

## КВАЗИРАВНОВЕСИЕ И МАКСИМУМ ЭНТРОПИИ

### 3.1. ИСКЛЮЧЕНИЕ БЫСТРЫХ ПЕРЕМЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ ЛЯПУНОВА

Популярнейший прием изучения динамики сколько-нибудь сложных объектов состоит в разделении движений на быстрые и медленные с последующим исключением быстрых. В результате получают систему уравнений, описывающих эволюцию медленных переменных. Достаточные условия применимости этого подхода обычно формулируют как набор ограничений, налагаемых на возможную динамику «быстрой подсистемы», которая описывает изменения быстрых переменных в предположении постоянства медленных.

К сожалению, нередко встречаются ситуации, в которых без такого приема не обойтись, а доказательство его применимости отсутствует. Это относится практически ко всей физической кинетике. Здесь поступают по той же схеме, разделяя процессы релаксации на быстрые и медленные. Несмотря на отсутствие в большинстве случаев строгих доказательств, накопленный опыт работы предохраняет от грубых ошибок.

В данной главе продемонстрировано, как из микроописания могут быть получены уравнения макрокинетики. Основой анализа является предположение о том, что если выбор макроскопических переменных произведен правильно, то «все остальное» быстро релаксирует — распределение вероятностей микроскопических величин по прошествии малого отрезка времени с высокой точностью определяется значениями макроскопических переменных. Будем называть это предположение гипотезой квазиравновесия.

Название «макроскопические» переменные несколько условно и имеет целью подчеркнуть отношение этих переменных ко «всему остальному». «Макроскопической» может быть, например, одночастичная функция распределения по отношению к полному описанию системы.

Цель главы — изложение наиболее примитивной процедуры получения уравнений для медленных переменных и обсуждение вида этих уравнений. В соответствии с этим выбрана простейшая модель микроописания — конечная эргодическая цепь Маркова. За такое упрощение приходится платить — гипотеза квазиравновесия останется только гипотезой. Не исключено, что за пределами малоинтересных частных случаев ее доказательство может быть получено только для очень больших систем (возможен такой критерий макроскопичности: существует разбиение системы на части, микроописание которых совпадает с ее собственным). Кроме того, мы потеряем все эффекты, связанные с фазовыми переходами.

Сокращение описания будет производиться с помощью функ-

ций Ляпунова. Этот формализм представляет собой вариант известного «принципа» условного максимума энтропии при данных значениях макроскопических переменных.

Напомним основные понятия выпуклого анализа, используемые в дальнейшем.

Подмножество  $U$  векторного пространства  $E$  называется *выпуклым*, если вместе с любыми двумя точками  $x_1, x_2 \in U$  в  $U$  содержится соединяющий их отрезок прямой: если  $x_1, x_2 \in U$ , то для любого числа  $\lambda \in [0, 1]$

$$\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2 \in U. \quad (3.1)$$

Пересечение любого семейства выпуклых множеств выпукло.

*Выпуклой оболочкой* подмножества  $M$  векторного пространства  $E$  называется наименьшее выпуклое множество со  $M$ , включающее  $M$ , — пересечение всех включающих  $M$  выпуклых множеств.

Если множество  $U \subset E$  выпукло,  $x_1, \dots, x_k \in U$ ,  $\lambda_1, \dots, \lambda_k \geq 0$ ,  $\sum_i \lambda_i = 1$ , то  $\sum_i \lambda_i x_i \in U$ . Отсюда еще одно определение выпуклой оболочки:

$$\text{co}M = \left\{ \sum_{i=1}^k \lambda_i x_i \mid x_1, \dots, x_k \in M, \lambda_1, \dots, \lambda_k \geq 0, \sum_{i=1}^k \lambda_i = 1, k < \infty \right\}. \quad (3.2)$$

Если  $\dim E = n$ , то в (3.2) достаточно ограничиться случаем  $k \leq n + 1$  — теорема Каратеодори.

*Многогранником* называется выпуклая оболочка конечного множества точек. Существует важное обобщение понятия вершины на случай произвольных выпуклых множеств. Точка  $x \in U$  называется *крайней*, если она не является серединой никакого отрезка прямой, лежащего в  $U$ : для любого  $y \in E$ ,  $y \neq 0$ , если  $x + y \in U$ , то  $x - y \notin U$ . Поскольку далее используется топология, будем полагать  $E = R^n$ , хотя возможны очень сильные обобщения. Компактное выпуклое множество есть выпуклая оболочка множества своих крайних точек. В частности, вершины многогранника — его крайние точки, и многогранник есть выпуклая оболочка вершин. Иногда множество крайних точек  $U$  — вся граница  $U$ , например, крайние точки замкнутого круга составляют окружность.

Функция  $f$ , заданная на выпуклом множестве  $U \subset E$ , называется *выпуклой*, если ее надграфик, т. е. множество пар

$$\text{Epi } f = \{(x, g) \mid x \in U, g \geq f(x)\}, \quad (3.3)$$

— выпуклое в  $E \times R$  множество. Иногда удобно рассматривать функции, которые могут принимать значение  $\infty$ . Если возникает необходимость изучать функции  $f$  с невыпуклой областью определения  $V \subset E$ , то полагают, что  $f$  выпукла, если выпукло ее ограничение на любое выпуклое подмножество  $V$ . Если выпукло ограничение функции  $f$  на любой отрезок прямой из области определения, то  $f$  выпукла. Дифференцируемая функция  $f$  класса  $C^2$  выпукла

тогда и только тогда, когда матрица вторых производных  $\partial^2 f / \partial x_i \partial x_j$  неотрицательно определена — все ее собственные значения неотрицательны. Гладкая выпуклая функция  $f$ , заданная на выпуклом множестве  $U \subset R^n$ , удовлетворяет неравенству

$$f(x^1) - f(x^2) \geq (\nabla f|_{x^2}, x^1 - x^2) = \sum_i (\partial f / \partial x_i)_{x=x^2} (x_i^1 - x_i^2), \quad x^1, x^2 \in U. \quad (3.4)$$

Геометрически это означает, что график  $f$  лежит над касательной к нему в точке  $x = x^2$  гиперплоскостью.

Функция  $f$  называется *строго выпуклой*, если в области определения не существует отрезка, на котором она постоянна и конечна. Достаточное условие строгой выпуклости дифференцируемой функции класса  $C^2$  есть положительная определенность матрицы ее вторых производных  $\partial^2 f / \partial x_i \partial x_j$ .

Среди точек максимума непрерывной выпуклой функции на компактном множестве  $U$  (не обязательно выпуклом) есть граничные точки  $U$ , а если  $U$  выпукло, то крайние. Множество точек минимума выпуклой функции на выпуклом множестве  $U$  выпукло (может быть пусто). Строго выпуклая непрерывная функция достигает своего максимума на компактном множестве  $U$  только в граничных точках  $U$ , а если  $U$  выпукло, то в крайних. Строго выпуклая функция может достигать своего конечного минимума на выпуклом множестве только в одной точке.

Функция  $f$  называется *вогнутой*, если функция  $-f$  выпукла.

Всякая конечная выпуклая функция на открытом подмножестве  $R^n$  непрерывна.

Пусть в области  $U \subset R^n$  задана  $C^2$ -гладкая функция  $H$ . Сопоставим каждой точке  $x \in U$  вектор  $\mu = \nabla_x H$ :  $\mu_i = \partial H / \partial x_i$ . Если матрица  $\partial \mu_i / \partial x_j = \partial^2 H / \partial x_i \partial x_j$  невырождена, то для преобразования  $x \rightarrow \mu$  локально (в окрестности каждой точки) существует дифференцируемое обратное. Переменные  $\mu$  часто называют *сопряженными*, а преобразование  $x \rightarrow \mu$  — *переходом к сопряженным координатам*. Пусть на открытом множестве  $V \subset U$  преобразование  $x \rightarrow \mu$  обратимо — определена функция  $x(\mu)$ . Предполагая ее гладкость, опишем обратное преобразование  $\mu \rightarrow x$  таким же способом, как и прямое. Для этого введем функцию

$$G(\mu) = (\mu, x(\mu)) - H(x(\mu)) = \sum_i \mu_i x_i(\mu) - H(x(\mu)), \quad (3.5)$$

$$\partial G / \partial \mu_i = x_i + \sum_j \mu_j \partial x_j / \partial \mu_i - \sum_j (\partial H / \partial x_j) (\partial x_j / \partial \mu_i) = x_i.$$

Функция  $G$  называется *преобразованием Лежандра  $H$* .

Используя сопряженные координаты, можно просто записать необходимые условия экстремума в задачах с линейными условиями на открытом множестве:

$$H(x) \rightarrow \min, \quad \sum_j m_{ij} x_j = M_i \quad (i = 1, \dots, k), \quad x \in U. \quad (3.6)$$

Применяя метод неопределенных множителей, получим систему уравнений, выражающую необходимые условия для (3.6):

$$\mu_j = \sum_i \lambda_i m_{ij} \quad (j = 1, \dots, n), \quad \sum_j m_{ij} x_j = M_i \quad (i = 1, \dots, k), \quad (3.7)$$

где  $\lambda_i$  ( $i = 1, \dots, k$ ) — неопределенные множители. Как видим, необходимые условия экстремума выражаются системой уравнений, одна часть которых линейна в координатах  $x$ , а другая — в сопряженных координатах  $\mu$ .

Пусть задано преобразование Лежандра  $G(\mu)$  функции  $H(x)$ , преобразование  $x \rightarrow \mu$  имеет гладкое обратное, и известно, что для некоторого открытого множества значений вектора  $M = (M_1, \dots, M_k) \in R^k$  решение задачи (3.6) единственно, а точка минимума  $x_{\min}$  и, следовательно, минимальное значение  $H_{\min}$  гладко зависят от  $M$ ,  $H_{\min} = H(M)$ . Обозначим  $\mu_{Mi} = \partial H(M) / \partial M_i$ ,  $\mu_M$  — вектор с координатами  $\mu_{Mi}$ . Выясним, какую информацию о функции  $H(M)$  можно получить исходя из  $H(x)$ ,  $G(x)$  и не решая уравнений. По данному значению вектора  $\mu_M$  сразу находим вектор  $\mu$  в соответствующей точке условного минимума  $\mu_j = \sum_i \mu_{Mi} m_{ij}$ . Отсюда получаем

$$x(\mu_M) = (\nabla_{\mu} G(\mu))_{\mu_i = \sum_i \mu_{Mi} m_{ij}} \quad (3.8)$$

По данному  $x(\mu_M)$  определяем  $M(\mu_M)$  и  $H(M(\mu_M))$ :

$$M_i(\mu_M) = \sum_j m_{ij} x_j(\mu_M), \quad H(M(\mu_M)) = H(x(\mu_M)). \quad (3.9)$$

Наконец, находим преобразование Лежандра функции  $H(M)$ , которое будем обозначать  $G(\mu_M)$ :

$$G(\mu_M) = (\mu_M, M(\mu_M)) - H(M(\mu_M)) = G(\mu(\mu_M)). \quad (3.10)$$

Итак, не решая никаких уравнений, можно исходя из функций  $H(x)$ ,  $G(x)$  определить зависимости  $\mu(\mu_M)$ ,  $x(\mu_M)$ ,  $M(\mu_M)$ ,  $H(M(\mu_M))$ ,  $G(\mu_M)$ . Автор надеется, что одинаковое обозначение  $H(x)$  и соответствующей функции условного минимума  $H(M)$ , а также их преобразований Лежандра  $G(\mu)$  и  $G(\mu_M)$  не приведет к путанице. Заметим, что при наших предположениях из обратимости преобразования  $x \rightarrow \mu$  вытекает обратимость преобразования  $M \rightarrow \mu_M$ , более того, функция  $M(\mu_M)$  строится в явном виде.

Выпуклость функции  $H(x)$  обычно облегчает проверку принятых предположений: существования и единственности условного минимума, глобальной обратимости преобразования  $x \rightarrow \mu$ , гладкости  $H(M)$ . Подчеркнем, что для них выпуклость  $H(x)$  не является ни необходимым, ни достаточным условием. Если выпукла функция  $H(x)$ , то функция условного минимума  $H(M)$  тоже выпукла.

Перейдем к задаче исключения быстрых переменных. Пусть в выпуклой области  $U \subset R^n$  задана система дифференциальных уравнений

$$\dot{x} = F(x) \quad (3.11)$$

с гладкими правыми частями. Пусть также определено линейное отображение  $x \rightarrow M$ ,  $M_i = \sum_j m_{ij} x_j$  фазового пространства в пространство медленных переменных  $M$ . Исключая линейно зависимые функции  $M_i(x)$ , всюду, где это потребуется, можно считать, что среди строк матрицы  $m_{ij}$  нет линейно зависимых.

Предположим, что в интересующей нас области начальных условий  $x^0$  решения (3.11)  $x(t)$  ведут себя так: вектор  $x(t)$  быстро приближается к значению, определяемому значениями медленных переменных  $M$ , после чего  $x$  можно считать с хорошей точностью функцией  $M$ , а сама эта функция одна для всех начальных условий. Таким образом:

А) для каждого значения медленных переменных  $M \subset M(U)$  существует такое  $x = x^*(M)$ , что если  $M(x^0) = M^0$ , то  $x(t)$  быстро попадает в малую окрестность  $x^*(M^0)$ , и в течение этого времени  $M(x(t))$  практически не изменяется;

Б) в ходе дальнейшей эволюции  $x(t)$  находится в малой окрестности значения  $x$ , соответствующего  $M(x(t))$ , т. е.  $x(t)$  близко к  $x^*(M(x(t)))$ .

Строго обосновать А, Б в неравновесной термодинамике для ситуаций реальной сложности обычно не удается — эти предположения являются, вероятно, наиболее узким местом. Мы принимаем их, поскольку уверены, что изменение макроскопических переменных можно описать автономной системой дифференциальных уравнений первого порядка, а если этого сделать все же нельзя, то скорее всего следует дополнить список макроскопических переменных исходя из физических особенностей описываемого процесса.

Если функция  $x^*(M)$  известна, то можно записать

$$\dot{M} = mF(x^*(M)), \quad \dot{M}_i = \sum_j m_{ij} F_j(x^*(M)). \quad (3.12)$$

Вообще говоря, этим уравнением можно пользоваться только на ограниченных отрезках времени, не больших некоторого. Правая часть (3.12)  $mF(x^*(M))$  все же не точно совпадает с  $mF(x(t))$ , это может привести к накоплению ошибок и в результате к тому, что за достаточно большое время решение (3.12) и истинное значение  $M(x(t))$  сильно разойдутся. Исключением является тот случай, когда согласно (3.12)  $M(t)$  стремится при  $t \rightarrow \infty$  к единственной устойчивой неподвижной точке. Если решение (3.12) и истинные значения  $M(x(t))$  не успевают сильно разойтись за время, в течение которого решение (3.12) попадает в малую окрестность неподвижной точки, то уравнениями (3.12) можно пользоваться и при  $t \rightarrow \infty$ .

Построение функции  $x^*(M)$  для отдельно взятой системы не может быть произведено однозначно, однако произвол мал в том же смысле, в каком мала окрестность  $x^*(M(x(t)))$ , где происходит движение после небольшого отрезка времени.

Пусть для системы (3.11) известна функция Ляпунова  $H(x)$ , убывающая вдоль траекторий. Можно попытаться построить завп-

симось  $x^*(M)$  как решение задачи  $H(x) \rightarrow \min, mx = M$ . Этот путь представляется естественным, однако он не следует однозначно из предположений А, Б. Может оказаться, например, что функция  $H$  очень чувствительна к изменениям медленных переменных и мало — к изменениям быстрых. В таком случае построение  $x^*(M)$  как точки условного минимума  $H$  не обязательно приведет к желаемому результату. Хотя следующее соображение не решает проблемы, оно может оказаться полезным. В приложениях система (3.11) обычно зависит от ряда параметров. Кажется более разумным использовать функцию Ляпунова, которая от них не зависит, если таковая существует. Это особенно важно в том случае, когда среди параметров есть такие, величина которых определяет возможность разделения переменных на быстрые и медленные.

Итак, будем исключать быстрые переменные с помощью функции Ляпунова. Пусть для исходной системы задана функция Ляпунова  $H$ , преобразование  $x \rightarrow \mu = \nabla_x H$  имеет гладкое обратное и известна функция  $G(\mu)$  — преобразование Лежандра функции  $H(x)$ . Предполагаем также, что для каждого  $M \in M(U)$  задача (3.6) имеет единственное решение, точка минимума  $x^*(M)$  и функция условного минимума  $H(M)$  гладко зависят от  $M$ . Задавая значение  $\mu_M = \nabla_M H(M)$ , можно найти  $\mu(\mu_M), x(\mu(\mu_M))$  — см. (3.8) — (3.10). В результате получаем

$$\dot{M} = mF(\nabla_\mu G(\mu)|_{\mu=\mu_M t}), \quad (3.13)$$

где  $\mu_M t$  — произведение вектора-строки  $\mu_M$  на матрицу  $t$ :

$$(\mu_M t)_j = \sum_i \mu_{Mi} t_{ij},$$

$\nabla_\mu G$  — вектор с компонентами  $\partial G/\partial \mu_i$ , производные берутся в точке  $\mu = \mu_M t$ . Правые части уравнений (3.13) определены как функции  $\mu_M$ . Чтобы задать их как функции  $M$ , надо провести преобразование Лежандра, найти по  $G(\mu_M)$  (3.10) функцию  $H(M)$  и соответственно  $\mu_M(M) = \nabla_M H(M)$ . Сделать это в явном виде для столь общего случая невозможно. Задание правых частей уравнения кинетики как функций сопряженных переменных представляется естественным и очень удобным приемом (см., например, кинетический закон (2.43)). Если исходно правые части (3.11) определены как функции  $\mu$ :  $\dot{x} = \Psi(\mu)$ , то уравнения (3.13) приобретают особенно простой вид

$$\dot{M} = m\Psi(\mu_M t). \quad (3.13')$$

$H(M)$  есть функция Ляпунова для (3.13), ее произвольная по времени в силу системы (3.13) неположительна. Действительно,

$$\dot{H}(M) = (\mu_M, m\Psi(\mu_M t)) = (\mu_M t, \Psi(\mu_M t)) \leq 0,$$

так как  $(\mu, \Psi(\mu)) = \dot{H}(x) \leq 0$ .

При необходимости легко производить дальнейшее исключение переменных из (3.13) с помощью функции  $H(M)$ . Правые части по-

лучаемых уравнений снова будут заданы как функции сопряженных переменных, а функция условного минимума вновь окажется функцией Ляпунова. Подчеркнем, что в (3.13') вообще не входят в явном виде функции  $H$  и  $G$  — они появляются только в тех случаях, когда надо установить связь между переменными  $M$  и  $\mu_M$  или  $x$  и  $\mu$ .

Выпуклость  $H$ , строго говоря, нигде не использовалась, однако естественная область применения описанного формализма — системы с выпуклыми функциями Ляпунова  $H(x)$ , или по крайней мере с такими  $H$ , что множества вида  $\{x | H(x) < h\}$  выпуклы. В противном случае существуют линейные многообразия, на которых локальный минимум  $H$  неединствен. Конечномерность фазового пространства не столь существенна — все изложенное может без существенных изменений быть перенесено и на бесконечномерный случай при соответствующих предположениях. Пусть  $E$  — банахово пространство,  $U \subset E$  — выпуклое открытое множество,  $H: U \rightarrow R$  —  $C^2$ -гладкая функция. Каждой точке  $x \in U$  сопоставляется линейный функционал  $\mu_x \in E^*$ :  $\mu_x = \nabla_x H$  — дифференциал  $H$  в точке  $x$ . Пусть  $V$  — множество значений  $\mu_x$  при  $x \in U$  и в окрестности  $V$  задано гладкое отображение  $\Psi$  из  $E^*$  в  $E$ . Рассматриваемая тройка  $(U, H, \Psi)$  определяет систему уравнений

$$\dot{x} = \Psi(\mu_x). \quad (3.14)$$

Пусть  $L$  — замкнутое подпространство  $E$  и для любого  $M \in U/L$  задача  $H(x) \rightarrow \min$ ,  $x/L = M$ ,  $x \in U$  имеет единственное решение  $x_{\min}$ ,  $C^2$ -гладко зависящее от  $M$ ,  $H(M) = H(x_{\min})$ . Положим  $\mu_M = \nabla_M H(M) \in (E/L)^* \subset E^*$ , определим фактор-систему — точный аналог (3.13):

$$\dot{M} = \Psi(\mu_M)/L. \quad (3.15)$$

Здесь аргумент  $\Psi$  — линейный функционал  $\mu_M$ :  $\mu_M x = \mu_M(x/L)$ .

Описанная процедура исключения переменных обладает одним важным и очевидным свойством: если потребовалось произвести дальнейшее упрощение и перейти к переменным  $N = N(M)$ , то, применив изложенный формализм к системе (3.15) с функцией  $H(M)$ , получим тот же результат, что и при непосредственном переходе с помощью этого формализма от  $x$  к  $N(x) = N(M(x))$ . Таким образом, цепочка исключений  $x \rightarrow M \rightarrow N$  приводит к тому же ответу, что и прямое исключение  $x \rightarrow N$ .

Неправильно было бы полагать, что функция  $H(x)$  обязательно должна быть функцией Ляпунова для исходной системы и в противном случае результат не заслуживает доверия. Использование функций Ляпунова выглядит, конечно, убедительнее, особенно при отсутствии строгого обоснования. Легко, однако, привести примеры вполне правомерного упрощения, в которых  $H(x)$  не является функцией Ляпунова. Действительно, пусть  $x = (y, z)$ ,  $y \in R^n$ ,  $z \in R^m$  и в выпуклой области  $U = V \times W$  задана система уравнений  $\varepsilon \dot{y} = f(y, z)$ ,  $\dot{z} = \varphi(y, z)$ ,  $\varepsilon$  — малый параметр. Пусть, далее, для любого  $z \in W$  в  $V$  существует единственное решение  $y^*(z)$  системы

уравнений  $f(y, z) = 0$ , точка  $y^*(z)$  при фиксированном  $z$  — асимптотически устойчивая неподвижная точка быстрой подсистемы  $\dot{y} = f(y, z)$ , и пусть каждое решение этой подсистемы  $y(t)$  с начальными условиями  $y(0) \in V$  стремится к  $y^*(z)$  при  $t \rightarrow \infty$ . Существует много таких функций  $H(x)$ ,  $x \in U$ , что  $y^*(z^0)$  для любого  $z^0 \in W$  — единственное решение экстремальной задачи  $H(y, z) \rightarrow \min$ ,  $z = z^0$ . Используя любую из них для исключения быстрых переменных  $y$ , получим правильное уравнение для медленных  $\dot{z} = \varphi(y^*(z), z)$ . Очевидно, что далеко не все такие  $H$  являются функциями Ляпунова — в их определение даже не входит векторное поле  $f$ , а только нули  $f - y^*(z)$ .

### 3.2. ФУНКЦИИ ЛЯПУНОВА ДЛЯ ЦЕПЕЙ МАРКОВА

Пусть задано некоторое конечное множество состояний  $E_1, \dots, E_n$  и известно, что система может находиться только в этих состояниях. Предположим, что вероятность перехода  $P_{ij}(\tau)$  из  $E_j$  в  $E_i$  за время  $\tau \geq 0$  не зависит от предыстории. Тогда для любого неотрицательного  $\tau_1 \leq \tau$  получим

$$\sum_{k=1}^n P_{ik}(\tau_1) P_{kj}(\tau - \tau_1) = P_{ij}(\tau). \quad (3.16)$$

Выражение (3.16) означает, что вероятность перехода за время  $\tau$  из  $E_j$  в  $E_i$  является суммой вероятностей взаимоисключающих событий. Каждое из таких событий есть переход за время  $\tau - \tau_1$  из  $E_j$  в  $E_k$  и, далее, за время  $\tau_1$  из  $E_k$  в  $E_i$ . Всего таких событий  $n$  ( $k = 1, \dots, n$ ), и если произошел переход из  $E_j$  в  $E_i$  за время  $\tau$ , то произошло хотя бы одно из них. Это можно изобразить схематически:

$$P_{ij}(\tau) = P(E_j \xrightarrow{\tau} E_i) = \sum_{k=1}^n P(E_j \xrightarrow{\tau - \tau_1} E_k \xrightarrow{\tau_1} E_i). \quad (3.17)$$

Ввиду предположения о независимости вероятности перехода от предыстории получаем

$$P(E_j \xrightarrow{\tau - \tau_1} E_k \xrightarrow{\tau_1} E_i) = P(E_j \xrightarrow{\tau - \tau_1} E_k) P(E_k \xrightarrow{\tau_1} E_i). \quad (3.18)$$

Формулы (3.17), (3.18) и дают (3.16).

Пусть функции  $P_{ij}(\tau)$  дифференцируемы и  $q_{ij} = dP_{ij}(\tau)/d\tau|_{\tau=0}$ . Тогда в соответствии с (3.16)

$$dP_{ij}(\tau)/d\tau = \sum_{k=1}^n q_{ik} P_{kj}(\tau), \quad P_{ij}(0) = \delta_{ij} \quad (3.19)$$

или в матричных обозначениях  $\dot{P} = QP$ ,  $P(0) = 1$ . Распределение вероятностей состояний системы будем описывать вектором  $p$  с координатами  $p_i$ ,  $p_i$  есть вероятность системы находиться в состоянии  $E_i$ . Вектор  $p$  удовлетворяет уравнению с той же матрицей



коэффициентов  $Q$ , что и в уравнениях для переходных вероятностей:

$$\dot{p} = Qp, \quad \dot{p}_i = \sum_k q_{ik} p_k \quad (p(t) = P(t) p(0)). \quad (3.20)$$

Чтобы уравнения (3.20) описывали эволюцию распределения вероятностей для какой-нибудь цепи Маркова, необходимо и достаточно выполнения двух условий: для любого  $k$

$$\sum_{i=1}^n q_{ik} = 0 \quad (3.21)$$

и  $q_{ij} \geq 0$  при  $i \neq j$ . Первое условие есть следствие формулы полной вероятности: сумма вероятностей  $p_i$  должна быть постоянной и в любой момент времени равной 1. Второе условие эквивалентно неотрицательности вероятностей — при его нарушении можно подобрать такое начальное распределение вероятностей, что со временем какие-нибудь  $p_i$  станут, эволюционируя в силу (3.20), отрицательными.

Выразим с помощью (3.21)  $q_{ii}$  через  $q_{ij}$  ( $i \neq j$ ):

$$q_{ii} = - \sum_{j, j \neq i} q_{ji} \quad (3.22)$$

Здесь суммирование производится по всем  $j$ , не равным  $i$ . Подставим выражение (3.22) в уравнения для  $p$  (3.20):

$$\dot{p}_i = \sum_{j, j \neq i} (q_{ij} p_j - q_{ji} p_i). \quad (3.23)$$

Уравнения (3.23) описывают эволюцию распределения вероятностей какой-нибудь цепи Маркова тогда и только тогда, когда все коэффициенты  $q_{ij}$  ( $i \neq j$ ) неотрицательны:  $q_{ij} \geq 0$  ( $i \neq j$ ).

Иногда удобна еще одна форма записи (3.20). Пусть существует положительное стационарное распределение вероятностей  $p^*$ :

$$p_i^* > 0 \quad (i = 1, \dots, n), \quad Qp^* = 0, \quad \sum_{j, j \neq i} q_{ij} p_j^* = \sum_{j, j \neq i} q_{ji} p_i^*. \quad (3.24)$$

Преобразуем правую часть (3.23), используя условие стационарности  $p^*$  (3.24):

$$\dot{p}_i = \sum_{j, j \neq i} q_{ij} p_j^* \left( \frac{p_j}{p_j^*} - \frac{p_i}{p_i^*} \right). \quad (3.25)$$

**З а м е ч а н и е.** Мы обозначили  $P_{ij}(\tau)$  вероятность перехода из  $E_j$  в  $E_i$  за время  $\tau$ . Чаще поступают наоборот, обозначая эту вероятность  $P_{ji}(\tau)$ . Выбор наших обозначений вызван желанием получить для распределения вероятностей уравнения (3.20), в которых матрица коэффициентов стоит перед  $p$ .

Каждой марковской цепи сопоставим ориентированный граф переходов. Вершины этого графа взаимно однозначно соответствуют  $E_i$ . Вершину  $E_j$  соединим с вершиной  $E_i$  ( $j \neq i$ ) ребром, ори-

ентированным от  $E_j$  к  $E_i$ , если  $q_{ij} > 0$ . Некоторые вершины  $E_i, E_j$  могут быть соединены двумя ребрами с противоположной ориентацией. Особенно важен тот случай, когда граф переходов ориентированно связан, т. е. можно пройти по ребрам от любой вершины к любой другой, двигаясь по направлению стрелок.

Центральное место в теории конечных цепей Маркова занимает следующая эргодическая теорема.

**Теорема 3.1.** Пусть граф переходов конечной цепи Маркова ориентированно связан. Тогда существует положительное стационарное распределение вероятностей  $p^*$ ,  $p_i^* > 0$ , и для любого начального распределения  $p(0) = p^0$  решение  $p(t)$  уравнений (3.20) стремится к  $p^*$  при  $t \rightarrow \infty$ .

Доказательство приведено в большинстве учебников. Оно основывается на двух леммах.

**Лемма 3.1.** Если граф переходов ориентированно связан, то для любого  $\tau > 0$  матрица переходных вероятностей  $P(\tau)$  строго положительна — все ее элементы больше нуля:  $P_{ij}(\tau) > 0$ .

**Лемма 3.2.** Пусть  $P$  — положительная матрица переходных вероятностей ( $P_{ij} > 0$ ,  $\sum_i P_{ij} = 1$  для всех  $j = 1, \dots, n$ ),  $p^1, p^2$  — два вектора распределения вероятностей ( $p_j^1, p_j^2 \geq 0$ ;  $\sum_j p_j^1 = \sum_j p_j^2 = 1$ ) и для любого  $n$ -мерного вектора  $x$

$$\|x\| = \sum_{i=1}^n x_i. \quad (3.26)$$

Тогда  $\|Pp^1 - Pp^2\| \leq \alpha \|p^1 - p^2\|$ , где

$$\alpha = \frac{1}{2} \max_{i,j} \sum_k |P_{ki} - P_{kj}|. \quad (3.27)$$

Все возможные распределения вероятностей  $p$  образуют так называемый стандартный симплекс:  $p_i \geq 0$ ,  $\sum_i p_i = 1$ . Вершины этого симплекса — векторы распределения вероятностей, у которых одна компонента 1, остальные 0, т. е. для них система с вероятностью 1 находится в каком-то одном состоянии. Согласно лемме 3.2 преобразование стандартного симплекса  $p \rightarrow Pp$  с помощью положительной матрицы переходных вероятностей  $P$  есть сжатие: расстояние (3.26) между любыми его точками уменьшается. Число  $\alpha$  — коэффициент сжатия — показывает, во сколько раз уменьшается расстояние.

Всюду далее предполагаем, что граф переходов ориентированно связан,  $p^*$  — положительное стационарное распределение вероятностей.

Из леммы 3.2 следует, что функция  $\|p(t) - p^*\|$  — расстояние от  $p(t)$  до  $p^*$  в метрике (3.26) — убывает вдоль решений (3.20)  $p(t)$  ( $p_i \geq 0$ ,  $\sum_i p_i = 1$ ). Эта функция обладает рядом достоинств: она вы-

пукла и зависит только от стационарного распределения  $p^*$  — коэффициенты  $q_{ij}$  явно в нее не входят. К сожалению, использовать  $\|p - p^*\|$  для сокращения описания по рецептам предыдущего раздела не представляется возможным —  $\partial\|x\|/\partial x_i = \text{sign } x_i$ , а преобразование  $x_i \rightarrow \text{sign } x_i$  удручающе не взаимно однозначно.

Изложим теперь способ построения по любой выпуклой функции одного переменного функции Ляпунова для конечной цепи Маркова с заданным стационарным распределением вероятностей  $p^*$ .

Пусть  $h(x)$  — выпуклая функция одного переменного  $x \in (0, \infty)$  класса  $C^2$ ,  $h''(x) > 0$ . Положим для любого положительного распределения вероятностей  $p$  ( $p_i > 0$ )

$$H_h(p) = \sum_i p_i^* h(p_i/p_i^*). \quad (3.28)$$

Легко проверить, что  $H_h(p)$  — выпуклая функция  $p$ . Вычислим производную этой функции по времени в силу системы (3.25) в точке  $p$  ( $p_i > 0$ ):

$$\frac{dH_h(p)}{dt} = \sum_i \frac{\partial H_h(p)}{\partial p_i} \dot{p}_i = \sum_{i,j,i \neq j} h' \left( \frac{p_i}{p_i^*} \right) q_{ij} \left( \frac{p_j}{p_j^*} - \frac{p_j}{p_i^*} \right). \quad (3.29)$$

Используя условие стационарности  $p^*$  (3.24), получим

$$\sum_{i,j,i \neq j} q_{ij} p_j^* \left( h \left( \frac{p_i}{p_i^*} \right) - h \left( \frac{p_j}{p_j^*} \right) \right) = \sum_{i,j,i \neq j} h \left( \frac{p_i}{p_i^*} \right) (q_{ij} p_j^* - q_{ji} p_i^*) = 0. \quad (3.30)$$

Прибавим левую часть (3.30) к выражению для  $\dot{H}_h$  (3.29):

$$\dot{H}_h = \sum_{i,j,i \neq j} q_{ij} p_j^* \left[ h \left( \frac{p_i}{p_i^*} \right) - h \left( \frac{p_j}{p_j^*} \right) + h' \left( \frac{p_i}{p_i^*} \right) \left( \frac{p_j}{p_j^*} - \frac{p_i}{p_i^*} \right) \right] \leq 0. \quad (3.31)$$

Последнее неравенство справедливо из-за выпуклости  $h$  — см. неравенство (3.4), которое для функции одного переменного можно записать в виде

$$h'(x^2)(x^1 - x^2) - h(x^1) + h(x^2) \leq 0. \quad (3.32)$$

Если  $h''(x) > 0$ , то равенство в (3.32) достигается только при  $x^1 = x^2$ .

Заметим, что используемая в доказательстве эргодической теоремы функция  $\|p - p^*\|$  есть  $H_h(p)$  с  $h(x) = |x - 1|$ .

Обилие функций Ляпунова может вызвать недоумение: какую же из них выбрать для исключения быстрых переменных? Следующие соображения позволяют сузить класс функций, использование которых разумно с физической точки зрения.

Пусть система состоит из невзаимодействующих статистически независимых частей, заданы значения макроскопических переменных  $M$  и требуется найти соответствующее квазиравновесное распределение вероятностей. Предположим далее, что макроскопические переменные аддитивны — их значения для системы есть суммы значений соответствующих макроскопических переменных для

частей  $M = \sum_i M^i$ . Тогда естественно ожидать, что возможно описание квазиравновесного распределения вероятностей «по частям». Именно: для каждого значения макроскопических переменных системы  $M$  найдутся такие значения макроскопических переменных частей  $M^1, M^2, \dots$ , что  $M = \sum_i M^i$ , а соответствующее  $M$  квазиравновесное распределение вероятностей для всей системы есть произведение соответствующих  $M^i$  квазиравновесных распределений для частей (напомним, что части статистически независимы). Это условие будет выполнено, если предположить, что функция Ляпунова  $H$ , условный минимум которой достигается на квазиравновесном распределении, также аддитивна при объединении статистически независимых частей:  $H = \sum_i H^i$ .

Рассмотрим простейший случай. Пусть система состоит из двух частей. Состояния первой части обозначим  $E_1^1, E_2^1, \dots, E_n^1$ , второй —  $E_1^2, E_2^2, \dots, E_m^2$ . Задать состояние системы — значит указать состояния обеих частей, поэтому состояния системы — пары  $(E_i^1, E_j^2)$ . Вероятность обнаружения системы в состоянии  $(E_i^1, E_j^2)$  обозначим  $p_{ij}$ . Распределения вероятностей частей суть  $p_i^1 = \sum_j p_{ij}$ ,  $p_j^2 = \sum_i p_{ij}$ . Статистическая независимость частей означает, что  $p_{ij} = p_i^1 p_j^2$ . Скажем, что части не взаимодействуют, если для любого  $\tau$  вероятность перехода за время  $\tau$  из состояния  $(E_i^1, E_j^2)$  в состояние  $(E_k^1, E_l^2)$  есть произведение вероятностей переходов частей из состояния  $E_i^1$  в  $E_k^1$  и из  $E_j^2$  в  $E_l^2$ :

$$P((E_i^1, E_j^2) \xrightarrow{\tau} (E_k^1, E_l^2)) = P(E_i^1 \xrightarrow{\tau} E_k^1) P(E_j^2 \xrightarrow{\tau} E_l^2). \quad (3.33)$$

Для коэффициентов  $q_{kl, ij}$  перехода из  $(E_i^1, E_j^2)$  в  $(E_k^1, E_l^2)$  соотношение (3.33) означает, что

$$q_{kl, ij} = q_{ki} + q_{lj}. \quad (3.34)$$

Если части не взаимодействуют (3.34) и в начальный момент статистически независимы ( $p_{ij}(0) = p_i^1(0) p_j^2(0)$ ), то они будут независимы и в дальнейшем:  $p_{ij}(t) = p_i^1(t) p_j^2(t)$ . В частности,  $p_{ij}^* = p_i^{1*} p_j^{2*}$ . Аддитивность макроскопической переменной  $M = \sum_{i,j} m_{ij} p_{ij}$  означает, что  $m_{ij} = m_i + n_j$ , — тогда  $M = \sum_i m_i p_i^1 + \sum_j n_j p_j^2$ . Аддитивность функции Ляпунова  $H$  должна иметь место для независимых частей ( $p_{ij} = p_i^1 p_j^2$ ):

$$H(\{p_i^1 p_j^2\}) = H^1(p^1) + H^2(p^2). \quad (3.35)$$

Если  $H, H^1, H^2$  в (3.35) суть функции  $H_h(p)$  (3.28), соответствующие одной выпуклой функции  $h(x)$ , то соотношение (3.35) можно

рассматривать как функциональное уравнение на  $h$ . Не вдаваясь в его исследование, укажем здесь два решения:

$$1. \quad h = -\ln x, \quad H_h = -\sum_i p_i^* \ln(p_i/p_i^*) (p_i > 0), \quad H_h(\{p_i^1 p_j^2\}) = -\sum_{i,j} p_i^{1*} \times \\ \times p_j^{2*} \ln(p_i^1 p_j^2 / p_i^{1*} p_j^{2*}) = -\sum_i p_i^{1*} \ln(p_i^1/p_i^{1*}) \sum_j p_j^{2*} - \sum_j p_j^{2*} \ln(p_j^2/p_j^{2*}) \times \\ \times \sum_i p_i^{1*} = H_h(p^1) + H_h(p^2).$$

$$2. \quad h = x \ln x, \quad H_h = \sum_i p_i \ln(p_i/p_i^*), \quad H_h(\{p_i^1 p_j^2\}) = \sum_{i,j} p_i^1 p_j^2 \ln(p_i^1 p_j^2 / p_i^{1*} p_j^{2*}) = H_h(p^1) + H_h(p^2).$$

Функция  $H_h(p)$  с  $h = x \ln x$  «лучше» тем, что ее можно доопределить и тогда, когда некоторые  $p_i = 0$ . Для этого заметим, что  $\lim_{x \rightarrow 0} x \ln x = 0$ , и продолжим  $h$  по непрерывности:  $h(0) = 0$ . Функ-

ция —  $H_h(p) = -\sum_i p_i \ln(p_i/p_i^*)$  играет особую роль в термодинамике — это энтропия. Далее обозначим ее  $S$ .

С точки зрения физики выделенный класс образуют цепи Маркова, удовлетворяющие принципу детального равновесия. Стационарное распределение вероятностей  $p^*$  называется *точкой детального равновесия*, если в нем

$$q_{ij} p_j^* = q_{ji} p_i^*. \quad (3.36)$$

Соотношение (3.36) можно интерпретировать так: стационарный поток из  $E_j$  в  $E_i$  равен стационарному потоку из  $E_i$  в  $E_j$ . Цепь Маркова *удовлетворяет принципу детального равновесия*, если у нее существует стационарное распределение вероятностей  $p^*$ , для которого справедливо (3.36).

Принцип детального равновесия (3.36) может рассматриваться как следствие инвариантности фундаментальных уравнений (Ньютона, Шредингера) относительно обращения движений —  $T$ -инвариантности. Она имеет место в отсутствие магнитных полей. В неравновесной термодинамике это свойство фундаментальных уравнений называют *микрообратимостью* — в противовес макроскопической необратимости.

Для цепей Маркова, удовлетворяющих принципу детального равновесия, производная по времени  $H_h$  приобретает особенно простой вид

$$\dot{H}_h = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} q_{ij} p_j^* \left( h' \left( \frac{p_i}{p_i^*} \right) - h' \left( \frac{p_j}{p_j^*} \right) \right) \left( \frac{p_i}{p_i^*} - \frac{p_j}{p_j^*} \right) \leq 0. \quad (3.37)$$

Последнее неравенство следует из монотонности  $h'$ :  $h'(x) - h'(y)$  имеет тот же знак, что и  $x - y$ . При получении (3.37) использована симметричность матрицы  $q_{ij}^0 = q_{ij} p_j^* : q_{ij}^0 = q_{ji}^0$  в силу принципа детального равновесия (3.36).

Пусть для цепи Маркова со счетным пространством состояний существует такое стационарное распределение вероятностей  $p^*$ , что

$p_i^* > 0$ , и для любого начального распределения  $p(0)$  со временем  $p(t) \rightarrow p^*$  при  $t \rightarrow \infty$ . Обобщить основные формулы раздела на этот случай очень легко — они просто не меняются.

Для непрерывного пространства состояний в аналогичных предположениях иногда можно получить обобщение заменой суммирования интегрированием. Пусть задано пространство состояний  $E$ , стационарное распределение — безатомная мера  $\Gamma^*$ , все интересные нас распределения абсолютно непрерывны относительно  $\Gamma^*$ , а изменение со временем плотности вероятностей  $\rho$  относительно меры  $\Gamma^*$  описывается уравнением

$$\dot{\rho}(x) = \int_E (Q(x, y) \rho(y) - Q(y, x) \rho(x)) d\Gamma^*(y) \quad (Q(x, y) \geq 0). \quad (3.38)$$

Это уравнение — аналог (3.23), полученный заменой суммирования интегрированием.

Будем предполагать, что все выписываемые интегралы сходятся и можно переходить от двойных интегралов к повторным. Запишем условие стационарности  $\Gamma^*$  — аналог (3.24):

$$\int_E (Q(x, y) - Q(y, x)) d\Gamma^*(y) = 0. \quad (3.39)$$

Используя (3.39), можно перейти к уравнениям в форме (3.25):

$$\dot{\rho}(x) = \int_E Q(x, y) (\rho(y) - \rho(x)) d\Gamma^*(y). \quad (3.40)$$

По выпуклой функции одного переменного  $h$  построим функционал Ляпунова для (3.38), (3.40):  $H_h(\rho) = \int_E h(\rho(x)) d\Gamma^*(x)$ ,

$$\begin{aligned} \dot{H}_h = \int_{E \times E} Q(x, y) [h'(\rho(x)) (\rho(y) - \rho(x)) + h(\rho(x)) - \\ - h(\rho(y))] d\Gamma^*(x) d\Gamma^*(y). \end{aligned} \quad (3.41)$$

Для систем, удовлетворяющих принципу детального равновесия,  $Q(x, y) = Q(y, x)$ , и можно записать:

$$\begin{aligned} \dot{H}_h = - \frac{1}{2} \int_{E \times E} Q(x, y) [h'(\rho(x)) - h'(\rho(y))] (\rho(x) - \\ - \rho(y)) d\Gamma^*(x) d\Gamma^*(y). \end{aligned} \quad (3.42)$$

Не будем далее дублировать формулы для конечных цепей Маркова их аналогами для бесконечных пространств состояний — там, где возможно, сделать это нетрудно.

### 3.3. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СРЕДНИХ ЗНАЧЕНИЙ И ФЛУКТУАЦИИ

Суммируем основные обозначения и предположения.

$\{E_1, \dots, E_n\}$  — пространство состояний конечной цепи Маркова,  $p_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) — вероятность обнаружить систему в состоянии  $E_i$ ,

$p$  — вектор с компонентами  $p_i$ ,  $p_i \geq 0$ ,  $\sum_i p_i = 1$ ,

$P_{ij}(\tau)$  — вероятность перехода из  $E_j$  в  $E_i$  за время  $\tau$ ,

$P(\tau)$  — матрица переходных вероятностей  $P_{ij}(\tau)$ ,

$Q = dP(\tau)/d\tau|_{\tau=0}$  — матрица переходных коэффициентов цепи,

$q_{ij} = dP_{ij}(\tau)/d\tau|_{\tau=0}$ ,  $\sum_i q_{ij} = 0$ ,  $q_{ij} \geq 0$  при  $i \neq j$ ,

$p^*$  — стационарное распределение вероятностей,  $p_i^* > 0$ ,  $Qp^* = 0$ ,

$h(x)$  — гладкая выпуклая функция одного переменного  $x \in (0, \infty)$ ,  
 $h''(x) > 0$ ,

$\xi = h'(x)$  — переменная, сопряженная  $x$ ,

$g(\xi) = \xi x(\xi) - h(x(\xi))$  — преобразование Лежандра  $h$ ,  $x(\xi) = g'(\xi)$ ,

$H_h(p) = \sum_i p_i h(p_i/p_i^*)$  — функция Ляпунова для цепи Маркова,

$\mu_{pi} = \partial H_h(p)/\partial p_i = h'(p_i/p_i^*)$ ,  $p_i = p_i^* g'(\mu_{pi})$ ,

$G(\mu_p) = \sum_i p_i^* g(\mu_{pi})$  — преобразование Лежандра  $H_h(p)$ ,

$S(p) = -\sum_i p_i \ln(p_i/p_i^*) = -H_{x \ln x}(p)$  — энтропия,

$f_0, f_1, \dots, f_k$  — функции на множестве  $\{E_1, \dots, E_n\}$ ,  $f_0 \equiv 1$ ,

$M_0, M_1, \dots, M_k$  — средние значения:  $M_i = \sum_j f_i(E_j) p_j$ ,  $M_0 = 1$ ,

$M(p)$  — вектор с компонентами  $M_1, \dots, M_k$ ,  $M^* = M(p^*)$ ,

$p^*(M, M_0)$  — квазиравновесное распределение, являющееся решением задачи  $H_h(p) \rightarrow \min$ ,  $M_i(p) = M_i$  ( $i = 1, \dots, k$ ),  $\sum_j p_j = M_0$ ,

$H_h(M, M_0) = H_h(p^*(M, M_0))$  — функция условного минимума,

$G_h(\mu_M, \mu_0)$  — ее преобразование Лежандра,

$\mu_{Mi} = \partial H(M, M_0)/\partial M_i$ ,  $\mu_M$  — вектор с компонентами  $\mu_{Mi}$  ( $i = 1, \dots, k$ ),

$\mu_0 = \partial H(M, M_0)/\partial M_0$ ,

если  $h(x) = -\ln x$ , то  $\xi = -1/x$ ,  $x = -1/\xi$ ,  $g(\xi) = -\ln(-\xi) - 1$ ,  $\xi \in (-\infty, 0)$ ,

если  $h(x) = x \ln x$ , то  $\xi = \ln x + 1$ ,  $x = g'(\xi) = g(\xi) = \exp(\xi - 1)$ ,  $\xi \in (-\infty, \infty)$ .

Предполагается, что граф переходов рассматриваемой цепи ориентированно связан, функции  $f_0, f_1, \dots, f_k$  линейно независимы и эволюцию средних значений  $M_1, \dots, M_k$  можно описать, основываясь на гипотезе квазиравновесия. Последнее означает, что в интересующей нас области начальных условий распределение вероятностей быстро релаксирует к своему квазиравновесному значению  $p^*(M, M_0)$ , после чего с хорошей точностью остается квазиравновесным. Распределение  $p^*(M, M_0)$  ищется как точка условного минимума  $H_h(p)$  при ограничениях  $M_i(p) = M_i$  ( $i = 1, \dots, k$ ),  $\sum_j p_j = M_0 (= 1)$ .

Переменные  $M_0, \mu_0$  введены из соображений удобства. Получаемые с их участием формулы проще. Тожество  $M_0 \equiv 1$  можно учесть на последних этапах для вывода уравнения, связывающего  $\mu_0$  и  $\mu_M$ .

Для применения формализма из разд. 3.1 удобно сначала выразить правые части исходных уравнений через  $\mu_{pi} = h'(p_i/p_i^*)$ . С этого и начнем, выбрав в качестве отправного пункта уравнения

в форме (3.25):  $p_i/p_i^* = g'(\mu_{pi})$ ,

$$\dot{p}_i = \sum_{j, j \neq i} q_{ij} p_j^* (g'(\mu_{pj}) - g'(\mu_{pi})). \quad (3.43)$$

Вместе с некоторыми формулами будем выписывать их варианты для случаев  $h = -\ln x$  и  $h = x \ln x$ :

если  $h = -\ln x$ , то

$$\dot{p}_i = \sum_{j, j \neq i} q_{ij} p_j^* (-1/\mu_{pj} + 1/\mu_{pi}), \quad (3.43')$$

если  $h = x \ln x$ , то

$$\dot{p}_i = \sum_{j, j \neq i} q_{ij} p_j^* (\exp(\mu_{pj} - 1) - \exp(\mu_{pi} - 1)). \quad (3.43'')$$

В точке условного минимума  $p^*(M, M_0)$  переменные  $\mu_{pi}$  можно выразить через  $\mu_{Mj}$  (см. (3.7)):

$$\mu_{pi} = \mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i). \quad (3.44)$$

Отсюда получаем основные уравнения для средних значений:

$$\begin{aligned} \dot{M}_j = \sum_i f_j(E_i) \dot{p}_i = \sum_{i, l, i \neq l} f_j(E_i) q_{il} p_l^* \left[ g' \left( \mu_0 + \sum_{r=1}^k \mu_{Mr} f_r(E_i) \right) - \right. \\ \left. - g' \left( \mu_0 + \sum_{r=1}^k \mu_{Mr} f_r(E_l) \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Можно найти еще явное выражение  $p^*(M, M_0)$ ,  $M$ ,  $M_0$  через  $\mu_M$ ,  $\mu_0$  и функцию  $G_h(\mu_M, \mu_0)$  — преобразование Лежандра функции условного минимума  $H_h(M, M_0)$  — см. (3.8) — (3.10):

$$p_i^*(M, M_0) = p_i^* g'(\mu_{pi}(\mu_M, \mu_0)) = p_i^* g' \left( \mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right). \quad (3.46)$$

Если  $h = -\ln x$ , то

$$p_i^*(M, M_0) = - p_i^* \left( \mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right)^{-1}, \quad (3.46')$$

если  $h = x \ln x$ , то

$$p_i^*(M, M_0) = p_i^* \exp(\mu_0 - 1) \exp \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i). \quad (3.46'')$$

В последнем случае логарифм вероятности  $p_i^*(M, M_0)$  есть линейная функция «потенциалов»  $\mu_0$ ,  $\mu_{Mj}$ . В общем случае для средних значений получаем

$$\begin{aligned} M_0 = \sum_i p_i^*(M, M_0) = \sum_i p_i^* g' \left( \mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right) = 1, \\ M_j = \sum_i f_j(E_i) p_i^*(M, M_0) = \sum_i f_j(E_i) g' \left( \mu_0 + \sum_{r=1}^k \mu_{Mr} f_r(E_i) \right). \end{aligned} \quad (3.47)$$



Если  $h = -\ln x$ , то

$$\begin{aligned} M_0 &= - \sum_i p_i^* / \left( \mu_0 + \sum_r \mu_{Mr} f_r(E_i) \right) = 1, \\ M_j &= - \sum_i f_j(E_i) p_i^* / \left( \mu_0 + \sum_r \mu_{Mr} f_r(E_i) \right). \end{aligned} \quad (3.47')$$

если  $h = x \ln x$ , то

$$\begin{aligned} M_0 &= \exp(\mu_0 - 1) \sum_i p_i^* \exp \sum_r \mu_{Mr} f_r(E_i), \\ M_j &= \exp(\mu_0 - 1) \sum_i f_j(E_i) p_i^* \exp \sum_r \mu_{Mr} f_r(E_i). \end{aligned} \quad (3.47'')$$

Если  $h = x \ln x$ , то с помощью условия  $M_0 = 1$  выразим явно  $\mu_0$  через  $\mu_M$  (см. (3.47'')): если  $h = x \ln x$ , то

$$\exp(1 - \mu_0) = \sum_i p_i^* \exp \sum_{r=1}^k \mu_{Mr} f_r(E_i). \quad (3.48)$$

Найдем значение функции условного минимума  $H_h(M, M_0)$  при заданных  $\mu_0, \mu_M$  (3.9):

$$H_h = \sum_i p_i^* h(p_i^*(M, M_0)/p_i^*) = \sum_i p_i^* h \left( g' \left( \mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right) \right). \quad (3.49)$$

Преобразование Лежандра  $G_h(\mu_M, \mu_0)$  функции условного минимума  $H_h(M, M_0)$  по всему набору переменных  $M, M_0$  есть (см. 3.10))

$$G_h(\mu_M, \mu_0) = G_h(\mu_p(\mu_M, \mu_0)) = \sum_i p_i^* g \left( \mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right). \quad (3.50)$$

Если  $h = -\ln x$ , то

$$G_h(\mu_M, \mu_0) = - \sum_i p_i^* \ln \left( -\mu_0 - \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right) - 1. \quad (3.50')$$

Особенно просто функция  $G_h(\mu_M, \mu_0)$  выглядит при  $h = x \ln x$ . В этом случае  $g' = g$  и  $G_h(\mu_M, \mu_0) = M_0$ :

$$G_h(\mu_M, \mu_0) = \exp(\mu_0 - 1) \sum_i p_i^* \exp \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) = M_0. \quad (3.50'')$$

Уравнения (3.43), (3.45) и соотношения (3.44), (3.46), (3.50) являются основными в излагаемом формализме. Дальнейшие упрощения формул могут быть получены для конкретных  $h$ . Сильнее всего в явном аналитическом виде можно продвинуться для  $h(x) = x^2$ . Предлагаем читателю сделать это самостоятельно и, в частности, получить выражения  $\mu_M$  через  $M$ . Если  $h = x^2$ , то уравнения для средних (3.45) линейны.

Далее в этом разделе рассматривается только случай  $h = x \ln x$ . Он наиболее важен, так как обычно предполагается, что феноменологическая неравновесная энтропия  $S$  с точностью до постоянного

множителя есть значение энтропии  $-\sum_i p_i \ln(p_i/p_i^*)$  на квазиравновесном распределении.

Выше уже отмечались упрощения общих формул, возможные при  $h = x \ln x$ . Именно, используя условие  $M_0 = 1$ , можно в явном виде выразить  $\mu_0$  через  $\mu_M$  (3.47). Кроме того, преобразование Лежандра функции условного минимума  $H_k(M, M_0)$  по совокупности переменных  $M, M_0$  совпадает с функцией  $M_0(\mu_M, \mu_0)$  (3.50). Для дальнейших упрощений введем следующую функцию. *Феноменологической неравновесной энтропией*  $S(M)$  назовем функцию переменных  $M_1, \dots, M_k$ , равную значению энтропии  $S(p)$  для квазиравновесного распределения (3.46), соответствующего данному набору значений  $M_1, \dots, M_k$  и  $M_0 = 1$ . Подчеркнем, что феноменологическая энтропия рассматривается как функция переменных  $M_1, \dots, M_k$ , а не  $M, M_0$ . Производные  $\partial S / \partial M_i = -\mu_{Mi}$ . Обозначим  $\omega$  преобразование Лежандра функции  $-S$  по набору переменных  $M_i$  ( $i = 1, \dots, k$ ):

$$\omega(\mu_M) = \sum_{i=1}^k \mu_{Mi} M_i(\mu_M) + S(M(\mu_M)). \quad (3.51)$$

Пользуясь приведенными выше формулами, можно найти явное выражение для  $\omega(\mu_M)$ :

$$\omega(\mu_M) = 1 + \ln \left( \sum_i p_i^* \exp \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_j) \right) = 1 - \mu_0. \quad (3.52)$$

Выразим квазиравновесное распределение вероятностей через феноменологическую энтропию и ее производные:

$$p_i^*(M) = p_i^* \exp \left[ -\omega(\mu_M) + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_j) \right] = p_i^* \exp \left[ -S(M) + (M, \nabla_M S(M)) + \sum_{j=1}^k f_j(E_j) \partial S(M) / \partial M_j \right]. \quad (3.53)$$

Каждому состоянию  $E_i$  сопоставим распределение вероятностей  $p(E_i)$ :  $p_j(E_i) = \delta_{ij}$ . Это распределение соответствует тому случаю, когда система достоверно находится в состоянии  $E_i$ :  $p_i(E_i) = 1$ ,  $p_j(E_i) = 0$  при  $j \neq i$ . Можно назвать распределение  $p(E_i)$  *чистым состоянием*. Для него  $M_r(p(E_i)) = f_r(E_i)$ . Энтропия чистого состояния есть  $S(p(E_i)) = \ln p_i^*$ ,  $p_i^* = \exp S(p(E_i))$ . Чистые состояния являются вершинами стандартного симплекса в  $R^n$  ( $p_i \geq 0$ ,  $\sum_i p_i = 1$ ).

Отождествляя  $E_i$  и соответствующее чистое состояние  $p(E_i)$ , обозначим  $M_r(E_i) = f_r(E_i)$ ,  $S(E_i) = \ln p_i^*$  и запишем

$$p_i^*(M) = \exp \left[ -\omega(\mu_M) + S(E_i) + (\mu_M, M(E_i)) \right] = \exp \left[ S(E_i) - S(M) + (M - M(E_i), \nabla_M S(M)) \right]. \quad (3.54)$$

Эта формула выражает квазиравновесную вероятность обнаружить систему в состоянии  $E_i$  при данном значении макроскопических пе-

ременных  $M$  через  $M$ ,  $S(M)$ ,  $\mu_M = -\nabla_M S(M)$ , энтропию  $S(E_i)$  состояния  $E_i$  и значения  $M$  в этом чистом состоянии. Если  $M = M^* = M(p^*)$  — равновесие, то при выбранной нормировке энтропии ( $h = x \ln x$ ) будет  $S(M^*) = 0$ , а  $\mu_M = 0$ , поскольку  $M^*$  — точка максимума энтропии.

Обычно выбирают другую нормировку энтропии, соответствующую, например,  $h = kx(\ln x - 1)$ . При такой замене квазиравновесное распределение, естественно, не меняется, но его выражение через  $S$  становится другим. Обозначим  $S^0$  энтропию  $-H_h$  для  $h = x \ln x$ , а  $S = -H_h$  для  $h = kx(\ln x + a)$ . Тогда  $\mu_{M_i} = -k\partial S^0/\partial M_i$ ,  $S = kS^0 + ka$ ,  $S^0 = (S - ka)/k$ ,  $S(M^*) = ka$  и формула (3.54) принимает вид

$$p_i^*(M) = \exp([-\omega(\mu_M) + S(E_i) + (\mu_M, M(E_i))]/k) = \\ = \exp([S(E_i) - S(M) + (M - M(E_i), \nabla_M S(M))]/k), \quad (3.54')$$

где  $\omega(\mu_M) = (\mu_M, M) + S(M(\mu_M))$ .

Часто представляет интерес не только эволюция среднего значения, но и поведение при этом среднего квадратичного отклонения и, шире, высших моментов — математических ожиданий

$$M(f_{l_1} \cdot \dots \cdot f_{l_r}) = \sum_i p_i f_{l_1}(E_i) f_{l_2}(E_i) \cdot \dots \cdot f_{l_r}(E_i).$$

Возможны два подхода. Если есть основания полагать, что некоторые из  $M(f_{l_1} \cdot \dots \cdot f_{l_r})$  так же, как и средние значения  $Mf_i = M_i$ , меняются сравнительно медленно и не становятся быстро функциями средних, то это означает неполноту списка макроскопических переменных, и ничего другого не остается, кроме как включить произведения  $f_{l_1} \cdot \dots \cdot f_{l_r}$  в список функций, динамику средних значений которых мы хотим изучать, увеличить соответственно список медленных переменных и воспользоваться уравнениями (3.45) или их аналогами. Если же мы полагаем, что средние значения функций  $f_i$  с хорошей точностью определяют и значения высших моментов, то можно оставаться в рамках гипотезы квазиравновесия со списком медленных переменных  $M_i$  и получить  $M(f_{l_1} \cdot \dots \cdot f_{l_r})$  как функцию  $M$ . Этим мы сейчас и займемся.

Пусть, как и прежде,  $S = -H_h$ ,  $h = x \ln x$ . Удобнее всего выразить высшие моменты через  $M$  с помощью функции  $\exp \omega$ :

$$M(f_{l_1} \cdot \dots \cdot f_{l_r}) \doteq \exp(-\omega) \frac{\partial^r \exp \omega(\mu_M)}{\partial \mu_{M_{l_1}} \dots \partial \mu_{M_{l_r}}}. \quad (3.55)$$

Если выбрана другая нормировка энтропии  $S = -H_h$ ,  $h = kx(\ln x + a)$ , то формула (3.55) принимает вид

$$M(f_{l_1} \cdot \dots \cdot f_{l_r}) = k^{-r} \exp\left(-\frac{\omega}{k}\right) \cdot \frac{\partial^r \exp(\omega(\mu_M)/k)}{\partial \mu_{M_{l_1}} \dots \partial \mu_{M_{l_r}}}. \quad (3.55')$$

Для математических ожиданий  $M((f_{l_1} - M_{l_1}) \cdot \dots \cdot (f_{l_r} - M_{l_r}))$  можно получить аналогичные формулы с помощью функции  $\omega$ . Дей-

ствительно, например,

$$M(f_i^2) = \exp(-\omega) \partial^2 \exp \omega / \partial \mu_{M_i}^2 = \partial^2 \omega / \partial \mu_{M_i}^2 + (\partial \omega / \partial \mu_{M_i})^2,$$

откуда  $M((f_i - M_{f_i})^2) = M(f_i^2) - M_{f_i}^2 = \partial^2 \omega / \partial \mu_{M_i}^2$ . В общем случае

$$M((f_{l_1} - M_{l_1}) \cdot \dots \cdot (f_{l_r} - M_{l_r})) = \partial^r \omega / \partial \mu_{l_1} \dots \partial \mu_{l_r}. \quad (3.56)$$

Если выбрана нормировка энтропии  $S = -H_h$ ,  $h = kx(\ln x + a)$ , то вместо (3.56) получаем

$$M((f_{l_1} - M_{l_1}) \cdot \dots \cdot (f_{l_r} - M_{l_r})) = k^{r-1} \partial^r \omega / \partial \mu_{l_1} \dots \partial \mu_{l_r}. \quad (3.56')$$

В формулах (3.55'), (3.56') функция  $\omega(\mu_M)$  — преобразование Лежандра —  $S$ ,  $S$  — феноменологическая энтропия:  $S = -H_h$  (3.28),  $h = kx(\ln x + a)$ ,  $\mu_{M_i} = -\partial S / \partial M_i$ ,  $\omega = (\mu_M, M) + S$ . Так, преобразование Лежандра  $-S(N, U, V)$  (2.34) по переменным  $N, U$  ( $V = \text{const}$ ) есть

$$\omega = -U/T + \sum_i N_i \mu_x^i / T + S. \quad (3.57)$$

Сумма  $\sum_i N_i \mu_x^i$  есть свободная энтальпия — термодинамический потенциал Гиббса —  $G = H - TS$ , поэтому  $\omega = PV/T$ . В формулы  $\omega$  входит как функция потенциалов

$$\mu_{M_i} = -\partial S / \partial M_i; \quad \mu_U = -1/T, \quad \mu_{N_i} = \mu_x^i / T. \quad (3.58)$$

Итак, принимая гипотезу квазиравновесия и понимая ее как «принцип» условного минимума функции Ляпунова  $H_h$  (3.28) (максимума энтропии), мы получили формулы для квазиравновесного распределения (3.46), (3.54), уравнения эволюции средних значений (3.45), формулы для высших моментов (3.55), (3.56).

В запись уравнений (3.45) входит, однако, слишком много величин — если мы не знаем переходных коэффициентов  $q_{ij}$  исходного марковского процесса, то разумно стремиться сгруппировать и переобозначить все неизвестные параметры так, чтобы в уравнения макрокинетики их входило как можно меньше и, с другой стороны, чтобы получилась удобная для качественного и численного анализа форма уравнений.

**Замечание об обозначениях.** С точки зрения излагаемого формализма в принятых в современной химической термодинамике обозначениях имеется некоторый разнобой. Именно: химические потенциалы определяются как  $-T(\partial S / \partial N_i)_{U, V}$ , сопряженная внутренней энергией переменная, являющаяся аргументом функций Массье и Планка, есть  $1/T = (\partial S / \partial U)_{N, V}$ , а когда в качестве аргумента требуется «потенциал», сопряженный объему  $V$ , используют давление  $P = T(\partial S / \partial V)_{N, U}$ . Мы будем всюду применять сопряженные переменные  $\mu_{M_i} = -(\partial S / \partial M_i)$  — знак выбран так, чтобы он совпадал со знаком химического потенциала.

Необходимо еще подчеркнуть, что энтропия выделена среди других макроскопических переменных. Все они, кроме энтропии,

являются линейными функциями микроскопического распределения вероятностей. И еще: для их аддитивности при объединении различных частей требуется только отсутствие взаимодействия и неважно отсутствие корреляций — статистическая независимость частей. Энтропия всей системы, однако, при нарушении статистической независимости частей может и не быть суммой их энтропий.

### 3.4. УРАВНЕНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ И МЕТОД ЛОКАЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Дифференциальные уравнения используются для описания динамики весьма различных макроскопических объектов: от химических реакций до биологических популяций и экономических объединений. В связи с разнородностью этих объектов случаи сходства уравнений производят большое впечатление. Так, встречаются утверждения об универсальности закона действия масс: он-де описывает и кинетику химических реакций, и динамику популяций, и еще многое другое. Известно, однако, что закон действия масс не универсален даже в химии, где нередко встречаются неидеальные системы. Потребность в едином формализме тем не менее ощущается.

Здесь мы опишем уравнения макродинамики в форме, предложенной Л. И. Розоноэром. Начнем изложение с общего вида уравнений. Мотивы выбора такой формы записи будут ясны из дальнейшего.

**Основные уравнения.** Пусть  $U$  — выпуклая область в  $R^n$ ,  $S(M)$  — дважды непрерывно дифференцируемая функция  $M \in U$ ,  $\mu = -\nabla_M S(M)$ ,  $\mu_i = -\partial S / \partial M_i$ ,  $V \subset R^n$  — выпуклая область, включающая множество значений  $\mu(M)$ ,  $0 \in V$ , в области  $V \times V \subset R^{2n}$  задана дважды непрерывно дифференцируемая функция  $\Phi(X, Y)$ . Пара  $(S, \Phi)$  задает систему дифференциальных уравнений в  $U$ :

$$\begin{aligned} \dot{M}_i &= [\partial \Phi(X, Y) / \partial Y_i - \partial \Phi(X, Y) / \partial X_i]_{X=\mu(M), Y=0}, \\ \dot{M} &= [\nabla_Y \Phi(X, Y) - \nabla_X \Phi(X, Y)]_{X=\mu(M), Y=0}. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Производные здесь берутся в точке  $X = \mu(M) = -\nabla_M S$ ,  $Y = 0$ . Функция  $S$  называется *структурной функцией* системы,  $\mu(M)$  — потенциалом,  $\Phi(X, Y)$  — кинетической функцией.

Хотя основные преимущества формы (3.59) проявляются при некоторых условиях выпуклости, мы наложим их позднее, рассматривая сначала общий случай. Заметим, что пара  $(S, \Phi)$  по правым частям (3.59) определяется далеко не единственным образом. Простейшими примерами преобразований, не меняющих правых частей, являются:  $S' = S$ ,  $\Phi'(X, Y) = \Phi(X, Y) + \varphi(X + Y)$ ,  $\varphi$  — произвольная дважды непрерывно дифференцируемая функция с соответствующей областью определения;  $S'(M) = S(M) + (M, R)$ ,  $\Phi'(X, Y) = \Phi(X + R, Y)$ .

Заметим, что правые части (3.59) можно переписать еще в следующем виде:

$$\dot{M} = -[\nabla_Z \Phi(Z, \mu(M) - Z)]_{Z=\mu(M)}. \quad (3.60)$$

Отсюда сразу вытекает утверждение, составляющее основу метода локального потенциала — своеобразного вариационного принципа для уравнений макроскопической динамики. Пусть  $T > 0$ ,  $M(t)$  — гладкая функция  $t$  на отрезке  $[0, T]$ . Построим по  $M(t)$  функцию  $\varphi_t(Z)$  — локальный потенциал:

$$\varphi_t(Z) = \Phi(Z, \mu(M(t)) - Z) + (M(t), Z). \quad (3.61)$$

Функция  $M(t)$  тогда и только тогда является решением (3.60), когда для любого  $t \in [0, T]$  среди критических точек  $\varphi_t(Z)$  есть точка  $Z = \mu(M(t))$ :

$$[\nabla_Z \varphi_t(Z)]_{Z=\mu(M(t))} = 0 \quad (3.62)$$

— еще одна форма записи (3.59). Если локальный потенциал  $\varphi_t(Z)$  — выпуклая функция, то это утверждение может служить основой эффективных вычислительных методов, использующих хорошо разработанные алгоритмы выпуклой оптимизации. В особенности это относится к задаче поиска стационарного состояния. Точка  $M \in U$  является неподвижной для (3.59) тогда и только тогда, когда среди критических точек функции

$$\varphi_{st}(Z) = \Phi(Z, \mu(M) - Z) \quad (3.63)$$

есть точка  $Z = \mu(M)$ :  $[\nabla_Z \varphi_{st}(Z)]_{Z=\mu(M)} = 0$ .

**Линейные законы сохранения.** Если для любых  $X, Y \in V$  и достаточно малых  $\lambda$  вектор  $a \in R^n$  удовлетворяет условию

$$\Phi(X + \lambda a, Y - \lambda a) = \Phi(X, Y), \quad (3.64)$$

то в силу (3.59)  $d(a, M)/dt = 0$ . Чтобы проверить это, достаточно продифференцировать по  $\lambda$  равенство (3.64) в точке  $\lambda = 0$ . Если равенство (3.64) имеет место при достаточно малых  $\lambda$ , то ввиду выпуклости  $V$  оно справедливо для любого  $\lambda$  тогда, когда обе его части имеют смысл.

Обозначим  $L'$  множество векторов  $a$ , удовлетворяющих (3.64) для любых  $X, Y \in V$  и достаточно малых  $\lambda$ ,  $L''$  — ортогональное дополнение  $L'$  в  $R^n$ .

Заметим, что условие  $Z = \mu(M)$  в формулировке метода локального потенциала можно ослабить — достаточно, чтобы критическая точка  $\varphi_t(Z)$  лежала в  $\mu + L'$ : гладкая функция  $M(t)$  на отрезке  $[0, T]$  является решением (3.59) тогда и только тогда, когда для любого  $t \in [0, T]$  среди критических точек локального потенциала  $\varphi_t(Z)$  (3.61) найдется элемент  $\mu(t) + L'$ . Аналогично точка  $M$  является неподвижной для (3.59) тогда и только тогда, когда среди критических точек потенциала  $\varphi_{st}(Z)$  (3.63) найдется  $Z \in \mu(M) + L'$ .

**Закон действия масс.** Пусть задана схема превращений

$$\alpha_{s1}A_1 + \dots + \alpha_{sn}A_n \rightarrow \beta_{s1}A_1 + \dots + \beta_{sn}A_n, \quad (3.65)$$

$\alpha_{si}, \beta_{si}$  — неотрицательные числа,  $A_i$  — символы, каждому символу  $A_i$  соответствует переменная  $M_i \geq 0$ . По этой схеме можно записать систему уравнений закона действия масс, если заданы константы

скорости  $k_s$ :

$$\dot{M}_i = \sum_s k_s (\beta_{si} - \alpha_{si}) \prod_k M_k^{\alpha_{sk}}. \quad (3.66)$$

Положим  $S = - \sum_k M_k (\ln M_k - 1)$ ,

$$\Phi(X, Y) = \sum_s k_s \exp \sum_k (\alpha_{sk} X_k + \beta_{sk} Y_k). \quad (3.67)$$

Тогда  $\mu_i = \ln M_i$ ,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Phi}{\partial X_i} \right|_{X=\mu, Y=0} &= \sum_s k_s \alpha_{si} \exp \sum_k \alpha_{sk} \mu_k = \sum_s k_s \alpha_{si} \prod_k M_k^{\alpha_{sk}}, \\ \left. \frac{\partial \Phi}{\partial Y_i} \right|_{X=\mu, Y=0} &= \sum_s k_s \beta_{si} \exp \sum_k \alpha_{sk} \mu_k = \sum_s k_s \beta_{si} \prod_k M_k^{\beta_{sk}}, \end{aligned}$$

и уравнения (3.59) совпадают с (3.66). Таким образом, любые уравнения закона действия масс можно записать в виде (3.59). Если некоторые превращения схемы обратимы, то все равно удобно записывать прямое и обратное превращения по отдельности. Заметим, что для закона действия масс функция  $\Phi(X, Y)$  выпукла, а  $S(M)$  вогнута.

**Уравнения химической кинетики** с кинетическим законом (2.43) для классических условий принимают вид (3.59), если положить:  $M_i$  — количество вещества  $A_i$  ( $= N_i$ ),  $S = -G$ , где  $G$  — соответствующая термодинамическая функция Ляпунова,  $\mu_i = m^i = \partial G / \partial N_i$  — безразмерные псевдопотенциалы, кинетическая функция  $\Phi$  представляется как сумма по стадиям  $\sum_s \Phi_s$ ,

$$\begin{aligned} \Phi_s(X, Y) = V(X + Y) \varphi_s(X + Y) &\left[ \exp \sum_i (\alpha_{si} X_i + \beta_{si} Y_i) + \right. \\ &\left. + \exp \sum_i (\beta_{si} X_i + \alpha_{si} Y_i) \right], \end{aligned} \quad (3.68)$$

где  $V$  и  $\varphi_s$  представлены как функции псевдопотенциалов  $m$ :  $V(m, \text{const})$ ,  $\varphi_s(m, \text{const})$ ;  $V(X + Y)$ ,  $\varphi_s(X + Y)$  — значения этих функций при  $m = X + Y$ . Здесь функция  $\Phi$  симметрична:  $\Phi(X, Y) = \Phi(Y, X)$ .

**Уравнения для цепи Маркова** могут быть записаны аналогичным образом. Пусть  $M_i = p_i$ ,  $S = -H_h = - \sum_i p_i^* h(p_i/p_i^*)$ ,

$$\Phi(X, Y) = \sum_{i, j, i \neq j} q_{ij} p_j^* g(X_j + Y_j). \quad (3.69)$$

Тогда  $\mu_i = h^{\#}(p_i/p_i^*)$ ,  $p_i = p_i^* g'(\mu_i)$ ,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Phi}{\partial X_k} \right|_{X=\mu, Y=0} &= \sum_{j, j \neq k} q_{jk} p_k^* g'(\mu_k) = \sum_{j, j \neq k} q_{jk} p_k, \\ \left. \frac{\partial \Phi}{\partial Y_k} \right|_{X=\mu, Y=0} &= \sum_{j, j \neq k} q_{kj} p_j^* g'(\mu_j) = \sum_{j, j \neq k} q_{kj} p_j, \end{aligned}$$

и уравнения (3.59) при указанных  $S$ ,  $\Phi$  совпадают с уравнениями (3.23) для распределения вероятностей. Здесь мы использовали обозначения предыдущего раздела,  $g$  — преобразование Лежандра функции  $h$ . Заметим, что и в этом случае функция  $\Phi(X, Y)$  выпукла, а  $S(M)$  вогнута.

Уравнения для средних значений (3.45) также допускают запись в форме (3.59). Положим  $S(M) = -H_h(M)$ , где  $H_h(M)$  — функция условного минимума. Определим кинетическую функцию:

$$\Phi(X, Y) = \sum_{i,j,i \neq j} q_{ij} p_j^* g \left( \mu_0(X+Y) + \sum_{r=1}^n (X_r f_r(E_j) + Y_r f_r(E_i)) \right), \quad (3.70)$$

где  $\mu = -\nabla_M S(M)$  ( $= \mu_M$ ),  $\mu_0(\mu_M)$  — зависимость  $\mu_0$  от  $\mu_M$  в силу первого уравнения (3.47) ( $M_0 = 1$ ),  $\mu_0(X+Y)$  — значение функции  $\mu_0(\mu_M)$  при  $\mu_M = X+Y$ . Вычисляя производные  $\Phi$ , убеждаемся, что уравнения макроскопической динамики (3.59) с кинетической функцией  $\Phi$  (3.69) совпадают с уравнениями (3.45), описывающими эволюцию средних значений.

Функция  $S(M) = -H_h(M)$  снова вогнута, но функция  $\Phi(X, Y)$  (3.69) уже не всегда выпукла:  $\mu_0(\mu_M)$  может не быть выпуклой функцией. Тем не менее  $\Phi(X, Y)$  (3.69) всегда выпукла на многообразиях  $X+Y = \text{const}$ . Для уравнений химической кинетики с кинетическим законом (2.43) функция  $\Phi(X, Y)$  симметрична. В общем случае уравнений для средних значений это уже не всегда так, функция  $\Phi(X, Y)$  (3.70) удовлетворяет только более слабому условию  $\Phi(X, 0) = \Phi(0, X)$ . Это следствие стационарности  $p^*$  — равенства (3.24).

**Микрообратимость и нелинейные соотношения Онсагера.** Если выполнен принцип детального равновесия (3.36)  $q_{ij} p_j^* = q_{ji} p_i^*$ , то функция  $\Phi(X, Y)$  (3.70) симметрична:

$$\Phi(X, Y) = \Phi(Y, X). \quad (3.71)$$

Таким образом, если есть основания предполагать наличие микрообратимости и справедливость принципа детального равновесия для исходного микроописания, то уравнения макроскопической динамики всегда могут быть записаны в форме (3.59) с симметричной функцией  $\Phi$  (3.71). Условия симметричности (3.71) можно назвать *нелинейными соотношениями Онсагера*.

**Условия выпуклости.** Исходя из подсказки, даваемой нам уравнениями для средних значений, далее предполагаем выполненными следующие условия.

1.  $S(M)$  — вогнутая функция.
2.  $S(M)$  строго вогнута во втором приближении на любом линейном многообразии вида  $L'' + M$ :

$$\sum_{i,j} l_i (\partial^2 S(M) / \partial M_i \partial M_j) l_j > 0 \quad (3.72)$$

при  $l \in L''$ ,  $l \neq 0$ ,  $M \in U$ .



3. Функция  $\Phi(X, Y)$  выпукла на любом линейном многообразии, задаваемом условием  $X + Y = \text{const}$ .

4. Функция

$$\theta_{XYa}(\lambda) = \Phi(X + \lambda a, Y - \lambda a) \quad (3.73)$$

строго выпукла во втором приближении, если  $a \in L'' : \theta''_{XYa}(\lambda) > 0$  ( $X, Y \in V, X + \lambda a, Y - \lambda a \in V, a \in L'', a \neq 0$ ).

Система называется *регулярной*, если выполнены условия 1—4. Все описанные выше системы, кроме уравнений химической кинетики, регулярны всегда. Уравнения химической кинетики вдали от фазовых переходов обычно тоже регулярны.

В пояснении нуждается только условие 4. Рассматривая кинетическую функцию уравнений для средних значений (3.70), убеждаемся, что для нее  $\theta_{XYa}(\lambda)$  есть сумма с положительными коэффициентами функций вида  $g(\alpha + \beta\lambda)$ . Если  $a \notin L'$ , то не во всех слагаемых  $\beta = 0$ . Из строгой выпуклости  $g$  ( $g''(\xi) > 0$ ) получаем строгую выпуклость  $\theta_{XYa}$  ( $a \in L''$ ).

**Термодинамическое поведение и сбалансированность.** Вычислим производную  $S$  в силу системы (3.59):

$$\begin{aligned} \dot{S}(M) &= (\mu, \nabla_X \Phi(X, Y) - \nabla_Y \Phi(X, Y))_{X=\mu, Y=0} = \\ &= \frac{d}{d\lambda} \Phi(\lambda\mu, (1-\lambda)\mu)_{\lambda=1}. \end{aligned} \quad (3.74)$$

Таким образом, знак  $\dot{S}$  определяется знаком производной функции  $\theta(\lambda) = \theta_{0\mu\mu}(\lambda)$  в точке  $\lambda = 1$ . Если функция  $\theta(\lambda)$  выпукла, то  $\theta'(1) \geq \theta(1) - \theta(0)$ . Заметим, что  $\theta(1) - \theta(0) = \Phi(\mu, 0) - \Phi(0, \mu)$ . Итак, для выпуклых  $\theta(\lambda)$  достаточным условием возрастания  $S$  вдоль решений является неравенство

$$\Phi(X, 0) \geq \Phi(0, X). \quad (3.75)$$

Будем говорить, что *система сбалансированна*, если

$$\Phi(X, 0) = \Phi(0, X). \quad (3.76)$$

Мы уже видели, что кинетическая функция (3.70), с помощью которой записываются уравнения для средних значений, этому равенству удовлетворяет. Пусть система регулярна и выполнено неравенство (3.75). В этом случае  $\dot{S} = 0$  только тогда, когда  $\Phi(\mu, 0) = \Phi(0, \mu)$  и функция  $\theta(\lambda) = \theta_{0\mu\mu}(\lambda)$  постоянна на отрезке  $[0, 1]$ , последнее — ввиду выпуклости  $\theta(\lambda)$ . В силу регулярности функция  $\theta_{XYa}(\lambda)$  может не быть строго выпуклой только при  $a \in L'$ . Отсюда  $\dot{S}(M) = 0$  тогда и только тогда, когда  $\mu(M) \in L'$ , т. е. является балансным вектором:  $\Phi(X + \lambda\mu(M), Y) = \Phi(X, Y + \lambda\mu(M))$  в тех случаях, когда обе части равенства имеют смысл. В каждом инвариантном линейном многообразии на множестве вида  $(M^0 + L'') \cap U$  такая точка  $M$ , что  $\mu(M) \in L'$ , единственна, если существует. Это точка максимума  $S$ . Ее единственность следует из строгой вогнутости  $S$  на линейных многообразиях  $M^0 + L''$  (3.72).

Во всех практически интересных случаях точка максимума  $S$  в  $(M^0 + L'') \cap U$  существует.

Итак, для регулярных систем имеется три условия «термодинамичности» — существование функции Ляпунова, единственности и устойчивости равновесия. Перечислим эти условия в порядке усиления требований, предъявляемых к системе:  $\Phi(X, 0) \geq \Phi(0, X)$ ,  $\Phi(X, 0) = \Phi(0, X)$  и, наконец,  $\Phi(X, Y) = \Phi(Y, X)$ . Ввиду имеющегося в определении  $S$ ,  $\Phi$  произвола  $\Phi$  может исходно не удовлетворять ни одному из этих условий, хотя после преобразования для новой функции  $\Phi'$  какое-нибудь из них уже будет выполнено. Выше указано два простейших преобразования, не изменяющих уравнений. Первое из них,  $S' = S$ ,  $\Phi'(X, Y) = \Phi(X, Y) + \varphi(X + Y)$ , сохраняет справедливость или несправедливость условий термодинамичности. Второе,  $S'(M) = S(M) + (M, R)$ ,  $\Phi'(X, Y) = \Phi(X + R, Y)$ ,  $R = \text{const}$ , позволяет несколько обобщить их. Именно: пусть существует такой вектор  $R$ , что функция  $\Phi'(X, Y) = \Phi(X + R, Y)$  определена на множестве  $V' \times V'$  и выполнено одно из следующих условий:

$$\Phi(X + R, 0) \geq \Phi(R, X), \quad (3.77)$$

$$\Phi(X + R, 0) = \Phi(R, X), \quad (3.78)$$

$$\Phi(X + R, Y) = \Phi(Y + R, X). \quad (3.79)$$

Тогда для функции  $\Phi'(X, Y) = \Phi(X + R, Y)$  выполнено одно из соответствующих условий (3.75), (3.76), (3.71) и в предположении регулярности функция  $S' = S + (M, R)$  убывает на решениях (3.59). Здесь  $V' = V - R$  — множество значений потенциала  $\mu' = \nabla_M S'(M)$ . Предполагается, что первоначально функция  $\Phi$  задана на более широком, чем  $V$ , множестве — так, чтобы в (3.77)–(3.79) для любых  $X, Y \in V'$  правые и левые части имели смысл. Вообще, часто естественная область определения  $\Phi(X, Y)$  — все  $R^{2n}$ .

Условие (3.71), (3.79) — следствие микрообратимости. Условие (3.76), (3.78) должно быть выполнено тогда, когда предполагается, что эргодическая цепь Маркова — в достаточной степени адекватная модель микроописания. Свое название условие сбалансированности унаследовало от комплексно сбалансированных систем химической кинетики. В действительности его значение как макроскопического следствия общих свойств микроописания — марковости и эргодичности — намного шире. Следующее условие (3.75), (3.77) достаточно для термодинамического поведения регулярной системы и является очевидным обобщением сбалансированности.

**У п р а ж н е н и е.** Докажите, что из условия симметричности (3.71) следует вещественность собственных чисел матрицы линейного приближения (3.59) в точке равновесия  $M^0 \in U$ .

**У к а з а н и е.** Матрица линейного приближения самосопряжена относительно скалярного произведения в  $L'$

$$\langle a | b \rangle = - \sum_{i,j} a_i (\partial^2 S / \partial M_i \partial M_j) b_j. \quad (3.80)$$

**З а м е ч а н и е.** В использовании метода локального потенциала наиболее существенны условия выпуклости. Регулярная система не обязательно сбалансированна. В частности, все системы закона действия масс регулярны.

### 3.5. ПРИМЕЧАНИЯ И БИБЛИОГРАФИЯ

Существует немало различных форм гипотезы о подстройке микроскопических переменных к макроскопическим. В некоторых случаях адекватной оказывается гипотеза локального равновесия — предположение о точной равновесности распределений микропеременных в каждый момент времени в окрестности каждой точки пространства. В ее рамках, однако, невозможно описать уже вязкость и теплопроводность [1, с. 30]. Распределение, реализующее условный максимум энтропии, далеко не всегда является локально-равновесным.

Детальной разработке гипотезы квазиравновесия с различием квазиравновесного и истинного неравновесного распределений посвящены работы Д. Н. Зубарева [2]. В них исходным пунктом анализа является уравнение Лиувилля — классическое или квантовое, а способ использования ансамблей максимальной энтропии несколько сложнее изложенного в разд. 3.3.

В своей классической работе [3] Н. Н. Боголюбов отмечал существование аналогии между процедурой исключения микропеременных и методами усреднения, применяемыми в нелинейной механике [4, 5]. С исключением быстрых переменных связано также другое направление исследований, идущее от теоремы Тихонова и приближения квазистационарности [6, 7]. Аналогии здесь, однако, неполные — системы статистической физики очень велики и возможность макроскопического описания с этим связана. Бесконечные системы иногда обладают свойствами, которых трудно ожидать, основываясь на рассмотрении их конечных аналогов. Яркий пример тому — эргодические свойства бесконечного идеального газа, изученные в работе К. Л. Волковысского и Я. Г. Синая [8] (см. также [9, гл. 9]).

Макроскопическое описание возможно только при специальном виде начальных условий. Примером такого ограничения, налагаемого на начальное состояние, является условие ослабления корреляций [3, (8.11)].

Обсуждение проблемы перехода к макроскопическому описанию см. также в монографиях [10—15].

Роль ансамблей максимальной энтропии для равновесной статистической физики была ясна уже Гиббсу, но особенно подчеркнута она Е. Т. Джейнсом [16], см. также [17]. Наше изложение следует в основном работе Л. И. Розоноэра [18].

Основным аппаратом главы является преобразование Лежандра и его использование для решения экстремальных задач с выпуклыми функциями и линейными ограничениями. Подробное изложение дано в [19]. Просто и ясно о теории преобразования Лежандра применительно к задачам механики рассказано в книге [20] (приложения к химической термодинамике см. в [21]).

Изложение теории марковских цепей в разд. 3.2 может оказаться недостаточно подробно для первого знакомства с ними. Необходимые пояснения можно найти в учебниках по теории вероятностей и слу-

чайным процессам [22, 23]. Прекрасное введение в эту теорию дано в книге [24]. Что же касается марковских процессов с бесконечным пространством состояний, то единственная цель раздела — предложить уравнения, аналогичные изучаемым для конечных цепей. Это не может служить даже введением в теорию таких процессов [25—27].

Эргодическая теорема для конечных цепей Маркова имеет неожиданно прямое приложение в химической кинетике. Пусть механизм реакции содержит только элементарные реакции вида  $\alpha_{i_s} A_{i_s} \rightarrow \dots$ , т. е. у каждой элементарной реакции только одно исходное вещество, правда, быть может, не в единственном экземпляре, например  $2A_1 \rightarrow A_2$ ,  $2A_2 \rightarrow A_1 + A_3$ . Прямая и обратная реакции рассматриваются по отдельности, некоторые реакции могут быть и необратимы. Пусть скорость  $w_s \geq 0$  реакции  $\alpha_{i_s} A_{i_s} \rightarrow \dots$ , есть гладкая монотонная функция концентрации  $c_{i_s}$ , обращающаяся в нуль в нуль, а в остальном — произвольная. Предположим также, что существует одно балансное соотношение  $\sum_i a_i N_i = \text{const}$  с положительными коэффициентами  $a_i > 0$ , и реакция идет при постоянном объеме. Запишем уравнения кинетики в переменных  $x_i = a_i c_i$ :  $dx_i/dt = \sum_s \gamma_{si} w_s(c_{i_s}) a_i$ . Нетрудно проверить, что матрица  $q_{ij} = \partial(dx_i/dt)/\partial x_j$  обладает всеми свойствами матрицы переходных коэффициентов марковской цепи:  $q_{ii} \leq 0$ ,  $q_{ij} \geq 0$  при  $i \neq j$ ,  $\sum_i q_{ij} = 0$  для любого  $j$ . Поэтому если  $x^1(t)$ ,  $x^2(t)$  — решения уравнения кинетики с одинаковым значением баланса  $\sum_i x_i^1 = \sum_i x_i^2$ , то расстояние (3.26) между ними со временем не увеличивается, а если наложить дополнительные условия ориентированной связности графа переходов и положительности производной  $dw_s/dc_{i_s} > 0$  при  $c_{i_s} > 0$ , то  $\|x^1(t) - x^2(t)\| \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ . Здесь примечательно, что наблюдается «квазитермодинамическое» поведение системы без каких-либо ограничений на константы, поэтому полученный результат может быть применен и к открытым системам, например к системе промежуточных соединений на поверхности катализатора при постоянном неравновесном составе газа над поверхностью. Описанные механизмы реакций естественно назвать механизмами без взаимодействия. Квазитермодинамические свойства таких механизмов впервые были отмечены в работах [28, 29], а существование для них аналога функции Ляпунова и связь с эргодической теоремой — в [30].

Обобщение эргодической теоремы на конечные цепи Маркова с переходными коэффициентами, зависящими от времени, очевидно — расстояние между любыми двумя решениями в метрике (3.26) будет монотонно стремиться к нулю, если предположить, что коэффициенты  $q_{ij}$  ограничены и для ориентированно связного графа переходов отделены от нуля:  $q_{ij}(t) > \alpha > 0$ . Это даже излишне сильное предположение. Можно дать и более широкое обобщение эргодической теоремы, отказываясь как от постоянства коэффициентов,

так и от формулы полной вероятности — линейного баланса  $\sum_i p_i = 1$ .

Приведем здесь формулировку этой теоремы. Ее доказательство изложено в приложении, следуя работе [31]. Оно основано на теории положительных матриц [32]. Пусть  $K$  — компактное множество положительных  $n \times n$ -матриц и задана последовательность  $k(m) \in K$  ( $m = 1, 2, \dots$ ). Для двух неотрицательных векторов  $x, y \in R^n$  ( $x_i, y_i \geq 0, i = 1, \dots, n$ ) рассмотрим последовательности  $x^m = k(m)x^{m-1}, y^m = k(m)y^{m-1}, x^0 = x, y^0 = y$ .

**Теорема 3.2.** *Для любого  $\varepsilon > 0$  существует такое натуральное  $m(\varepsilon)$ , что для любой последовательности  $k(m) \in K$  и произвольных неотрицательных векторов  $x, y \in R^n$  ( $x, y \neq 0$ )*

$$\left\| \frac{x^m}{\|x^m\|} - \frac{y^m}{\|y^m\|} \right\| < \varepsilon \text{ при } m > m(\varepsilon). \quad (3.81)$$

Конструкция функций Ляпунова  $H_n$ , используемых для исключения микроскопических переменных, заимствована из работы [33] (см. также [34, 35]). Марковские цепи как модель статистической физики использовались уже в работе Эренфестов [36]. Там же были отчетливо определены грубые функции распределения. Именно для грубой функции распределения возможно марковское описание (3.20), (3.25), (3.38), (3.40). Дальнейшее развитие идеи грубого описания дано в ряде работ [10—14, 37].

Вопрос о выделенности энтропии среди других мер неопределенности исследован в теории информации весьма подробно [38—40].

Раздел 3.4 основан на статье [18] и последующих работах В. Н. Орлова и Л. И. Розоноэра [41—44]. Метод локального потенциала в неравновесную термодинамику был введен И. Пригожиным [45]. Для уравнения теплопроводности он детально разобран в книге [46]. Идея сбалансированности восходит к работам по комплексно сбалансированным химическим системам [47, 48].

Автор убежден, что лучший способ понять неравновесную термодинамику вдали от фазовых переходов состоит в последовательном изучении «термодинамики» конечных цепей Маркова, хотя у пуритански настроенного математика такой подход может вызвать недоверие. Тем не менее следует отметить, что все известные уравнения неравновесной термодинамики и кинетики могут быть получены с помощью принципа условного максимума энтропии при данных значениях макроскопических переменных. При таком подходе основная сложность состоит в правильном выборе набора макроскопических переменных. Так, для учета эффектов «памяти» в качестве набора макроскопических переменных можно выбрать не  $M(t)$ , а всю функцию  $M(\tau)$  ( $\tau \leq t$ ) и искать условный максимум энтропии при заданной зависимости  $M(\tau)$  ( $\tau \leq t$ ) [2, 27.2]. Другой путь детализации макроскопического описания — включение в список макроскопических переменных наряду с  $M_i$  их производных  $\dot{M}_i, \ddot{M}_i, \dots$  и шире — термодинамических потоков [49—51].

Мы изучали общий вид уравнений макрокинетики. Детальное изложение вывода из уравнения Больцмана уравнений кинетики для конкретных физико-химических систем дано в книге [52].

## ЛИТЕРАТУРА

4. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1978. 528 с. Серия «Теоретическая физика», т. 10.
2. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 415 с.
3. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике.— В кн.: Боголюбов Н. Н. Избранные труды по статистической физике. М.: Изд-во МГУ, 1979, с. 5—114.
4. Крылов Н. М., Боголюбов Н. Н. Введение в нелинейную механику. Киев: Изд-во АН УССР, 1937. 364 с.
5. Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. М.: Наука, 1974. 503 с.
6. Васильева А. Б., Бутузов В. Ф. Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. М.: Наука, 1973. 272 с.
7. Васильев В. Н., Вольперт А. И., Худяев С. И. О методе квазистационарных концентраций для уравнений химической кинетики.— Журн. вычислит. математики и мат. физики, 1973, т. 13, № 3, с. 683—697.
8. Волковсский К. Л., Синай Я. Г. Эргодические свойства идеального газа с бесконечным числом степеней свободы.— Функцион. анализ и его прил., 1971, т. 5, № 5, с. 19—21.
9. Корнфельд Н. П., Синай Я. Г., Фомин С. В. Эргодическая теория. М.: Наука, 1980. 384 с.
10. Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 1965.
11. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во Иностран. лит-ры, 1960. 127 с.
12. Пригожин И. Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1964. 314 с.
13. Гроот С. де, Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
14. Крылов Н. С. Работы по обоснованию статистической физики. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950.
15. Гуров К. П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978. 128 с.
16. Janes E. T. Information theory and statistical mechanics.— In: Stat. Physics. Brandeis Lect., 1963, v. 3, p. 160—185.
17. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970. 502 с.
18. Розоноэр Л. И. Термодинамика необратимых процессов вдали от равновесия.— В кн.: Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука, 1980, с. 169—186.
19. Рокафеллар Р. Выпуклый анализ. М.: Мир, 1973. 469 с.
20. Арнольд В. И. Математические методы классической механики. М.: Наука, 1974. 432 с.
21. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
22. Розанов Ю. А. Случайные процессы. Краткий курс. М.: Наука, 1979. 184 с.
23. Боровков А. А. Теория вероятностей. М.: Наука, 1976. 352 с.
24. Кемени Дж., Снелл Дж. Конечные цепи Маркова. М.: Наука, 1970. 271 с.
25. Дынкин Е. Б. Марковские процессы. М.: Физматгиз, 1963.
26. Дынкин Е. Б. Основания теории марковских процессов. М.: Физматгиз, 1959.
27. Гихман И. И., Скороход А. В. Теория случайных процессов. Т. 1. М.: Наука, 1971. 664 с. Т. 2. Там же, 1973. 640 с. Т. 3. Там же, 1975. 496 с.
28. Вольперт А. И., Гельман Е. А., Иванова А. Н. Некоторые вопросы качественной теории дифференциальных уравнений на графах. Черноголовка, 1975. Препринт/ОИХФ АН СССР.
29. Быков В. И., Акрамов Т. А., Яблонский Г. С. Исследование динамических свойств каталитических систем.— В кн.: Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск: изд. ВЦ СО АН СССР, 1975, с. 199.
30. Быков В. И., Горбань А. Н. Квазитермодинамичность реакций без взаимодействия различных веществ.— Журн. физ. химии, 1983, т. 57, № 12, с. 2942—2948.
31. Простейшее уравнение математической экологии/Горбань А. Н., Охонин В. А., Садовский М. Г., Хлебопрос Р. Г. Красноярск, 1980. 38 с. Препринт/ИЛИД СО АН СССР.
32. Гантмахер Ф. Р. Теория матриц. М.: Наука, 1967, с. 354—365.

33. Хасегава Х. Связь H-теоремы с принципом минимума продукции энтропии.— В кн.: Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука. 1980, с. 44—58.
34. Lebowitz J. L., Bergmann P. G. Irreversible Gibbsian ensembles.— Ann. Phys., 1957, N 1, p. 1—23.
35. Morimoto T. Marcov processes and the H-theorem.— J. Phys. Soc. Jap., 1963, v. 18, p. 328—331.
36. Ehrenfest P., Ehrenfest T. Begriffliche Grundlagen der statistische Auffassung in der Mechanik.— In: Enzickl. math. Wiss. Bd 4, 4 Teilband, 1911.
37. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Изд-во иностр. лит., 1947.
38. Фаддеев Д. К. К понятию энтропии конечной вероятностной схемы.— Успехи мат. наук, 1956, т. 11, № 1, с. 227—231.
39. Daroczy Z. Generalized information functions.— Information and Control, 1970, v. 16, N 1, p. 36—51.
40. Яглом А. М., Яглом И. М. Вероятность и информация. М.: Наука, 1973, с. 128—136.
41. Орлов В. Н., Розоноэр Л. И. Вариационный принцип для уравнений макроскопической динамики и его применение в химической кинетике.— Журн. вычислит. математики и мат. физики, 1981, т. 21, № 5, с. 1192—1205.
42. Орлов В. Н., Розоноэр Л. И. Метод локального потенциала для поиска стационарных состояний уравнений химической кинетики.— React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v. 15, N 4, p. 130—135.
43. Orlov V. N. Kinetics equations with a complex balanced stationary point.— React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v. 14, N 2, p. 149—154.
44. Орлов В. Н. Методы макроскопического описания и исследования кинетики сложных систем: Дис. ... канд. физ.-мат. наук/Ин-т проблем управления. М., 1980. 133 с.
45. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
46. Беляев Н. М., Рядно А. А. Методы теории теплопроводности. Ч. 1. М.: Высшая школа, 1982, с. 222—289.
47. Horn F., Jackson R. General mass action kinetics.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1972, v. 47, N 2, p. 81—116.
48. Feinberg M. Complex balancing in general kinetics systems.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1972, v. 49, N 3, p. 187—194.
49. Grad H. On the kinetic theory of rarefied gases.— Comm. Pure and Appl. Math., 1949, v. 2, N 4, p. 331—407. (Русск. перевод: Механика, 1952, вып. 4, 5).
50. Коган А. М., Розоноэр Л. И. О макроскопическом описании кинетических процессов.— Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 3, с. 566—569.
51. Коган А. М. Вывод уравнений гредовского типа и изучение их релаксационных свойств методом максимизации энтропии.— Прикл. математика и механика, 1965, т. 29, № 1, с. 122—133.
52. Алексеев Б. В. Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 424 с.



## ГЛАВА 4

### БАЛАНСНЫЕ МНОГОГРАННИКИ

#### 4.1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ

Сформулируем условия, которые предполагаются выполненными на протяжении этой и следующей глав.

Рассматриваются химические реакции в закрытой гомогенной системе при одном из классических условий:  $U, V = \text{const}$ ;  $H, P = \text{const}$ ;  $T, V = \text{const}$ ;  $T, P = \text{const}$ . Условия предполагаются фикси-