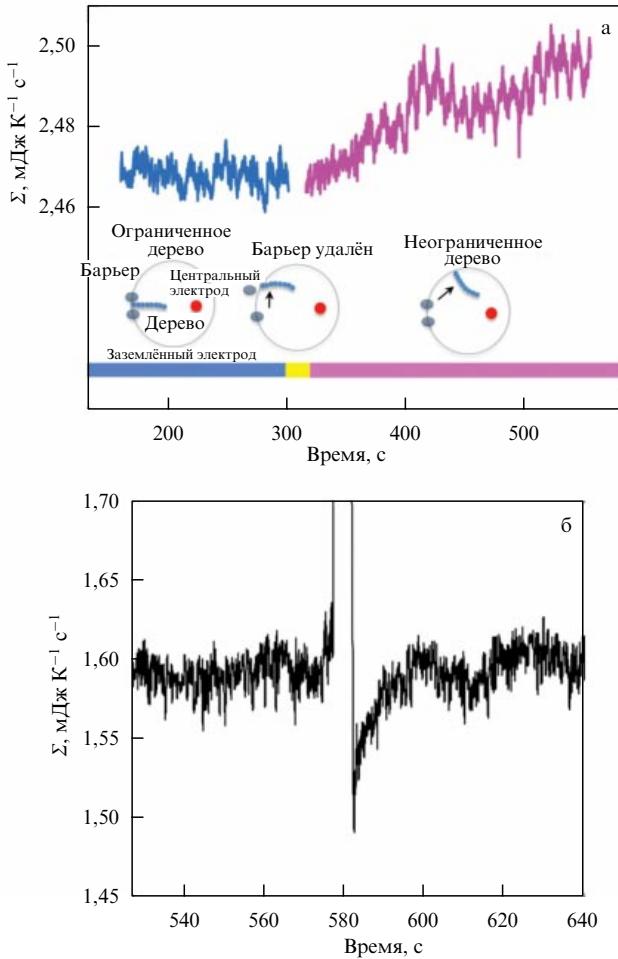


Рис. 4. (В цвете онлайн.) Самоорганизация древовидной структуры под действием напряжения [112]. (а) Схема установки, в которой токопроводящие шарики, помещённые в 60 мл масла, подвергаются воздействию напряжения  $U = 26$  кВ между двумя электродами. (б–д) Четыре последовательные во времени конфигурации. (д) Дерево, немного видоизменяясь, в целом может двигаться, сохраняя контакт с кольцом. (е) Скорость производства энтропии  $\Sigma$  в течение формирования древовидной структуры. Когда дерево вступает в контакт с заземляющим электродом,  $\Sigma$  резко увеличивается.

гинальная древовидная структура и производство энтропии быстро полностью восстанавливаются. При больших возмущениях дерево восстанавливается до своего начального значения  $\Sigma$  (но с формой, несколько отличающейся от "оригинала") за большее время, которое может меняться от опыта к опыту.

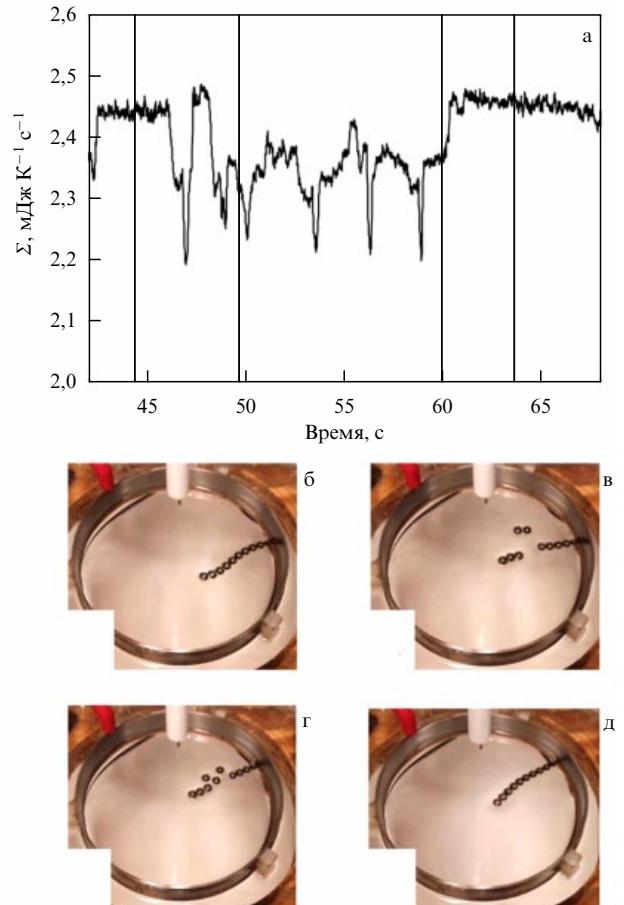
3. Существенно более сложная, чем предыдущая, система экспериментально исследована группой А. Безря-



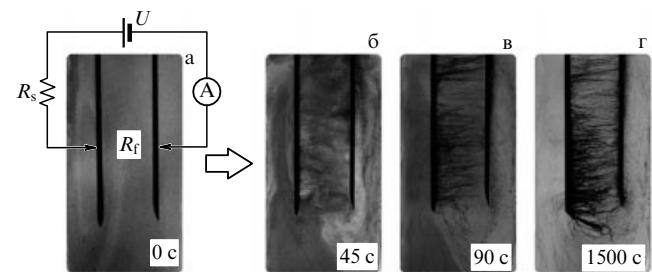
**Рис. 5.** (В цвете онлайн.) (а) Центр электрода смешён, основание дерева ограничено в перемещении, что приводит к меньшему значению производство энтропии  $\Sigma$ ; когда препятствия исчезают, дерево быстро перемещается, чтобы увеличить  $\Sigma$ . (б) Когда дерево в результате наклона всей системы на 5° в течение 577–582 с смещается и приобретает меньшее значение  $\Sigma$ , при восстановлении впоследствии горизонтального положения оно возвращается в состояние с большим  $\Sigma$ . (Из работы [112].)

дина [115, 116]. В толуоле были распределены (взвешены) углеродные нанотрубки диаметром от 2 до 24 нм и длиной от 0,5 до 15 мм. Концентрация нанотрубок изменялась от 0,05 до 0,2 г л<sup>-1</sup>, что существенно ниже порога переколонии. Эта суспензия помещалась между двумя электродами, на которые подавалось напряжение (рис. 7). В опыте обнаружилось, что под действием электрического поля суспензия переходила в электрически проводящее состояние в широком диапазоне параметров. Подобная самоорганизация сопровождалась выделением тепла, которое оказывалось пропорциональным производству энтропии (изменение температуры являлось пренебрежимо малым).

Было обнаружено, что устойчивым является состояние с максимальным производством энтропии; достигнув его за время  $t_0$ , система далее в нём остаётся<sup>8</sup> (рис. 8). Переход к этому максимальному состоянию может быть либо непрерывным (S1), либо скачкообразным (S2) (см. рис. 8). Второй путь, таким образом, является метаста-



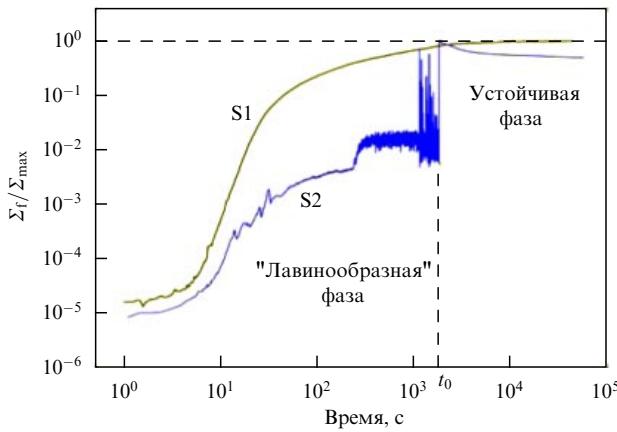
**Рис. 6.** Самовосстановление повреждённого дерева [114]. (а) Значения производство энтропии  $\Sigma$  в зависимости от времени. (б–д) Состояния дерева, соответствующие временем, отмеченные вертикальными прямыми на рис. а.



**Рис. 7.** Образование цепочек нанотрубок [115]. Расстояние между электродами 1 см, приложенное напряжение 400 В, сопротивление последовательного резистора  $R_s$  равно 100 МОм,  $R_f$  — сопротивление суспензии (жидкости со взвешенными частицами — нанотрубками). (а) Схема экспериментальной установки и фотография до подачи напряжения. Фотографии, сделанные через 45 с (б), 90 с (в) и 1500 с (г) после подачи напряжения.

бильным до  $t_0$ . Выбор пути в этой сложной системе зависит от множества факторов, в том числе от приложенного напряжения. Важный вывод исследования [116] заключается в том, что производство энтропии максимизируется лишь в области суспензии, а глобальное производство энтропии всей электрической цепи (см. рис. 7) не максимально. Подобное наблюдение подтверждает локальность МЕРР.

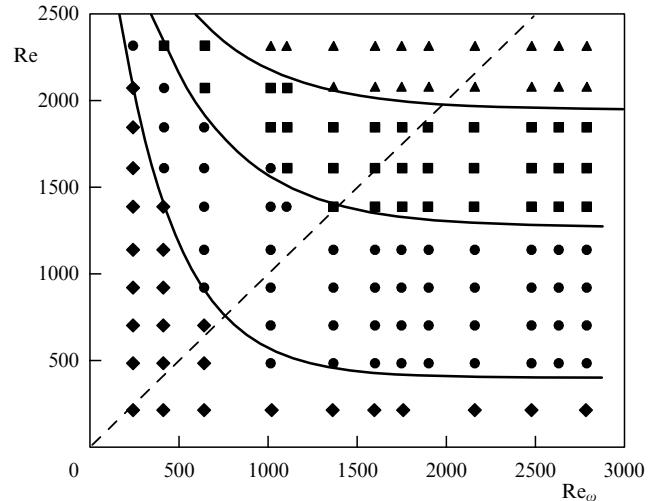
<sup>8</sup> Это время, как показано в [116], зависит от приложенного напряжения.



**Рис. 8.** Поведение нормированного (на максимальное значение) производства энтропии в зависимости от времени. Концентрация нанотрубок  $0,075 \text{ г л}^{-1}$ ,  $R_s = 10 \text{ МОм}$ . Кривой S1 соответствует  $U = 75 \text{ В}$ , кривой S2 —  $U = 325 \text{ В}$ . За время  $t_0$  возможная рассеиваемая мощность достигает максимума. (Из работы [115].)

4. В работе [107] рассмотрен переход от ламинарного движения к турбулентному в гладкой круглой трубе под действием градиента давления с точки зрения МЕРР и ставится задача предсказать наименьшее критическое число Рейнольдса при произвольных возмущениях потока жидкости<sup>9</sup>. В случае локальных возмущений потока в начале трубы или в другой её части [117–122] экспериментально показано, что наименьшее  $Re_c$  равно примерно 1760 [118, 119]. Эти возмущения из-за механизма своего возникновения обладают относительно малыми длинами волн. Случай длинноволновых возмущений менее исследован. Генерировать подобные возмущения и анализировать структуру течения вблизи перехода гораздо сложнее. Добраться таких возмущений можно, например, вращая трубу вокруг вертикально проходящей оси. В этом случае на элемент объема движущейся жидкости действует сила Кориолиса, вследствие чего будет наблюдаться возмущение потока жидкости относительно оси трубы, имеющее очень большую длину волн. Амплитуда такого возмущения будет зависеть от силы Кориолиса, а следовательно, от угловой скорости вращения трубы. В работе [123] подобная система исследуется экспериментально.

Важный экспериментальный результат [123] приведён на рис. 9. Как видно из рисунка, при увеличении амплитуды возмущения в случае использованных длинноволновых возмущений  $Re_c$  уменьшается и асимптотически приближается к 1200. Численные расчёты течения в круглой трубе [118, 124, 125] также показывают, что первые проявления перехода к турбулентности: трёхмерные структуры, так называемые бегущие волны (traveling waves), имеющие различную азимутальную симметрию, появляются при  $Re_c = 1250$ , которое соответствует



**Рис. 9.** Диаграмма границ различных течений в трубе. По осям отложено обычное  $Re$  и так называемое осцилляционное число Рейнольдса  $Re_\omega$  (которое прямо пропорционально угловой скорости вращения, непосредственно связанной с амплитудой возмущения). Ромбы соответствуют строго ламинарному течению, кружки — течению, близкому к ламинарному, в отсутствие турбулентного перемешивания, квадраты — неламинарному течению, переходному к турбулентному, треугольники — строго турбулентному течению. (Из работы [123].)

структурям с небольшой азимутальной симметрией (т.е. с большей длиной волны).

Производство энтропии при движении жидкости в трубе непосредственно связано с диссипацией механической энергии, производимой силами давления (перепадом давления на концах трубы  $\Delta p$ ). При постоянной температуре и плотности жидкости можно считать, что производство энтропии рассматриваемого течения напрямую связано с так называемым коэффициентом трения (сопротивления)  $\lambda(Re)$ :  $\Delta p \sim \lambda(Re)Re^2$ ,  $\sigma \sim \Delta p Re \sim \lambda(Re)Re^3$  [126–128].

Поэтому анализ поведения производства энтропии при заданном  $Re$  можно заменить анализом  $\lambda$ . Для ламинарного течения закон сопротивления (закон Гагена – Пуазеля) имеет вид  $\lambda = 64/Re$ , а для турбулентного (закон Блазиуса)<sup>10</sup> —  $\lambda = 0,316/Re^{0.25}$  [126, 127]. При переходе от ламинарного течения к турбулентному коэффициент трения (а следовательно, и производство энтропии) испытывает скачок от меньших значений (относящихся к кривой Гагена – Пуазеля) к большим (относящимся к кривой Блазиуса). Следуя МЕРР, из равенства производства энтропии найдём бинодаль неравновесного перехода (т.е. как раз наименьшее  $Re_c$ , при котором возможен переход от ламинарного течения к турбулентному) [107] (рис. 10). Данное  $Re_c$  равно примерно 1200. Таким образом, на одном из самых изученных неравновесных переходов продемонстрировано, что переход от ламинарного течения к турбулентному в круглой трубе происходит согласно МЕРР.

<sup>9</sup> В другом предельном случае (при бесконечно малых возмущениях, при всём более "аккуратных" экспериментах) переход к турбулентному движению можно существенно затянуть, сдвинув  $Re_c$  до значений  $10^5$  и более [117, 118]. Однако аналитически показано, что рассматриваемое течение является линейно устойчивым при любых  $Re$ , и, следовательно, в рассматриваемой задаче, по-видимому, не существует *верхней* границы перехода от ламинарного режима к турбулентному (нет спинодали перехода) [118].

<sup>10</sup> Для турбулентной области, что отличает её от ламинарной, существует множество других эмпирически найденных зависимостей  $\lambda(Re)$  [127, 129]. Однако формула Блазиуса, несмотря на то, что она была предложена одной из первых, является наилучшим приближением для относительно малых чисел Рейнольдса (а именно этот случай нам интересен) [129].

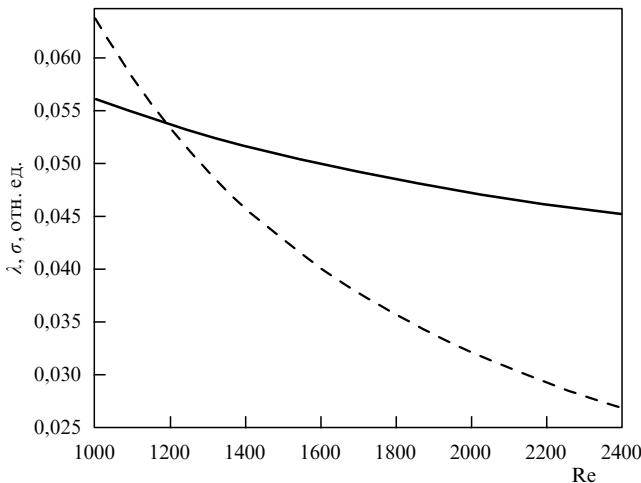


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения  $\lambda$  (или производства энтропии  $\sigma$ ) от числа Рейнольдса  $Re$ . Штриховая кривая относится к ламинарному течению (кривая Гагена – Пузейля), а сплошная — к турбулентному течению (кривая Блазиуса). (Из работы [107].)

## 5.2. Описание неравновесных переходов на основе принципа максимума производства энтропии

В начале раздела 5.1 рассмотрен пример аналитического расчёта точки перехода от одной неравновесной формы роста кристалла к другой при изменении переохлаждения. Особенностью этих расчётов являлось то, что по экспериментальным данным для каждой из неравновесных фаз термодинамический поток  $J$  как функция термодинамической силы  $X$  представлялся в виде линейной функции:  $J = a_i(X - b_i)$ , где  $a_i$  и  $b_i$  — некоторые эмпирические коэффициенты, характеризующие каждую  $i$ -ю неравновесную fazу. Как отмечалось, параметр  $b_i$  необходим для перехода от обычно известной в эксперименте средней термодинамической силы к локальной силе. Для потока из эксперимента непосредственно получается локальное значение. Использование локальных значений является следствием локальности МЕРР. Далее с учётом найденных зависимостей записывались выражения вида  $a_i(X - b_i)^2$  для производства энтропии каждой из faz и из их равенства находилась термодинамическая сила, при которой происходит неравновесный переход. Отметим, что поток (скорость роста в рассматриваемом выше примере) испытывал лишь положительный скачок при неравновесном переходе, что указывало на переход первого рода. Однако насколько универсален этот результат? Что произойдёт, если значения коэффициентов  $a_i$  и  $b_i$  будут произвольными либо зависимости  $J$  от  $X$  вблизи перехода для двух неравновесных faz будут различными? Ниже приведён результат теоретического анализа этих вопросов согласно [67].

Пусть для одной из faz зависимость термодинамического потока от силы имеет линейный характер, а для другой фазы — кубический:

$$J_1 = a_1(X - b_1), \quad (5.1)$$

$$J_2 = a_2(X - b_2)^3. \quad (5.2)$$

В этом случае зависимость производства энтропии от термодинамической силы для двух faz примет следующий вид:

$$\Sigma_1 = a_1(X - b_1)^2, \quad (5.3)$$

$$\Sigma_2 = a_2(X - b_2)^4. \quad (5.4)$$

Из условия того, что производство энтропии положительно и равно нулю при равенстве нулю силы, следует:

$$X \geq b_1, \quad X \geq b_2, \quad a_1 > 0, \quad a_2 > 0. \quad (5.5)$$

Для удобства дальнейших преобразований перейдём к новым переменным:

$$x = X - b_2, \quad (5.6)$$

$$y_i = \frac{J_i}{a_1}. \quad (5.7)$$

В новых переменных зависимость потока от силы приобретает вид [67]

$$y_1 = x + b, \quad (5.8)$$

$$y_2 = kx^3, \quad (5.9)$$

а производства энтропии двух faz (5.3), (5.4) выражаются как

$$\sigma_1(x) = (x + b)^2, \quad (5.10)$$

$$\sigma_2(x) = kx^4, \quad (5.11)$$

где  $b = b_2 - b_1$ ,  $k = a_2/a_1 > 0$ ,  $\sigma_i = \Sigma_i/a_1$ .

Анализ сформулированной задачи показывает [67], что в рассматриваемой модели оказываются возможными не только скачкообразный по потоку переход первого рода, но и непрерывный переход второго рода (лишь первая производная потока испытывает скачок). Итоговые результаты этой несимметричной модели приведены в табл. 1.

Примеры переходов, перечисленных в табл. 1, приведены на рис. 11–13. Наиболее интересным представляется возвратный переход (см. рис. 13), в котором происходит переход от второй фазы к первой, а затем снова ко второй. Отметим, что при втором переходе имеется отрицательный скачок термодинамического потока. Таким образом, отрицательный скачок потока не противоречит принципу максимума производства энтропии: термодинамический поток может скачкообразно уменьшаться, однако прямо пропорционально ему производство энтропии переходит от меньшего значения к большему. Этот пример показывает ошибочность выводов ряда экспериментальных работ (см., например, [105]) о том, что наблюдаемое в них при неравновесном переходе скачкообразное уменьшение термодинамического потока опровергает принцип максимума производства энтропии.

Полученные ограничения на коэффициенты моделей, а также обнаруженные связи между типом перехода и видом зависимости термодинамического потока от силы являются важными для построения феноменологической теории неравновесных fazовых переходов, описания и классификации переходов диссиликативных структур. Рассмотренный в работе [67] подход, возникший во многом под влиянием хорошо зарекомендовавшей себя в физике равновесных fazовых переходов теории Л. Ландау [108, 109], требует дальнейшего анализа, обобщения и развития.

## 5.3. Полные fazовые диаграммы. Метастабильность

В разделе 5.1 приведены примеры применения принципа к имеющимся экспериментальным данным. Здесь рас-

Таблица 1. Результаты анализа для модели (5.10), (5.11) [67]

Тип неравновесного фазового перехода	Ограничения на коэффициенты	Координата точки перехода	Величина скачка термодинамического потока в точке перехода
1-го рода	$b > 0, k > 0$	$x_\sigma = \frac{1}{2\sqrt{k}} \left( 1 + \sqrt{1 + 4b\sqrt{k}} \right)$	$\Delta y_\sigma = \frac{b}{2} \left( 1 + \sqrt{1 + 4b\sqrt{k}} \right)$
2-го рода	$b = 0, k > 0$	$x_\sigma = \frac{1}{\sqrt{k}}$	$\Delta y_\sigma = 0$
Возвратный	$-\frac{1}{4\sqrt{k}} < b < 0, k > 0$	$x_\sigma = \frac{1}{2\sqrt{k}} \left( 1 \pm \sqrt{1 + 4b\sqrt{k}} \right)$	$\Delta y_{\sigma 1} = -\frac{b}{2} \left( 1 + \sqrt{1 + 4b\sqrt{k}} \right),$ $\Delta y_{\sigma 2} = \frac{b}{2} \left( 1 - \sqrt{1 + 4b\sqrt{k}} \right)$

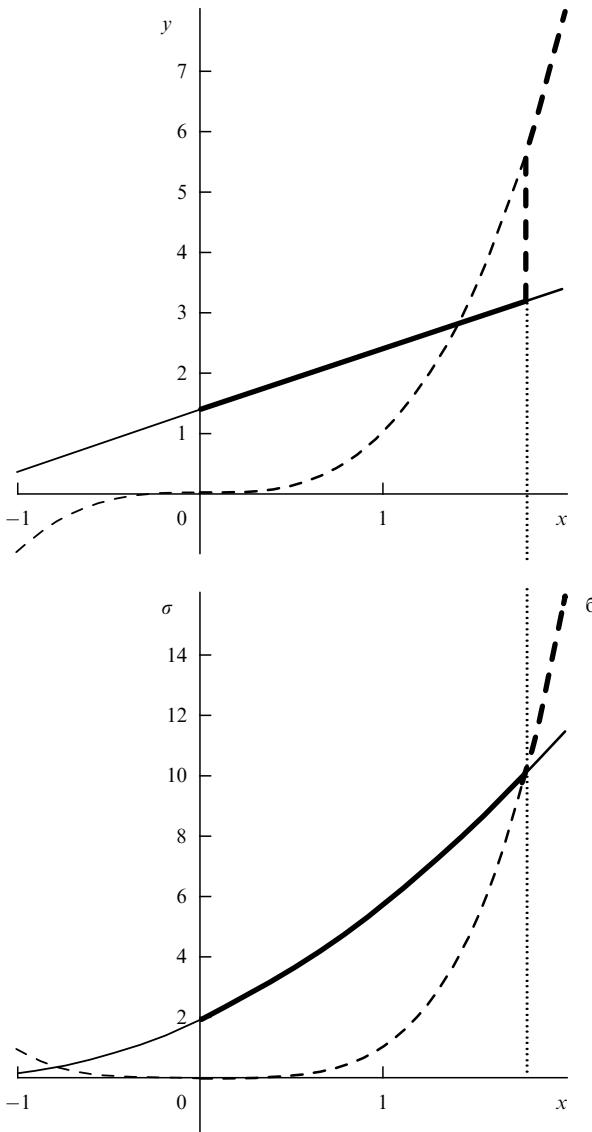


Рис. 11. Неравновесный фазовый переход 1-го рода [67]. (а) Зависимость термодинамического потока и (б) зависимость производства энтропии от термодинамической силы (в безразмерных величинах). Сплошная кривая соответствует первой неравновесной фазе, а штриховая — второй. Жирная кривая указывает, согласно МЕРР, устойчивую fazу, а тонкая — неустойчивую.  $b = 2\sqrt{3}/9 + 1, k = 1$ .

смотрим случай, в котором с помощью принципа было сделано предсказание, впоследствии подтверждённое в численном эксперименте. В том же численном экспери-

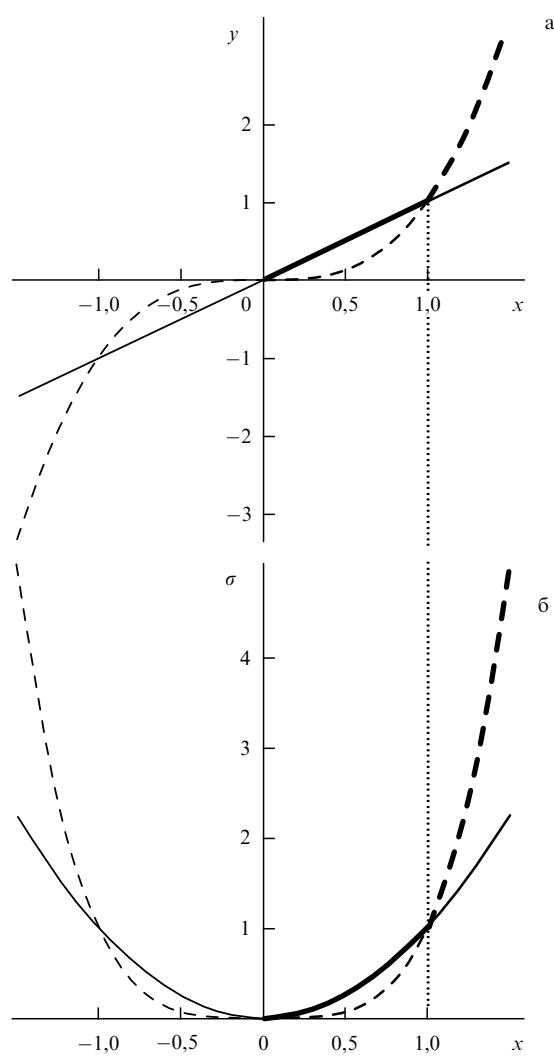
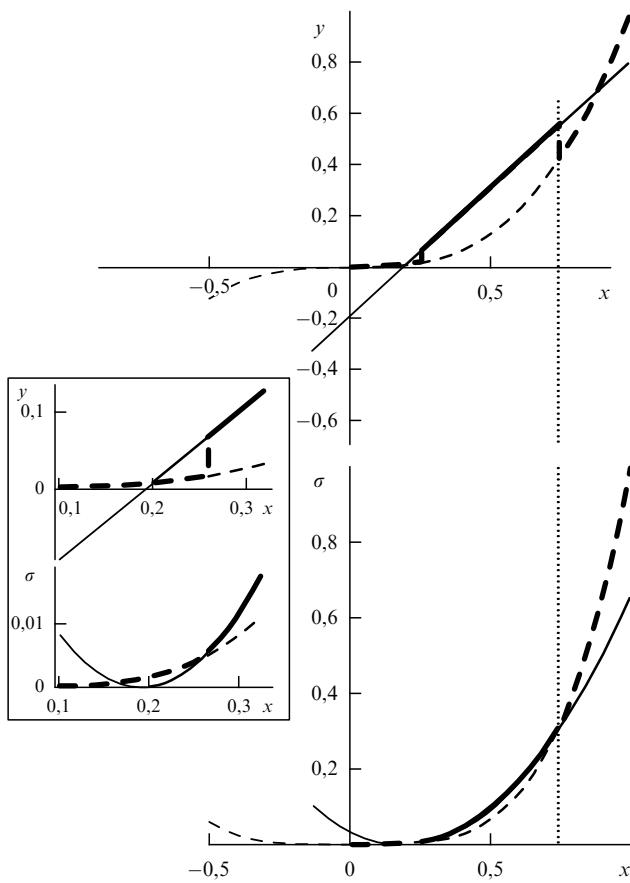


Рис. 12. Неравновесный фазовый переход 2-го рода [67]. Сплошная кривая соответствует первой неравновесной fazе, а штриховая — второй. Жирная линия указывает, согласно МЕРР, устойчивую fazу, а тонкая — неустойчивую.  $b = 0, k = 1$ .

менте была показана область применения МЕРР. Рассмотрим этот пример.

В работах [106, 130–133] теоретически изучался неравновесный фазовый переход при диффузионном росте частиц, в котором при определённых параметрах начиная с некоторого размера частицы терялась морфологическая устойчивость и происходил переход от правиль-



**Рис. 13.** Возвратный неравновесный фазовый переход [67]. Сплошная кривая соответствует первой неравновесной фазе, а штриховая — второй. Жирная линия указывает, согласно МЕРР, устойчивую fazу, а тонкая — неустойчивую. На вставке в увеличенном масштабе представлен участок  $x \in [0,1, 0,3]$ .  $k = 1$ ,  $b = -\sqrt{3}/9$ .

ной формы роста (шарообразной, цилиндрической) к существенно более сложной. Исследование морфологической устойчивости проводилось в традиционной для данного типа задач постановке: квазистационарность процесса (справедливо при относительно малых пересыщениях), изотропность кинетического коэффициента кристаллизации и поверхностного напряжения. Математическая постановка задачи следующая:

$$\Delta C = 0, \quad (5.12)$$

$$D \frac{\partial C}{\partial e} \Big|_r = \beta(C_{int} - C_{int}^{eq}) \Big|_r, \quad (5.13)$$

$$C(r_\infty) = C_\infty, \quad (5.14)$$

$$V = \frac{D}{C_{sol} - C_{int}} \frac{\partial C}{\partial e} \Big|_r, \quad (5.15)$$

где  $\beta$  — кинетический коэффициент кристаллизации,  $C$  — концентрация в растворе,  $C_\infty$ ,  $C_{int}$  — концентрации растворённого вещества вдали от кристалла и у его поверхности соответственно,  $C_{int}^{eq}$  — равновесная концентрация растворённого вещества вблизи поверхности,  $C_{sol}$  — плотность кристалла,  $r$  — радиальная координата поверхности кристалла,  $e$  — нормаль к поверхности кристалла,  $D$  — коэффициент диффузии,  $r_\infty$  — радиальная координата вдали от кристалла,  $V$  — локальная скорость роста кристалла.

Традиционно исследование на устойчивость проводится возмущением исходной формы роста (круга, цилиндра, шара) одиночными гармониками моды  $k$  с амплитудой  $\delta$ . Исходя из решения (5.12)–(5.15) находится минимальный критический размер кристалла, при котором скорость возрастания амплитуды возмущения сменяет свой отрицательный знак на положительный. Таким образом, критический размер выступает основной характеристикой морфологического перехода. Далее остановимся на результатах работ [132, 133] только для круглого кристалла, для других форм роста имеются лишь количественные отличия, и здесь нет смысла их подробно разбирать.

Если считать, что амплитуда возмущения бесконечно мала и ограничиться линейной теорией возмущений, то критический размер устойчивости в случае роста круглого кристалла  $R^s$  выражается в следующем виде [132, 133]:

$$R^s = \frac{1 + A_\lambda k(k+1) + \sqrt{(1 + A_\lambda k(k+1))^2 + 4\alpha k(k+1)}}{2}, \quad (5.16)$$

где  $\alpha = D/(\beta R^*)$  — безразмерный комплекс, характеризующий режим роста (при малых  $\alpha$  рост лимитируется диффузией, а при больших — поверхностными явлениями),  $A_\lambda$  — безразмерный комплекс, связанный с  $r_\infty$ ,  $R^*$  — критический радиус зародышеобразования кристалла круглой формы,  $R^s$  в (5.16) нормирован на  $R^*$ .

Формула (5.16) полностью определяет устойчивость растущей круглой частицы относительно бесконечно малых возмущений. Очевидно, что, используя терминологию физики равновесных фазовых переходов, этот размер можно считать спинодалью морфологического перехода. Классический линейный анализ ничего не говорит о том, что будет, если амплитуда возмущения не бесконечно малая. Однако нахождение условий устойчивости к произвольным по амплитуде возмущениям формы — очень важная задача и для теории, и для практики. Для решения этой задачи в работах [132, 133] был привлечён МЕРР и была высказана гипотеза, что подобный способ позволяет найти бинодаль рассматриваемого перехода<sup>11</sup>.

Локальное производство энтропии  $\Sigma$  в элементе объёма раствора вблизи поверхности кристалла записывалось в виде [132, 133]

$$\Sigma \sim V^2 d\Omega, \quad (5.17)$$

где  $d\Omega$  — элемент объёма раствора вблизи кристаллической поверхности.

По принятой гипотезе решение уравнения  $\Delta\Sigma = 0$  относительно размера кристалла  $R$  позволяет найти бинодаль перехода (здесь  $\Delta\Sigma$  — разница между локальными производствами энтропии вблизи поверхности двух морфологических faz<sup>12</sup>). Решение уравнения  $\Delta\Sigma = 0$  в рамках математической модели (5.12)–(5.15) для кри-

<sup>11</sup> Согласно терминологии теории фазовых переходов под бинодалью понимается граница, отделяющая область, в которой фаза абсолютно устойчива, от области, в которой фаза метастабильна и неустойчива.

<sup>12</sup> В данном случае под одной морфологической fazой понимается исходная круглая форма роста, а под другой — возмущённая определённой гармоникой.

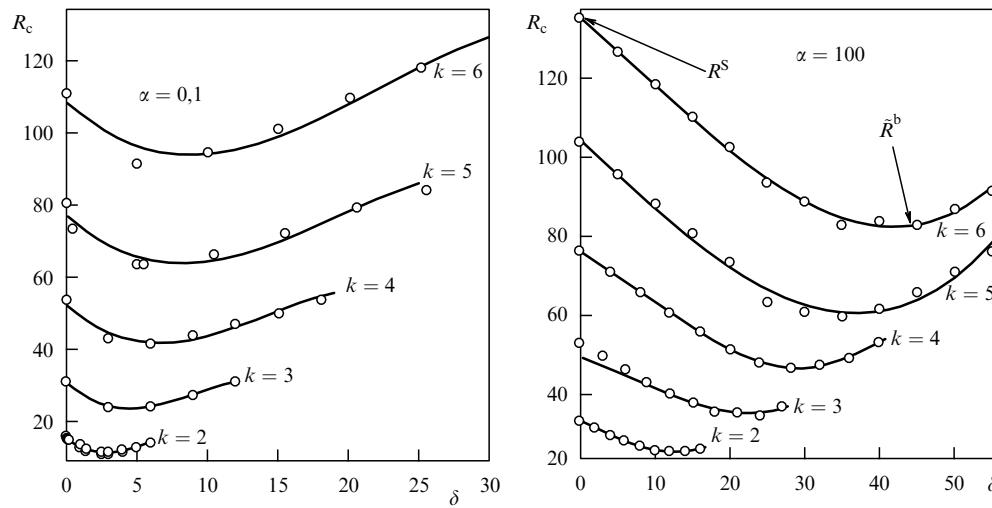


Рис. 14. Численно полученные зависимости критического размера морфологической устойчивости  $R_c$  от амплитуды возмущения  $\delta$  для различных режимов роста  $\alpha$  и возмущающих мод  $k$ . (Из работы [134].)

сталла круглой формы в первом порядке по амплитуде возмущения привело к бинодали  $R^b$  [132, 133]:

$$R^b = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\alpha k}{2k-1} + \frac{2A_\lambda k(k^2-1)}{2k-1} + \sqrt{\left[ 1 - \frac{\alpha k}{2k-1} + \frac{2A_\lambda k(k^2-1)}{2k-1} \right]^2 + 4a \frac{k(2k^2-1)}{2k-1}} \right\}, \quad (5.18)$$

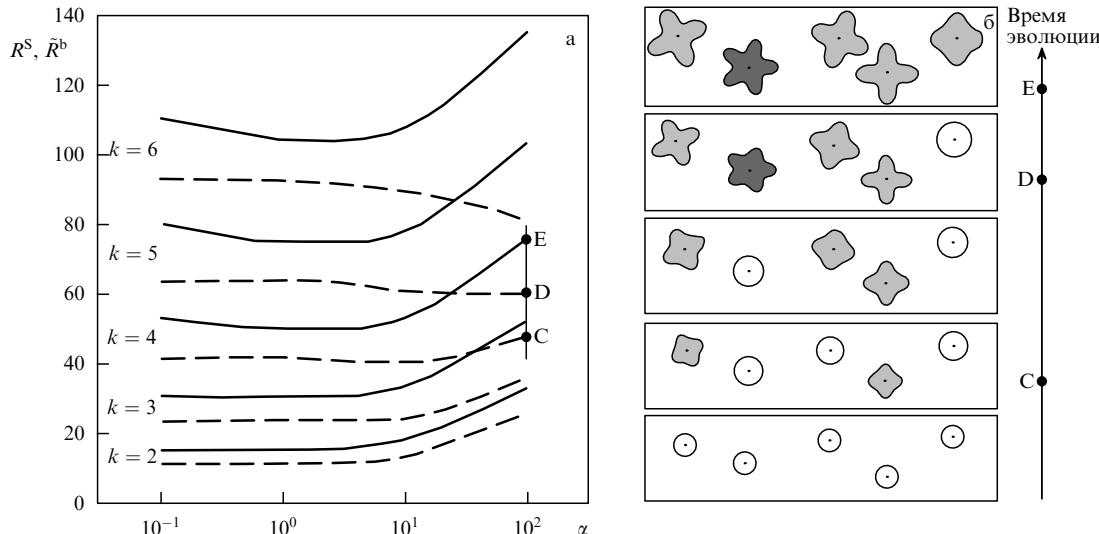
где данный размер, как и (5.16), нормирован на критический радиус зародышеобразования. Оказалось, что при любых параметрах  $R^b < R^s$ , а также для  $R > R^b$  производство энтропии в новой (возмущённой) фазе больше, чем в исходной (частице круглой формы).

Область между  $R^b$  и  $R^s$  в работах [132, 133] была принята метастабильной. В этой области в зависимости от амплитуды возмущения происходит морфологический переход: начиная с  $R = R^b$  (при произвольных амплитудах) и до  $R = R^s$  (при бесконечно малой амплитуде). Чем ближе к размеру спинодали, тем меньшее по амплитуде возмущение способно вызвать неравновесный переход. С использованием (5.16), (5.18) в [132, 133] аналитически построены полные морфологические фазовые диаграммы областей устойчивого, метастабильного и неустойчивого роста кристалла. Для широкой области параметров обнаружено перекрытие метастабильных областей, принадлежащих различным возмущающим гармоникам, что указывает на возможность существования большого числа морфологических фаз. Найдено, что изменение массы кристалла при морфологических переходах скачкообразно увеличивается. Величина скачка уменьшается с уменьшением кинетического коэффициента кристаллизации, относительного пересыщения, а также при увеличении коэффициента поверхностного напряжения и номеров возмущающих гармоник.

Примерно через семь лет после аналитических предсказаний [132, 133] в серии работ [134, 135] было проведено численное исследование на устойчивость задачи (5.12)–(5.15) при возмущении границы раздела кристалла произвольными по амплитуде гармоническими возмущениями.

В результате численных расчётов обнаружено, что при любом режиме роста (от лимитируемого диффузией до кинетического) и любых модах изначальных гармонических возмущений зависимости критического размера  $R_c$  от  $\delta$  являются подобными и имеют две характерные особые точки:  $R^s$  при  $\delta \rightarrow 0$  и точку минимума  $\tilde{R}^b$  (рис. 14). Если первый размер  $R^s$  — спинодаль, хорошо ранее аналитически изученная методами классического линейного анализа на устойчивость, то наличие  $\tilde{R}^b$  представляется достаточно нетривиальным результатом. По смыслу  $\tilde{R}^b$  совпадает с предсказанный ранее бинодалью. Действительно, пусть имеется растущая частица круглой формы. Допустим, что её рост происходит в среде, в которой возможны возмущения, например, с некоторой определённой модой  $k$  и произвольной амплитудой. Тогда, согласно результатам расчёта (см. рис. 14), переход от устойчивого роста к неустойчивому происходит при некотором критическом размере, соответствующем минимуму зависимости  $R_c$  от  $\delta$ . Если эксперимент будет осуществляться более "аккуратно", т.е. уровень (амплитуда) возмущений в среде будет меньше некоторого критического значения, то, согласно расчётом, размер области устойчивости будет увеличиваться (и критический радиус станет равным  $R^s$  в пределе нулевой амплитуды). Таким образом, переход к неустойчивому росту может, в зависимости от уровня возмущений, наблюдаться в области от  $\tilde{R}^b$  до  $R^s$ , называемой метастабильной.

На рисунке 15 представлено поведение метастабильной области в зависимости от режима роста для разных гармоник. Эта диаграмма получена в результате численного расчёта [134]. В области  $\alpha < 1$ , соответствующей режиму роста, лимитируемому диффузией, метастабильные области, соответствующие различным гармоникам, не пересекаются. В переходной области ( $1 < \alpha < 10$ ) бинодаль гармоники  $k+1$  и спинодаль гармоники  $k$  сближаются и при  $\alpha > 10$  пересекаются, в результате чего метастабильные области критических радиусов для соседних гармоник накладываются. При значениях  $\alpha > 100$  (отвечающих сугубо кинетическому режиму роста) возможно пересечение трёх и более метастабильных областей. Как следствие, в промежуточном и кинетическом режиме роста в случае роста в среде, в которой присут-



**Рис. 15.** (а) Зависимость спинодали  $R^s$  (сплошная кривая) и бинодали  $\tilde{R}^b$  (штриховая кривая) от режима роста  $\alpha$  для различных возмущающих мод  $k$ . (б) Возможная эволюция со временем растущих частиц в среде (соответствует траектории CDE). (Из работы [134].)

ствуют возмущения различных амплитуд и мод, возможно сосуществование и развитие из круглого зародыша большого числа частиц разной формы — различных морфологических фаз.

Проиллюстрируем вышеизложенное на конкретном примере. Пусть происходит рост множества круглых частиц в среде, в которой возможны возмущающие воздействия с  $k \geq 4$  произвольной амплитуды, приводящие к искажениям границы. Будем считать, что, чем больше амплитуда возмущений, тем реже их появление (как во времени, так и в пространстве), и, напротив, возмущений с исчезающей малой амплитудой бесконечно много. Пусть физико-химические параметры среды и образующихся в ней частиц соответствуют значению  $\alpha = 100$ . Тогда рост частиц происходит вдоль прямой линии СЕ (см. рис. 15). До точки С все частицы имеют круглую форму. На интервале CD могут одновременно наблюдаться частицы двух типов: круглые (которые при сделанных выше предположениях относительно статистики возмущений более вероятны) и потерявшие устойчивость относительно возмущений с  $k = 4$ . После точки D (бинодали для возмущений с  $k = 5$ ) возможно появление в среде частиц третьего типа — за счёт потери устойчивости круглых частиц относительно возмущений с  $k = 5$ . Таким образом, на интервале DE наблюдается сосуществование трёх морфологических фаз. После точки E (спинодали для возмущений с  $k = 4$ ) все нераспавшиеся круглые частицы теряют устойчивость относительно возмущений с  $k = 4$ .

Таким образом, как следует из обсуждения (см. рис. 14, 15), метастабильное поведение при кристаллическом росте в рассматриваемой математической постановке действительно существует, как и предсказывалось в работах [132, 133] на основе МЕРР. Однако наиболее важным является вопрос: насколько бинодальный радиус, рассчитанный с помощью производства энтропии, совпадает с численно предсказанным? Количественное сравнение результатов для круглого кристалла приведено в табл. 2.

Как видно из табл. 2, точность предсказания бинодалей на основании (5.18) для диффузионного и промежуточного режимов роста частицы вне зависимости от

**Таблица 2.** Численно [129] и аналитически (5.18) [132] полученные радиусы бинодали для круглого кристалла

$\alpha$	$k$	$\tilde{R}^b$	$R^b$
0,1	2	11,3	10,8
	3	23,6	24,6
	4	41,7	43,2
	5	63,8	66,6
	6	93,7	94,9
1	2	11,8	10,6
	3	23,9	24,4
	4	42,0	43,0
	5	63,8	66,5
	6	92,5	94,5
10	2	14,2	9,2
	3	25,1	23,0
	4	40,9	41,7
	5	60,8	65,2
	6	89,3	93,6

моды возмущений весьма высока — расхождение всего от 2 % до 10 %. Однако при переходе к кинетическому режиму для возмущений с небольшими значениями  $k$  расхождение становится существенно большим (так, для  $k = 2$  оно достигает 35 %). Возможным объяснением наблюдаемого расхождения является то, что МЕРР — это принцип неравновесной физики и для систем, очень близких к равновесию, он оказывается плохо применимым. Действительно, чем дальше мы удаляемся от диффузионного режима роста (увеличивая  $\alpha$ ), тем более однородным становится диффузионное поле у поверхности частицы. Кроме того, чем более длинноволновым является возмущение границы, тем ближе кривизна (а значит, и равновесная концентрация такой возмущённой частицы) к её невозмущённому значению. В результате указанных причин как абсолютное значение производства энтропии, так и разница между производствами энтропии для возмущённой и невозмущённой форм роста кристаллов оказываются очень малыми.

Итогом аналитических и численных работ [130–135] может быть то, что МЕРР действительно позволяет находить наиболее устойчивое состояние при неравновесном росте. При этом точка перехода, определённая с

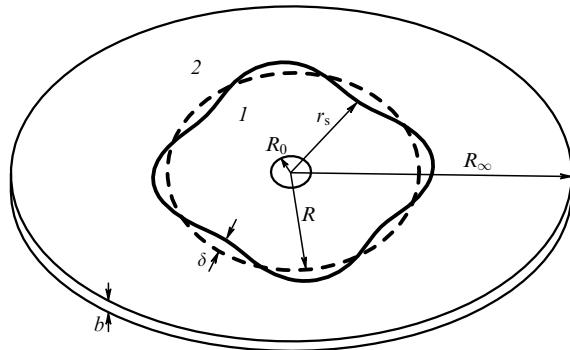


Рис. 16. Схематическое изображение радиальной ячейки Хеле-Шоу. 1 — вытесняющая жидкость, 2 — вытесняемая жидкость.

помощью принципа, количественно согласуется с результатами независимого численного анализа на морфологическую устойчивость. Подобная проверка была проведена не только для рассмотренного здесь круглого кристалла, но и для шарообразного кристалла.

Помимо кристаллизации, МЕРР для расчёта бинодали и устойчивости был применён для другой классической задачи: морфологической устойчивости границы раздела двух жидкостей при вытеснении в ячейке Хеле-Шоу [136–138]. Как известно, для этой задачи, если вязкость вытесняющей жидкости меньше вязкости вытесняемой, то начиная с некоторого размера изначально круглый фронт вытеснения нарушается и возникают так называемые пальцы. Стандартная математическая формулировка задачи следующая. Происходит стационарное вытеснение в радиальной ячейке Хеле-Шоу двух несмешивающихся и несжимаемых жидкостей (вязкость вытесняющей жидкости  $\mu_1$  меньше вязкости вытесняемой жидкости  $\mu_2$ ) (рис. 16). Ячейка имеет толщину  $b$  и размер  $R_\infty$ . Из центра ячейки через отверстие радиусом  $R_0$  поступает вытесняющая жидкость с постоянным поверхностным расходом  $Q$ . Математическая постановка задачи имеет вид [136–138]

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial p_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 p_i}{\partial \varphi^2} = 0, \quad (5.19)$$

$$- M_1 \frac{\partial p_1}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{R_0} = \frac{Q}{2\pi R_0}, \quad (5.20)$$

$$M_1 \frac{\partial p_1}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{r_s} = M_2 \frac{\partial p_2}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{r_s}, \quad (5.21)$$

$$p_1 - p_2 \Big|_{r_s} = \frac{2\varepsilon}{b} + \frac{\pi K \varepsilon}{4}, \quad (5.22)$$

$$p_2 \Big|_{R_\infty} = 0, \quad (5.23)$$

где  $p_i$  — давление в жидкости ( $i = 1, 2$  для вытесняющей и вытесняемой жидкостей соответственно),  $\varepsilon$  — поверхностное натяжение на границе между жидкостями,  $\mathbf{n}$  — нормаль к поверхности,  $M_i = b^2/(12\mu_i)$ ,  $K$  — кривизна искажённой поверхности раздела. Начальная граница между жидкостями возмущена гармоническим образом,  $r_s = R + \cos(k\varphi)$ ,  $R$  — радиус границы,  $\delta$  — амплитуда возмущения,  $k$  — мода возмущения,  $\varphi$  — полярный угол.

С помощью линейного анализа на морфологическую устойчивость и МЕРР были определены спинодаль и бинодаль перехода, предсказаны области сосуществова-

ния разных морфологических фаз при радиальном вытеснении в математической постановке (5.19)–(5.23) [136–138]. В работах [139–141] проведён эксперимент, который качественно подтвердил предсказания теории. Количественные различия связаны с тем, что в эксперименте невозможно учесть все приближения, используемые классической теорией. В численном эксперименте в работе [142] проведено исследование классической системы (5.19)–(5.23) в условиях, полностью совпадающих с теоретическими. В этом эксперименте возмущение границы раздела предполагалось гармоническим с произвольной амплитудой. Теоретически предсказанные значения бинодалей нашли подтверждение в численном эксперименте. Количественные различия составили не более 10 %. При этом, как и в случае с диффузионным ростом кристалла, теоретические предсказания на основе МЕРР и численные расчёты дают тем лучшие результаты, чем более неравновесным является процесс вытеснения (т.е. чем больше скорость вытеснения и различие вязкостей, а также чем существеннее форма границы отличается от круглой).

## 6. Современные направления развития принципа максимума производства энтропии

### 6.1. Классические направления развития

1. В теории неравновесных процессов в последнее время сделано достаточно мало. Хотелось бы остановиться на трёх направлениях работ.

Первое направление [37, 143] связано с развитием идей Д. Беретты о наискорейшем увеличении энтропии (steepest entropy ascent), о чём говорилось в разделе 2.1. Начиная с 2014 г. Беретта предлагает и развивает свой метод в качестве единообразной конструктивной реализации МЕРР для решения неравновесных задач, относящихся к разному уровню описания. Ключевую роль при этом играет геометрическая метрика, относительно которой измеряется длина траектории в пространстве состояний. Определяя подходящее метрическое поле для произвольного неравновесного состояния, можно, по мнению Беретты, построить большинство существующих теорий неравновесности таким образом, что неравновесное состояние будет спонтанно развиваться в пространстве состояний вдоль пути наискорейшего увеличения энтропии совместно с существующими ограничениями. Беретта рассматривает в рамках этого метода статистические модели релаксации, кинетические модели типа уравнения Больцмана, рациональную расширенную термодинамику, макроскопическую неравновесную термодинамику, химическую кинетику и др. По сути, представленный в [37, 143] подход является обобщением и значимым развитием соотношений ортогональности Г. Циглера (см. раздел 2.1).

Во втором направлении [144] предложен подход к построению обобщённой неравновесной термодинамики, заменяющий положение о локальном равновесии и предположения об известной локальной связи потоков и сил постулатом о масштабной инвариантности подобной связи, т.е.

$$D^m = \sum_{r, l, \dots, p=1} L_{x_r, \dots, \gamma_p} J_r^{\alpha_r} J_l^{\beta_l} \dots J_p^{\gamma_p}, \quad (6.1)$$

$$\alpha_r + \beta_l + \dots + \gamma_p = k,$$

где  $D$  — положительная диссипативная однородная функция степени  $k/m$ , определяемая как произведение обобщённых сил (причин) и обобщённых потоков  $J$  (откликов) системы;  $k, m, r, l, \dots, p, \alpha_r, \beta_l, \dots, \gamma_p$  — целые неотрицательные числа. В локально-равновесном случае  $D$  совпадает с производством энтропии.

Показано [144], что предложенная формулировка (основанная главным образом на (6.1)) не только позволяет дедуктивно получить основные результаты классической линейной неравновесной термодинамики, но и приводит для нелинейного случая к ряду известных утверждений (принцип максимума производства энтропии, условие макроскопической обратимости и обобщённые соотношения взаимности), относительно применимости которых в литературе ведётся дискуссия. Отказ от гипотезы локального равновесия существенно расширяет область применимости получаемых результатов прежде всего благодаря большей свободе при выборе потоков и сил по сравнению с таковой в локально-равновесном случае. Интересным следствием предложенного в [144] подхода является возможность (при  $k < m$ ) обратно пропорциональной связи потоков и сил. Таким образом, при уменьшении термодинамической силы термодинамический поток увеличивается, и в пределе нулевой силы поток будет иметь бесконечно большую величину (отметим, что  $D$  в этом случае равно нулю). Подобная экзотическая связь между потоком и силой может оказаться очень важной для ряда систем<sup>13</sup>, для которых неприменима классическая термодинамика, например, вследствие отсутствия у них термодинамического равновесия.

В третьем направлении работ обсуждается связь МЕРР с процедурой максимизации энтропии Колмогорова–Синая [145, 146]. Рассмотрение происходит на простейшей "игровой" марковской цепи, так называемой ASEP (Asymmetric Simple Exclusion Process), описывающей транспорт частиц между двумя резервуарами посредством прямых и обратных вероятностей вдоль некоторой одномерной цепочки. Такая модель является одной из важнейших для описания неравновесных систем, подобно модели Изинга в теории критических явлений. Обычно при работе с ASEP предполагают, что связь между вероятностями перехода известна, и пытаются точно решить задачу для установившегося потока. Здесь же считается, что подобная динамика точно неизвестна и, варьируя параметр их связи, получают разные стационарные состояния и рассчитывают термодинамическое производство энтропии и энтропию Колмогорова–Синая как функцию этого параметра. Авторы [145, 146] показывают, что динамические правила, которые максимизируют производство энтропии, и правила, которые максимизируют скорость изменения динамической энтропии Колмогорова–Синая, согласуются с хорошей точностью. Степень точности зависит от размера системы, степени неравновесности и др. Обнаруженная связь между двумя энтропиями является очень важной для дальнейшего развития теории неравновесных систем. Авторы также отмечают связь указанных принципов с принципом минимизации времени достижения системой стационарного состояния (временем перемешивания) [146, 147].

<sup>13</sup> Подобные системы встречаются в таких разделах науки, как нано- и астрофизика, а также нейропсихология.

2. *Работы по гидродинамике.* Отметим три группы недавно опубликованных работ в этой области.

В работе группы Дж. Глимма [148] (см. также [149]) говорится о кризисе в настоящее время численного моделирования турбулентности. Этот кризис связан с хорошо известной проблемой выбора для вычисления масштаба сеток и способов огрубления данных при сильно развитой турбулентности. Как говорят авторы, эта проблема с развитием вычислительных мощностей только увеличивается. Рассмотрен ряд распространённых алгоритмов численного решения задачи, основанных на разных физических подходах. На основе анализа старых и новых результатов найдено, что наилучший способ решения согласуется с МЕРР. Стоит отметить, что авторы [148, 149] радикально выступают за то, что необходимым условием качества и пригодности алгоритмов численного расчёта является их согласованность с МЕРР (который должен служить одним из критериев "аттестации" численного метода, подобно закону сохранения). В недавней работе [150] Дж. Глимм с соавторами математически подтвердили в достаточно общем виде, что максимальное производство энтропии является необходимым условием для выбора физического решения уравнения Эйлера для несжимаемой жидкости. Результаты авторов, связанные с моделированием турбулентности, по сути, развиваются идеи Р. Роберта и Д. Соммериа, впервые высказанные в 1992 г. в работе [151] (обзор этой и других работ можно найти в [4]).

В целом, если обобщить утверждение, сделанное в [148, 149], то любая математическая (либо численная) модель для исследования неравновесных процессов должна удовлетворять МЕРР. Как следствие: если модель не удовлетворяет МЕРР, то это недостаток модели, а не проявление неверности принципа<sup>14</sup>. Однако до сих пор поиск "ошибочности" или "улучшения" МЕРР ведётся на этом пути. Так, авторы недавно опубликованной работы [152], используя один из общедоступных пакетов для численного решения задач механики сплошных сред, рассматривают переходы между различными структурами при тепловой конвекции и приходят к выводу, что МЕРР в ряде случаев надо уточнять и улучшать.

Второе направление работ [153], которое хотелось бы отметить, связано с дальнейшим развитием идей Г. Паллтриджа (см. раздел 2.2). После краткого критического обзора современного состояния моделирования климата (в том числе на основе МЕРР) в работе [153] строится относительно простая МЕРР-модель климата для нахождения вертикальных потоков энергии и распределения температуры в атмосфере. Модель отличается от прежних более подробным описанием того, как преобразуется энергия. При моделировании могут быть учтены различные вклады, в том числе химический состав атмосферы. Результаты расчёта [153] оказываются ближе к наблюдениям, чем результаты прежних моделей. В [153] исследовано также влияние на климат изменения концентрации диоксида углерода. Авторы выражают надежду, что МЕРР-модели климата, подобные рассмотренной, станут очень перспективными в классе моделей с малым числом подгоночных параметров, но вместе с тем дающих хорошее согласие с долговременными наблюдениями.

<sup>14</sup> См. также сноска 4.

В третьем направлении работ [154] исследована морфологическая устойчивость поверхности пузыря при инерционном режиме его роста, описываемом уравнением Рэлея. В этом приближении движение границы полностью определяется разницей давлений внутри и снаружи пузыря, а тепловыми процессами из-за охлаждения жидкости при парообразовании пренебрегается (такое приближение справедливо для роста относительно небольших пузырей в существенно перегретой или находящейся при пониженном давлении жидкости). Сделан вывод о морфологической устойчивости поверхности пузыря к бесконечно малым возмущениям при инерционном режиме роста. Впервые проведён термодинамический расчёт морфологической устойчивости пузыря с использованием производства энтропии и МЕРР. Согласно результатам термодинамического расчёта рост пузыря в инерционном режиме роста всегда морфологически неустойчив (неустойчив к возмущениям произвольной, не бесконечно малой амплитуды). Данный теоретический результат впервые позволил объяснить наблюдаемую в эксперименте неустойчивость (шероховатость) поверхности. Ранее этот экспериментальный результат удавалось теоретически объяснить лишь значительным усложнением математической модели роста пузыря.

3. *Работы по материаловедению.* Здесь современные исследования, как и прежде, сосредоточены вокруг неравновесного затвердевания и идущих со времён Г. Циглера работ по деформации. Эти исследования по большей части направлены на решение узкоспециальных, практически важных для технологии задач, и вряд ли они представляют интерес для широкого круга учёных, поэтому очень кратко перечислим лишь некоторые работы последних лет<sup>15</sup>.

В работе [156] приводятся обзорные и оригинальные результаты по быстрому затвердеванию микроструктур и технологий послойного синтеза при нагреве поверхности с помощью локальных высоконергичных воздействий (лазера, потока электронов и т.д.). Рассчитываются параметры структур (в том числе масштаб наименьшей микроструктуры), температуры, скорости течения в зависимости от параметров воздействующего пучка. В расчёте используется теория, основанная на МЕРР. В другой работе [157], принадлежащей научной группе Секхара, проведено сравнение экспериментальных результатов по затвердеванию малолегированных сплавов и результатов, полученных с помощью модели, построенной на основе МЕРР. В частности, проводится сравнение экспериментально определённых коэффициентов диффузии растворённого вещества у бинарных сплавов Pb–Sn с предсказаниями различных моделей и отмечается предпочтительность МЕРР-модели.

Моделирование эволюции микроструктуры при структурных фазовых превращениях является в настоящее время сложной задачей, в основном из-за конкуренции между потенциальными продуктами превращения и многомасштабностью происходящих процессов. В работе [158], посвящённой этой теме, развивается вероятностная связанные с МЕРР модель, в которой выведено уравнение типа Фоккера–Планка, описывающее эволюцию многих микроструктурных параметров получающихся фаз. Итоговая, свободная от подгоночных параметров модель используется для изучения осаждения в сплавах Al–Cu и даёт результаты относительно после-

довательности осаждения и её кинетики, согласующиеся с экспериментальными данными.

В работах [159, 160] на основе МЕРР предложена простая феноменологическая модель, предсказывающая явную зависимость скорости  $v$  и размера вершины дендрита  $\rho$  от переохлаждения/пересыщения  $\Delta$  при дендритном затвердевании. Посредством применения принципа к простейшему локальному уравнению баланса тепла на кристаллической поверхности получено, что  $v = c\Delta^2 + d\Delta^3$  и  $\rho = a/\Delta + b$  (где  $a, b, c, d$  — некоторые феноменологические коэффициенты). Эти зависимости сопоставлялись с существующими экспериментальными данными по стационарному росту дендритов сукционитрила (SCN) в условиях Земли и микрогравитации, и обнаружено их лучшее количественное соответствие по сравнению с ранее используемыми аппроксимациями [159]. В последующем был экспериментально исследован рост дендритов хлорида аммония из водного раствора [160]. Измерены скорость роста и радиус кривизны первичных и вторичных ветвей при нестационарном и стационарном росте в зависимости от относительного пересыщения. Показано, что результаты эксперимента количественно описываются феноменологической МЕРР-моделью [159]. Высказана также гипотеза, что значения коэффициентов  $a$  и  $b$  для первичных и вторичных ветвей дендрита совпадают.

В работах [161, 162] при экспериментальном изучении нестационарного роста дендритных и водорослевидных структур при неравновесной кристаллизации хлорида аммония в тонком плоском капилляре обнаружено, что удельное приращение массы (площади в рассмотренной квазидвумерной системе) для сосуществующих различных частей структур (в том числе первичной и вторичных ветвей дендрита) одинаково. В работах [75, 163] эта закономерность объяснена с помощью МЕРР. Действительно, как говорилось выше, одним из следствий принципа является равенство удельных производств энтропии у совместно растущих отдельных частей кристалла. В этом случае для первой и второй частей кристалла можно приближённо записать [75, 163]:  $j_1 \Delta \mu_1 / R_1 = j_2 \Delta \mu_2 / R_2$ , где  $j_1$  и  $j_2$  — потоки кристаллизующегося компонента к границам первой и второй частей кристалла,  $\Delta \mu_1 / R_1$  и  $\Delta \mu_2 / R_2$  — градиенты химических потенциалов на расстоянии характерных размеров  $R_1$  и  $R_2$  для первой и второй частей соответственно. Разницы химических потенциалов вблизи рассматриваемых сосуществующих частей кристалла примерно равны ( $\Delta \mu_1 \approx \Delta \mu_2$ ). Согласно закону сохранения массы на границе, с точностью до констант  $j = \dot{m} / R^2$  (где  $\dot{m}$  — изменение со временем массы  $m$  кристалла). Подставив выражение для потока в равенство выше, получим  $\dot{m}_1 / R_1^3 \approx \dot{m}_2 / R_2^3$  или, разделив на плотность кристалла,  $\dot{m}_1 / m_1 \approx \dot{m}_2 / m_2$ . Таким образом, использование МЕРР позволяет объяснить наблюдаемое в эксперименте равенство удельных приращений массы различных сосуществующих частей неравновесно растущего кристалла.

В работе [164] разработана аналитическая трёхмерная модель на основе МЕРР для описания устойчивого состояния при сильной пластической деформации, полученной посредством непрерывной сварки трением. Не используются какие-либо заранее предполагаемые или измеренные параметры отклика на воздействие. Точность и универсальность модели подтверждены экспериментами на сплавах восьми видов. Результаты экспериментов показали, что модель исходя только из начальных условий, размеров и теплофизических свойств материалов может точно прогнозировать температуру,

<sup>15</sup> Обзор работ до 2015 г. можно найти в [4, 75, 155].

скорость осевого укорочения и мощность сварки. При этом коэффициент трения, традиционно рассматриваемый как эмпирический параметр, также становится возможно прогнозировать.

## 6.2. Принцип максимума производства энтропии в биологии

Рассматриваемый принцип стал широко использоваться в биологии примерно 20 лет назад. Кратко перечислим некоторые направления работ.

Д. Юретич с соавторами, основываясь на МЕРР, исследовали ряд актуальных проблем фотосинтеза и хемотаксиса у бактерий [165–167], а также эволюционные закономерности и эффективность ферментов (см., например, [168–170]). А. Клейдон [171–173], применяя неравновесную термодинамику и МЕРР, изучал роль биоты в энергетических потоках на Земле (атмосферная циркуляция, гидрологический цикл, биогеохимические циклы)<sup>16</sup>. Д. Валлино [174–176] с коллегами моделируют естественные микробные системы с использованием МЕРР<sup>17</sup> и, сравнивая с результатами полевых наблюдений, приходят к выводу, что используемая модель очень успешна, хотя и требует меньше параметров, чем прежние модели. Р. Девар показал [177], как МЕРР позволяет взглянуть с единных позиций на различные оптимизационные теории, ранее предложенные для описания жизнедеятельности и эволюции растений.

Далее подробнее обсудим одно направление исследований, представляющее особый интерес и важность.

*Работы, посвящённые биологической эволюции.* Темой эволюции с точки зрения подходов, так или иначе связанных с МЕРР, занималось огромное число исследователей, и истоки этого вопроса можно найти даже у классиков XIX в. Так, хорошо известна фраза Л. Больцмана (1886 г.): "Всеобщая борьба за существование живых существ — это борьба не за строительный материал для тела — составные элементы всех организмов имеются в избытке в воздухе, в воде и в недрах Земли — и не за энергию, которая в изобилии содержится во всяком теле, к сожалению, в форме не превращаемой теплоты. Но это борьба за энтропию, которая становится доступной при переходе энергии от горячего Солнца к холодной Земле" [178]. Попытки связать движущую силу эволюции по Дарвину — естественный отбор — с некоторой конкретной термодинамической характеристикой очень многочисленны. Огромное влияние на эти исследования оказали труды А. Лотки [179–181] начиная с 1922 г., который отстаивал принцип, что эволюция происходит в таком направлении, чтобы сделать общий поток энергии через систему максимальным среди потоков всех систем, совместимых с существующими ограничениями. Другими словами, виды соперничают за приобретение доступной (свободной) энергии, и кто окажется успешнее в её получении и использовании, тот и станет "победителем". В работах [182, 183] даётся современный анализ принципа Лотки и обсуждается его связь с МЕРР. В принципе эта

связь очевидна: увеличение потока энергии неминуемо приводит к увеличению тепловой диссипации, так как реальные возможности изменения коэффициента полезного действия всегда очень ограничены.

Важным шагом на пути к современному пониманию роли МЕРР в биологической эволюции явилась работа Д. Киркалди [184], об исследованиях которого уже говорилось в разделе 2.2. Автор этой работы (1965 года!) интуитивно практически "угадал" современный взгляд на эволюцию с точки зрения термодинамики, указав, что при эволюции происходит чередование максимизации и минимизации производства энтропии. Максимизация производства энтропии у эволюционирующей системы связывалась им с флуктуациями, создающими новые внутренние связи, а минимизация — с релаксацией этих флуктуаций. В 1968 г. В. Дольник на экспериментальном материале показал, что по мере усложнения организации животных от простейших до млекопитающих и птиц удельное тепловыделение заметно увеличивается [185]. Следующей важной работой является исследование Р. Улановича и Б. Хэннона [186] (1987 г.). В этой работе высказан ряд аргументов в защиту гипотезы о том, что живые системы производят энтропии больше по сравнению с тем, сколько бы её производилось в отсутствие живого. Нельзя не упомянуть о работах И. Аоки [187, 188], который начиная с 1989 г. проводит расчёты производства энтропии для различных организмов и озёрных экосистем и аргументированно обосновывает утверждение, что на начальном этапе развития/формирования организма (экосистемы) производство энтропии увеличивается, а на заключительном — уменьшается. Эти аргументы являются хорошим подтверждением идей Д. Киркалди и МЕРР.

После 2000 г. число работ, в которых обсуждается эволюция (причём не только биологическая, но и космическая, технологическая и т.п.) с точки зрения МЕРР или близко связанных принципов, резко увеличилось. Для знакомства с этой темой можно рекомендовать обзорные работы [2, 6, 183, 189–199].

Приведём сложившиеся на сегодня представления относительно эволюции с точки зрения МЕРР. Согласно обобщённой формулировке принципа: при любой возможности на каждом иерархическом уровне неравновесная система в ходе самоорганизации будет выбирать состояние, максимизирующее плотность производства энтропии, или, если совсем кратко: природа в своём развитии предпочитает системы, которые удельно производят всё больше энтропии<sup>18</sup>. Очевидным следствием этого являются возникновение жизни на Земле, усложнение живых существ в ходе эволюции, появление человека и весь ход развития нашей цивилизации (от человека, научившегося использовать огонь, до человека, широко использующего нефть и атомную энергию)<sup>19</sup>. В результате МЕРР оказывается важнейшим принципом, объясняющим направленность (прогрессивность) биологической и технологической эволюции. Согласно этому принципу усложнение в процессе эволюции обусловлено тем, что при заданных ограничениях окружающего мира (в общем случае далёкого от равновесия) возникают системы (клетки, органы, организмы, сообщества и т.п.) с максимальным производством энтропии. Стремление к

<sup>16</sup> Эти вопросы относятся к широко известной гипотезе Геи, согласно которой жизнь ответственна за поддержание гомеостатических условий на Земле. Это влияние осуществляется через регулирование земного альбедо, содержание углекислого газа и т.д. Работы А. Клейдона [171–173] содержат важную и обширную информацию по энергетическим и энтропийным потокам в различных геосферах.

<sup>17</sup> В модели используется метаболическая сеть для представления микробных окислительно-восстановительных реакций, в которой распределение биомассы и скорость реакции определяются из решения оптимизационной задачи.

<sup>18</sup> Во многих случаях можно говорить о выделении не энтропии, а обычного тепла.

<sup>19</sup> Действительно, всё перечисленное происходит со всё большим удельным выделением энтропии (тепла), многочисленные подтверждения этого можно найти в работах [185–189, 191, 192, 196].

увеличению производства энтропии является основой как для возникновения "биологического материала", так и во многих случаях для естественного отбора. МЕРР позволяет соединить в себе достаточно оригинальным образом как идею Ж. Ламарка о "стремлении к совершенству", так и противопоставленную ей в своё время Ч. Дарвином идею о естественном отборе. Следуя и "отбираясь" согласно МЕРР, организмы естественным образом усложняются, так как большие организации и сложность требуют потребления большей свободной энергии, что при переработке выделяет большую энтропию.

Описанные усложнения в ходе эволюции (обычно называемые прогрессивными) — довольно редкое эволюционное событие. Частота таких переходов существенно ниже, чем частота преобразований, происходящих на одном и том же достигнутом уровне сложности. Переход на следующий эволюционный уровень (установление новых связей между движущими силами и возникающими функциями) происходит согласно МЕРР, однако на данной (достигнутой) ступени развития системы возможна её длительная оптимизация (с помощью конкуренции и отбора), в том числе снижающая производство энтропии (для систем, не слишком далёких от равновесия). Можно привести следующий пример. Человечество, развиваясь, перешло на массовое использование электричества, что привело к скачкообразному увеличению тепловыделения. Однако сразу же начались работы по более эффективному (экономичному) производству и потреблению электроэнергии. Очевидно, что это не вернёт человечество на прежний уровень тепловыделения, а является лишь небольшой "остановкой" цивилизации перед новым энергетическим рывком.

МЕРР позволяет взглянуть на вопросы, связанные с прогрессом и будущим человечества, с новой, несколько неожиданной стороны. Так, в настоящее время из-за потепления климата планируются или уже принимаются меры, связанные с тем или иным ограничением тепловыделения и выброса парниковых газов. При этом планировании в настоящее время МЕРР не принимают во внимание. Вместе с тем без должного учёта этого принципа принимаемые меры по борьбе с изменением климата могут быть недостаточными или даже опасными для будущего человечества. Действительно, природа руководствуется лежащими в её основе принципами, в том числе МЕРР. Логика человека, заботящегося о сохранении своей среды обитания, очевидно, другая. Если мы будем ограничивать себя в переработке доступной энергии, то не вступим ли мы в конфликт с природой, которая нас создала? Не выберет ли природа в этом случае системы, более эволюционно прогрессивные с её точки зрения, сместив нас с вершины, на которую сама же поместила? Эти новые системы будут производить больше тепла, используя всю доступную энергию. Мы привыкли смотреть на мир, ставя себя и свои потребности в его центр, но если взглянуть с точки зрения природы, Вселенной... В результате, заботясь о своей среде обитания, "сохраняя" её для будущих поколений, не попадаем ли мы в западню, ведущую к гибели человечества?

С помощью МЕРР можно попытаться ответить и на самый главный вопрос биологии: что такое жизнь? Как известно, этот многократно обсуждавшийся вопрос не имеет общепринятого решения. По данным работы [200] имеется более ста определений. Так, согласно определению, которое в 1994 г. предложили в Национальном управлении по аeronавтике и исследованию космиче-

ского пространства США (NASA), задавшись целью поиска жизни во Вселенной [201]: "жизнь — самоподдерживающаяся химическая система, способная к дарвиновской эволюции". Однако потом это определение подверглось многочисленной критике. Одно из самых коротких определений жизни — это самовоспроизведение с изменениями [200]. Все имеющиеся в настоящее время определения жизни оперируют понятиями, которые часто сложно строго определить и тем более измерить<sup>20</sup> [200–202]. Это создаёт огромные сложности в задачах поиска внеземной жизни.

Другой общий важный недостаток существующих определений жизни состоит в том, что эти определения пытаются наделить понятие "жизнь" качествами, которые тот или иной исследователь считает самыми важными для жизни, но в то же время не пытается встать на место природы, её законов, а занимает место, связанное с близкими ему и понятными организмами. Отсюда возникают такие понятия в определениях жизни, как ДНК, белок, углерод, вода, обмен веществ, мутации, размножение и т.д. Мы не должны искать себе подобных с нашей субъективной точки зрения и присваивать им звание "живой". Однако мы должны в поисках жизни искать системы, стоящие с нами на одной ступени развития с точки зрения Вселенной и её законов. Именно тогда при определении жизни мы будем объективными и избавимся от свойственного нам эго- и антропоцентризма. Именно такую возможность предоставляет МЕРР. С точки зрения МЕРР, опираясь на результаты работ [2, 6, 189–193], можно предложить следующее определение (возможно, потребующее в дальнейшем уточнений): жизнь — это область пространства-времени с величинами удельного производства энтропии в диапазоне значений от  $10^3$  до  $10^5$  удельного производства энтропии звезды, вблизи которой эта область находится.

Можно вывести много следствий из данного определения жизни и МЕРР (например, присущие таким "живым" организмам неравновесность, устойчивость, эмерджентность, способность к эволюции и т.д.), но это тема отдельной работы. Сделаем только три важных замечания.

1. Удельное производство энтропии рассчитывается на объём. На основе данных [203] (см. также [189, 191, 192]) для живых существ тепловыделение находится примерно в диапазоне значений от 0,1 до 10 Вт  $\text{kg}^{-1}$ , что для стандартных условий и квазистационарных процессов соответствует удельному производству энтропии в диапазоне от 0,1 до 10 Вт ( $\text{m}^3 \text{K}$ ) $^{-1}$  (по порядку величины). Удельное производство энтропии Солнца порядка  $10^{-4}$  Вт ( $\text{m}^3 \text{K}$ ) $^{-1}$  [204–206]. В результате получаются отношения величин, приведённые в определении. Здесь важно, что удельное на объём производство энтропии у звёзд главной последовательности с хорошей точностью равно солнечному [204–206]. Поэтому нормировка на эту величину является достаточно универсальной для подавляющего большинства звёзд (отметим, что удельное на массу производство энтропии сильно изменяется даже для звёзд главной последовательности). Рассмотрение удельного производства именно на объём, а не на массу связано также с тем, что объём — это количественная характеристика (мера) именно пространства, а масса является характеристикой вещества-энергии в пространстве. Дополнительной важ-

<sup>20</sup> Например, такие понятия, как "сложность", "самовоспроизведение с изменениями", "самоподдерживающаяся" и т.д.

ной причиной подобного выбора является простота измерения объёма, а не массы при астрономических наблюдениях.

2. Область, фигурирующая в определении, может быть неоднородной (мозаичной) в пространстве относительно значений удельного производства энтропии. Со временем максимальные значения удельного производства энтропии области, согласно МЕРР, будут увеличиваться.

3. Предложенное определение не подходит для следующего уровня организации живого (общественного, технологического и т.п.), при котором источники энергии стали использоваться вне тела (например, огонь, электростанции и т.д.). Дать определение подобным системам по аналогии с вышеупомянутым определением живого не составляет труда, используя для оценок данные по тепловыделению, содержащиеся, например, в [191, 192].

### 6.3. Новые перспективные приложения принципа максимума производства энтропии последних лет

В последнее время появился ряд использующих МЕРР исследований в разделах науки, где этот принцип ранее широко не применялся. Кратко упомянем о двух перспективных направлениях работ.

**6.3.1. Астрофизика звёзд.** В работах [204, 205] проведён расчёт производства энтропии у нескольких тысяч звёзд на основе BV-фотометрии. Обнаружено, в частности, что удельное с единицы объёма производство энтропии  $\Sigma_V$  у звёзд главной последовательности (ГП) находится в узком диапазоне значений вблизи солнечной величины  $(6 \pm 2) \times 10^{-5}$  Вт К<sup>-1</sup> м<sup>-3</sup>. Так как звёзды большую часть своей жизни принадлежат ГП, можно рассматривать данное состояние как устойчивое (аттрактор). В этом состоянии звёзды относительно длительное время сосуществуют друг с другом. Равенство  $\Sigma_V$  при сосуществовании неравновесных подсистем, находящихся в приблизительно подобных внешних условиях, как неоднократно отмечалось выше, является следствием МЕРР. С использованием данного равенства в [206] получена связь светимости  $L$  и эффективной температуры  $T$  для звёзд ГП. Принципиальной особенностью данного вывода по сравнению с результатами применявшихся ранее классических подходов, использующих анализ уравнений звёздной структуры, являются простота и полное отсутствие полуэмпирических констант. Вид полученного закона:  $\log(L/L_\odot) = 10 \log(T/T_\odot)$ , где  $T_\odot$  и  $L_\odot$  — эффективная температура и светимость Солнца соответственно. С помощью доступных фотометрических данных для более 7,5 тыс. звёзд показано, что полученная зависимость светимость — температура оказывается лучше ранее используемых [206]. На рисунке 17 приведены экспериментальные данные и теоретически полученный закон  $L(T)$ . Продемонстрированная в [206] плодотворность неравновесной термодинамики и МЕРР при решении важной задачи астрофизики звёзд ГП, по-видимому, не единична. В будущем интересно было бы применить подобный подход для расчёта параметров звёзд других типов, а также для анализа эволюции звёзд от их образования до смерти.

**6.3.2. Мозг и мышление.** Первое обсуждение процессов в мозге с позиции экстремизации производства энтропии можно обнаружить в 1965 г. у уже упоминавшегося ранее несколько раз Д. Киркалди [207], рассматривавшего мозг как необратимую систему, в которую поступают потоки энергии и информации из окружающей среды. Процессы

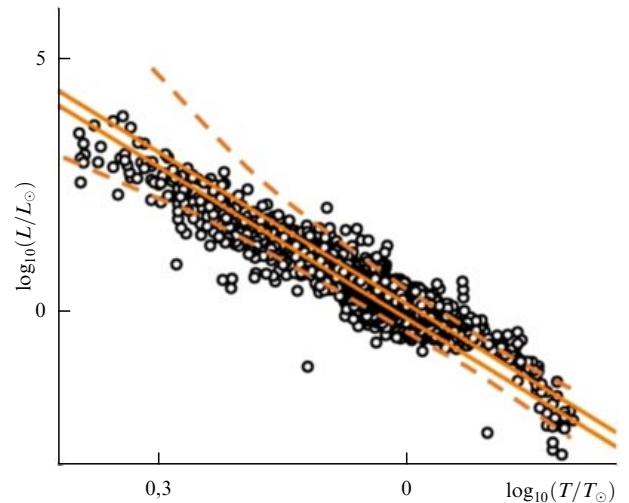


Рис. 17. Полученная на основе обработки фотометрических данных зависимость светимости от температуры  $L(T)$  показана кружками, кривые обозначают теоретически найденную зависимость с учётом различных погрешностей.  $T_\odot$  и  $L_\odot$  — эффективная температура и светимость Солнца соответственно. (Из работы [206].)

в мозге сопровождаются, по мнению Киркалди, то уменьшением производства энтропии (например, при обучении и дедукции), то максимизацией (например, при творчестве и индукции). Интересной и перспективной являлась идея Д. Киркалди о том, что субъективное чувство времени связано в мозге человека именно с величиной производства энтропии. Однако работа [207] была практически не замечена, и лишь в самое последнее время исследователи снова заинтересовались вопросами о процессах в мозге с точки зрения МЕРР.

Практически через 25 и 50 лет в работах [208, 209] соответственно были во многом повторены идеи Киркалди с позиции формирующегося МЕРР. Интеллектуальная деятельность рассматривается с точки зрения неравновесной термодинамики как некоторый сложный диссиликативный процесс, который производит энтропию при взаимодействии с окружающей средой. Наибольшее производство энтропии является необходимым условием этого процесса. Эволюционирующий диссиликативный процесс (мышление) может обладать множеством состояний, между которыми при взаимодействии с окружением совершаются переходы согласно МЕРР<sup>21</sup>, который гарантирует устойчивость каждого нового состояния. Это и является "физическим" основанием для "психологических" понятий: восприятия и действия. Функции интеллекта в таком подходе рассматриваются в рамках так называемой экологической психологии, т.е. как крайне сложный эмерджентный процесс взаимодействия диссиликативной системы с окружением. Таким образом, очевидно, что представленный подход к описанию интеллекта противостоит подходу, в котором мозг пытаются представить как программу, содержащую перечень алгоритмов действий в ответ на все возможные стимулы. Работы [208, 209] повлияли на недавно представленное исследование [210], в котором рассматриваются мотивационные механизмы познавательной дея-

<sup>21</sup> Это во многом повторяет уже рассказанное в разделе 5, где в том числе приведены очень поучительные результаты опытов Д. Кондепуди, автора излагаемой здесь термодинамической концепции интеллекта.

тельности, понимаемой как особая разновидность "диссипативной адаптации". МЕРР, по мнению автора [210], определяет цель подобной адаптации, лучше объясняя происхождение познания как мотивационной активности. Подобный МЕРР-подход предоставляет возможность объяснения бесконечного разнообразия целенаправленного поведения через различное проявление единственного базового мотива.

Перечисленные выше выводы о связи деятельности мозга с производством энтропии были достаточно умозрительными и высказывались непрофессиональными нейропсихологами. Однако в последние годы появились работы Х. Переса Веласкеса с коллегами, которые имеют дело непосредственно с экспериментальными данными по электрической активности мозга, полученными с помощью электро- и магнитоэнцефалографии, а также других методов [211–213]. Вводя энтропию как меру сложности организованного и согласованного поведения между различными клеточными ансамблями мозга, авторы указанных работ на основе наблюдаемых сигналов показывают, что снижение подобной энтропии является признаком патологических состояний мозга. Напротив, большие значения энтропии соответствуют нормальной познавательной активности, для которой крайне важны создание и диссипация энергетических градиентов в ансамблях клеток мозга (и чем больше диссипация, тем больше эта активность) [213]. Исследования группы Х. Переса Веласкеса [211–213] важны тем, что в них представлены первые попытки связать традиционные методы анализа сигналов электрической активности мозга (например, расчёт когерентности, фазовой синхронности, взаимной информации и т.д.) с термодинамическими характеристиками, подобными энергии диссипации, и производством энтропии<sup>22</sup>.

## 7. Заключение

Принцип максимума производства энтропии позволяет увидеть окружающий нас мир с единых позиций, не деля его на неживой и живой. На самых низких уровнях этого мира протекают "простейшие" физико-химические процессы, удовлетворяющие принципу максимума производства энтропии. Строительство верхних уровней, относящихся к биологии и психологии, которое идёт на наших глазах, также происходит согласно этому принципу. В результате из простого и примитивного постоянно возникает всё более сложное и высокоорганизованное.

В настоящем обзоре нам хотелось показать, что МЕРР — это универсальный и очень плодотворный подход для многих направлений науки. Подход, который имеет глубокие корни, разнообразное настоящее и, будем надеяться на читателей этого обзора, очень многообещающее будущее. Среди перспективных фундаментальных направлений физики, в которых этот принцип может, по нашему мнению, ещё проявить себя, являются современная космология и "вечная" проблема, связанная с введением в физику понятия времени. Истоки первого направления можно найти в работе [214], в которой предлагается заменить антропный принцип принципом, в основе которого легко угадывается МЕРР, и далее с великолепной точностью рассчитывается космологиче-

<sup>22</sup> Представляется, что перспективным направлением развития данных идей может стать использование результатов М. Михелича [145, 146] (см. также раздел 6.1) о связи МЕРР и энтропии Колмогорова–Синайя.

ская постоянная для нашей Вселенной. Истоки второго направления содержатся в работах [215–217], где вводится понятие "время" на основе производства энтропии и показан способ получения динамических законов механики, в том числе аналога закона тяготения. По нашему убеждению, дальнейшее развитие двух указанных направлений откроет новые горизонты принципа максимума производства энтропии в построении единой научной картины мира.

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-12-50050.

## Список литературы

1. Ozawa H et al. *Rev. Geophys.* **41** 1018 (2003)
2. Мартышев Л М, Сальникова Е М *Развитие экосистем и современная термодинамика* (М.–Ижевск: Ин-т компьют. исслед., 2004)
3. Kleidon A, Lorenz R D (Eds) *Non-Equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy: Life, Earth, and Beyond* (Berlin: Springer, 2005)
4. Martyushev L M, Seleznev V D *Phys. Rep.* **426** 1 (2006)
5. Kleidon A, Malhi Y, Cox P M (Eds) "Maximum entropy production in ecological and environmental systems: applications and implications" *Philos. Trans. R. Soc. B* **365** 1545 (2010)
6. Martyushev L M *Entropy* **15** 1152 (2013)
7. Dewar R C et al. (Eds) *Beyond the Second Law. Entropy Production and Non-Equilibrium Systems* (Berlin: Springer, 2014)
8. Meysman F J R, Bruers S *Philos. Trans. R. Soc. B* **365** 1405 (2010)
9. Nicolis G, Nicolis C, Nicolis G Q. *J. R. Meteorol. Soc.* **136** 1161 (2010)
10. Ross J, Corlan A D, Müller S C *J. Phys. Chem. B* **116** 7858 (2012)
11. Polettini M *Entropy* **15** 2570 (2013)
12. Enskog D "Kinetische Theorie der Vorgänge in mässig verdünnten Gasen", Dissertation (Uppsala: Uppsala Univ., 1917)
13. Hellund E J, Uehling E A *Phys. Rev.* **56** 818 (1939)
14. Kohler M Z. *Phys.* **124** 772 (1948)
15. Ziman J M *Can. J. Phys.* **34** 1256 (1956)
16. Ziman J M *Electrons and Phonons; the Theory of Transport Phenomena in Solid* (Oxford: Clarendon Press, 1960); Пер. на русск. яз.: Займан Дж *Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах* (М.: ИЛ, 1962)
17. Nakano H *Prog. Theor. Phys.* **22** 453 (1959)
18. Nakano H *Prog. Theor. Phys.* **23** 180 (1960)
19. Nakano H *Prog. Theor. Phys.* **23** 526 (1960)
20. Christoph V, Röpke G *Phys. Status Solidi B* **131** 11 (1985)
21. Zubarev D, Morozov V, Röpke G *Statistical Mechanics of Non-equilibrium Processes* (Berlin: Akademie Verlag, 1996); Пер. на русск. яз.: Зубарев Д Н, Морозов В Г, Рёпке Г *Статистическая механика неравновесных процессов* (М.: Физматлит, 2002)
22. Ziegler H *Some Extremum Principles in Irreversible Thermodynamics, with Application to Continuum Mechanics* (Zürich: Swiss Federal Institute of Technology, 1962); Пер. на русск. яз.: Циглер Г *Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды* (М.: Мир, 1966)
23. Ziegler H *An Introduction to Thermomechanics* (Amsterdam: North-Holland, 1983)
24. Ziegler H *Z. angew. Math. Phys.* **34** 832 (1983)
25. Ziegler H, Wehrli C J. *Non-Equilib. Thermodyn.* **12** 229 (1987)
26. Hatsopoulos G N, Gyftopoulos E P *Found. Phys.* **6** 15 (1976)
27. Hatsopoulos G N, Gyftopoulos E P *Found. Phys.* **6** 127 (1976)
28. Hatsopoulos G N, Gyftopoulos E P *Found. Phys.* **6** 439 (1976)
29. Hatsopoulos G N, Gyftopoulos E P *Found. Phys.* **6** 561 (1976)
30. Beretta G P "On the general equation of motion of quantum thermodynamics and the distinction between quantal and nonquantal uncertainties", Doctor of Science Thesis (Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1981); quant-ph/0509116
31. Beretta G P, <http://www.quantumthermodynamics.org/>
32. Beretta G P, in *The Physics of Phase Space Nonlinear Dynamics and Chaos Geometric Quantization, and Wigner Function* (Lecture Notes in Physics, Vol. 278, Eds Y S Kim, W W Zachary) (Berlin: Springer, 1987) p. 441
33. Gheorghiu-Svirschevski S *Phys. Rev. A* **63** 022105 (2001)
34. Gheorghiu-Svirschevski S *Phys. Rev. A* **63** 054102 (2001)
35. Beretta G P, quant-ph/0112046

36. Beretta G P *Rep. Math. Phys.* **64** 139 (2009)
37. Beretta G P *Phys. Rev. E* **90** 042113 (2014)
38. Paltridge G W *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **101** 475 (1975)
39. Paltridge G W *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **104** 927 (1978)
40. Paltridge G W *Nature* **279** 630 (1979)
41. Paltridge G W *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **107** 531 (1981)
42. Paltridge G W *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **127** 305 (2001)
43. Malkus W V R *Proc. R. Soc. Lond. A* **225** 196 (1954)
44. Malkus W V R *J. Fluid Mech.* **1** 521 (1956)
45. Malkus W V R, Veronis G J *Fluid Mech.* **4** 225 (1958)
46. Malkus W V R, Smith L M J *Fluid Mech.* **208** 479 (1989)
47. Malkus W V R *J. Fluid Mech.* **489** 185 (2003)
48. Howard L N *J. Fluid Mech.* **17** 405 (1963)
49. Busse F H *Rep. Prog. Phys.* **41** 1929 (1978)
50. Kerswell R R *J. Fluid Mech.* **461** 239 (2002)
51. Zener C *Trans. AIME* **167** 550 (1946)
52. Cahn J W *Acta Metall.* **7** 18 (1959)
53. Темкин Д Е *ДАН СССР* **132** 1307 (1960); Temkin D E *Sov. Phys. Dokl.* **5** 609 (1960)
54. Bolling G F, Tiller W A *J. Appl. Phys.* **32** 2587 (1961)
55. Kirkaldy J S *Can. J. Phys.* **42** 1447 (1964)
56. Kirkaldy J S *Metall. Trans. A* **16** 1781 (1985)
57. Kirkaldy J S *Rep. Prog. Phys.* **55** 723 (1992)
58. Ben-Jacob E et al. *Phys. Rev. A* **38** 1370 (1988)
59. Ben-Jacob E, Garik P *Nature* **343** 523 (1990)
60. Hill A *Nature* **348** 426 (1990)
61. Sawada Y *Prog. Theor. Phys.* **66** 68 (1981)
62. Shimizu H, Sawada Y *J. Chem. Phys.* **79** 3828 (1983)
63. Suzuki M, Sawada Y *Phys. Rev. A* **27** 478 (1983)
64. Sawada Y *J. Stat. Phys.* **34** 1039 (1984)
65. Sawada Y *J. Chem. Phys.* **81** 4678 (1984)
66. Martyushev L M, arXiv:1011.4137
67. Martyushev L M, Konovalov M S *Phys. Rev. E* **84** 011113 (2011)
68. Martyushev L M *Philos. Trans. R. Soc. B* **365** 1333 (2010)
69. Jaynes E T *Phys. Rev.* **106** 620 (1957)
70. Jaynes E T *Phys. Rev.* **108** 171 (1957)
71. Dewar R *J. Phys. A* **36** 631 (2003)
72. Dewar R C *J. Phys. A* **38** L371 (2005)
73. Grinstein G, Linsker R *J. Phys. A* **40** 9717 (2007)
74. Martyushev L M, Seleznev V D *Physica A* **410** 17 (2014)
75. Martyushev L M, Seleznev V D *Curr. Opin. Chem. Eng.* **7** 23 (2015)
76. Martyushev L M, Nazarova A S, Seleznev V D *J. Phys. A* **40** 371 (2007)
77. de Groot S R, Mazur P *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1962); Пер. на русск. яз.: Де Гроф С, Мазур П *Неравновесная термодинамика* (М.: Мир, 1964)
78. Prigogine I *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes* (Springfield, IL.: Thomas, 1955); Пер. на русск. яз.: Пригожин И *Введение в термодинамику необратимых процессов* (М.: ИЛ, 1960)
79. Gutman E M *J. Alloys Compd.* **434–435** 779 (2007)
80. Landauer R *Phys. Rev. A* **12** 636 (1975)
81. Landauer R *J. Stat. Phys.* **13** 1 (1975)
82. Эмануэль Н М, Кнопре Д Г *Курс химической кинетики* (М.: Высшая школа, 1984)
83. Еремин Е Н *Основы химической кинетики* (М.: Высшая школа, 1976)
84. Anderson P W *Science* **177** 393 (1972)
85. Corning P A *Complexity* **7** 18 (2002)
86. Bar-Yam Y *Complexity* **9** 15 (2004)
87. Dewar R C *Entropy* **11** 931 (2009)
88. Dewar R C, Maritan A, in *Beyond the Second Law. Entropy Production and Non-Equilibrium Systems* (Eds R C Dewar et al.) (Berlin: Springer, 2014) p. 49
89. Evans D J, Cohen E G D, Morris G P *Phys. Rev. Lett.* **71** 2401 (1993)
90. Evans D J, Searles D J *Adv. Phys.* **51** 1529 (2002)
91. Sevick E M et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59** 603 (2008)
92. Seifert U *Rep. Prog. Phys.* **75** 126001 (2012)
93. Reid J C et al., in *Beyond the Second Law. Entropy Production and Non-Equilibrium Systems* (Eds R C Dewar et al.) (Berlin: Springer, 2014) p. 31
94. Селезнев В Д, Жерноклеев Г А, Мартюшев Л М *Письма в ЖЭТФ* **102** 626 (2015); Seleznev V D, Zhernokleev G A, Martyushev L M *JETP Lett.* **102** 557 (2015)
95. Mansour M M, Baras F *Chaos* **27** 104609 (2017)
96. Питаевский Л П *УФН* **181** 647 (2011); Pitaevskii L P *Phys. Usp.* **54** 625 (2011)
97. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *ЖЭТФ* **72** 238 (1977); Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Sov. Phys. JETP* **45** 125 (1977)
98. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *ЖЭТФ* **76** 1071 (1979); Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Sov. Phys. JETP* **49** 543 (1979)
99. Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Physica A* **106** 443 (1981)
100. Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Physica A* **106** 480 (1981)
101. Бочков Г Н, Кузовлев Ю Е *УФН* **183** 617 (2013); Bochkov G N, Kuzovlev Yu E *Phys. Usp.* **56** 590 (2013)
102. Nicolis G, Prigogin I *Exploring Complexity, an Introduction* (New York: W.H. Freeman and Co., 1989); Пер. на русск. яз.: Николис Г, Пригожин И *Познание сложного. Введение* (М.: Мир, 1990)
103. Haken H *Synergetics: an Introduction* (Berlin: Springer-Verlag, 1978); Пер. на русск. яз.: Хакен Г *Синергетика* (М.: Мир, 1980)
104. Wang M, Ming N *Phys. Rev. Lett.* **71** 113 (1993)
105. Hutter J L, Bechhoefer J *Phys. Rev. E* **59** 4342 (1999)
106. Мартюшев Л М, Селезнев В Д, Кузнецова И Е *ЖЭТФ* **118** 149 (2000); Martyushev L M, Seleznev V D, Kuznetsova I E *J. Exp. Theor. Phys.* **91** 132 (2000)
107. Мартюшев Л М *ЖЭТФ* **131** 738 (2007); Martyushev L M *J. Exp. Theor. Phys.* **104** 651 (2007)
108. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1976); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Vol. 1* (Oxford: Pergamon Press, 1980)
109. Stanley H E *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford: Clarendon Press, 1971); Пер. на русск. яз.: Стенли Г *Фазовые переходы и критические явления* (М.: Мир, 1973)
110. Шибков А А и др. *Докл. РАН* **389** 497 (2003); Shibkov A A et al. *Dokl. Phys. Chem.* **389** 94 (2003)
111. Shibkov A A et al. *Physica A* **319** 65 (2003)
112. Kondepudi D, Kay B, Dixon J *Phys. Rev. E* **91** 050902(R) (2015)
113. Dixon J A et al., in *Contextuality from Quantum Physics to Psychology* (Advanced Ser. on Mathematical Psychology, Vol. 6, Eds E Dzhafarov et al.) (Singapore: World Scientific, 2016)
114. Kondepudi D, Kay B, Dixon J *Chaos* **27** 104607 (2017)
115. Belkin A, Hubler A, Bezryadin A *Sci. Rep.* **5** 8323 (2015)
116. Bezryadin A, Kountz E *Entropy* **18** 145 (2016)
117. Schiller L, in *Hydro und Aerodynamik. Stromung in Rohren* (Handbuch der Experimentalphysik, Vol. 4, Pt. 4, Eds W Wien, F Harms) (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1932); Пер. на русск. яз.: Шиллер Л *Движение жидкостей в трубах* (М.: ОНТИ, 1936)
118. Kerswell R R *Nonlinearity* **18** R17 (2005)
119. Derbyshire A G, Mullin T *J. Fluid Mech.* **289** 83 (1995)
120. Peixinho J, Mullin T *Phys. Rev. Lett.* **96** 094501 (2006)
121. Hof B, Juel A, Mullin T *Phys. Rev. Lett.* **91** 244502 (2003)
122. Wynanski I, Sokolov M, Friedman D *J. Fluid Mech.* **69** 283 (1975)
123. Benhamou B, Laneville A, Galanis N *Int. J. Therm. Sci.* **43** 1141 (2004)
124. Faisst H, Eckhardt B *Phys. Rev. Lett.* **91** 224502 (2003)
125. Wedin H, Kerswell R R *J. Fluid Mech.* **508** 333 (2004)
126. Reynolds A J *Turbulent Flows in Engineering* (London: John Wiley, 1974); Пер. на русск. яз.: Рейнольдс А Дж *Турбулентные течения в инженерных приложениях* (М.: Энергия, 1979)
127. Идельчик И Е *Справочник по гидравлическим сопротивлениям* (М.: Машиностроение, 1992); Пер. на англ. яз.: Idelchik I E *Handbook of Hydraulic Resistance* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1994)
128. Plasting S C, Kerswell R R *Phys. Fluids* **17** 011706 (2005)
129. McKeon B J, Zagarola M V, Smits A J *J. Fluid Mech.* **538** 429 (2005)
130. Мартюшев Л М, Селезнев В Д *Докл. РАН* **371** 466 (2000); Martyushev L M, Seleznev V D *Dokl. Phys.* **45** 129 (2000)
131. Мартюшев Л М, Кузнецова И Е, Селезнев В Д *ЖЭТФ* **121** 363 (2002); Martyushev L M, Kuznetsova I E, Seleznev V D *J. Exp. Theor. Phys.* **94** 307 (2002)
132. Мартюшев Л М, Сальникова Е М *Письма в ЖТФ* **28** (6) 57 (2002); Martiouchev L M, Sal'nikova E M *Tech. Phys. Lett.* **28** 242 (2002)
133. Martjushev L M, Sal'nikova E M *J. Phys. Condens. Matter* **15** 1137 (2003)
134. Martyushev L M, Chervontseva E A *Phys. Lett. A* **373** 4206 (2009)
135. Martyushev L M, Chervontseva E A *Europhys. Lett.* **90** 10012 (2010)
136. Martyushev L M, Birzina A I *J. Phys. Condens. Matter* **20** 045201 (2008)
137. Мартюшев Л М, Бирзина А И *Письма в ЖТФ* **34** (5) 71 (2008); Martyushev L M, Birzina A I *Tech. Phys. Lett.* **34** 213 (2008)

138. Martyushev L M, Birzina A I *J. Phys. Condens. Matter* **20** 465102 (2008)
139. Martyushev L M et al. *Phys. Rev. E* **80** 066306 (2009)
140. Мартюшев Л М, Бирзина А И *Письма в ЖЭТФ* **99** 516 (2014);  
Martyushev L M, Birzina A I *JETP Lett.* **99** 446 (2014)
141. Бандо Р Д, Мартюшев Л М *Изв. РАН. Сер. Механика жидкости и газа* (5) 52 (2016)
142. Мартюшев Л М, Бандо Р Д, Червонцева Е А *Письма в ЖЭТФ* **108** 35 (2018); Martyushev L M, Bando R D, Chervontseva E A *JETP Lett.* **108** 38 (2018)
143. Beretta G P *Philos. Trans. R. Soc. A* **378** 20190168 (2020)
144. Martyushev L M, Celezneff V *Entropy* **19** 126 (2017)
145. Mihelich M et al. *Entropy* **16** 1037 (2014)
146. Mihelich M et al. *Entropy* **19** 154 (2017)
147. Mihelich M et al. *J. Stat. Phys.* **170** 62 (2018)
148. Glimm J et al. *Physica D* **404** 132346 (2020)
149. Glimm J et al., arXiv:1811.05888
150. Glimm J, Lazarev D, Chen G-Q, arXiv:2003.05517
151. Robert R, Sommeria J *Phys. Rev. Lett.* **69** 2776 (1992)
152. Ban T, Shigeta K *Sci. Rep.* **9** 10368 (2019)
153. Labarre V, Paillard D, Dubrulle B *Earth Syst. Dynam.* **10** 365 (2019)
154. Martyushev L M, Birzina A I, Soboleva A S *Physica A* **499** 170 (2018)
155. Bensah Y D, Sekhar J A *Curr. Opin. Chem. Eng.* **3** 91 (2014)
156. Sekhar J A *Curr. Opin. Chem. Eng.* **28** 10 (2020)
157. Bensah Y D, Sekhar J A *Entropy* **22** 40 (2020)
158. Wang K, Zhang L, Liu F *Acta Mater.* **162** 78 (2019)
159. Martyushev L M, Soboleva A S *Physica A* **392** 5757 (2013)
160. Martyushev L M, Terentiev P S, Soboleva A S *J. Cryst. Growth* **436** 82 (2016)
161. Martyushev L M, Terentiev P S *Phys. Rev. E* **85** 041604 (2012)
162. Martyushev L M, Terentiev P S *Physica A* **392** 3819 (2013)
163. Martyushev L M, Sergeev A P, Terentiev P S *Chinese Phys. B* **24** 090502 (2015)
164. Xiong J T et al. *Appl. Therm. Eng.* **159** 113840 (2019)
165. Juretić D, Županović P *Comput. Biol. Chem.* **27** 541 (2003)
166. Juretić D, Županović P, in *Non-Equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy. Understanding Complex Systems* (Eds A Kleidon, R D Lorenz) (Berlin: Springer, 2006) p. 161
167. Županović P et al. *Philos. Trans. R. Soc. B* **365** 1397 (2010)
168. Dobovišek A et al., in *Beyond the Second Law. Entropy Production and Non-Equilibrium Systems* (Eds R C Dewar et al.) (Berlin: Springer-Verlag, 2014) p. 361
169. Dobovišek A et al. *Physica A* **496** 220 (2018)
170. Juretić D, Simunić J, Bonačić-Lošić Ž *Entropy* **21** 743 (2019)
171. Kleidon A *Climatic Change* **66** 271 (2004)
172. Kleidon A *Naturwissenschaften* **96** 653 (2009)
173. Kleidon A *Philos. Trans. R. Soc. A* **370** 1012 (2012)
174. Vallino J J *Philos. Trans. R. Soc. B* **365** 1417 (2010)
175. Vallino J J et al., in *Beyond the Second Law-Entropy Production and Non-Equilibrium Systems* (Eds R C Dewar et al.) (Berlin: Springer, 2014) p. 337
176. Vallino J J, Huber J A *Front. Environ. Sci.* **6** 100 (2018)
177. Dewar R C *Philos. Trans. R. Soc. B* **365** 1429 (2010)
178. Boltzmann L, in Boltzmann L *Populäre Schriften* (Leipzig: J.A. Barth, 1905)
179. Lotka A J *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **8** 147 (1922)
180. Lotka A J *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **8** 151 (1922)
181. Lotka A J *Human Biol.* **17** (3) 167 (1945)
182. Scubba E *Ecol. Model.* **222** 1347 (2011)
183. Vallino J J, Christopher K A *Annu. Rev. Marine Sci.* **8** 333 (2016)
184. Kirkaldy J S *Biophys. J.* **5** 965 (1965)
185. Дольник В Р *Успехи сообр. биол.* **66** (5) 276 (1968)
186. Ulanowicz R E, Hannon B M *Proc. R. Soc. Lond. B* **232** 181 (1987)
187. Aoki I *Ecol. Model.* **45** 81 (1989)
188. Aoki I *Ecol. Complexity* **3** 56 (2006)
189. Зотин А И, Зотин А А *Направление, скорость и механизмы прогрессивной эволюции* (М.: Наука, 1999)
190. Lineweaver C H, in *Non-Equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy* (Eds A Kleidon, R D Lorenz) (Berlin: Springer-Verlag, 2005) p. 67
191. Chaisson E J *Complexity* **16** (3) 27 (2010)
192. Chaisson E J *Complexity* **17** (1) 44 (2011)
193. Lineweaver C H, in *Beyond the Second Law-Entropy Production and Non-Equilibrium Systems* (Eds R C Dewar et al.) (Berlin: Springer, 2014) p. 415
194. Skene K R *Entropy* **17** 5522 (2015)
195. Sawada Y, Daigaku Y, Toma K, arXiv:2003.11779
196. Frank A, Kleidon A, Alberti M *Anthropocene* **19** 13 (2017)
197. Swenson R *Syst. Res.* **6** (3) 187 (1989)
198. Michaelian K *Earth Syst. Dyn.* **2** 37 (2011)
199. Herrmann-Pillath C *Ecol. Econom.* **119** 432 (2015)
200. Trifonov E N *J. Biomol. Struct. Dyn.* **29** 259 (2011)
201. Benner S A *Astrobiology* **10** 1021 (2010)
202. Иванецкий Г Р *УФН* **180** 337 (2010); Ivanitskii G R *Phys. Usp.* **53** 327 (2010)
203. Makarieva A M et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105** 16994 (2008)
204. Martyushev L M, Zubarev S N *Entropy* **17** 658 (2015)
205. Martyushev L M, Zubarev S N *Entropy* **17** 3645 (2015)
206. Martyushev L M, Zubarev S N *Physica A* **528** 121403 (2019)
207. Kirkaldy J S *Biophys. J.* **5** 981 (1965)
208. Swenson R, Turvey M T *Ecol. Psychol.* **4** 317 (1991)
209. Kondepudi D *Ecol. Psychol.* **24** (1) 33 (2012)
210. Barrett N *Adaptive Behavior* **28** (2) 89 (2020)
211. Guevara Erra R et al. *Phys. Rev. E* **94** 052402 (2016)
212. Mateos D M et al. *Phys. Rev. E* **96** 062410 (2017)
213. Perez Velazquez J L, Mateos D M, Guevara Erra R *Front. Neurosci.* **13** 1106 (2019)
214. Bousso R et al. *Phys. Rev. D* **76** 043513 (2007)
215. Martyushev L M, Shaiapin E V *Entropy* **18** 233 (2016)
216. Martyushev L M *Entropy* **19** 345 (2017)
217. Martyushev L M, Shaiapin E V *Entropy* **21** 222 (2019)

## Maximum entropy production principle: history and current status

**L.M. Martyushev**

Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin,  
prosp. Mira 19, 620002 Ekaterinburg, Russian Federation;  
Institute of Industrial Ecology, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
ul. Sof'i Kovalevskoi 20-a, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation  
E-mail: leonidmartyushev@gmail.com

The maximum entropy production principle (MEPP) was repeatedly and independently proposed in the mid-20th century in various fields of physics and proved to be extremely effective in various nonequilibrium problems. We describe the main areas of research that laid the foundations for this principle and discuss its modern form and limitations. We give special attention to a discussion of nonequilibrium phase transitions based on the MEPP and to the relation between the MEPP and other known assertions about the behavior of entropy. We discuss the role of this principle in the analysis of various modern problems in both physics and biology, including the laws of evolution and the definition of life.

**Keywords:** entropy production, nonequilibrium thermodynamics, nonequilibrium phase transitions, evolution

PACS numbers: **01.65.+g, 05.65.+b, 05.70.Ln, 87.23.-n**

Bibliography — 217 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **191** (6) 586–613 (2021)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.08.038819>

Received 24 April 2020, revised 13 August 2020

*Physics – Uspekhi* **64** (6) (2021)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.08.038819>