

## Связь интегрального лагранжиана с термодинамической энтропией

© В.Г. Усыченко

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: Usychenko@rphf.spbstu.ru

(Поступило в Редакцию 27 апреля 2010 г.)

С точки зрения механики и термодинамики рассмотрены состояния кристаллического тела вблизи абсолютного нуля. Установлена формальная связь между интегральным лагранжианом, имеющим „механическое“ происхождение, и термодинамической энтропией.

Самоорганизующейся называют систему, которая обретает новую упорядоченную пространственную, временную или функциональную структуру без специфического воздействия извне. Под это определение, данное Г. Хакеном [1], формально подпадают процессы структурообразования при фазовых переходах, протекающих в закрытых термодинамических системах при понижении температуры. Но признать такие структуры самоорганизующимися в определенной мере препятствует второй закон термодинамики, из которого следует, что в равновесном состоянии энтропия достигает максимального значения, свидетельствующего о предельной неупорядоченности элементов системы. Согласно основным положениям синергетики [1,2] и термодинамической теории структур [3,4], самоорганизация сопровождается уменьшением беспорядка.

В работах [5,6] самоорганизация систем объясняется в терминах механики. В основу положен принцип минимизации интегрального лагранжиана  $\Lambda$ , который вытекает из принципа наименьшего действия Гамильтона и распространяется на открытые и закрытые системы. Его использование позволило непротиворечиво объяснить самоорганизацию электронов в электронных приборах [5], а также образование структур при фазовых переходах [6]. Связь между интегральным лагранжианом и термодинамической энтропией в [6] была отмечена вскользь. Ниже приведено ее расширенное обоснование.

Рассмотрим кристаллическое тело, содержащее  $N$  однородных атомов. При температуре абсолютного нуля тепловые колебания отсутствуют, все атомы находятся в узлах кристаллической решетки, энтропия системы  $S = 0$  в соответствии с третьим законом термодинамики. Гамильтониан системы

$$W_{N0} = W_{p0}$$

содержит только потенциальную энергию  $W_{p0}$ . В механике потенциальная энергия определяется с точностью до произвольной постоянной. В качестве начального значения выберем энергию связи

$$W_{p0} = N\varepsilon_0$$

атомов в кристалле при температуре  $T = 0$ , точнее, при „нулевых“ колебаниях. Элементарная энергия связи  $\varepsilon_0$

равна работе, которую нужно совершить для удаления атома из решетки без сообщения ему кинетической энергии.

Медленно (квазистатически) повысим температуру термостата, в котором находится тело, до небольшого значения  $T > 0$ . Гамильтониан кристалла принимает вид

$$W_{NT} = N\varepsilon_0 + W_{pT} + W_{kT} + \tilde{A}. \quad (1)$$

Содержащаяся в кристалле тепловая энергия  $W_T = W_{kT} + W_{pT}$ , смещая атомы из положения равновесия, раскладывается на кинетическую  $W_{kT}$  и потенциальную  $W_{pT}$  составляющую подобно тому, как это происходит в нелинейном маятнике [6]. Часть тепловой энергии, поступившей из термостата, преобразуется в деформационную работу  $\delta\tilde{A}$ , выбивая атом из узла решетки в междоузлие, где на него действуют силы отталкивания. Для учета таких дефектов введем интегральную деформационную работу  $\tilde{A}$ , которая эквивалентна приращению потенциальной энергии кристалла за счет деформации решетки. При увеличении температуры деформационная работа  $\tilde{A}$  растет, достигая определенного среднестатистического значения в равновесном состоянии.

В рассматриваемой задаче в гамильтониан (1) и в лагранжиан кристалла входят одни и те же значения. Пользуясь общим правилом [6], найдем значение интегрального лагранжиана при термодинамическом равновесии:

$$\begin{aligned} \Lambda_{\min} &= \frac{1}{N} [(W_{kT})_{\min} + W_{NT} - N\varepsilon_0 - (W_{pT})_{\max} - (\tilde{A})_{\max}] \\ &= \frac{2(W_{kT})_{\min}}{N}. \end{aligned} \quad (2)$$

Индексы „min“ и „max“ показывают, какие значения приобретает величины при достижении интегральным лагранжианом своего установившегося значения  $\Lambda = \Lambda_{\min}$ .

Перепишем (1) с учетом индексов:

$$W_{NT} = N\varepsilon_0 + \tilde{A}_{\max} + (W_{pT})_{\max} + (W_{kT})_{\min}. \quad (3)$$

В статистической физике состояние твердого тела вблизи нулевой температуры характеризуют [7] внутрен-

ней энергией

$$E = N\varepsilon_0 + V \frac{\pi^2(kT)^4}{10(h\bar{u})^3},$$

где  $V$  — объем кристалла,  $h$  — постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\bar{u}$  — усредненная скорость распространения звука в кристалле. В формуле (3) внутренней энергии соответствует величина

$$E = N\varepsilon_0 + (W_{kT})_{\min}. \quad (4)$$

В термодинамике доказывается, что закрытая система эволюционирует к состоянию, в котором  $E = E_{\min}$ . Из (4) видно, что минимальное значение  $E = E_{\min}$  обеспечивается минимизацией энергии  $W_{kT}$ .

При  $T = 0$  имеем  $\Lambda_{\min} = W_{kT} = W_{pT} = \tilde{A} = 0$ ,  $W_{N0} = N\varepsilon_0$ . При  $T > 0$  кристалл содержит механическую энергию  $W_{NT}$ , описываемую формулой (3). Приращение энергии

$$Q_M = W_{NT} - W_{N0} = \tilde{A}_{\max} + (W_{pT})_{\max} + (W_{kT})_{\min}. \quad (5)$$

В обозначениях термодинамики и статистической физики такое же увеличение температуры вызывает [7] приращение энергии

$$Q_{TD} = ST = E - F. \quad (6)$$

В этом выражении

$$S = V \frac{2\pi^2 k(kT)^3}{15(h\bar{u})^3}$$

— энтропия кристалла;

$$F = N\varepsilon_0 - V \frac{\pi^2(kT)^4}{30(h\bar{u})^3}$$

— свободная энергия, которая в состоянии равновесия имеет минимальное значение  $F_{\min}$ . Добавив  $+N\varepsilon_0 - N\varepsilon_0$  в правую часть формулы (5) и учитывая (4), обнаружим, что в обозначениях механики

$$F_{\min} = N\varepsilon_0 - (W_{pT})_{\max} - \tilde{A}_{\max}.$$

Видно, что минимум  $F$  достигается за счет максимизации потенциальной составляющей энергии тепловых взаимодействий атомов и деформационной работы. Таким образом, приращению механической энергии (5) в термодинамике соответствует приращение тепловой энергии (6). Приравняв (5) и (6), учитывая, что в равновесном состоянии энтропия имеет значение  $S = S_{\max}$ , получаем

$$S_{\max}T = (W_{pT})_{\max} + (W_{kT})_{\min} + \tilde{A}_{\max}.$$

Выразив отсюда  $(W_{kT})_{\min}$  и подставив в лагранжиан (2), получим формулу

$$N\Lambda_{\min} = 2(S_{\max}T - \tilde{A}_{\max} - (W_{pT})_{\max}),$$

которая устанавливает связь между механическим по генезису интегральным лагранжианом и равновесной

термодинамической энтропией. Полагая температуру однородно распределенной по кристаллу, перейдем к нормированному лагранжиану

$$\Lambda_{\min} \frac{N}{2T} = S_{\max} - \frac{\tilde{A}_{\max} + (W_{pT})_{\max}}{T}. \quad (7)$$

Из формулы (7) следует, что одно и то же равновесное состояние системы одновременно характеризуется максимальным значением энтропии и минимальным значением нормированного интегрального лагранжиана. Для пояснения обратимся к примеру.

Имеем сосуд, наполненный однородной жидкостью. Жидкость можно рассматривать как тело, состоящее из очень большого числа беспорядочно ориентированных кристалликов субмикроскопических размеров (сиботаксические области). В пределах каждой из таких областей относительное расположение частиц сохраняется достаточно долго: частицы колеблются около центров равновесия, совместно перемещаясь в пространстве. Среднестатистический размер области определяется температурой: чем меньше температура, тем больше размер области.

С точки зрения механики и синергетики каждая сиботаксическая область представляет собой кооперативную структуру [6]. Чем больше частиц содержит среднестатистическая область, тем меньше значение интегрального лагранжиана, тем более упорядоченной является система и, следовательно, тем меньше энтропия.

Среднестатистический размер области при заданном значении равновесной температуры можно считать с точки зрения механики — максимальным (так как больший размер возможен только при малых температурах), а с точки зрения термодинамики — минимальным (так как уменьшить размер можно только посредством увеличения температуры). Таким образом, равновесное состояние системы можно характеризовать уровнем как упорядоченности, так и неупорядоченности. Интегральный лагранжиан отмечает рост уровня упорядоченности материи в направлении от Большого взрыва к абсолютному нулю [6]. Энтропия отсчитывает рост неупорядоченности при изменении температуры от абсолютного нуля.

Интегральный лагранжиан позволяет установить уровень упорядоченности и сложности как открытых самоорганизующихся систем, находящихся далеко за пределами термодинамической ветви [8], так и равновесных термодинамических состояний. Возможности энтропии как меры неупорядоченности ограничены слабо неравновесными и локально равновесными состояниями.

## Список литературы

- [1] Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
- [2] Эбелинг В., Энгель А., Файстель Р. Физика процессов эволюции. М.: Едиториал УРСС, 2001. 328 с.

- [3] *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
- [4] *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. М.: Мир, 1990. 342 с.
- [5] *Усыченко В.Г.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 38–46.
- [6] *Усыченко В.Г.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 1–10.
- [7] *Ландау Л., Лифшиц М.* Статистическая физика. М.: Физматлит, 2005. 616 с.
- [8] *Усыченко В.Г.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 5. С. 19–27.