UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA

ROZPRAWY

RYSZARD MRUGAŁA

Geometria kontaktowa i metryczna w termodynamice

TORUŃ 1990

UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA

ROZPRAWY

RYSZARD MRUGAŁA

Geometria kontaktowa i metryczna w termodynamice

Drogiemy Koledze
R. Mrugała

TORUŃ 1990

Recenzenci

Jan Maćkowiak, Władysław Majewski

ISBN 83-231-0241-4

ZP UMK, z. 483/90, nakład 100+65 egz., obj. 5 ark. wyd., cena zł 4000,—

SPIS TREŚCI

1. Wstęp..... 5
2. Rozmaitości dżetów..... 13
3. Termodynamiczna przestrzeń fazowa i rozszerzone termodynamiczne przestrzenie fazowe..... 19
4. Podrozmaitości Legendre'a termodynamicznej przestrzeni fazowej..... 24
5. Symetrie termodynamicznej przestrzeni fazowej. Deformacje rozmaitości Legendre'a..... 35
6. Algebra Liego i częściowe algebry Liego funkcji termodynamicznych..... 57
7. Fenomenologiczne definicje metryk termodynamicznych.. 61
8. Informacyjne definicje metryk..... 70
9. Statystyczne definicje struktury kontaktowej i metrycznej..... 75
10. Transformacje metryk..... 88
11. Krzywizna riemannowska a stabilność układów termodynamicznych..... 98
12. Uwagi końcowe..... 108

Literatura..... 110

Contact and metric geometry in thermodynamics (summary).. 115

1. Wstęp

Wśród standardowych teorii fizycznych termodynamika jest tą dziedziną, która jest najczęściej krytykowana za brak ścisłości matematycznej oraz za pewien zamęt pojęciowy. Pod tym względem jest często przeciwstawiana mechanice klasycznej, którą powszechnie uważa się za wzór teorii fizycznej. Dla podkreślenia tego stanu rzeczy formułowane są wręcz opinie, że podczas gdy mechanika jest teorią matematyczną, to termodynamika jest teorią fizyczną. Należy jednak pamiętać, że mechanika klasyczna była wielokrotnie przeformułowywana z użyciem coraz to nowych metod matematycznych i w rezultacie stała się teorią bardziej precyzyjną, zwięzłą, łatwiejszą do przyswojenia, a jednocześnie szerszą w zastosowaniach. Najświeższym tego przykładem jest kolejna geometryzacja mechaniki klasycznej przy użyciu takich pojęć, jak: rozmaitości różniczkowe, wiązki styczne i kostyczne, formy różniczkowe, rozmaitości symplektyczne itp. Oczywiście nie bez znaczenia dla rozwoju mechaniki był fakt, że dotyczy ona zjawisk, które najłatwiej jest mierzyć i z tego powodu jest ona najbardziej intuicyjnym działem fizyki. Poza tym można dość ściśle określić jej zakres zastosowań.

Historia rozwoju termodynamiki jest nie tylko krótsza od historii mechaniki, ale przebiegała ona innymi drogami. Od samego początku termodynamika była obciążona różnymi niejasnymi pojęciami, które później okazały się błędne (pojęcie cieplika) lub takimi, których zrozumienie następowało powoli i z dużymi trudnościami. Przykładem tej drugiej grupy pojęć jest pojęcie entropii wprowadzone przez Clausiusa w połowie dziewiętnastego wieku. Głębsze zrozumienie pojęcia entropii nastąpiło kilkadziesiąt lat po jego formalnym wprowadzeniu. Przyczyniły się do tego postępy dokonane zarówno w fizyce jak i w matematyce. Od strony fizyki chodziło tu o odkrycie molekularnej budowy materii, przy czym istotne było tu uzyskanie bezpośrednich fizycznych dowodów istnienia atomów i molekuł, a nie tylko posługiwanie się hipotezami mającymi oparcie w badaniach chemicznych. Z matematycznej

strony chodziło tu o teorię prawdopodobieństwa, której właściwy rozwój rozpoczął się pod koniec dziewiętnastego wieku (wcześniejsza teoria prawdopodobieństwa zajmowała się głównie grami losowymi). Krótko mówiąc pojęcie entropii zyskało głębszy sens po sformułowaniu podstaw mechaniki statystycznej, która powstała w wyniku prób oparcia termodynamiki na mechanice za pomocą metod statystycznych. Łączymy to w pierwszym rzędzie z pracami Boltzmanna, Maxwella i Gibbsa. Powstanie mechaniki statystycznej nie od razu jednak usunęło wszystkie niejasności towarzyszące pojęciu entropii, ponieważ na przełomie wieków pojęcia przypadku, prawdopodobieństwa i zmiennej losowej były prawie tak samo niejasne jak pojęcie entropii. Matematycznie poprawna definicja prawdopodobieństwa została podana dopiero w latach trzydziestych naszego wieku przez Kołmogorowa.

Ogłoszenie teorii informacji przez Shannona [1] w 1948 r. oraz praca Jaynesa [2] z 1957 r. o zasadzie maksimum informacji (entropii) wywarły duży wpływ na całą fizykę statystyczną i tym samym pojęcie entropii uzyskało głębszy sens i szerszy zakres zastosowań. Powstanie teorii informacji pozwoliło również wyjaśnić, że pojęcia prawdopodobieństwa i entropii - aczkolwiek różne - są w pewnym sensie równoważne. Chodzi tu o to, że prawdopodobieństwo da się zdefiniować za pomocą entropii i na odwrót. Ten wzajemny związek został wyjaśniony w pracy Ingardena i Urbanika [3] z 1961 r.

Rozwój termodynamiki fenomenologicznej jako teorii fizycznej był zawsze ściśle związany z wykorzystaniem metod geometrycznych. Szczególny wkład w tym zakresie został wniesiony przez Gibbsa [4]. W swojej pierwszej pracy zatytułowanej *Graphical methods in the thermodynamics of fluids* Gibbs badał przydatność różnych dwuwymiarowych diagramów do reprezentacji relacji termodynamicznych. Między innymi zauważył, że np. diagram $V - S$ był szczególnie użyteczny przy reprezentowaniu stanów układu, a nie pracy lub ciepła procesów. W drugiej pracy zatytułowanej *A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces* Gibbs wprowadził pojęcie przestrzeni stanów termodynamicznych (obecnie nazywanej przestrzenią Gibbsa), w której kartezjańskie współrzędne punktów oznaczały objętość V,

entropię S i energię wewnętrzną U. Związek pomiędzy tymi wielkościami, $U = U(S,V)$ lub $S = S(U,V)$, Gibbs nazwał relacją fundamentalną, a odpowiadającą jej powierzchnię - powierzchnią termodynamiczną ciała. Te dwie prace przesunęły punkt ciężkości z procesów termodynamicznych na stany równowagi. Zamiast więc rozważać wielkości termodynamiczne wiążące różne stany układu można było ograniczyć się do wielkości opisujących jeden konkretny stan równowagi. Była to istotna zmiana podejścia z globalnego na lokalne. Pozwoliła ona Gibbsowi nadać lokalną postać prawom termodynamiki i uwolnić się od niewygodnego odwoływania się do cykli, maszyn cieplnych, perpetuum mobile itp. Ta zmiana perspektywy z globalnej na lokalną stymulowała również rozwój zastosowań geometrii różniczkowej w termodynamice.

Każda teoria fizyczna wyróżnia pewną właściwą sobie *przestrzeń stanów* z określoną strukturą geometryczną i działającą na niej grupą dyfeomorfizmów. Geometrycznym odzwierciedleniem praw danej teorii są wtedy wybrane klasy podrozmmaitości przestrzeni stanów, które są powiązane z jej strukturą geometryczną. Prawa te są niezmiennicze względem tych dyfeomorfizmów przestrzeni stanów, które zachowują jej strukturę geometryczną i tym samym zachowują zbiór wspomnianych wyżej podrozmaitości. Termodynamika fenomenologiczna osiągnęła ten stopień ogólności po wprowadzeniu przestrzeni stanów mającej strukturę przestrzeni kontaktowej. Z propozycją zastosowania geometrii kontaktowej w termodynamice wystąpił R. Hermann [5] w 1973 r. Kierunek ten był następnie rozwijany przez autora tej pracy w rozprawie doktorskiej [6] i w późniejszych publikacjach [7-21]. Najogólniej podejście to można scharakteryzować następująco. W termodynamice fenomenologicznej stanów równowagi przestrzeń stanów ma zawsze wymiar nieparzysty i jest wyposażona w strukturę kontaktową. Działa na niej grupa dyfeomorfizmów kontaktowych, a prawa termodynamiki są reprezentowane przez niektóre rozmaitości całkowe pewnych zewnętrznych równań różniczkowych.

Celem tej pracy jest zbadanie pewnych ogólnych aspektów termodynamiki stanów równowagi z geometrycznego punktu widzenia. Wykorzystywane są metody geometrii kontaktowej i geometrii Riemanna, co odpowiada pierwszej i drugiej zasadzie termodynamiki.

Stosowane jest głównie podejście lokalne, tzn. że badane są własności stanów termodynamicznych, a nie procesów. W pracy można wyróżnić dwie zasadnicze części. Rozdziały 2 - 6 poświęcone są całkowicie termodynamice fenomenologicznej i zastosowaniom metod geometrii kontaktowej. Rozdziały 7 - 12 dotyczą natomiast termodynamiki statystycznej i fenomenologicznej oraz geometrii kontaktowej i geometrii Riemanna, przy czym nacisk jest położony na ten drugi typ geometrii.

Rozdział drugi pracy jest poświęcony krótkiemu omówieniu rozmaitości dżetów jako źródeł struktur kontaktowych dowolnego rzędu. Motywem do zamieszczenia tego rozdziału był między innymi fakt, że termodynamika nie była do tej pory (oprócz pracy autora [9] i podręcznika [18]) w sposób jawny formułowana z wykorzystaniem przestrzeni dżetów. Ze względu na ewentualne uogólnienia materiał potraktowano nieco szerzej niż wynikałoby to z potrzeb tej pracy przez dopuszczenie dowolnego wymiaru jednej z rozmaitości składającej się pojęcie przestrzeni dżetów (rozmaitości W). Nie ma to wpływu na objętość tego rozdziału. Rozdział trzeci jest adaptacją materiału z rozdziału drugiego dla potrzeb termodynamiki i zawiera konstrukcję *termodynamicznej przestrzeni fazowej* (TPF) i jej rozszerzeń. Konstrukcje te gwarantują odpowiednio istnienie struktury kontaktowej i struktur kontaktowych wyższych rzędów na tych przestrzeniach.

Czwarty rozdział poświęcony jest omówieniu rozmaitości Legendre'a w termodynamicznej przestrzeni fazowej oraz ich związkom z powierzchniami stanów termodynamicznych spełniającymi ograniczenia wynikające z pierwszej zasady termodynamiki.

Rozdział piąty stanowi zasadniczą część pierwszej części tej pracy i poświęcony jest omówieniu symetrii termodynamicznej przestrzeni fazowej. Między innymi podano w nim nową konstrukcję kontaktowych pól wektorowych X_f generowanych przez funkcje f (hamiltoniany kontaktowe) oraz udowodniono kilka własności tych pól. W tym celu forma kontaktowa została potraktowana jako forma koneksji na TPF. Dla konkretnych funkcji f obliczono pola wektorowe X_f i odpowiadające im strumienie fazowe. Okazało się, że dla klasy funkcji f zerujących się na powierzchni termodynamicznej odpowiadające im strumienie mogą być formalnie potraktowane jako

modele procesów termodynamicznych, lub odwrotnie, procesy termodynamiczne mogą być traktowane jako ciągłe przekształcenia kontaktowe. Osiągnięto w ten sposób formalną analogię z mechaniką hamiltonowską, w której ruch (strumień fazowy) jest przekształceniem kanonicznym. Rezultatem ubocznym jest uzyskanie nowego spojrzenia na pole kierunków charakterystycznych i na krzywe charakterystyczne równań różniczkowych cząstkowych pierwszego rzędu. Inna klasa funkcji f generuje strumienie fazowe, które przeprowadzają (deformują) powierzchnię reprezentującą np. gaz idealny w powierzchnie przedstawiające inne układy termodynamiczne, np. w gaz twardych kul, gaz oddziałujących cząstek punktowych lub w gaz typu van der Waalsa. Metoda ta pozwala generować nowe równania stanów i nowe relacje fundamentalne z odpowiednich równań stanów i relacji fundamentalnych dla znanych układów. Metoda ta oczywiście nie może odpowiedzieć na pytanie, czy istnieją realne układy fizyczne opisywane tymi nowymi związkami. Bezpośrednią kontynuacją rozdziału piątego jest rozdział szósty, w którym zostały omówione trzy typy nawiasów funkcji termodynamicznych generowanych przez strukturę kontaktową TPF.

Drugą część rozprawy rozpoczyna rozdział siódmy poświęcony przeglądowi fenomenologicznych i półfenomenologicznych definicji metryk według Weinholda, Ruppeinera i Gilmora. Dwa pierwsze typy metryk dotyczyły tylko powierzchni termodynamicznych, natomiast metryka Gilmora była zdefiniowana na przestrzeni Gibbsa.

Rozdział ósmy zawiera przegląd informacyjnych (statystycznych) definicji metryk na przestrzeniach parametrów występujących w funkcjach rozkładu prawdopodobieństwa. Wszystkie informacyjne definicje dystansu wywodzą się z informacji Kullbacka (informacji względnej), dla której tensor metryczny pokrywa się ze znaną wcześniej macierzą informacyjną Fishera. Początkowo metryki te były stosowane w czystej statystyce matematycznej i w problemach biologicznych, lecz później zostały przeniesione również do termodynamiki. W termodynamice informacja względna określa metrykę na przestrzeni parametrów termodynamicznych, które parametryzują rozmaitości Legendre'a.

Rozdział dziewiąty zawiera zasadniczy materiał drugiej części rozprawy. Pokazano w nim w jaki sposób obie struktury geometry-

czne, kontaktową i metryczną, można w naturalny i jednolity sposób uzyskać z uogólnionego kanonicznego rozkładu prawdopodobieństwa. W szczególności pokazano, że formę kontaktową otrzymuje się z wartości średniej różniczki entropii mikroskopowej, natomiast formę metryczną z dyspersji różniczki entropii względnej. Celowym okazało się rozważenie najpierw nieunormowanych rozkładów prawdopodobieństw, które pozwoliły zdefiniować formę kontaktową i niezdegenerowaną symetryczną formę biliniową (metryczną) na pełnej termodynamicznej przestrzeni fazowej. Narzucenie warunku normalizacyjnego na rozkład prawdopodobieństwa odpowiada wtedy ograniczeniu się do podrozmaitości Legendre'a (powierzchni termodynamicznych) w TPF. Procedura ta redukuje formę biliniową z TPF do metryki równoważnej metrykom Weinholda, Ruppeinera i Kullbacka. Przy okazji, redukując wyjściową formę biliniową do przestrzeni Gibbsa zawartej w TPF, uzyskano formę metryczną na przestrzeni Gibbsa. Tę metrykę można potraktować jako alternatywną do nieco niejasnej i raczej nieudanej metryki zaproponowanej przez Gilmora.

Dziesiąty rozdział ma charakter ogólny i zawiera omówienie wpływu dwóch klas transformacji kontaktowych na tensor metryczny na powierzchni termodynamicznej.

Istnienie metryki Riemanna na powierzchni termodynamicznej pozwala w szczególności obliczać składowe tensora krzywizny Riemanna i krzywiznę skalarną. W rozdziale jedenastym obliczono krzywizny skalarne Riemanna dla idealnych gazów bozonowych i fermionowych. Wyrażenie na krzywiznę skalarną jest nową wielkością termodynamiczną, która nie była brana pod uwagę w standardowych sformułowaniach termodynamiki. Z fenomenologicznego punktu widzenia krzywizna skalarna wyraża się przez drugie i trzecie pochodne potencjału termodynamicznego. Ze statystycznego punktu widzenia natomiast krzywizna wyraża się przez drugie i trzecie momenty (korelacje) odpowiednich zmiennych stochastycznych. Te ogólne fakty oraz analiza krzywizny powierzchni termodynamicznych dla różnych układów idealnych (dla klasycznego gazu idealnego krzywizna wynosi zero) i nieidealnych pozwoliły na wysunięcie wspólnie z H. Janyszkiem tezy, aby krzywiznę skalarną interpretować jako pewną miarę stabilności układów termodynamicznych

[15,17,21]. Zagadnienia związane z metryką i krzywizną są jednak bardzo nowe i wymagają dalszych badań.

Nietrywialne rezultaty geometryczne otrzymuje się dla dwu i więcej wymiarowych rozmaitości Riemanna. Fizycznie oznacza to, że rozkład kanoniczny Gibbsa z jedną temperaturą i jedną zmienną stochastyczną jest "za mały". Należy wychodzić z rozkładów, które mają co najmniej dwie temperatury statystyczne, np. z rozkładu Bogusławskiego lub wielkiego rozkładu kanonicznego. Tak faktycznie się postępuje w fizyce statystycznej. Staranna analiza wielu standardowych problemów pokazuje, że chociaż często punktem wyjścia był rozkład kanoniczny, to dalsze operacje matematyczne de facto oznaczały rozszerzenie tego rozkładu. Dla przykładu obliczanie sumy stanów dla rozkładu kanonicznego z użyciem transformaty Laplace'a, w której całkuje się po objętości, oznacza przejście do rozkładu Bogusławskiego.

Można by postawić pytanie, czy dla termodynamiki lepszy jest formalizm kontaktowy (nieparzysty wymiar przestrzeni stanów) czy symplektyczny (parzysty wymiar przestrzeni stanów). J. Kijowski i W.M. Tulczyjew w książce *A symplectic Framework for field theories* [22] wskazują między innymi na wykorzystanie geometrii symplektycznej w termostatyce. Odpowiedź na tak postawione pytanie będzie zależeć raczej od indywidualnych preferencji, niż od istotnych faktów matematycznych czy fizycznych. Wiadomo bowiem, że geometria kontaktowa i symplektyczna są ze sobą ściśle związane. Między innymi oferują one dwa sposoby analizy równań różniczkowych cząstkowych pierwszego rzędu. Dla przykładu w mechanice równanie Hamiltona-Jacobiego wiąże się z geometrią kontaktową, natomiast równania Hamiltona, które są układem charakterystycznym dla równania Hamiltona-Jacobiego, wiążą się raczej z geometrią symplektyczną. Praca ta stara się uzasadnić pogląd autora, że w termodynamice wygodniejszym i bardziej naturalnym jest użycie geometrii kontaktowej. Z argumentów popierających ten wybór wymieńmy tylko:

- wyróżnioną rolę jaką grają w termodynamice potencjały termodynamiczne, które są odpowiedzialne za nieparzysty wymiar, ponieważ nie ma parametru sprzężonego do potencjału,
- wyróżnioną rolę transformacji Legendre'a, które na przestrzeni

kontaktowej stają się zwykłymi przekształceniami punktowymi,
- wyróżnioną rolę rozmaitości 1-dżetów jako naturalnych modeli przestrzeni kontaktowych i przestrzeni termodynamicznych,
- łatwość uogólnień na wyższe przestrzenie dżetów, a tym samym na przestrzenie termodynamiczne z wyższymi pochodnymi.

Cała praca dostarcza dalszych argumentów za dokonanym wyborem.

Mamy nadzieję, że praca ta przyczyni się do lepszego zrozumienia struktury matematycznej termodynamiki, jak również do dalszego ujednolicenia metod matematycznych używanych w termodynamice i innych działach fizyki, a szczególnie w mechanice klasycznej.

Autor pragnie podziękować prof. dr. R.S. Ingardenowi i kolegom z Zakładu Fizyki Statystycznej UMK za liczne dyskusje i uwagi w trakcie przygotowywania tej pracy. Część zamieszczonych tu wyników uzyskano w ramach badań autora finansowanych przez Instytut Matematyczny PAN (problem PAN 12/10), część w ramach centralnego problemu badawczego CPB 01.03, a część była finansowana przez Interdisciplinary Research Center for Scientific Modeling and Computation Uniwersytetu Stanowego w San Diego, USA.

2. Rozmaitości dżetów

Badania układów równań różniczkowych cząstkowych lub zewnętrznych układów różniczkowych w naturalny sposób prowadzą do pojęcia rozmaitości dżetów. Matematyczna teoria singularności i bifurkacji, nazywana często teorią katastrof, również jest formułowana w języku teorii dżetów. Wprowadzone przez C. Ehresmanna rozmaitości dżetów [23 - 31] pozwalają na uniezależnienie się od konkretnych układów współrzędnych i na operowanie w sposób niezmienniczy całymi obiektami geometrycznymi, a nie ich reprezentantami względem wybranych układów współrzędnych.

Niniejszy rozdział jest poświęcony wprowadzeniu pojęcia przestrzeni dżetów w sposób najbardziej odpowiedni dla termodynamiki i dla dalszych części tej pracy. Wśród argumentów przemawiających za użyciem przestrzeni dżetów w termodynamice wymieńmy tylko następujące fakty:

- termodynamika klasyczna jest tradycyjnie formułowana przy pomocy form różniczkowych,
- teoria katastrof jest wykorzystywana do klasyfikacji przejść fazowych,
- użycie wyższych przestrzeni dżetów dostarcza automatycznie odpowiedzi na pytanie o prawo transformacyjne wyższych pochodnych funkcji termodynamicznych. Problem ten był rozważany, ale nie został definitywnie rozwiązany np. w dwóch pracach Gilmora [32, 33].

Jako jeszcze jeden argument za umieszczeniem tego rozdziału niech posłuży również fakt, że termodynamika klasyczna nie była do tej pory (oprócz pracy [9] i podręcznika [18]) w sposób jawny formułowana z wykorzystaniem przestrzeni dżetów.

Intuicyjnie pojęcie dżetu funkcji jest związane ze skończonym odcinkiem szeregu Taylora tej funkcji. Rozważmy dla przykładu rzeczywistą funkcję n zmiennych, $f : R^n \longrightarrow R^1$, i wprowadźmy standardowe oznaczenia [27]:

$$x = (x_1, \ldots, x_n) \in R^n$$

$$\alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_n), \qquad |\alpha| = \alpha_1 + \ldots + \alpha_n, \qquad \alpha_i = 0, 1, 2, \ldots, k,$$

$$D^\alpha f = \frac{\partial^{|\alpha|}}{\partial x_1^{\alpha_1} \ldots \partial x_n^{\alpha_n}} f , \tag{2.1}$$

$$(x - x_o)^\alpha = (x_1 - x_{o1})^{\alpha_1} \ldots (x_n - x_{on})^{\alpha_n} ,$$

$$\alpha! = \alpha_1! \ldots \alpha_n! .$$

Dobrze wiadomo, że pochodne cząstkowe $D^\alpha f$ nie są wielkościami niezmienniczymi względem zamiany współrzędnych. Sens niezmienniczy względem zmian współrzędnych posiada natomiast odcinek szeregu Taylora funkcji f w punkcie x_o,

$$f(x_o) + \sum_{|\alpha| \le k} D^\alpha f(x_o) \frac{(x - x_o)^\alpha}{\alpha!}, \tag{2.2}$$

ponieważ każdy składnik tej sumy ma sens niezmienniczy. Współczynniki wielomianu (2.2) nazywa się *k-dżetem* funkcji f lub *k-dżetowym rozszerzeniem funkcji* f (w układzie współrzędnych x). Wyrażenie (2.2) posiada prostą interpretację geometryczną. Mianowicie, jeśli dwie funkcje mają identyczne wszystkie odcinki szeregów Taylora aż do rzędu k w punkcie x_o, to wykresy tych funkcji mają w x_o styczność rzędu co najmniej k.

Po tych wstępnych uwagach podamy obecnie precyzyjną i niezależną od układu współrzędnych definicję rozmaitości dżetów skończonego rzędu [29] i jej podstawowe własności niezbędne w dalszej części pracy.

Niech V i W będą dwiema rozmaitościami różniczkowymi klasy C^∞ o wymiarach odpowiednio n i m. Przez $C^\infty(V,W)$ oznaczymy zbiór wszystkich gładkich odwzorowań V w W. O dwóch odwzorowaniach $f, g \in C^\infty(V,W)$ mówimy, że:

a) mają styczność pierwszego rzędu w punkcie $a \in V$, jeśli $f(a) = g(a) = b \in W$ oraz $f_{*a} = g_{*a}$, gdzie $f_{*a}, g_{*a}: T_aV \longrightarrow T_bW$ są indukowanymi przez f i g liniowymi odwzorowaniami (odwzorowaniami stycznymi) przestrzeni stycznej T_aV w przestrzeń styczną T_bW.

b) mają styczność rzędu k w punkcie $a \in V$, jeśli $f_* : TV \longrightarrow TW$ i $g_* : TV \longrightarrow TW$ mają styczność rzędu $k-1$ w każdym punkcie przestrzeni T_aV.

Oznaczmy przez $\overset{\sim}{k,a}$ relację równoważności w $C^\infty(V,W)$ taką, że $f \overset{\sim}{k,a} g$ wtedy i tylko wtedy, gdy f i g mają styczność rzędu k w pewnym punkcie $a \in V$. Odpowiednio $J^k(V,W)_{a,b} := C^\infty(V,W)/\overset{\sim}{k,a}$ jest zbiorem klas równoważności ze względu na relację $\overset{\sim}{k,a}$ w zbiorze odwzorowań $f : V \longrightarrow W$ spełniających warunek $f(a) = b$.

DEFINICJA 2.1. *Przestrzenią k-dżetów odwzorowań $C^\infty(V,W)$ nazywa się przestrzeń*

$$J^k(V,W) = \bigcup_{(a,b)\in V\times W} J^k(V,W)_{a,b}. \tag{2.3}$$

Elementy przestrzeni $J^k(V,W)$ nazywa się k-dżetami odwzorowań z V do W. Odpowiadające każdemu $f \in C^\infty(V,W)$ kanoniczne odwzorowanie $j^k f : V \longrightarrow J^k(V,W)$, określone wzorem

$$j^k f(a) = \text{klasa równoważności odwzorowania } f \text{ w } J^k(V,W)_{a,f(a)}, \tag{2.4}$$

nazywa się k-dżetowym rozszerzeniem odwzorowania f.

Z podanej konstrukcji wynika, że $J^k(V,W)$ jest gładką rozmaitością różniczkową. Mianowicie, niech $x_1,\ldots,x_n$ będą lokalnymi współrzędnymi na otwartym otoczeniu $A \subset V$ punktu a, a $y_1,\ldots,y_m$ lokalnymi współrzędnymi na otwartym otoczeniu $B \subset W$ punktu b. Ponadto niech $f_1,\ldots,f_m$ będą lokalnym przedstawieniem odwzorowania $f : V \longrightarrow W$. W przestrzeni wektorowej $J^k(V,W)_{a,b}$ wprowadza

się współrzędne $\rho_{l\alpha}$ związane z bazą

$$j^k\left((x_1 - x_{o1})^{\alpha_1} \ldots (x_n - x_{on})^{\alpha_n}\right)(a)$$

dla wszystkich $|\alpha| \leq k$, gdzie x_{oi} są współrzędnymi punktu a.

W tych współrzędnych $j^k f(a)$ ma postać

$$j^k f(a) = \left(x_{o1}, \ldots, x_{on}, f_1(a), \ldots, f_m(a), D^1 f_1(a), D^1 f_2(a), \ldots,\right.$$

$$\left. D^k f_1(a), \ldots, D^k f_m(a)\right). \qquad (2.5)$$

tzn.

$$\rho_{l\alpha}\left(j^k f(a)\right) = D^\alpha f_l(a) = \frac{\partial^{|\alpha|} f_l}{\partial x_1^{\alpha_1} \ldots \partial x_n^{\alpha_n}}(a). \qquad (2.6)$$

Na otwartym zbiorze $O = \bigcup_{(a,b)\in A\times B} J^k(V,W)_{a,b}$ współrzędne wprowadza się następująco: każdy punkt $z \in O$ jest jednoznacznie określony współrzędnymi punktu $(a,b) \in A \times B$ takiego, że $z \in J^k(V,W)_{a,b}$ oraz współrzędnymi $\rho_{l\alpha}$ punktu z w $J^k(V,W)_{a,b}$. W ten sposób punkt $z \in O$ jest jednoznacznie określony współrzędnymi

$$\left(x_1, \ldots, x_n; y_1, \ldots, y_m; \rho_{l\alpha}, \quad l=1,\ldots,m, \quad |\alpha| \leq k\right). \qquad (2.7)$$

Należałoby jeszcze pokazać (co tutaj jest pominięte), że jeśli $z \in O \cap O'$, to współrzędne punktu z związane z otoczeniem O' są gładkimi funkcjami współrzędnych punktu z związanymi z otoczeniem O [31].

Jeśli dodatkowo $g_1, \ldots, g_m$ są lokalnym przedstawieniem odwzorowania g, to $f \overset{\sim}{k,a} g$ wtedy i tylko wtedy, gdy

$$D^\alpha f_i(a) = D^\alpha g_i(a) \qquad (2.8)$$

dla każdego multiindeksu $\alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_n)$, $|\alpha| \leq k$, oraz dla każdego $i = 1,2,\ldots,m$. Innymi słowy, f i g należą do tej samej

klasy równoważności wtedy i tylko wtedy, gdy pochodne cząstkowe aż do rzędu k funkcji f_i są równe odpowiednim pochodnym cząstkowym funkcji g_i w punkcie a. Wzór (2.5) jest lokalnym przedstawieniem k-dżetowego rozszerzenia odwzorowania $f : V \longrightarrow W$.

Z (2.5) wynika też, że

$$\dim J^k(V,W) = n + m \sum_{l=0}^{k} \binom{n+l-1}{l} = n + m \frac{(n+k)!}{k!\, n!} . \qquad (2.9)$$

Drugą równość w (2.9) można dowieść indukcyjnie względem k. Zauważmy, że

$$J^0(V,W) = V \times W, \qquad j^0 f(a) = (a, f(a)),$$

$$J^1(R^1, W)_{0,b} = T_b W \quad - \quad \text{przestrzeń styczna do } W \text{ w } b, \qquad (2.10)$$

$$J^1(V, R^1)_{a,0} = T^*_a V \quad - \quad \text{przestrzeń kostyczna do } V \text{ w } a.$$

$J^k(V,W)$ oprócz struktury różniczkowej posiada również struktury rozmaitości włóknistych ze względu na naturalne rzutowania

$$\pi_{k,l} : J^k(V,W) \longrightarrow J^l(V,W), \qquad l \le k,$$

$$\pi_V : J^k(V,W) \longrightarrow V, \qquad \pi_W : J^k(V,W) \longrightarrow W, \qquad (2.11)$$

$$\pi_{k,0} \equiv \pi_V \times \pi_W : J^k(V,W) \longrightarrow V \times W = J^0(V,W)$$

określone odpowiednio wzorami

$$\pi_{k,l}\left(j^k f(a)\right) = j^l f(a), \qquad \pi_V\left(j^k f(a)\right) = a \qquad (2.12)$$

$$\pi_W\left(j^k f(a)\right) = f(a).$$

W ogólności $J^k(V,W)$ nie jest wiązką wektorową, ponieważ w $J^k(V,W)_{a,b}$ nie istnieje naturalna operacja dodawania (nie każda wiązka, której włókno jest przestrzenią wektorową jest wiązką wektorową [29]). Jedynie dla $W = R^m$, $J^k(V,R^m)$ jest wiązką wektorową nad $V \times R^m$. W tym wypadku dodawanie dżetów w $J^k(V,R^m)$ jest indukowane przez dodawanie odwzorowań repre-

zentujących te dżety.

W teorii przestrzeni $J^k(V,W)$ wyróżnioną rolę gra układ form Pfaffa, które we współrzędnych (2.7) mają postać [5] (szczegóły są podane w rozdz. 3).

$$\begin{aligned}
\theta_l &= dy_l - \rho_{li_1} dx_{i_1}, \\
\theta_{li_1} &= d\rho_{li_1} - \rho_{li_1 i_2} dx_{i_2}, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad (2.13) \\
\theta_{li_1\ldots i_{k-1}} &= d\rho_{li_1\ldots i_{k-1}} - \rho_{li_1\ldots i_k} dx_{i_k}
\end{aligned}$$

$$l = 1,\ldots,m, \qquad i_j = 1,\ldots,n, \qquad j = 1,\ldots,k.$$

Układ ten zadaje na $J^k(V,W)$ uogólnioną strukturę kontaktową - strukturę kontaktową rzędu k. Maksymalnie wymiarowe podprzestrzenie styczne przestrzeni stycznych do $J^k(V,W)$ będące anihilatorami form (2.13) wyznaczają na $J^k(V,W)$ tzw. dystrybucję Cartana. Dystrybucja ta jest uogólnieniem zwykłej dystrybucji kontaktowej opisanej szczegółowo w rozdz. 4 i 5.

Przestrzenie dżetów są naturalnymi obiektami geometrycznymi dla termodynamiki podobnie jak wiązki styczne i kostyczne (które również są przestrzeniami dżetów) są naturalnymi obiektami geometrycznymi dla mechaniki klasycznej. Na przykład nałożenie na układy termodynamiczne różnego rodzaju więzów, w których występują pochodne wyższych rzędów najnaturalniej jest opisywać przy pomocy wyższych przestrzeni dżetów z uogólnioną strukturą kontaktową (2.13).

3. Termodynamiczna przestrzeń fazowa i rozszerzone termodynamiczne przestrzenie fazowe

Dla przedstawienia tradycyjnej termodynamiki stanów równowagi podstawowe znaczenie ma przestrzeń 1-dżetów $J^1(V,R^1)$, gdzie V jest pewną rozmaitością n-wymiarową, a R^1 oznacza ciało liczb rzeczywistych. Materiał przedstawiony w poprzednim rozdziale zaadaptujemy obecnie dla potrzeb termodynamiki oraz pokażemy w jaki sposób na $J^1(V,R^1)$ powstaje naturalna struktura kontaktowa.

Niech $X^1,\ldots,X^n,X^{n+1}$ $(X^i \geq 0,\ i = 1,\ldots,n+1)$ oznacza zbiór niezależnych parametrów ekstensywnych, które jednoznacznie wyznaczają stan rozważanego układu termodynamicznego. Dla układu jednorodnego własności termodynamiczne nie zależą od wielkości układu i dlatego można wybrać np. X^{n+1} (jeśli $X^{n+1} > 0$) jako parametr skalowania i wprowadzić n gęstości

$$x^i = X^i/_{X^{n+1}}, \qquad i = 1,\ldots,n, \qquad X^{n+1} > 0. \tag{3.1}$$

Jako parametr skalowania X^{n+1} najczęściej wybiera się całkowitą masę lub całkowitą objętość układu, chociaż może nim być jakikolwiek parametr ekstensywny. Z założenia przyjmuje się, że zbiór wszystkich dopuszczalnych wartości gęstości tworzy pewną n-wymiarową rozmaitość różniczkową B^n, która jest pewnym obszarem w R^n. Lokalne współrzędne punktu $x \in B^n$ oznaczać będziemy przez $x^1,\ldots,x^n$. B^n gra w termodynamice rolę podobną do przestrzeni konfiguracyjnej w mechanice klasycznej w tym sensie, że punkt $x \in B^n$ częściowo wyznacza stan układu.

Z tego względu B^n będziemy dalej nazywać przestrzenią konfiguracyjną układu termodynamicznego lub krótko - przestrzenią konfiguracyjną.

DEFINICJA 3.1. *Dla dowolnego układu termodynamicznego o przestrzeni konfiguracyjnej B^n, przestrzeń 1-dżetów $J^1(B^n,R^1)$ będziemy nazywać termodynamiczną przestrzenią fazową (TPF) układu.*

Funkcje rzeczywiste $f : B^n \longrightarrow R^1$, przy pomocy których definiujemy $J^1(B^n,R^1)$, dla najbardziej typowych wyborów rozmaitości konfiguracyjnej B^n będą miały tutaj znaczenie gęstości energii wewnętrznej (reprezentacja energetyczna) lub gęstości entropii (reprezentacja entropijna). Na podstawie poprzedniego rozdziału wiadomo, że $J^1(B^n,R^1)$ jest $(2n+1)$-wymiarową rozmaitością różniczkową (wzór (2.9)). Zgodnie z (2.11) $J^1(B^n,R^1)$ posiada również struktury wiązek włóknistych

$$\alpha : J^1(B^n,R^1) \longrightarrow B^n, \qquad \beta : J^1(B^n,R^1) \longrightarrow R^1, \qquad (3.2)$$
$$\alpha \times \beta : J^1(B^n,R^1) \longrightarrow B^n \times R^1.$$

Przestrzeń $B^n \times R^1 = J^0(B^n,R^1)$ jest nazywana *przestrzenią Gibbsa*. Z trzeciej równości (2.10) wnioskujemy, że istnieje naturalny izomorfizm między $J^1(B^n,R^1)_{B^n,\lambda}$ a T^*B^n dla każdej ustalonej wartości $\lambda \in R^1$. W konsekwencji otrzymujemy

$$J^1(B^n,R^1) = T^*B^n \times R^1. \qquad (3.3)$$

Ten rezultat pozwala łatwo udowodnić następujące twierdzenie.

TWIERDZENIE 3.1. *Termodynamiczna przestrzeń fazowa $J^1(B^n,R^1)$ posiada naturalną strukturę kontaktową, tzn. istnieje na niej globalnie określona 1-forma różniczkowa θ spełniająca warunek*

$$\theta \wedge (d\theta)^n \neq 0. \qquad (3.4)$$

($\wedge$ jest symbolem iloczynu zewnętrznego, $(d\theta)^n$ oznacza n-krotny iloczyn zewnętrzny $d\theta \wedge d\theta \wedge \ldots \wedge d\theta$).

Dowód. Dla skrócenia zapisu będziemy w dalszym ciągu oznaczać $J^1(B^n,R^1)$ przez M. Dzięki (3.3) dla dowolnego punktu $m \in M$ otrzymujemy

$$T^*_m M = T^*_{\pi(m)}(T^*B^n) \oplus T^*_{\beta(m)}R^1, \qquad (3.5)$$

gdzie $\pi : M \longrightarrow T^*B^n$ jest rzutem M na pierwszą przestrzeń w iloczynie kartezjańskim (3.3). Wiadomo, że na wiązce kostycznej

T^*B^n istnieje podstawowa kanoniczna 1-forma $\omega \in T^*(T^*B^n)$ taka, że $(d\omega)^n \neq 0$ [34 - 36]. We współrzędnych na M, w których

$$M \ni m = (x^1, \ldots, x^n, p_1, \ldots, p_n, x^0), \quad \alpha(m) = (x^1, \ldots, x^n), \tag{3.6}$$

$$\pi(m) = (x^1, \ldots, x^n, p_1, \ldots, p_n), \quad \beta(m) = x^0,$$

ω ma postać

$$\omega = p_i dx^i, \quad i = 1, \ldots, n. \tag{3.7}$$

Ponadto wykorzystując naturalny izomorfizm $T^*_{\beta(m)}R^1$ z R^1 oraz (3.5) i (3.7) można przyjąć

$$\theta = \beta^* dx^0 + \pi^* \omega, \tag{3.8}$$

gdzie β^* i π^* są odwzorowaniami form (pull-back) indukowanymi odpowiednio przez β i π [34]. We współrzędnych (3.6) forma θ na M przyjmuje prostą postać

$$\theta = dx^0 + p_i dx^i, \quad i = 1, \ldots, n. \tag{3.9}$$

Jest oczywiste, że tak określona forma θ spełnia warunek (3.4) i tym samym wprowadza strukturę kontaktową na M. □

W stosunku do wzoru (2.13) nastąpiła tu zmiana znaku współrzędnych p_i spowodowana wyborem sumy dwóch form, a nie ich różnicy, we wzorze (3.8).

Dla ścisłości zaznaczmy, że struktura kontaktowa na M jest pojęciem ogólniejszym od formy kontaktowej θ. Przez strukturę kontaktową na M rozumie się bowiem pewne gładkie, niezdegenerowane pole hiperpłaszczyzn stycznych do M [34]. Pole takie lokalnie można zadać przy pomocy 1-formy różniczkowej η, która jest anihilowana przez wektory należące do hiperpłaszczyzn wyznaczających strukturę kontaktową. Forma η nie jest wyznaczona jednoznacznie przez strukturę kontaktową, ponieważ zerowanie się η pociąga za sobą zerowanie się każdej formy $\rho\eta$ dla dowolnej funkcji $\rho : M \longrightarrow R^1$ wszędzie różnej od zera na M ($\rho\eta$ oznacza iloczyn formy η przez funkcję ρ). Warunek na η postaci (3.4), $\eta \wedge (d\eta)^n \neq 0$, jest jednym ze sposobów wyrażenia niezdegenerowania pola hiperpłaszczyzn określających strukturę kontaktową.

Warunek ten pociąga za sobą niezdegenerowanie formy $\rho\eta$, bowiem

$$\rho\eta \wedge \left(d(\rho\eta)\right)^n = \rho^{n+1}\ \eta \wedge (d\eta)^n \neq 0 \qquad (\text{dla } \rho \neq 0). \qquad (3.10)$$

Zagadnienia te są omówione dokładniej w następnych rozdziałach pracy.

Przy wyborze całkowitej liczby moli N jako parametru skalowania X^{n+1}, wszystkie gęstości x^i są liczbowo równe parametrom ekstensywnym jednego mola. Jeżeli jako współrzędne w R^1 i B^n wybierzemy

$$(x^0, x^1, x^2, \ldots, x^n) \longleftrightarrow (u, s, v, n_1, \ldots, n_r), \qquad r = n-2, \qquad (3.11)$$

gdzie u, s i v oznaczają odpowiednio gęstość energii wewnętrznej, gęstość entropii i objętość właściwą, $n_k = N_k/N$ (N_k - liczba moli składnika k), a współrzędne ρ_i oznaczymy jako (porównaj (2.6))

$$(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n) \longleftrightarrow (-T, P, -\mu_1, \ldots, -\mu_r), \qquad (3.12)$$

to forma kontaktowa (3.9) jest formą energii (reprezentacja energetyczna)

$$\theta^u = du - Tds + Pdv - \mu_1 dn_1 - \ldots - \mu_r dn_r. \qquad (3.13)$$

Natomiast dla wyboru

$$(x^0, x^1, x^2, \ldots, x^n) \longleftrightarrow (s, u, v, n_1, \ldots, n_r) \qquad (3.14)$$

i odpowiednio

$$(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n) \longleftrightarrow \left(-\frac{1}{T}, -\frac{P}{T}, \frac{\mu_1}{T}, \ldots, \frac{\mu_r}{T}\right) \qquad (3.15)$$

otrzymujemy inną przestrzeń 1-dżetów $J^1(B^n, R^1)$, na której forma kontaktowa θ jest formą entropii (reprezentacja entropowa)

$$\theta^s = ds - \frac{1}{T} du - \frac{P}{T} dv + \frac{\mu_1}{T} dn_1 + \ldots + \frac{\mu_r}{T} dn_r. \qquad (3.16)$$

Oczywiście można stosować inne reprezentacje, które zależą od początkowego wyboru n gęstości (3.1).

Dla sformułowania pierwszej zasady termodynamiki i do zba-

dania jej konsekwencji wystarczy ograniczyć się do przestrzeni 1-dżetów z ich standardową strukturą kontaktową daną przez 1-formę θ. Jednakże dla sformułowania drugiej zasady termodynamiki, która nakłada ograniczenia na drugie pochodne funkcji (potencjałów) termodynamicznych, należy użyć przestrzeni 2-dżetów $J^2(B^n,R^1)$. (Potencjałem termodynamicznym nazywamy wielkość reprezentowaną przez zmienną x^0 związaną z R^1.) Uogólniając rezultat twierdzenia 3.1 można pokazać, że $J^2(B^n,R^1)$ jest wyposażona w uogólnioną strukturę kontaktową daną przez $n+1$ form Pfaffa postaci

$$\begin{aligned}
\theta &= dx^0 + p_i dx^i, \\
\Theta_1 &= dp_1 + p_{1j} dx^j, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\Theta_n &= dp_n + p_{nj} dx^j.
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Ponieważ wszystkie zmienne x^0, x^i, p_i, p_{ij} są niezależne, to każda z form (3.17) spełnia warunek (3.4), czyli są one niezdegenerowane. Powyższą procedurę możemy kontynuować dla wyższych przestrzeni dżetów. $J^2(B^n,R^1)$ oraz wszystkie wyższe przestrzenie dżetów z odpowiadającymi im uogólnionymi strukturami kontaktowymi będziemy nazywać *rozszerzonymi termodynamicznymi przestrzeniami fazowymi*.

W tej pracy będą używane przestrzenie $J^k(B^n,R^1)$ dla $k = 0,1,2$ i 3, przy czym $J^3(B^n,R^1)$ pojawi się dopiero w rozdz. 11 przy obliczaniu krzywizny Riemanna powierzchni termodynamicznych. W rozdz. 11 pokazano, że ze względu na szczególny wybór tensora metrycznego nie są potrzebne przestrzenie $J^4(B^n,R^1)$ do obliczenia składowych tensora krzywizny Riemanna.

4. Podrozmaitości Legendre'a termodynamicznej przestrzeni fazowej

Empiryczne zasady rządzące zachowaniem się układów termodynamicznych nazywa się tradycyjnie prawami lub zasadami termodynamiki. Zasady te były i są formułowane na wiele równoważnych sposobów, co w szczególności dotyczy drugiej zasady termodynamiki, którą można znaleźć w literaturze w trzynastu różnych postaciach. Historycznie pierwsze sformułowania oparte były o pojęcie procesu lub cyklu, miały więc charakter globalny. Książki Werlego [37] i Gumińskiego [38] zawierają właśnie tego typu sformułowania zasad termodynamiki. W pracach Tiszy [39,40] i Callena [41] prawa termodynamiki podane są w postaci czterech postulatów, w których pojęciem podstawowym jest pojęcie stanu. Postulaty te to: postulat istnienia stanów równowagi termodynamicznej, postulat maksimum entropii, postulat addytywności entropii i postulat Nernsta [41]. Okazało się jednak, że układ tych czterech postulatów nie był układem zupełnym i wymagał uzupełnienia o dodatkowy postulat, który ujednoznaczniał funkcję entropii. Poprawiony zupełny układ pięciu postulatów bazujących na pojęciu stanu jest podany w podręczniku [18].

W tej pracy prawa termodynamiki zostaną sformułowane w jeszcze inny sposób poprzez wykorzystanie metod geometrii różniczkowej. W szczególności pokażemy związek pierwszej zasady termodynamiki z geometrią kontaktową oraz drugiej zasady termodynamiki z geometrią Riemanna.

Przystępujemy obecnie do zbadania podrozmaitości zerowych formy kontaktowej θ w termodynamicznej przestrzeni fazowej oraz do wskazania ich związków z termodynamiką. Przestrzeń kontaktową M z formą kontaktową θ oznaczać będziemy jako parę (M,θ) lub krótko symbolem M, gdzie - tak jak w poprzednim rozdziale -

$$M = J^1(B^n, R^1).$$

Niech D_m będzie $2n$-wymiarową liniową podprzestrzenią przestrzni stycznej $T_m M$ taką, że

$$D_m = \left\{ X \in T_m M \mid \theta(X) = 0 \right\}. \quad (X - \text{wektor styczny}). \qquad (4.1)$$

tzn. D_m jest jądrem równania liniowego $\theta(X) = 0$. Hiperpłaszczyznę styczną D_m będziemy dalej nazywać *elementem kontaktowym*. Zbiór wszystkich elementów kontaktowych na M,

$$D = \bigcup_{m \in M} D_m , \qquad (4.2)$$

czyli pole wszystkich elementów kontaktowych D_m, będziemy nazywać *dystrybucją kontaktową* [42]. Z geometrycznego punktu widzenia D stanowi podwiązkę wiązki stycznej TM o $2n$-wymiarowych włóknach. *Rozmaitością zerową* formy kontaktowej θ (*rozmaitością całkową* równania $\theta = 0$ lub *rozmaitością całkową dystrybucji kontaktowej* D) będziemy nazywać każdą (pod)rozmaitość $N \subset M$ taką, że $T_m N \subset D_m$. $\forall\, m \in N$. Podstawowy warunek na formę kontaktową $\theta \wedge (d\theta)^n \neq 0$ oznacza, zgodnie z twierdzeniem Frobeniusa [43 - 48], że dystrybucja kontaktowa D nie jest kompletnie całkowalna, tzn. że nie posiada ona rozmaitości całkowych wymiaru $2n$. Faktycznie dystrybucja kontaktowa D jest w pewnym sensie maksymalnie niecałkowalna, ponieważ warunek $\theta \wedge d\theta \neq 0$ występujący w twierdzeniu Frobeniusa jest słabszy niż warunek $\theta \wedge (d\theta)^n \neq 0$. Sens tych niezbyt precyzyjnych stwierdzeń wyjaśnia poniższe twierdzenie. Ze względu na wagę tego twierdzenia dla geometrii kontaktowej i dla termodynamiki, jak i ze względu na technikę dowodu, przytoczymy pełny dowód tego twierdzenia w wersji występującej w książce Blaira [42].

TWIERDZENIE 4.1. *Jeśli (M,θ) jest $(2n+1)$-wymiarową rozmaitością kontaktową, to rozmaitości całkowe dystrybucji kontaktowej mają wymiar co najwyżej n.*

Dowód. Istnienie n-wymiarowych rozmaitości całkowych równania $\theta = 0$ jest zagwarantowane, ponieważ są nimi na przykład powierzchnie dane równaniami $x^i = c^i$, gdzie c^i są dowolnymi stałymi, $i = 0,1,\ldots,n$, lub powierzchnie dane przez $n+1$ równań

$$x^0 = x^0(x^1,\ldots,x^n), \qquad p_i = -\frac{\partial x^0(x^1,\ldots,x^n)}{\partial x^i}, \quad i=1,\ldots,n. \qquad (4.3)$$

Druga część dowodu wykorzystuje warunek niezdegenerowania $\theta \wedge (d\theta)^n \neq 0$. Załóżmy, że $\mathcal{S}$ jest k-wymiarową rozmaitością całkową równania $\theta = 0$ i niech $k > n$. Jeśli $\varphi : \mathcal{S} \longrightarrow M$ jest włożeniem $\mathcal{S}$ w M, to $\varphi^*\theta = 0$ oraz $\varphi^*(d\theta) = d(\varphi^*\theta) = 0$. Niech $v_1, \ldots, v_k, \ldots, v_{2n}, v_{2n+1}$ będą liniowo niezależnymi polami wektorowymi na M takimi, że $v_1, \ldots, v_k$ są styczne do $\mathcal{S}$, natomiast $v_1, \ldots, v_{2n}$ wyznaczają dystrybucję kontaktową D, tzn. $\theta(v_i) = 0$ dla $i = 1, 2, \ldots, 2n$. Oczywiście $\theta(v_{2n+1}) \neq 0$, ponieważ w przeciwnym wypadku forma θ byłaby identycznościowo równa zeru. Ponadto dla $i, j < k$ zachodzi $d\theta(v_i, v_j) = 0$, ponieważ $d\theta(v_i, v_j) = \frac{1}{2}\left\{ v_i\theta(v_j) - v_j\theta(v_i) - \theta([v_i, v_j]) \right\} = 0$ ze względu na to, że pola wektorowe v_i, v_j oraz $[v_i, v_j]$ są styczne do $\mathcal{S}$ (na mocy twierdzenia Frobeniusa [43 - 48]), są więc anihilowane przez θ. Natomiast jeśli i lub j są większe od k, to $d\theta(v_i, v_j)$ nie musi znikać.

W wyrażeniu $\left(\theta \wedge (d\theta)^n\right)(v_1, \ldots, v_{2n}, v_{2n+1})$ jedynymi nieznikającymi członami mogą być człony proporcjonalne do $\theta(v_{2n+1})$. Jednakże dla $k > n$ w każdym z nich musi wystąpić przynajmniej jeden mnożnik typu $d\theta(v_i, v_j)$ z $i, j \leq k$. Zatem dla $k > n$ musi zachodzić $\left(\theta \wedge (d\theta)^n\right)(v_1, \ldots, v_{2n}, v_{2n+1}) = 0$. Założenie $\dim \mathcal{S} = k > n$ jest więc fałszywe, ponieważ prowadzi do sprzeczności z podstawowym warunkiem niezdegenerowania formy kontaktowej (3.4). □

WNIOSEK. Udowodnione twierdzenie wraz z twierdzeniem Frobeniusa wskazuje, że dystrybucja kontaktowa nie jest inwolutywna. Innymi słowy, nie istnieje na M taki układ współrzędnych lokalnych $u^1, u^2, \ldots, u^{2n}, u^{2n+1}$, w którym dystrybucja kontaktowa byłaby napięta przez pola wektorowe $\frac{\partial}{\partial u^1}, \ldots, \frac{\partial}{\partial u^{2n}}$ [48]. Jeszcze inaczej fakt ten można zinterpretować w ten sposób, że nie istnieje na (M, θ) taki układ współrzędnych lokalnych, względem którego dystrybucja kontaktowa byłaby dana przez pole "równoległych" hiperpłaszczyzn.

UWAGA 1. Klasyczny niejawny dowód tego twierdzenia można znaleźć u Carathéodory'ego [49] w § 116. Dowód ten polega na tym, że jeżeli równania (wg notacji Carathéodory'ego)

$$x_i = x_i(u_\alpha), \qquad y_i = y_i(u_\alpha), \qquad i = 1,\ldots,n, \qquad \alpha = 1, \quad ,m$$

zadają m-wymiarową powierzchnię w $2n$-wymiarowej przestrzeni zmiennych x_i, y_i i spełniają one warunek

$$y_1 dx_1 + y_2 dx_2 + \ldots + y_n dx_n = dS,$$

gdzie dS jest różniczką zupełną pewnej funkcji S, to ostatni warunek implikuje $m \leq n$.

W dalszym ciągu przez $\mathcal{S}$ oznaczać będziemy rozmaitości całkowe formy θ o wymiarze maksymalnym (równym n). Noszą one nazwę *rozmaitości Legendre'a*. Uzasadnieniem tej nazwy jest fakt, że dobrze znane w termodynamice transformacje Legendre'a przeprowadzają rozmaitości zerowe równania $\theta = 0$ w siebie (zachowują zbiór tych rozmaitości). Z termodynamicznego punktu widzenia wymiar rozmaitości Legendre'a pokrywa się z ilością stopni swobody układu.

Lokalny opis rozmaitości Legendre'a podaje następujące twierdzenie [34].

TWIERDZENIE 4.2. *Dla dowolnego podziału $I \cup J$ wskaźników $(1,\ldots,n)$ na dwa nieprzecinające się podzbiory i dla dowolnej funkcji $f(p_I, x^J)$ n zmiennych p_i, $i \in I$, oraz x^j, $j \in J$, równania*

$$x^i = \frac{\partial f}{\partial p_i}, \qquad p_j = -\frac{\partial f}{\partial x^j}, \qquad x^0 = f - p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \qquad (4.4)$$

definiują podrozmaitość Legendre'a w R^{2n+1}. Odwrotnie, każdą podrozmaitość Legendre'a w R^{2n+1} można w otoczeniu każdego jej punktu określić za pomocą podanych równań, chociażby przy jednym spośród 2^n możliwych wyborów podzbioru I.

Dowód. Sprawdzenie, że $n+1$ równań (4.4) wyznacza rozmaitość Legendre'a jest natychmiastowe. Podstawienie tych równań do θ powoduje bowiem zerowanie się formy θ.

Na odwrót, załóżmy że lokalnie jakąś wybraną powierzchnię Legendre'a $\mathcal{S}$ da się sparametryzować przy pomocy n zmiennych (p_I, x^J). Założenie to jest prawdziwe, ponieważ n-wymiarowa podrozmaitość może być "pionowa" co najwyżej względem n zmiennych, ale nigdy względem $2n$ zmiennych (p, x). Zgodnie z uczynionym założeniem $\mathcal{S}$ jest określona przez $n+1$ równań

$$x^0 = x^0(p_I, x^J), \qquad p_j = p_j(p_I, x^J), \qquad x^i = x^i(p_I, x^J). \tag{4.5}$$

Podstawiając (4.5) do równania $\theta = 0$ otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial x^0}{\partial p_i} + p_{i'} \frac{\partial x^{i'}}{\partial p_i} \right) dp_i + \left(\frac{\partial x^0}{\partial x^j} + p_i \frac{\partial x^i}{\partial x^j} + p_j \right) dx^j = 0 \tag{4.6}$$

$(i, i' \in I,\ j \in J)$. Ponieważ p_I oraz x^J są zmiennymi niezależnymi, to współczynniki przy dp_I oraz dx^J muszą znikać. Ze znikania współczynników przy dx^J otrzymujemy

$$p_j = - \frac{\partial x^0}{\partial x^j} - p_i \frac{\partial x^i}{\partial x^j} = - \frac{\partial}{\partial x^j} \left(x^0 + p_i x^i \right) = - \frac{\partial f(p_I, x^J)}{\partial x^j}, \tag{4.7}$$

gdzie dla wygody wprowadzono funkcję

$$f(p_I, x^J) = x^0(p_I, x^J) + p_i x^i(p_I, x^J). \tag{4.8}$$

Z zerowania się współczynników przy dp_I w (4.6), po zastąpieniu x^0 przez $f - p_i x^i$ wg (4.8), otrzymujemy

$$x^i = \frac{\partial f(p_i, x^j)}{\partial p_i}. \tag{4.9}$$

Trzy ostatnie równości dowodzą prawdziwości twierdzenia. □

Na podstawie (4.4) widać, że $f(p_I, x^J)$ można nazwać funkcją tworzącą dla rozmaitości Legendre'a, ponieważ wszystkie zmienne zależne p_J, x^I, x^0 wyrażają się całkowicie przez f i jej pochodne. Przy okazji warto zwrócić również uwagę na związek równości (4.8) z transformacjami Legendre'a.

Inny dowód twierdzenia 4.2 polega na porównaniu dwóch 1-form różniczkowych na $\mathcal{S}$:

$$\theta = dx^0 + p_k dx^k = dx^0 + p_I dx^I + p_J dx^J \qquad (4.10)$$

oraz

$$\varkappa = df(p_I, x^J) - \frac{df}{dp_I}\, dp_I - \frac{df}{dx^J}\, dx^J = 0. \qquad (4.11)$$

Ponieważ na $\mathcal{S}$ zachodzi $\theta|_{\mathcal{S}} = \varkappa|_{\mathcal{S}} = 0$, czyli

$$\begin{aligned} dx^0 + p_I dx^I + p_J dx^J = d\left[f(p_I, x^J) - p_I \frac{df}{dp_I} \right] + \\ + p_I d\left(\frac{df}{dp_I}\right) - \frac{df}{dx^J}\, dx^J, \end{aligned} \qquad (4.12)$$

to z porównania odpowiednich składników sum po obu stronach tej równości otrzymujemy (z dokładnością do stałych) równości (4.4).

UWAGA 2. Rozmaitość Legendre'a mogłaby być parametryzowana przez n zmiennych, wśród których wystąpiło by x^0, ale nie wniosło by to nic nowego. Rozmaitość Legendre'a nie może być "równoległa" do osi x^0 (w R^{2n+1}), ponieważ wektor $\frac{\partial}{\partial x^0}$ nie należy do dystrybucji kontaktowej, bowiem $\theta\left(\frac{\partial}{\partial x^0}\right) = 1$. W standardowych współrzędnych dystrybucja kontaktowa może być dana np. przez $2n$ pól wektorowych

$$\frac{\partial}{\partial p_k}, \qquad \frac{\partial}{\partial x^k} - p_k \frac{\partial}{\partial x^0}, \qquad k = 1, \ldots, n. \qquad (4.13)$$

Ponieważ $\mathcal{S}$ nie może być "równoległa" do osi x^0, to posiada ona zawsze n-wymiarowy rzut na $2n$-wymiarową podrozmaitość parametryzowaną przez p_k, x^k. Wystarczy więc parametryzować $\mathcal{S}$ tylko przy pomocy n zmiennych ze zbioru (p_k, x^k).

UWAGA 3. Dowolna funkcja f występująca w twierdzeniu 4.2 zależy od n zmiennych, wśród których nie ma żadnej pary zmien-

nych sprzężonych, ponieważ zbiory I i J są rozłączne. Oznacza to, że każda zmienna będąca argumentem funkcji f reprezentuje inny stopień swobody. Rozmaitość $\mathcal{S}$ mogłaby być parametryzowana przez n zmiennych, wśród których wystąpiłyby pary zmiennych sprzężonych, ale wtedy $n+1$ równań opisujących $\mathcal{S}$ nie miało by prostej postaci (4.4) i $\mathcal{S}$ nie byłaby dana przez jedną funkcję tworzącą. Jednakże i w tym wypadku równania opisujące $\mathcal{S}$ dało by się sprowadzić do postaci (4.4).

Konstruując w rozdz. 3 termodynamiczną przestrzeń fazową przyjęliśmy milcząco pewne założenia, które obecnie sformułujemy w formie postulatu. Postulat ten najłatwiej jest podać dla tzw. *układów prostych*, tzn. dla układów, które są makroskopowo jednorodne i izotropowe, są elektrycznie i chemicznie obojętne i są na tyle duże, że można zaniedbać efekty powierzchniowe. Poza tym nie są poddane działaniu pól elektrycznych, magnetycznych i grawitacyjnych. Układ złożony z kilku układów prostych i poddany działaniu różnego typu pól nazywa się *układem złożonym*. Uogólnienie formalizmu rozwiniętego dla układów prostych na układy złożone nie przedstawia na ogół większych trudności i będzie tu pominięte.

POSTULAT I (postulat istnienia stanów równowagi termodynamicznej). *W ustalonych warunkach zewnętrznych każdy układ prosty znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej. Stan ten jest jednoznacznie wyznaczony przez $n+1$ parametrów ekstensywnych układu.*

Formułując ten postulat zakłada się dodatkowo, że układ - niezależnie od stanu początkowego - prędzej czy później osiągnie stan równowagi, jeśli tylko dostatecznie długo będą utrzymywane stałe warunki zewnętrzne. Ponadto ewentualne fluktuacje mogą odbywać się tylko wokół danego stanu równowagi. Ilość parametrów ekstensywnych niezbędnych do jednoznacznego scharakteryzowania stanu układu musi oczywiście wynikać z doświadczenia, a nie z teorii. Jeżeli wielkość układu nie jest istotna, to wtedy stan równowagi jest dany przez n gęstości. Postulat I można nazwać *zerową zasadą termodynamiki*. Pierwszą zasadę ter-

modynamiki podaje kolejny postulat.

POSTULAT II (pierwsza zasada termodynamiki). *Równowagowy układ termodynamiczny jest reprezentowany w odpowiadającej mu termodynamicznej przestrzeni fazowej* (M,θ) *przez podrozmaitości Legendre'a równania* $\theta = 0$.

W reprezentacji energetycznej (3.13) warunek $\theta = 0$ oznacza

$$du = Tds - Pdv + \mu_1 dn_1 + \ldots + \mu_r dn_r, \qquad r = 1,\ldots,n-2, \quad (4.14)$$

natomiast w reprezentacji entropijnej (3.16) odpowiednio

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv - \frac{\mu_1}{T} dn_1 - \ldots - \frac{\mu_r}{T} dn_r. \quad (4.15)$$

W postulacie II użyliśmy liczby mnogiej, ponieważ powierzchnia reprezentująca układ termodynamiczny będzie na ogół składać się z kilku płatów należących do różnych rozmaitości Legendre'a i globalnie nie będzie rozmaitością różniczkową. Jedynie dla układów idealnych, w których nie występują przejścia fazowe, powierzchnia stanów będzie pokrywać się z jedną rozmaitością Legendre'a.

Dla układów termodynamicznych możemy obecnie zastosować twierdzenie 4.2, z którego wynika, że w ustalonym układzie współrzędnych na M i dla konkretnej formy θ powierzchnia reprezentująca układ może być przedstawiona na 2^n sposobów. W tabeli 4.1 zestawione są wyniki dla $n = 2$ i dla formy kontaktowej $\theta^u = du - Tds + Pdv$. Widać, zarówno z równań (4.4) jak i z tabeli 4.1, że każdemu przedstawieniu rozmaitości Legendre'a odpowiada pewien *potencjał* f. Odpowiednio n pierwszych równań (4.4) można - w odniesieniu do termodynamiki - nazwać *równaniami stanu*, natomiast ostatnie z równań (4.4) można nazwać *relacją fundamentalną* [41]. Podobną tabelę moglibyśmy skonstruować dla formy θ^s, tzn. w reprezentacji entropijnej (3.16). Dla $n = 2$ otrzymalibyśmy trzy nowe potencjały termodynamiczne związane z entropią, tzw. *funkcje Massieu* [41]. Rezultaty twierdzenia 4.2 wiążą się częściowo z transformacjami kontaktowymi termodynamicznej przestrzeni fazowej, o których piszemy dokład-

Tabela 4.1. Cztery różne przedstawienia rozmaitości Legendre'a dla $n = 2$. W przedostatniej kolumnie pochodne $\partial f/\partial p_i$ zastąpiono od razu ich symbolami z kolumny czwartej. f oznacza tu dowolną funkcję, w każdym wierszu inną

I	Zmienne niezależne		Zmienne zależne			Znaczenie funkcji
	p_I	x^J	x^I	p_J	x^0	$f(p_I, x^J)$
$\emptyset$		s, v		$T = \frac{\partial f(s,v)}{\partial s}$ $P = -\frac{\partial f(s,v)}{\partial v}$	$u=f(s,v)$	energia wewnętrzna
$\{1\}$	$-T$	v	$s = -\frac{\partial f(T,v)}{\partial T}$	$P = -\frac{\partial f(T,v)}{\partial v}$	$u=f(T,v)+Ts$	potencjał Helmholtza
$\{2\}$	P	s	$v = \frac{\partial f(P,s)}{\partial P}$	$T = \frac{\partial f(P,s)}{\partial s}$	$u=f(P,s)-Pv$	entalpia
$\{1,2\}$	$-T, P$		$s = -\frac{\partial f(T,P)}{\partial T}$ $v = -\frac{\partial f(T,P)}{\partial P}$		$u=f(T,P)+Ts-Pv$	potencjał Gibbsa

niej w rozdz. 5.

Zbiór wszystkich rozmaitości Legendre'a danej przestrzeni kontaktowej (M,θ) jest niezwykle bogaty i tylko nieliczne z nich mogą reprezentować rzeczywiste układy termodynamiczne. O bogactwie rozwiązań równania $\theta = 0$ świadczy chociażby fakt, że przez każdy punkt rozmaitości kontaktowej przechodzi nieskończenie wiele rozmaitości całkowych (maksymalna niecałkowalność równania $\theta = 0$). Widać to również z tego, że funkcja $f(\rho_I, x^J)$ występująca w (4.4) jest dowolna. W tym olbrzymim zbiorze rozwiązań równania $\theta = 0$ wystąpią również powierzchnie, których nie da się przedstawić na wszystkie 2^n sposobów, o których jest mowa w twierdzeniu 4.2. Nastąpi to wtedy, gdy powierzchnie te będą "pionowe" ze względu na pewne zmienne.

Rozważmy dla przykładu powierzchnie $\mathcal{S}$ w przedstawieniu $I = \emptyset$ dane przez funkcje tworzące $f(x^1,\ldots,x^n)$ takie, że wszystkie $\rho_j = -\dfrac{\partial f}{\partial x^j} = \alpha_j = const.$ Ponieważ $\dfrac{\partial f}{\partial \rho_i} = 0$, to zgodnie z (4.4) otrzymujemy

$$x^0 = f(x) = -\alpha_j x^j + C, \qquad j = 1,\ldots,n, \qquad (4.16)$$

gdzie C jest pewną stałą addytywną. Otrzymaliśmy tu $(n+1)$-wymiarową rodzinę rozmaitości Legendre'a $\mathcal{S}_\rho$ parametryzowanych przez $\alpha_1,\ldots,\alpha_n$ i C. Indeks ρ oznacza, że $\mathcal{S}_\rho$ jest pionowa (wertykalna) względem $\rho_1,\ldots,\rho_n$, lecz horyzontalna względem $x^1,\ldots,x^n$. W tym wypadku pozostałe przedstawienia nie są możliwe. Ten typ rozmaitości Legendre'a reprezentuje układy złożone ze współistniejących faz w ilości maksymalnie możliwej dla danego układu, ponieważ parametry ekstensywne (lub gęstości) mogą ulegać zmianom, natomiast parametry intensywne mają ustalone wartości. Dla układu jednoskładnikowego odpowiada to współistnieniu trzech faz, czyli tzw. punktowi potrójnemu. Oczywiście ten "punkt potrójny" jest faktycznie n-wymiarową powierzchnią w TPF, tylko położoną w szczególny sposób.

Współistnieniu faz, ale w ilości mniejszej od ich maksymalnej ilości odpowiadają podrozmaitości częściowo pionowe względ-

dem zmiennych ρ (pionowe względem niektórych ρ_i). Geometrycznie podrozmaitości takie wiążą się z powierzchniami rozwijalnymi.

Inną szczególną klasą rozwiązań równania $\theta = 0$ są podrozmaitości Legendre'a $\mathcal{L}_x$ generowane przez funkcje $f(\rho_1,\ldots,\rho_n)$ takie, że wszystkie $x^i = \dfrac{\partial f}{\partial \rho_i} = b^i = \text{const}$. Wtedy $x^0 = f(\rho) - \rho_i \dfrac{\partial f}{\partial \rho_i} = f(\rho) - b^i\rho_i$. Jednakże $\theta = 0$ przy $dx^i = 0$ oznacza, że $dx^0 = 0$ na $\mathcal{L}_x$. Stąd $f(\rho) = b^i\rho_i + D$, gdzie D jest pewną stałą całkowania. Otrzymaliśmy więc inną $(n+1)$-parametrową klasę rozwiązań równania $\theta = 0$ parametryzowanych przez $b^1,\ldots,b^n$ i D. Rozmaitości typu $\mathcal{L}_x$ są wertykalne względem x^0 i $x^1,\ldots,x^n$ oraz horyzontalne względem $\rho_1,\ldots,\rho_n$. Stanowią one najprostszą klasę rozwiązań równania $\theta = 0$; rozwiązania te zostały już wymienione na początku dowodu twierdzenia 4.1. Wydaje się, że $\mathcal{L}_x$ nie mają znaczenia w termodynamice, ponieważ trudno jest sobie wyobrazić układ, w którym można dowolnie zmieniać parametry intensywne nie zmieniając przy tym gęstości lub parametrów ekstensywnych.

Rozmaitości typu $\mathcal{L}_\rho$ i $\mathcal{L}_x$ stanowią w pewnym sensie "skrajne" rozwiązania równania $\theta = 0$. Pomiędzy nimi mamy rozmaitości pionowe tylko względem niektórych zmiennych ρ lub x i takie, które nie są pionowe względem żadnych zmiennych. Dyskusja ta ma oczywiście sens tylko w pewnym ustalonym układzie współrzędnych i tym samym ma lokalny charakter.

Obszerną dyskusję własności rozmaitości Legendre'a i rozmaitości Lagrange'a (które są odpowiednikami rozmaitości Legendre'a w przestrzeniach symplektycznych) w odniesieniu do zagadnień mechaniki klasycznej i kwantowej można znaleźć w pracach J.J. Sławianowskiego [50, 51]. Bardzo interesującą dyskusję fizycznego (w odniesieniu do różnych działów fizyki) i matematycznego znaczenia rozmaitości Lagrange'a zawiera również książka J. Kijowskiego i W.M. Tulczyjewa [22].

5. Symetrie termodynamicznej przestrzeni fazowej. Deformacje rozmaitości Legendre'a

Każda teoria fizyczna i matematyczna posiada właściwą sobie grupę symetrii. Felix Klein w słynnym *Programie z Erlangen* zwrócił uwagę na fakt, że każdy typ geometrii można scharakteryzować za pomocą odpowiedniej grupy transformacji i jej niezmienników. Z tego punktu widzenia mechanikę klasyczną w ujęciu Hamiltona można traktować jako teorię rozmaitości symplektycznych, na których działa grupa przekształceń symplektycznych. Niezmiennikami tej grupy są biforma symplektyczna (forma zadająca strukturę symplektyczną) oraz wszystkie obiekty skonstruowane z tej formy w niezmienniczy sposób. Analogicznie termodynamikę można traktować jako teorię przestrzeni kontaktowych (pierwszego i wyższych rzędów) z grupą przekształceń kontaktowych jako grupą symetrii. Podstawowym niezmiennikiem tej grupy symetrii jest struktura kontaktowa, tzn. gładkie niezdegenerowane pole hiperpłaszczyzn stycznych (dystrybucja kontaktowa), a nie sama forma kontaktowa [34]. W niniejszym rozdziale skoncentrujemy się przede wszystkim na infinitezymalnych transformacjach kontaktowych, tzn. na wektorowych polach kontaktowych. Przedtem jednak przedyskutujemy ogólnie skończone transformacje kontaktowe - dyskretne i ciągłe.

DEFINICJA 5.1. *Niech (M,θ) będzie $(2n+1)$-wymiarową przestrzenią kontaktową. Dyfeomorfizm $\lambda : M \longrightarrow M$ nazywamy dyfeomorfizmem kontaktowym, jeśli zachowuje on strukturę kontaktową, tzn. jeśli*

$$\lambda^{*}\theta = \rho\theta, \tag{5.1}$$

gdzie $\rho : M \longrightarrow R^{1}$ jest pewną funkcją na M różną od zera, a λ^{*} odwzorowaniem indukowanym przez λ. Dla $\rho = 1$, λ nazywamy ścisłą transformacją kontaktową.

Już poprzednio zauważyliśmy, że $\rho\theta$ jest również formą kontaktową, ponieważ $\rho\theta \wedge \left[d(\rho\theta)\right]^{n} = \rho^{n+1}\,\theta \wedge (d\theta)^{n} \neq 0$ dla $\rho \neq 0$.

tzn. że nowa 1-forma $\lambda^{*}\theta$ spełnia podstawowy warunek (3.4). Ponieważ $\theta \wedge (d\theta)^n$ jest formą objętości na M, to ρ^{n+1} jest jakobianem przekształcenia λ. Warunek $\rho \neq 0$ jest więc warunkiem koniecznym tego, aby przekształcenie λ było elementem grupy przekształceń kontaktowych. Transformacje typu (5.1) zachowują dystrybucję kontaktową i odpowiednio zachowują zbiór rozmaitości Legendre'a. Jak widać, w ogólności nie zachowują one formy kontaktowej, ale nie jest to konieczne, ponieważ podstawowe znaczenie mają rozmaitości Legendre'a, a nie forma kontaktowa.

Mnożenie formy kontaktowej θ przez funkcję $\rho \neq 0$ jest swego rodzaju "transformacją cechowania" właściwą dla termodynamiki. W mechanice klasycznej mamy do czynienia z innego rodzaju cechowaniem. Mianowicie "mechaniczna" 1-forma $\omega = p_i dq^i$ (q^i - współrzędne uogólnione, p_i - pędy uogólnione) określa tę samą formę symplektyczną $\gamma = d\omega$ na $T^{*}Q$ co forma $\omega' = \omega + dh$, gdzie h jest dowolną różniczkowalną funkcją na $T^{*}Q$ (Q - przestrzeń konfiguracyjna). Ta różnica cechowań wynika stąd, że w mechanice - w przeciwieństwie do termodynamiki - podstawowe znaczenie ma 2-forma γ, a nie 1-forma ω.

Tradycyjnie w termodynamice rozważa się tylko transformacje Legendre'a interpretowane jako rodzaj dualizmu pomiędzy zwykłą geometrią punktów a geometrią linii Plückera [39 - 41]. Obszerny materiał na temat różnych aspektów transformacji Legendre'a można znaleźć u Sewella [52] i w artykule Wightmana [53]. Z punktu widzenia przestrzeni kantaktowej (M,θ) transformacje Legendre'a stanowią podgrupę dyskretnych transformacji kontaktowych z $\rho = 1$, przy czym są to zwykłe transformacje punktowe na M. Typowa częściowa transformacja Legendre'a jest dana przez $2n+1$ równań

$$\tilde{x}^{0} = x^{0} + p_a x^{a}, \qquad \text{(sumowane po } a\text{)}$$

$$\tilde{p}_a = -x^{a}, \quad \tilde{x}^{a} = p_a, \quad \tilde{p}_{a'} = p_{a'}, \quad \tilde{x}^{a'} = x^{a'}, \tag{5.2}$$

gdzie indeksy primowane i nieprimowane należą do rozłącznych podzbiorów zbioru $\{1,2,\ldots,n\}$. Oczywiście zachodzi tu

$$\lambda^{*}(d\tilde{x}^{0} + \tilde{\rho}_i d\tilde{x}^{i}) = dx^{0} + \rho_i dx^{i}.$$

Ogólniejsze od transformacji Legendre'a są transformacje typu

$$\tilde{x}^{0} = x^{0} + \phi(\rho_i, x^{i}), \tag{5.3a}$$

$$f_j = f_j(\rho_i, x^{i}), \qquad g_j = g_j(\rho_i, x^{i}), \tag{5.3b}$$

gdzie ϕ jest różniczkowalną funkcją $2n$ zmiennych ρ_i, x^{i}. Transformacje te są nazywane transformacjami w zmiennych ρ, x [49], ponieważ funkcje f_j, g_j nie zależą od x^{0}. Jeśli zażądać spełnienia równości $\theta = d\tilde{x}^{0} + f_j dg_j = dx^{0} + \rho_i dx^{i}$, to otrzymuje się następujące warunki na funkcję ϕ:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x^{i}} + f_j \frac{\partial g_j}{\partial x^{i}} = \rho_i, \qquad \frac{\partial \phi}{\partial \rho_i} + f_j \frac{\partial g_j}{\partial \rho_i} = 0. \tag{5.4}$$

W termodynamice użyteczne są również transformacje z $\rho \neq 1$. Trywialnym przykładem takiej transformacji jest przejście od reprezentacji energetycznej do entropijnej. Przejście to nie jest traktowane w podręcznikach termodynamiki jako element jakiejś grupy przekształceń, chociaż jest to prosta transformacja kontaktowa. Dla $n = 2$ przejście to jest dane przez pięć równań (dla jednego mola substancji)

$$\tilde{x}^{0} = s, \quad \tilde{\rho}_1 = -\frac{1}{T}, \quad \tilde{x}^{1} = u, \quad \tilde{\rho}_2 = -\frac{P}{T}, \quad \tilde{x}^{2} = v. \tag{5.5}$$

Faktycznie

$$\lambda^{*}\left(d\tilde{x}^{0} + \tilde{\rho}_i d\tilde{x}^{i}\right) = ds - \frac{1}{T} du - \frac{P}{T} dv = -T^{-1}\theta^{u}. \tag{5.6}$$

Jakobian tej transformacji jest więc równy $\rho^{3} = -T^{-3} \neq 1$.

Przejdziemy obecnie do omówienia ciągłych transformacji kontaktowych. Transformacje tego typu nie były dotychczas rozważane w tradycyjnej termodynamice (w przeciwieństwie do mechaniki) i dlatego dołączenie tych transformacji stanowi istotne rozszerzenie formalizmu termodynamiki. Niech Λ oznacza 1-parametrową

grupę dyfeomorfizmów kontaktowych działających na M, której elementy oznaczymy przez λ_t, $t \in R^1$. Λ określa na M pole wektorowe X zgodnie ze wzorem

$$(Xf)(m) = \frac{d}{dt}\Big|_{t=0} f(\lambda_t m), \tag{5.7}$$

gdzie $f : M \longrightarrow R^1$ jest dowolną funkcją klasy C^1 na M, $m \in M$, oraz $\lambda_0 m = m$. Z definicji (5.7) jest jasne, że pola wektorowe traktujemy tu jako liniowe operatory różniczkowe działające na przestrzeni funkcji różniczkowalnych na M. Pole X będziemy nazywać *infinitezymalną transformacją kontaktową* lub *kontaktowym polem wektorowym*. Ponieważ zgodnie z definicją przekształcenia kontaktowego musi zachodzić $\lambda_t^* \theta = \rho_t \theta$, dla pewnej funkcji $\rho_t \neq 0$, to pochodna Liego [43 - 47] $\mathcal{L}_X \theta$ formy θ względem X ma postać

$$(\mathcal{L}_X \theta)(m) := \lim_{t \to 0} \frac{1}{t}\left[\lambda_t^* \theta(m) - \theta(m)\right] = \frac{d}{dt}\Big|_{t=0} \lambda_t^* \theta(m) = \tau_t \theta(m)\,|_{t=0},$$

tzn.

$$\mathcal{L}_X \theta = \tau_t \theta, \qquad \tau_t = \frac{d}{dt} \rho_t . \tag{5.8}$$

W szczególności X będzie związane ze ścisłą transformacją kontaktową, jeśli

$$\mathcal{L}_X \theta = 0, \tag{5.9}$$

ponieważ $\rho_t = 1$ implikuje $\tau_t = 0$.

TWIERDZENIE 5.1 [42]. *Zbiór wszystkich wektorowych pól kontaktowych na M tworzy algebrę Liego.*

Dowód. Niech X i Y będą kontaktowymi polami wektorowymi na M, dla których $\mathcal{L}_X \theta = \tau\theta$ i $\mathcal{L}_Y \theta = \sigma\theta$. Wtedy $\mathcal{L}_{[X,Y]} \theta = [\mathcal{L}_X, \mathcal{L}_Y]\theta =$

$= \mathcal{L}_X(\sigma\theta) - \mathcal{L}_Y(\tau\theta) = (\mathcal{L}_X \sigma - \mathcal{L}_Y \tau)\theta$, $([X,Y] = XY - YX)$. □

TWIERDZENIE 5.2 [42]. *Kontaktowe pole wektorowe nie może należeć do dystrybucji kontaktowej.*

Dowód. Załóżmy, że kontaktowe pole wektorowe X należy do dys-

trybucji kontaktowej D. Wtedy $\mathcal{L}_X\theta = i_X d\theta + d(i_X\theta) = i_X d\theta = \tau\theta$, gdzie $i_X\omega$ oznacza iloczyn wewnętrzny (zwężenie, kontrakcję) pola wektorowego X z formą ω. Niech Y będzie jakimkolwiek polem wektorowym (niekoniecznie kontaktowym) należącym do D. Wtedy $d\theta(X,Y) = i_Y(i_X d\theta) = i_Y(\tau\theta) = \tau\, i_Y\theta = 0$. Równość ta jednak narusza podstawowy warunek (3.4), ponieważ implikuje ona, że $d\theta$ jest zdegenerowana na D. Zatem założenie, że X należy do D było fałszywe. □

Oprócz dystrybucji kontaktowej D forma θ generuje na M komplementarną jednowymiarową dystrybucję, którą najwygodniej jest zadać przy pomocy tzw. *charakterystycznego pola wektorowego* ξ.

DEFINICJA 5.2. *Charakterystycznym polem wektorowym na M nazywa się pole wektorowe ξ takie, że*

$$i_\xi d\theta = 0, \qquad i_\xi\theta \equiv \theta(\xi) = 1. \tag{5.10}$$

Pierwsze równanie (5.10) określa kierunek wektorów ξ, natomiast drugie równanie jest mniej ważne i określa jedynie normalizację wektorów ξ względem danej formy θ. We współrzędnych kontaktowych (3.6) ξ ma postać

$$\xi = \frac{\partial}{\partial x^0}. \tag{5.11}$$

Pole wektorowe ξ generuje ścisłą transformację kontaktową, ponieważ na mocy ogólnej własności pochodnej Liego $\mathcal{L}_X = di_X + i_X d$ otrzymujemy

$$\mathcal{L}_\xi\theta = d(i_\xi\theta) + i_\xi d\theta = 0. \tag{5.12}$$

Na rozmaitości symplektycznej każda rzeczywista funkcja H (Hamiltonian) generuje symplektyczne (hamiltonowskie) pole wektorowe X_H przy pomocy wzoru

$$i_{X_H}\gamma = -dH, \tag{5.13}$$

gdzie γ jest formą symplektyczną.

Na rozmaitości kontaktowej (M,θ) również istnieje możliwość skonstruowania kontaktowego pola wektorowego X_f odpowiadającego

dowolnej funkcji $f : M \longrightarrow R^1$, którą można by nazwać odpowiednio *hamiltonianem kontaktowym*. Dosłowne przeniesienie definicji typu (5.13) nie jest jednak możliwe, ponieważ na M^{2n+1} nie istnieje żadna niezdegenerowana 2-forma i tym samym nie istnieje żaden naturalny izomorfizm między TM i T^*M. Gdyby przyjąć formalnie definicję $i_{X_f} d\theta = - df$, uzupełnioną np. przez równanie $i_{X_f} \theta = F$, gdzie F jest pewną nową funkcją na M określoną przez f i θ, to definicja ta byłaby w sprzeczności z warunkiem $\mathcal{L}_{X_f} \theta = \tau\theta$. Mianowicie $\mathcal{L}_{X_f} \theta = i_{X_f} d\theta + d\left[i_{X_f} \theta\right] = - df + dF = d(-f+F)$ jest różniczką zupełną funkcji $F-f$ i nie może być proporcjonalne do θ.

Dla podania poprawnej definicji pola kontaktowego X_f potraktujemy M^{2n+1} jako 1-wymiarową wiązkę włóknistą o włóknach danych przez krzywe całkowe pola ξ, a θ potraktujemy jako formę konekcji na tej wiązce [44, 50, 54-56]. Zgodnie z terminologią używaną w teorii koneksji hiperpłaszczyzny kontaktowe możemy nazywać hiperpłaszczyznami horyzontalnymi. Niech X będzie dowolnym wektorem stycznym do M zaczepionym w punkcie $m \in M$. Przez vX oznaczmy *wertykalną* część tego wektora daną równaniem

$$vX = \theta(X)\xi, \tag{5.14}$$

natomiast przez hX oznaczmy część *horyzontalną* daną równaniem

$$hX = X - vX. \tag{5.15}$$

Jest oczywiste, że hX należy do dystrybucji kontaktowej (horyzontalnej), ponieważ $\theta(hX) = \theta(X) - \theta(X) = 0$. Jeśli wektor X we współrzędnych kontaktowych (3.6) ma ogólną postać

$$X = X^{x^0} \frac{\partial}{\partial x^0} + X^{p_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + X^{x^i} \frac{\partial}{\partial x^i}, \tag{5.16}$$

to część wertykalna i horyzontalna mają wtedy odpowiednio postać

$$vX = \left[X^{x^0} + p_i X^{x^i}\right] \frac{\partial}{\partial x^0}. \tag{5.17a}$$

$$hX = -\rho_i X^{x^i}\frac{\partial}{\partial x^0} + X^{\rho_i}\frac{\partial}{\partial \rho_i} + X^{x^i}\frac{\partial}{\partial x^i}. \qquad (5.17b)$$

DEFINICJA 5.3. *Niech f będzie dowolną różniczkowalną funkcją na M, a X dowolnym polem wektorowym na M. Różniczkę kowariantną Df funkcji f względem koneksji θ definiujemy wzorem* [54]

$$(Df)(X) \equiv Df(X) = df(hX). \qquad (5.18)$$

We współrzędnych kontaktowych (3.6) Df ma postać

$$Df = \frac{\partial f}{\partial \rho_i}d\rho_i + \left(\frac{\partial f}{\partial x^i} - \rho_i\frac{\partial f}{\partial x^0}\right)dx^i. \qquad (5.19)$$

TWIERDZENIE 5.3. *Pomiędzy Df i df zachodzi następujący związek*

$$Df = df - (\xi f)\theta. \qquad (5.20)$$

Dowód. Ponieważ $Df(X)$ jest liniowe w X, to wystarczy sprawdzić (5.20) dla hX i vX. Dla hX mamy $Df(hX) = df(hX) = df(hX) + -(\xi f)\theta(hX)$, ponieważ ostatni człon jest równy zero. Dla składowej wertykalnej vX lewa strona (5.20) daje $Df(vX) = 0$. Prawa strona również daje zero, ponieważ składową wertykalną można wyrazić w postaci $vX = g\xi$, gdzie g jest pewną funkcją na M i wtedy $df(vX) - (\xi f)\theta(vX) = df(g\xi) - (\xi f)\theta(g\xi) = g\xi f - g\xi f = 0$. □

Na podstawie (5.19) lub (5.20) łatwo pokazać, że

$$D(f+g) = Df + Dg, \qquad D(fg) = gDf + fDg. \qquad (5.21)$$

Różniczkę kowariantną Df wykorzystamy obecnie do definicji ważnego pola wektorowego na M (i jego składowej horyzontalnej).

DEFINICJA 5.4. *Kontaktowym polem wektorowym na M odpowiadającym funkcji f (kontaktowemu Hamiltonianowi f) nazywamy pole X_f określone równaniami*

$$i_{X_f}d\theta = -Df, \qquad i_{X_f}\theta = f. \qquad (5.22)$$

Zauważmy, że pierwsze równanie jest odpowiednikiem relacji definiującej pole hamiltonowskie na rozmaitości symplektycznej

z zamianą zwykłej różniczki na różniczkę kowariantną. Drugie równanie (5.22) jest konieczne z powodu degeneracji 2-formy $d\theta$. Z definicji tej jest oczywiste, że równania (5.22) definiują odpowiednio składową horyzontalną i wertykalną X_f. Dla wygody składową horyzontalną hX_f pola X_f oznaczymy przez $\bar{X}_f$. Formalnie $\bar{X}_f$ można by zdefiniować wzorami

$$i_{\bar{X}_f} d\theta = -Df, \qquad i_{\bar{X}_f}\theta = 0. \tag{5.23}$$

We współrzędnych kontaktowych otrzymujemy

$$X_f = \left(f - p_i \frac{\partial f}{\partial p_i}\right)\frac{\partial}{\partial x^0} + \left(p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} - \frac{\partial f}{\partial x^i}\right)\frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial}{\partial x^i} \tag{5.24}$$

$$\bar{X}_f = -p_i \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial}{\partial x^0} + \left(p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} - \frac{\partial f}{\partial x^i}\right)\frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial}{\partial x^i}. \tag{5.25}$$

Widać stąd (jak i z (5.22) i (5.23)), że X_f pokrywa się z $\bar{X}_f$ na $2n$-wymiarowej podrozmaitości $f^{-1}(0)$.

Pole X_f zostało nazwane polem kontaktowym, ale z definicji (5.22) nie jest bynajmniej oczywiste, że X_f jest polem kontaktowym. Udowodnimy więc następujące twierdzenie.

TWIERDZENIE 5.4. *Pole wektorowe X_f spełnia warunek $\mathcal{L}_{X_f}\theta = (\xi f)\theta$, jest więc generatorem transformacji kontaktowej.*

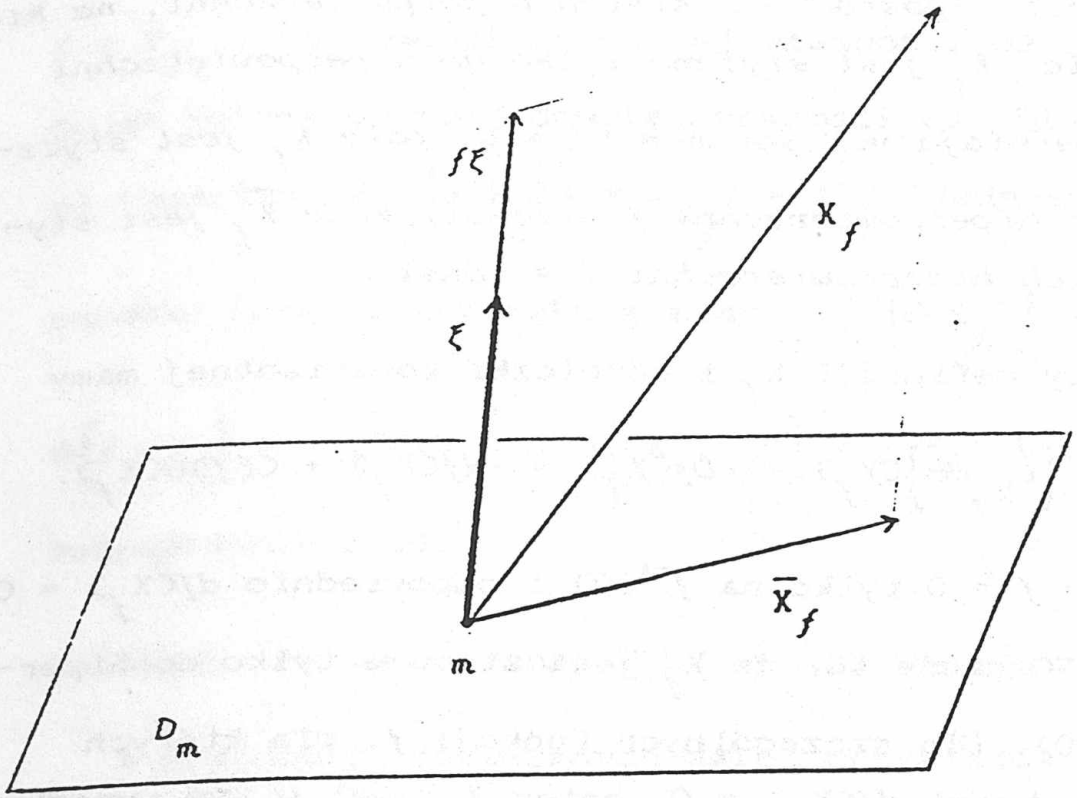
Dowód. $\mathcal{L}_{X_f}\theta = d\left[i_{X_f}\theta\right] + i_{X_f} d\theta = df - Df = df - df + (\xi f)\theta =$ $= (\xi f)\theta.$ □

Pole $\bar{X}_f$ nie generuje transformacji kontaktowej, ponieważ $\bar{X}_f$ należy do dystrybucji kontaktowej (twierdzenie 5.2). Widać to również z równości $\mathcal{L}_{\bar{X}_f}\theta = i_{\bar{X}_f} d\theta + d\left[i_{\bar{X}_f}\theta\right] = -Df = -df + (\xi f)\theta,$ która pokazuje, że $\mathcal{L}_{\bar{X}_f}\theta$ nie jest proporcjonalne do θ.

Łatwo zauważyć, że

$$X_f = f\xi + \bar{X}_f. \qquad X_\alpha = \alpha\xi \quad (\alpha - \text{stała}), \qquad X_1 = \xi. \qquad (5.26)$$

Wzajemne relacje pomiędzy polami wektorowymi X_f, $\bar{X}_f$ i ξ są przedstawione dodatkowo na poniższym rysunku



UWAGA 1. Podana w tej pracy konstrukcja pola kontaktowego X_f jest inna niż konstrukcje spotykane w literaturze. Na przykład Arnold [34] konstruuje pole X_f przy pomocy symplektyzacji wyjściowej rozmaitości kontaktowej M^{2n+1} i hamiltonianów jednorodnych na tej $(2n+2)$-wymiarowej symplektyzacji, czyli stosuje definicję (5.13). Inna konstrukcja, opisana między innymi przez Kobayashiego [57] oparta jest o relację $\mathcal{L}_{X_f}\theta = \tau\theta$ (por. (5.8)). Jeszcze inną definicję podaje Hurt [58]. Konstrukcja podana w tej pracy, w porównaniu do wszystkich innych, ma bardziej geometryczny i intuicyjny charakter i ułatwia badanie własności pól kontaktowych oraz dowodzenie różnych twierdzeń.

UWAGA 2. Pole hamiltonowskie X_H używane w mechanice jest styczne do powierzchni stałych energii H = const., ponieważ $dH(X_H) = -\left(i_{X_H}\gamma\right)(X_H) = -\gamma(X_H, X_H) = 0$. Pole kontaktowe X_f nie

posiada tej własności. Jak pokazuje następne twierdzenie, X_f jest w ogólnym przypadku styczne tylko do jednej powierzchni z rodziny $f = \text{const.}$, mianowicie do powierzchni, na której $f = 0$.

TWIERDZENIE 5.5. *Spośród wszystkich hiperpowierzchni, na których f jest stała, X_f jest styczne tylko do hiperpowierzchni $f^{-1}(0)$. Dla f spełniających warunek $\xi f = 0$, pole X_f jest styczne do wszystkich hiperpowierzchni $f = \text{const}$. Pole $\bar{X}_f$ jest styczne do wszystkich hiperpowierzchni $f = \text{const}$.*

Dowód. Na mocy definicji X_f i różniczki kowariantnej mamy

$$0 = d\theta(X_f, X_f) = \left(i_{X_f} d\theta\right)(X_f) = -Df(X_f) = -df(X_f) + (\xi f)\theta(X_f).$$

Jednakże $\theta(X_f) = f = 0$ tylko na $f^{-1}(0)$ i odpowiednio $df(X_f) = 0$ tylko na $f^{-1}(0)$. Oznacza to, że X_f jest styczne tylko do hiperpowierzchni $f^{-1}(0)$. Dla szczególnych funkcji f, dla których $\xi f = 0$ zawsze zachodzi $df(X_f) = 0$, zatem X_f jest w tym wypadku styczne do wszystkich powierzchni $f = \text{const}$. Powtórzenie powyższego rachunku dla $\bar{X}_f$ daje $df(\bar{X}_f) = 0$, czyli $\bar{X}_f$ jest styczne do powierzchni $f = \text{const}$. □

TWIERDZENIE 5.6. *Pola X_f i $\bar{X}_f$ posiadają następujące własności:*

$$\begin{aligned}
&\text{a)} \quad X_\alpha = \alpha\xi, \quad (X_1 = \xi), && \bar{X}_\alpha = 0 \quad (\alpha - \text{stała}),\\
&\text{b)} \quad X_{-f} = -X_f, && \bar{X}_{-f} = -\bar{X}_f,\\
&\text{c)} \quad X_{f+g} = X_f + X_g, && \bar{X}_{f+g} = \bar{X}_f + \bar{X}_g,\\
&\text{d)} \quad X_{fg} = fX_g + gX_f - fg\xi, && \bar{X}_{fg} = f\bar{X}_g + g\bar{X}_f, \qquad (5.27)\\
&\text{e)} \quad X_{ff} = f\cdot\xi f, && \bar{X}_{ff} = 0,\\
&\text{f)} \quad X_{ff^n} = nf^n\cdot\xi f.
\end{aligned}$$

Dowód. Udowodnimy jedynie własności d) i e). Rozważmy w tym

celu pole wektorowe $Y = fX_g + gX_f - fg\xi$ oraz dowolne pole wektorowe Z. Wtedy $\theta(Y) = f\theta(X_g) + g\theta(X_f) - fg\theta(\xi) = fg$ oraz

$d\theta(Y,Z) = f\cdot d\theta(X_g,Z) + g\cdot d\theta(X_f,Z) - fg\cdot d\theta(\xi,Z) =$

$= -f\cdot Dg(Z) - g\cdot Df(Z) = -D(fg)(Z)$. Dzięki dowolności Z mamy $Y = X_{fg}$, co dowodzi pierwszej własności d). Analogicznie postępując możemy dowieść drugiej równości d). Dla dowodu własności e) rozważmy $\mathcal{L}_{X_f}\left(\theta(X_f)\right) = \mathcal{L}_{X_f} f = X_f f$. Jednakże z komutowania pochodnej Liego z kontrakcją mamy $\mathcal{L}_{X_f}\left(\theta(X_f)\right) = \left(\mathcal{L}_{X_f}\theta\right)(X_f) +$

$\theta\left(\mathcal{L}_{X_f} X_f\right) = (\xi f)\theta(X_f) + \theta\left([X_f,X_f]\right) = f\cdot\xi f$. Własność f) wynika bezpośrednio z e). □

Zauważmy, że twierdzenie 5.5. wynika wprost z własności e).

W większości rozważanych dalej przykładów układy termodynamiczne będą reprezentowane przez podrozmaitości Legendre'a $\mathcal{S}$ zawarte w podrozmaitościach $f^{-1}(0)$. Z tego względu użyteczne będzie poniższe twierdzenie.

TWIERDZENIE 5.7. *Niech $\mathcal{S}$ będzie podrozmaitością Legendre'a położoną całkowicie na hiperpowierzchni $f^{-1}(0)$. Wtedy X_f jest styczne do $\mathcal{S}$.*

Dowód. Oznaczmy przez $X_1,\ldots,X_n$ n niezależnych pól wektorowych stycznych do $f^{-1}(0)$ i jednocześnie stycznych do $\mathcal{S}$. Oznacza to, że $X_1,\ldots,X_n$ spełniają na $f^{-1}(0)$ następujące równania:

$df(X_i) = 0, \quad \theta(X_i) = 0, \quad d\theta(X_i,X_j) = 0.$

Wystarczy pokazać, że X_f jest w każdym punkcie $f^{-1}(0)$ liniową kombinacją wektorów $X_1,\ldots,X_n$. Faktycznie

$d\theta(X_f,X_i) = \left(i_{X_f} d\theta\right)(X_i) = -Df(X_i) = -df(X_i) + (\xi f)\theta(X_i) = 0$

na $f^{-1}(0)$, zatem $X_f = \alpha X_1$ na $f^{-1}(0)$ i tym samym X_f jest styczne do $\mathcal{F} \subset f^{-1}(0)$ (α są pewnymi funkcjami na M). □

Przedstawioną teorię pól wektorowych X_f zastosujemy obecnie dla kilku szczególnych postaci funkcji f dla układów gazowych. Obliczenia zostaną przeprowadzone dla 7-wymiarowej rozmaitości kontaktowej (M, θ) z formą kontaktową postaci

$$\theta = dU - TdS + PdV - \mu dN. \tag{5.28}$$

tzn., że za współrzędne kontaktowe wybierzemy teraz parametry ekstensywne (a nie gęstości) i parametry intensywne:

$$x^0 = U, \qquad x^1 = S, \qquad x^2 = V, \qquad x^3 = N,$$
$$p_1 = -T, \qquad p_2 = P, \qquad p_3 = -\mu. \tag{5.29}$$

Obliczenia X_f i krzywych całkowych pól X_f są stosunkowo proste dla gazu idealnego. Dla dowolnych gazów obliczenie X_f jest zawsze możliwe (różniczkowanie funkcji f), natomiast obliczenie krzywych całkowych może być bardzo skomplikowane (całkowanie układu równań różniczkowych zwyczajnych).

Dla każdego układu jednorodnego jest spełnione równanie

$$U = TS - PV + \mu N. \tag{5.30}$$

Dla gazu idealnego zachodzą ponadto równania

$$S = \frac{N}{\underline{N}} \underline{S} + NR \ln\left[\left(\frac{U}{\underline{U}}\right)^{3/2} \frac{V}{\underline{V}} \left(\frac{N}{\underline{N}}\right)^{-5/2}\right]. \tag{5.31a}$$

$$U = \frac{3}{2} NRT, \qquad PV = NRT, \qquad \mu = T\left[\frac{5}{2} R - \frac{S}{N}\right]. \tag{5.31b}$$

gdzie R jest stałą gazową, a podkreślone litery oznaczają odpowiednio ilość moli, energię wewnętrzną i objętość stanu odniesienia. Równanie (5.31a) nosi nazwę *relacji fundamentalnej* gazu idealnego w reprezentacji entropijnej, natomiast (5.31b) są *równaniami stanu* w tej reprezentacji (ściśle biorąc, w równaniu na μ należałoby zamiast S wstawić wyrażenie (5.31a). Cztery równania (5.31) wyznaczają jedną z rozmaitości Legendre'a równania

$\vartheta = 0$, rozmaitość reprezentującą gaz idealny.

PRZYKŁAD 5.1. Niech

$$f(\cdot) = U - \frac{3}{2} NRT. \tag{5.32}$$

Wtedy zgodnie z (5.24) otrzymujemy

$$X_f = U \frac{\partial}{\partial U} + T \frac{\partial}{\partial T} + P \frac{\partial}{\partial P} + (\mu - \frac{3}{2} RT) \frac{\partial}{\partial \mu} + \frac{3}{2} NR \frac{\partial}{\partial S}, \tag{5.33}$$

to znaczy, że uogólnione równania ruchu mają postać

$$\begin{aligned} &\dot{U} = U, \qquad \dot{T} = T, \qquad \dot{P} = P, \qquad \dot{\mu} = \mu - \frac{3}{2} RT, \\ &\dot{S} = \frac{3}{2} NR, \qquad \dot{V} = 0, \qquad \dot{N} = 0. \end{aligned} \tag{5.34}$$

Kropka oznacza pochodną względem pewnego parametru t - w tym przykładzie bezwymiarowego - parametryzującego krzywe całkowe pola X_f (zobacz (5.7)). Krzywe te mają postać

$$\begin{aligned} &U = U_0 e^t, \quad T = T_0 e^t, \quad P = P_0 e^t, \quad \mu = \mu_0 e^t - \frac{3}{2} RT_0 e^t t, \\ &S = S_0 + \frac{3}{2} N_0 Rt, \quad V = V_0, \quad N = N_0, \end{aligned} \tag{5.35}$$

gdzie $U_0 = U(t=0)$ itd. Równanie dla μ zostało scałkowane z wykorzystaniem relacji (5.30). Widać, że X_f indukuje tutaj proces izochoryczny na hiperpowierzchni $N = N_0 = \text{const}$. Proces ten należy traktować jako proces równowagowy - w każdej "chwili t" układ jest w stanie równowagi. Dla odwrócenia kierunku procesu należy wziąć funkcję $-f$ (por. (5.27b)). Na podstawie równań (5.31) jest oczywiste, że $\mathcal{S}$ reprezentująca gaz idealny leży na hiperpowierzchni $f^{-1}(0)$. Zatem dzięki twierdzeniom 5.5 i 5.7 X_f jest styczne do $\mathcal{S}$, co oznacza, że żaden punkt położony na $\mathcal{S}$ nie opuści tej podrozmaitości pod wpływem strumienia indukowanego przez funkcję (5.32). Wszystkie równania charakteryzujące gaz doskonały powinny być więc zachowane. Istotnie

$$\begin{aligned} &U - TS + PV - \mu N = \left(U_0 - T_0 S_0 + P_0 V_0 - \mu_0 N_0\right) e^t = 0, \\ &PV - NRT = \left(P_0 V_0 - N_0 RT_0\right) e^t = 0, \end{aligned} \tag{5.36}$$

$$\mu - \frac{5}{2} RT + \frac{S}{N} T = \left(\mu_0 - \frac{5}{2} RT_0 + \frac{S_0}{N_0} T_0\right) e^t = 0$$

; podobnie dla (5.31a). X_f jest generatorem tarnsformacji kon-
taktowej, ponieważ $\mathcal{L}_{X_f} \theta = (\xi f)\theta = \theta$.

PRZYKŁAD 5.2. Dla

$$f(\cdot) = PV - NRT \tag{5.37}$$

otrzymujemy

$$X_f = -P \frac{\partial}{\partial P} - RT \frac{\partial}{\partial \mu} + NR \frac{\partial}{\partial S} + V \frac{\partial}{\partial V} . \tag{5.38}$$

to znaczy

$$\dot{U} = \dot{T} = \dot{N} = 0, \quad \dot{P} = -P, \quad \dot{\mu} = -RT, \quad \dot{S} = NR, \quad \dot{V} = V. \tag{5.39}$$

Krzywe całkowe tego pola mają postać

$$U = U_0, \quad T = T_0, \quad P = P_0 e^{-t}, \quad \mu = \mu_0 - RT_0 t,$$
$$S = S_0 + N_0 R t, \quad V = V_0 e^t, \quad N = N_0. \tag{5.40}$$

Ponownie z (5.31) wynika, że $\mathcal{S}$ reprezentująca gaz idealny leży na hiperpowierzchni $f^{-1}(0)$. Ponownie więc X_f jest styczne do $\mathcal{S}$ i łatwo sprawdzić, że wszystkie równania opisujące gaz idealny są zachowywane. Krzywe całkowe (5.40) opisują proces izotermiczno-izoenergetyczny na podrozmaitości $N = N_0 = \text{const}$. X_f dane przez (5.38) opisuje ścisłą transformację kontaktową, ponieważ $\mathcal{L}_{X_f} \theta = 0$.

PRZYKŁAD 5.3. Dla

$$f(\cdot) = U - \frac{3}{2} PV \tag{5.41}$$

pole X_f ma składowe

$$\dot{U} = U, \quad \dot{T} = T, \quad \dot{P} = \frac{5}{2} P, \quad \dot{\mu} = \mu,$$
$$\dot{S} = 0, \quad \dot{V} = -\frac{3}{2} V, \quad \dot{N} = 0. \tag{5.42}$$

Krzywe całkowe pola X_f mają tu postać

$$U = U_0 e^t, \qquad T = T_0 e^t, \qquad P = P_0 e^{3/2t}, \qquad \mu = \mu_0 e^t,$$

$$S = S_0, \qquad V = V_0 e^{-3/2t}, \qquad N = N_0. \tag{5.43}$$

Ponownie $\mathcal{S}$ reprezentująca gaz idealny należy do hiperpowierzchni $f^{-1}(0)$ i odpowiednio X_f jest styczne do $\mathcal{S}$. Krzywe całkowe (5.43) są adiabatami położonymi na hiperpowierzchni $N = N_0$. Znowu łatwo jest sprawdzić, że X_f zachowuje równania charakteryzujące gaz doskonały. Typowe równania dla adiabat są także spełnione, bowiem

$$PV^\gamma = P_0 V_0 \exp\left[\left(\frac{5}{2} - \frac{3}{2}\gamma\right)t\right] = P_0 V_0^\gamma, \qquad \text{jeśli} \quad \gamma = \frac{5}{3}. \tag{5.44}$$

Dla gazu idealnego rzeczywiście $\gamma = C_p/C_V = \frac{5}{3}$.

W przytoczonych dotychczas przykładach funkcje f były związane z równaniami stanu (5.31b). W kolejnym przykładzie funkcja f będzie związana z relacją fundamentalną (5.31a).

PRZYKŁAD 5.4. Niech

$$f = S - \frac{N}{\underline{N}}\underline{S} - NR \ln\left[\left(\frac{U}{\underline{U}}\right)^{3/2} \frac{V}{\underline{V}} \left(\frac{N}{\underline{N}}\right)^{-5/2}\right]. \tag{5.45}$$

Składowe pola X_f mają teraz postać

$$\dot{U} = f, \qquad \dot{T} = 1 - \frac{3NRT}{2U}, \qquad \dot{P} = \frac{NR}{V} - \frac{3NRP}{2U}, \qquad \dot{S} = \dot{V} = \dot{N} = 0,$$

$$\dot{\mu} = \frac{5}{2}R - \frac{1}{\underline{N}}\underline{S} - \frac{3NR}{2U}\mu - R \ln\left[\left(\frac{U}{\underline{U}}\right)^{3/2} \frac{V}{\underline{V}} \left(\frac{N}{\underline{N}}\right)^{-5/2}\right]. \tag{5.46}$$

Pole X_f jest teraz bardzo skomplikowane na całej przestrzeni M^{2n+1} i bezpośrednio możemy scałkować tylko trzy równania, które dają

$$S = S_0, \qquad V = V_0, \qquad N = N_0. \tag{5.47}$$

Jednakże na hiperpowierzchni $f^{-1}(0)$ równania (5.46) się upraszczają, ponieważ wtedy $\dot{U} = f = 0$ i odpowiednio

$$U = U_o \qquad (\text{na } f^{-1}(0)). \tag{5.48}$$

Dzięki (5.47) i (5.48) pozostałe równania (5.46) są już łatwe do scałkowania. Zauważmy jednak, że na powierzchni $\mathcal{S} \subset f^{-1}(0)$ reprezentującej gaz idealny równania te upraszczają się jeszcze bardziej, mianowicie dzięki (5.31) otrzymujemy

$$\dot{T} = 0, \qquad \dot{P} = 0, \qquad \dot{\mu} = 0. \tag{5.49}$$

Cechą szczególną pola X_f dla funkcji (5.45) jest więc warunek

$$X_f\Big|_{\mathcal{S}} = 0 \qquad (\mathcal{S} \subset f^{-1}(0)), \tag{5.50}$$

co oznacza, że punkty położone na tej powierzchni nie ulegają przemieszczeniu.

PRZYKŁAD 5.5. Interesującym przypadkiem jest transformacja generowana przez funkcję

$$f = x^0 + \rho_i x^i = U - TS + PV - \mu N. \tag{5.51}$$

Składowe pola X_f mają teraz postać

$$\dot{U} = 0, \quad \dot{T} = \dot{P} = \dot{\mu} = 0, \quad \dot{S} = S, \quad \dot{V} = V, \quad \dot{N} = N, \tag{5.52}$$

zaś krzywe całkowe tego pola są dane przez

$$\begin{gathered} T = T_o, \qquad P = P_o, \qquad \mu = \mu_o, \\ U = U_o e^t, \qquad S = S_o e^t, \qquad V = V_o e^t, \qquad N = N_o e^t. \end{gathered} \tag{5.53}$$

Parametry intensywne są zachowane, natomiast wszystkie parametry ekstensywne rosną o ten sam czynnik e^t. Fizycznie odpowiada to jednorodnemu powiększaniu układu o czynnik e^t. Wszystkie równania opisujące gaz idealny są zachowywane, ponieważ $\mathcal{S}$ dla gazu idealnego należy do $f^{-1}(0)$.

W przykładach 5.1 - 5.4 można by od samego początku traktować N jako stałą N_o i rozważać tylko pięciowymiarową przestrzeń zmiennych U, T, P, S i V. Podstawowe własności pól X_f są wtedy

takie same i równania (5.31a) i dwa pierwsze równania (5.31b) są zachowywane. Co prawda nie można wtedy nic powiedzieć o równaniu (5.30) i równaniu na μ, ponieważ nabierają one znaczenia dopiero po uwzględnieniu zmienności N. W przykładzie 5.5 tylko wzięcie wszystkich siedmiu zmiennych termodynamicznych daje prostą interpretację X_f jako skalowanie układu. Gdyby wziąć skróconą funkcję $f' = U - TS + PV$, to równania opisujące gaz doskonały nie byłyby zachowywane i X_f nie można by zinterpretować jako zmiany wielkości układu.

Wspólną cechą dotychczasowych przykładów było to, że rozmaitość Legendre'a $\mathcal{L}$ reprezentująca gaz idealny należała do hiperpowierzchni $f^{-1}(0)$. Zgodnie z twierdzeniami 5.5 i 5.7 pola X_f były zatem styczne do $\mathcal{L}$. Powierzchnia $\mathcal{L}$ nie ulegała więc zmianie pod wpływem tych pól i wszystkie relacje charakterystyczne dla gazu idealnego były zachowane. Procedurę tę można by powtórzyć dla modeli gazów rzeczywistych wybierając za f relacje charakterystyczne dla tych modeli (odpowiedniki równań (5.31)). Można oczekiwać, że obliczenia byłyby bardziej skomplikowane. Inną klasę przykładów stanowiłyby np. transformacje generowane przez funkcje takie, że $\mathcal{L} \subset f^{-1}(1)$; dla gazu idealnego można by wziąć $f(\cdot) = \frac{PV}{NRT}$, itp. (por. równania (5.31)).

W kolejnych przykładach rozważymy funkcje f, dla których X_f przeprowadza $\mathcal{L}$ reprezentującą gaz idealny w inną powierzchnię będącą rozwiązaniem równania $\theta = 0$. Sprawą otwartą jest kwestia czy te nowe powierzchnie, nowe rozwiązania równania $\theta = 0$, odpowiadają jakimś rzeczywistym lub modelowym układom termodynamicznym.

PRZYKŁAD 5.6. Dla funkcji

$$f(\cdot) = bP, \tag{5.54}$$

gdzie b jest dowolną nieujemną stałą, na składowe pola X_f otrzymujemy

$$\dot{U} = \dot{T} = \dot{P} = \dot{\mu} = \dot{S} = \dot{N} = 0, \qquad \dot{V} = b. \tag{5.55}$$

Odpowiednio więc wszystkie wielkości są zachowywane, za wyjątkiem objętości, która zmienia się zgodnie z równaniem

$$V = V_0 + bt. \tag{5.56}$$

Jeśli podstawić rozwiązania równań (5.55) do równania stanu gazu idealnego $P_0V_0 = N_0RT_0$, to otrzymamy nowe równanie stanu $P(V - bt) = NRT$, które nie jest równaniem stanu gazu idealnego. Dla niedużych wartości t wygląda to jak przejście od powierzchni gazu idealnego do powierzchni gazu twardych kul, w którym uwzględniono skończoną objętość pojedynczych molekuł (równą bt/N), a poza tym zachowuje się on jak gaz idealny. Dla układów fizycznych powinno być $bt \ll V_0$. Zauważmy, że X_f jest styczne do powierzchni $P = 0$. Gdyby istniał układ mający $P = 0$ jako jedno z równań stanu, to strumień związany z X_f można by traktować jako proces równowagowy dla tego układu.

PRZYKŁAD 5.7. Dla funkcji

$$f(\cdot) = -\frac{\alpha}{V}, \qquad \alpha > 0 \tag{5.57}$$

pole X_f ma składowe

$$\dot{U} = -\frac{\alpha}{V}, \qquad \dot{P} = \frac{-\alpha}{V^2}, \qquad \dot{T} = \dot{\mu} = \dot{S} = \dot{V} = \dot{N} = 0 \tag{5.58}$$

i odpowiednio wszystkie wielkości są zachowywane za wyjątkiem energii wewnętrznej i ciśnienia, dla których

$$U = U_0 - \frac{\alpha}{V_0}t, \qquad P = P_0 - \frac{\alpha}{V_0^2}t. \tag{5.59}$$

Parametr t jest tutaj formalnie ograniczony warunkami $U > 0$ i $P > 0$ (nie rozpatrujemy tu układów o ujemnych ciśnieniach). W tym przykładzie strumień fazowy przeprowadza rozmaitość Legendre'a gazu doskonałego w rozmaitość Legendre'a reprezentującą inny układ. Rozwiązania równań (5.58) pokazują, że chodzi tu o układ cząstek punktowych, pomiędzy którymi istnieją siły przyciągania modyfikujące energię wewnętrzną i ciśnienie gazu.

PRZYKŁAD 5.8. Obecny przykład jest "sumą" dwóch poprzednich przykładów. Dla

$$f(\cdot) = bP - \frac{a}{V}, \qquad a > 0, \quad b > 0, \tag{5.60}$$

otrzymujemy

$$\dot{U} = -\frac{a}{V}, \quad \dot{P} = -\frac{a}{V^2}, \quad \dot{V} = b, \quad \dot{T} = \dot{\mu} = \dot{S} = \dot{N} = 0. \tag{5.61}$$

Krzywe całkowe pola X_f mają teraz postać

$$U = U_o - \frac{a}{b} \ln\frac{V_o+bt}{V_o}, \quad T = T_o, \quad P = P_o - \frac{at}{V_o(V_o+bt)},$$
$$\mu = \mu_o, \quad S = S_o, \quad V = V_o+bt, \quad N = N_o. \tag{5.62}$$

Jest oczywiste, że strumień generowany przez X_f nie zachowuje równań stanu gazu idealnego. Np. równanie $P_oV_o = N_oRT_o$ dzięki (5.62) przechodzi w równanie

$$\left(P + \frac{at}{V(V-bt)}\right)(V-bt) = NRT, \tag{5.63}$$

które dla $t = 1$ przypomina równanie van der Waalsa. Podobnie równanie $U_o = \frac{3}{2} N_oRT_o$ przechodzi w równanie

$$U - \frac{a}{b} \ln\frac{V-bt}{V} = \frac{3}{2} NRT, \tag{5.64}$$

podczs gdy trzecie równanie stanu jest zachowane, gdy wyrazimy je przez S, tzn. (patrz (5.31b))

$$\mu_oN_o - \frac{5}{2} N_oRT_o + T_oS_o = \mu N - \frac{5}{2} NRT + TS = 0. \tag{5.65}$$

Faktycznie - jak już to było wspomniane wcześniej - w tym równaniu stanu należałoby S_o zastąpić wyrażeniem (5.31a) (dopisując w odpowiednich miejscach indeks o) i wtedy to równanie stanu również zmieniłoby swoją postać.

Wnioski wynikające z tego przykładu można podsumować następująco: jeśli założyć, że stan (punkt) początkowy znajdował się na powierzchni $\mathcal{S}$ gazu idealnego, to strumień na H^{2n+1} indukowany

przez X_f przeprowadza go w stan na powierzchni reprezentującej układ podobny do gazu van der Waalsa. Oczywiście X_f nie można w tym przypadku interpretować jako generatora procesu termodynamicznego.

Istotną cechą pola X_f jest to, że określa ono zmiany wszystkich parametrów termodynamicznych, a zatem określa zmiany wszystkich relacji charakteryzujących układ termodynamiczny. Na przykład dzięki (5.31a) i (5.62) możemy otrzymać relację fundamentalną dla tego nowego gazu. W reprezentacji entropijnej ma ona postać

$$S = \frac{N}{\underline{N}}\underline{S} + NR\ ln\left[\left(\frac{U - \frac{a}{b}\ ln\frac{V-bt}{V}}{\underline{U}}\right)^{3/2} \frac{V-bt}{\underline{V}} \left(\frac{N}{\underline{N}}\right)^{-5/2}\right], \quad (5.66)$$

gdzie $\underline{U}$, $\underline{V}$ i $\underline{N}$ ustalają jednostki dla U, V i N. To ostatnie równanie jest istotnym osiągnięciem rozwijanej tu teorii. Gaz idealny jest jednym z niewielu układów, dla których posiadamy pełną informację termodynamiczną. Dla innych układów posiadamy zazwyczaj tylko częściową informację w postaci jednego lub dwóch równań stanu, ale nie znamy relacji fundamentalnej. Ten przykład pokazuje jak otrzymać pełną informację dla układu typu gazu van der Waalsa poprzez deformację rozmaitości reprezentującej gaz idealny. Faktycznie otrzymaliśmy tutaj 1-parametrową rodzinę gazów rzeczywistych dla $t \geq 0$ (fizyczne ograniczenie na t ma postać $V-bt > 0$). Produktem ubocznym jest tu obserwacja, że w odpowiadających sobie stanach, tzn. w stanach położonych na tej samej krzywej całkowej, numeryczne wartośni entropii dla gazu idealnego i gazu typu van der Waalsa są takie same, $S = S_0$. Oznacza to, że skończone rozmiary molekuł gazu i wzajemne oddziaływania molekuł wywołują zmiany objętości, ciśnienia i energii wewnętrznej gazu, ale nie zmieniają jego entropii (jak również wszystkich pozostałych parametrów). Ze statystycznego punktu widzenia oznacza to, że liczba mikroskopowo dostępnych stanów nie ulega zmianie wzdłuż jednej trajektorii pola (5.61).

Procedurę przedstawioną w trzech ostatnich przykładach można ogólnie scharakteryzować w następujący sposób. Wszystkim ukła-

dom termodynamicznym o tej samej liczbie stopni swobody tego samego rodzaju przypisujemy tę samą termodynamiczną przestrzeń fazową (M,θ). Poszczególne układy są wtedy reprezentowane w M przez różne podrozmaitości Legendre'a formy θ. Grupa transformacji kontaktowych, która jest grupą tranzytywną, pozwala na odwzorowanie (deformację) jednej rozmaitości Legendre'a w inną. Fizycznie oznacza to przekształcenie relacji opisujących jeden układ na relacje opisujące inny układ. Technika ta jest znana w teorii równań różniczkowych cząstkowych, dla których przestrzenie kontaktowe różnych rzędów grają podstawową rolę. Dla równań pierwszego rzędu naturalnym obiektem jest przestrzeń 1-dżetów ze strukturą kontaktową opisaną w rozdz. 2 i 3. Układ dwóch równań

$$F(x^0,p_i,x^i) = 0, \qquad \theta = dx^0 + p_i dx^i = 0 \tag{5.67}$$

($F : J^1(R^n,R^1)\longrightarrow R^1$ i spełnia ogólne założenia wymagane w teorii równań różniczkowych cząstkowych) na tej przestrzeni jest równoważny jednemu równaniu różniczkowemu w tradycyjnym sensie. Dowolne inne równanie różniczkowe pierwszego rzędu

$$G(x^0,p_i,x^i) = 0, \qquad \theta = dx^0 + p_i dx^i = 0 \tag{5.68}$$

można rozwiązać albo bezpośrednio, albo rozwiązać przy pomocy równania (5.67), jeśli znajdziemy transformację kontaktową odwzorowującą równanie (5.67) w równanie (5.68) i tym samym odwzorowującą rozwiązania równania (5.67) w rozwiązania równania (5.68). W zagadnieniach praktycznych znalezienie takiej transformacji może być bardzo trudne, lub w ogóle niewykonalne. Tym niemniej istotna jest możliwość otrzymania w zasadzie nieskończonej liczby równań różniczkowych cząstkowych i ich rozwiązań działając transformacjami kontaktowymi na dane równanie różniczkowe o znanym rozwiązaniu. Technika ta okazała się szczególnie użyteczna w teorii solitonów. W matematyce technika ta nazywa się metodą izowektorową [59].

UWAGA 3. $X_f\big|_{f=0}$ pokrywa się z charakterystycznym polem

wektorowym Cauchy'ego dla cząstkowego równania różniczkowego $f(x^0, p_i, x^i) = 0$. $\theta = dx^0 + p_i dx^i = 0$. Wydaje się, że fakt ten uchodził uwadze matematyków. Np. w książce Arnolda [34] po konstrukcji pola kontaktowego (w inny sposób niż tutaj), autor w całkiem niezależny sposób konstruuje pole kierunków charakterystycznych Cauchy'ego.

Omawiane w tym i w kilku dalszych rozdziałach przekształcenia kontaktowe dotyczą przestrzeni $J^1(R^n, R^1)$ i z definicji zachowują dystrybucję kontaktową daną tylko jednym równaniem $\theta = 0$. Na podstawie rozdz. 2 wiadomo, że wyższe przestrzenie dżetów $J^k(R^n, R^m)$ posiadają uogólnione struktury kontaktowe zadawane przez układy form Pfaffa (2.13), lub ogólniej, przez dystrybucję Cartana. Odpowiednikami przekształceń kontaktowych (przestrzeni $J^1(R^n, R^1)$) na przestrzeniach $J^k(R^n, R^m)$ są przekształcenia zachowujące dystrybucję Cartana. W odróżnieniu od zwykłych przekształceń kontaktowych (dla $k=1$) nazywa się je *przekształceniami stycznościowymi rzędu k*. Podstawowy rezultat dotyczący przekształceń stycznościowych rzędu k, dla $k < \infty$, jest zawarty w twierdzeniu Bäcklunda, które przytoczymy tu za Ibragimovem [94].

TWIERDZENIE 5.8 (Bäcklunda). *Każda grupa przekształceń stycznościowych rzędu $k < \infty$ jest przedłużeniem grupy przekształceń punktowych przestrzeni $R^n \times R^m$, jeśli $m > 1$, oraz grupy przekształceń kontaktowych (na $J^1(R^n, R^1)$), jeśli $m = 1$.*

Twierdzenie to dostarcza odpowiedzi na pytanie o termodynamicznie dopuszczalne grupy przekształceń działających na rozszerzonych przestrzeniach termodynamicznych $J^k(B^n, R^1)$. Przestrzenie te są odpowiednimi przestrzeniami dla uprawiania termodynamiki z wyższymi pochodnymi. To ogólne twierdzenie dostarcza zatem odpowiedzi na postawione przez Gilmora [32,33] pytanie o reguły transformacyjne dla pochodnych wyższego rzędu funkcji termodynamicznych.

6. Algebra Liego i częściowe algebry Liego funkcji termodynamicznych

Na podstawie twierdzenia 5.1 z poprzedniego rozdziału wiemy, że kontaktowe pola wektorowe na rozmaitości kontaktowej (M,θ) tworzą podalgebrę Liego w algebrze Liego wszystkich pól wektorowych na M. W takim razie komutator dwóch pól kontaktowych X_f i X_g będzie nowym polem kontaktowym odpowiadającym nowej funkcji otrzymanej z funkcji f i g. Własność ta pozwala wprowadzić strukturę algebry Liego w zbiorze funkcji określonych na przestrzeni kontaktowej. W porównaniu z geometrią symplektyczną mamy jednak sytuację mniej jednoznaczną, ponieważ nie istnieje tu naturalny izomorfizm pomiędzy wiązką styczną i kostyczną. Przypomnijmy, że na przestrzeni symplektycznej z formą symplektyczną γ za definicję nawiasu Poissona funkcji F i G, którym odpowiadają symplektyczne pola wektorowe X_F i X_G $(i_{X_F}\gamma = -dF,$ $i_{X_G}\gamma = -dG)$, można przyjąć jedno z poniższych wyrażeń

$$\{F,G\} = \gamma(X_F,X_G) = -dF(X_G) = dG(X_F) = X_F G = -X_G F = \tag{6.1}$$
$$= \mathcal{L}_{X_F} G = -\mathcal{L}_{X_G} F = -\frac{d}{dt}\Big|_{t=0} F(\sigma_t x) = \frac{d}{ds}\Big|_{s=0} G(\mu_s x)$$

(σ_t i μ_s są strumieniami odpowiadającymi polom wektorowym X_F i X_G, x jest punktem przestrzeni symplektycznej). Zachodzi również

$$X_{\{F,G\}} = [X_F, X_G], \tag{6.2}$$

co wyraźnie świadczy o indukowaniu struktury algebry Liego w zbiorze funkcji na przestrzeni symplektycznej przez algebrę Liego hamiltonowskich pól wektorowych.

Na przestrzeni kontaktowej (M,θ) wyrażenia $d\theta(X_f,X_g)$ oraz X_{fg} prowadzą do różnych wyników, przy czym żadne z nich nie definiuje nawiasu funkcji f i g, który posiadałby wszystkie własności nawiasu wprowadzającego strukturę algebry Liego w zbiorze

funkcji różniczkowalnych na M. Poza tym na M mamy pola wektorowe $\bar{X}_f$, które co prawda nie tworzą algebry Liego, ale odgrywają ważną rolę w geometrii kontaktowej. Pola $\bar{X}_f$ nie tworzą algebry Liego, ponieważ dystrybucja kontaktowa D nie jest maksymalnie całkowalna (twierdzenie 4.1). Można o tym również się przekonać powtarzając rachunek z dowodu twierdzenia 5.1 dla pól $\bar{X}_f$ i $\bar{X}_g$.

W geometrii kontaktowej rozważa się trzy typy nawiasów, które definiowane są na wiele równoważnych sposobów. W tej pracy przyjmiemy najprostsze definicje.

DEFINICJA 6.1. *Niech (M,θ) będzie rozmaitością kontaktową i niech f i g będą rzeczywistymi różniczkowalnymi funkcjami na M. Dla f i g definiujemy:*

nawias Poissona

$$\{f,g\} = \theta\left([X_f,X_g]\right), \tag{6.3}$$

nawias Cartana

$$[f,g] = \bar{X}_f(g), \tag{6.4}$$

nawias Lagrange'a (lub Jacobiego)

$$(f,g) = X_f(g). \tag{6.5}$$

We współrzędnych kontaktowych przyjmują one postać

$$\{f,g\} = \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial g}{\partial x^i} - \frac{\partial f}{\partial x^i}\frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial x^0}\left(g - p_i\frac{\partial g}{\partial p_i}\right) + \frac{\partial g}{\partial x^0}\left(f - p_i\frac{\partial f}{\partial p_i}\right), \tag{6.6}$$

$$[f,g] = \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial g}{\partial x^i} - \frac{\partial f}{\partial x^i}\frac{\partial g}{\partial p_i} + p_i\left(\frac{\partial f}{\partial x^0}\frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial g}{\partial x^0}\right), \tag{6.7}$$

$$(f,g) = \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial g}{\partial x^i} - \frac{\partial f}{\partial x^i}\frac{\partial g}{\partial p_i} + p_i\left(\frac{\partial f}{\partial x^0}\frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial g}{\partial x^0}\right) + f\frac{\partial g}{\partial x^0}. \tag{6.8}$$

Łatwo zauważyć, że gdy f i g nie zależą od x^0, to wszystkie te nawiasy redukują się do zwykłego nawiasu Poissona znanego z mechaniki. Z definicji (6.3) lub z (6.6) wynikają następujące własności nawiasu Poissona:

P1. $$(f,g) = -(g,f).$$

P2. $$(f,ag_1+bg_2) = a(f,g_1) + b(f,g_2), \quad a,b \text{ - stałe.}$$

P3. $$\Big\{f,(g,h)\Big\} + \Big\{g,(h,f)\Big\} + \Big\{h,(f,g)\Big\} = 0, \qquad (6.9)$$

P4. $$(f,g) = X_f(g) - (\xi f)g.$$

Nawias Poissona wprowadza więc strukturę algebry Liego w zbiorze funkcji różniczkowalnych na M, ponieważ jest on antysymetryczny, biliniowy i spełnia *tożsamość Jacobiego* P3. Dla nawiasu Cartana łatwo można sprawdzić następujące własności:

C1. $$[f,g] = -[g,f],$$

C2. $$[f,ag_1+bg_2] = a[f,g_1] + b[f,g_2],$$

C3. $$\Big[f,[g,h]\Big] + \Big[g,[h,f]\Big] + \Big[h,[f,g]\Big] =$$

$$= (\xi f)[g,h] + (\xi g)[h,f] + (\xi h)[f,g], \qquad (6.10)$$

C4. $$[f,g] = d\theta(X_g,X_f) = d\theta(\bar{X}_g,\bar{X}_f),$$

C5. $$[f,g] = f(\xi g) - g(\xi f) - (f,g).$$

Zamiast tożsamości Jacobiego zachodzi dla nawiasu Cartana równość C3. Dla nawiasu Lagrange'a wymieńmy tylko trzy własności:

L1. $$(f,g) + (g,f) = f(\xi g) + g(\xi f).$$

L2. $$(f,ag_1+bg_2) = a(f,g_1) + b(f,g_2), \qquad (6.11)$$

L3. $$(f,g) = (f,g) + g(\xi f) = [f,g] + f(\xi g).$$

Tożsamość Jacobiego nie jest spełniona dla nawiasu Lagrange'a. Nawias Poissona ma więc wszystkie niezbędne własności P1 - P3 do wprowadzenia struktury algebry Liego w zbiorze funkcji różniczkowalnych na M. Nawias Cartana ma tylko dwie takie własności, a nawias Lagrange'a ,który nie jest nawet antysymetryczny, tylko jedną (biliniowość). Dwa ostatnie nawiasy są więc "ułomnymi" nawiasami w porównaniu do nawiasu Poissona i wprowadzają tylko częściowe struktury algebr Liego w zbiorze funkcji różniczkowalnych na M. Tym niemniej, wszystkie te nawiasy są użyteczne w teorii równań różniczkowych cząstkowych pierwszego rzędu i w termodynamice. Można je np. wykorzystać jako kryterium na to, czy jakaś zamiana zmiennych jest przekształceniem kontaktowym. Zagadnień tych nie będziemy tu rozwijać, a przedstawiony powyżej materiał zamieściliśmy jedynie ze względu na pełność opisu.

UWAGA 5.1. Na mocy definicji (6.3) oraz własności $\theta(X_f) = f$ pola kontaktowego X_f, za definicję nawiasu Poissona można by przyjąć równość

$$X_{(f,g)} = [X_f, X_g]. \tag{6.12}$$

7. Fenomenologiczne definicje metryk termodynamicznych

Uwzględnienie struktury kontaktowej termodynamicznej przestrzeni fazowej wystarcza do opisu ograniczeń nakładanych na układy termodynamiczne przez pierwsze prawo termodynamiki. Drugie prawo termodynamiki nakłada dodatkowe ograniczenia na układy termodynamiczne. Uwzględnienie tych ograniczeń wymaga wyposażenia TPF w dodatkową strukturę geometryczną, mianowicie w strukturę metryczną. Niniejszy rozdział ma charakter przeglądowy i służy przypomnieniu różnych prób wprowadzenia metryk Riemanna na przestrzeni Gibbsa, lub na powierzchni termodynamicznej zanurzonej w tej przestrzeni. Ze względu na badania autora tej pracy, przedstawione w kolejnych rozdziałach, ograniczymy się tutaj do konstrukcji Weinholda, Ruppeinera i Gilmora.

W serii pięciu prac w 1975 i 1976 roku F. Weinhold [60] zaproponował definicję termodynamicznej metryki Riemanna, którą w skrócie można opisać w następujący sposób. Rozważmy $(n+1)$-wymiarową przestrzeń Gibbsa R^{n+1}, w której wprowadzamy kartezjański układ współrzędnych o osiach oznaczanych odpowiednio przez energię wewnętrzną U i n niezależnych parametrów ekstensywnych $X^1,\ldots,X^n$. Zbiór stanów rozważanego układu jest wtedy jednoznacznie wyznaczony przez relację fundamentalną (powierzchnię)

$$U = U(X^1,\ldots,X^n). \tag{7.1}$$

Pochodne cząstkowe

$$R_i = \frac{\partial U}{\partial X^i}, \qquad i = 1,\ldots,n, \tag{7.2}$$

definiują parametry intensywne sprzężone do odpowiednich X^i. Następnie Weinhold wprowadził pewne abstrakcyjne (nie zidentyfikowane wyraźnie) wektory $|\mathcal{R}_i\rangle$ i $\langle\mathcal{R}_j|$ i zdefiniował ich iloczyn skalarny wzorem

$$\langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_j \rangle = \frac{\partial R_i}{\partial X^j} . \qquad (7.3)$$

Oczywiście (7.3) jak i pozostałe rozważania Weinholda wymagają, aby przyjąć

$$|\mathcal{R}_j\rangle = \frac{\partial}{\partial X^j} , \qquad \langle \mathcal{R}_i | = dR_i = \frac{\partial R_i}{\partial X^j} dX^j \qquad (7.4)$$

(pisząc swoje prace Weinhold nie używał pojęć wektora stycznego i kostycznego, przestrzeni stycznej i kostycznej itd.). Iloczyn skalarny (7.3) razem z (7.2) pozwoliły Weinholdowi wprowadzić tensor metryczny na powierzchni termodynamicznej (7.1),

$$g_{ij} := \langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_j \rangle = \frac{\partial R_i}{\partial X^j} = \frac{\partial^2 U}{\partial X^i \partial X^j} , \qquad (7.5)$$

czyli składowe tensora metrycznego są dane przez drugie pochodne energii wewnętrznej względem zmiennych X^i.

Definicje iloczynu skalarnego (7.3) i tensora metrycznego (7.5) są poprawne, ponieważ U nie jest dowolną funkcją, lecz spełnia wymagania nakładane przez prawa termodynamiki. Wymagania te zapewniają iloczynowi skalarnemu (7.3) symetrię, dodatnią określoność i biliniowość. Symetria

(I) $$g_{ij} = g_{ji} = \langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_j \rangle = \langle \mathcal{R}_j | \mathcal{R}_i \rangle \qquad (7.6)$$

jest zapewniona przez pierwsze prawo termodynamiki ($\theta = 0$), tzn. przez fakt, że U jest funkcją stanu i stąd dU jest różniczką zupełną, czyli

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^i \partial X^j} = \frac{\partial^2 U}{\partial X^j \partial X^i} \qquad (7.7)$$

Dodatnia określoność

(II) $$\langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_i \rangle \geq 0 \qquad (7.8)$$

wynika z drugiego prawa termodynamiki, tzn. z obserwacji, że w układzie zamkniętym energia wewnętrzna osiąga minimum przy

stałej entropii, czyli

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^{i\,2}} \geq 0. \qquad (7.9)$$

Biliniowość

(III) $$\langle \mathcal{R}_i | \alpha \mathcal{R}_j + b \mathcal{R}_k \rangle = a \langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_j \rangle + b \langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_k \rangle \qquad (7.10)$$

jest oczywista na mocy (7.4) i (7.5).

Własności I - III gwarantują zachodzenie nierówności Schwarza

$$|\langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_j \rangle|^2 \leq \langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_i \rangle \langle \mathcal{R}_j | \mathcal{R}_j \rangle \qquad (7.11)$$

i nierówności trójkąta

$$\langle \mathcal{P}_i | \mathcal{P}_j \rangle \leq \langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_i \rangle + \langle \mathcal{R}_j | \mathcal{R}_j \rangle \qquad (7.12)$$

dla $|\mathcal{P}_i\rangle = |\mathcal{R}_i\rangle + |\mathcal{R}_j\rangle$.

Wybierając na różne sposoby wektory $|\mathcal{R}_i\rangle$ możemy z (7.11) i (7.12) otrzymać cały szereg nierówności termodynamicznych, które mogłyby być trudne do otrzymania bez używania tego formalizmu. Inną zaletą tego formalizmu jest możliwość zastosowania rachunku tensorowego do wyrażania pochodnych cząstkowych różnych funkcji termodynamicznych przez inne pochodne.

W swoich pracach Weinhold ograniczył się do jednego stanu termodynamicznego, czyli faktycznie ograniczył się do jednej przestrzeni stycznej do powierzchni (7.1), której iloczyn skalarny (7.3) nadał strukturę euklidesową. Nie próbował on obliczać ani odległości dwóch różnych stanów termodynamicznych, ani nie szukał geodezyjnych. Nie obliczał również krzywizny riemannowskiej powierzchni stanów.

W 1979 roku G. Ruppeiner [61] zaproponował inny typ metryki termodynamicznej otrzymanej przez włączenie teorii fluktuacji w zbiór aksjomatów termodynamicznych. Tradycyjnie teoria fluktuacji należy do fizyki statystycznej. Nie istnieje jednak jakaś naturalna, jednoznaczna i ostra granica pomiędzy fizyką statys-

tyczną a termodynamiką. Linię podziału trzeba wybrać mniej lub bardziej arbitralnie i - w zależności od dokonanego wyboru - teoria fluktuacji należy do fizyki statystycznej lub do termodynamiki. W swych rozważaniach Ruppeiner oparł się na termodynamicznej teorii fluktuacji i o wzór Einsteina na gęstość prawdopodobieństwa fluktuacji wielkości termodynamicznych [62, 63].

Przedstawimy obecnie rozumowanie Ruppeinera zachowując częściowo jego notację. Rozważmy układ termodynamiczny A będący w kontakcie z pewnym rezerwuarem o ustalonej skali i załóżmy, że został osiągnięty stan stacjonarny. Zgodnie z teorią fluktuacji [62, 63] układ A będzie fluktuował wśród stanów równowagi niepełnej $x' = (x'_1, x'_2, \ldots)$ otaczających najbardziej prawdopodobny stan pełnej równowagi $x = (x_1, x_2, \ldots)$ zgodnie z gęstością rozkładu prawdopodobieństwa

$$W(x,x') = B \exp\left[\frac{S_t(x,x')}{k}\right], \qquad (7.13)$$

gdzie $S_t(x,x')$ jest entropią całkowitą układu A i rezerwuaru, k jest stałą Boltzmanna, a B czynnikiem normującym. Zmieniając czynnik normalizacyjny można by napisać

$$W(x,x') = C \exp\left[\frac{S_t(x,x') - S_{to}}{k}\right], \qquad (7.14)$$

gdzie S_{to} jest entropią całkowitą dla $x' = x$, $S_{to} = S_t(x,x)$. Parametry x charakteryzują stan rezerwuaru (będącego z założenia w stanie równowagi), natomiast x' charakteryzują stan układu. Zakłada się, że $S_t(x,x')$ jest funkcją różniczkowalną względem x' oraz - przy ustalonej skali rezerwuaru - jest także funkcją różniczkowalną zmiennych x. Istotne jest tu wzięcie entropii całkowitej S_t układu i rezerwuaru, ponieważ osiąga ona maksimum dla $x' = x$ (układ plus rezerwuar stanowią razem układ izolowany). Jeśli oznaczyć $\Delta x'_i = x'_i - x_i = x'_i - \overline{x'_i}$ (kreska oznacza wartość średnią względem (7.13)), to wielkości

$$(g^{-1})_{ij}(x) := \overline{\Delta x_i' \Delta x_j'} = \int \Delta x_i' \Delta x_j' \, W(x,x')\,dx' \qquad (7.15)$$

są kowariancjami (momentami korelacyjnymi) zmiennych losowych x_i' i x_j'. Jeśli następnie $S_t(x,x')$ rozwinąć na szereg Taylora w punkcie x, ograniczyć się do wyrazów drugiego rzędu,

$$S_t(x,x') = S_{t0} + \frac{1}{2} \left.\frac{\partial^2 S_t}{\partial x_i' \partial x_j'}\right|_{x'=x} \Delta x_i' \Delta x_j' =$$

$$= S_{t0} + \frac{1}{2} \left.\frac{\partial^2 S}{\partial x_i' \partial x_j'}\right|_{x'=x} \Delta x_i' \Delta x_j' \qquad (7.16)$$

(S jest entropią układu A) i podstawić (7.16) do wyrażenia na $W(x,x')$, to otrzymamy

$$W(x,x') = C \exp\left[-\frac{1}{2k} \frac{\partial^2 S}{\partial x_i' \partial x_j'} \Delta x_i' \Delta x_j'\right]. \qquad (7.17)$$

Druga równość w (7.16), w której drugie pochodne entropii całkowitej S_t zastąpiono drugimi pochodnymi entropii układu S, wynika z definicji rezerwuaru (parametry intensywne rezerwuaru są stałe). Przybliżony rozkład (7.17) na gęstość prawdopodobieństwa fluktuacji wielkości x' jest rozkładem Gaussa. Łatwo można pokazać [63, §109], że

$$g_{ij}(x) = -\frac{1}{k} \left.\frac{\partial^2 S}{\partial x_i' \partial x_j'}\right|_{x'=x}, \qquad (7.18)$$

$C = (2\pi)^{-n/2} \sqrt{g(x)}$, $g(x) = \det(g_{ij}(x))$, i odpowiednio

$$W(x,x') = (2\pi)^{-n/2} \sqrt{g(x)} \exp\left[-\frac{1}{2} g_{ij}(x) \Delta x_i' \Delta x_j'\right]. \qquad (7.19)$$

Ruppeiner przyjął (7.15) za definicję tensora metrycznego na n-wymiarowej rozmaitości zmiennych x, wiążąc w ten sposób tensor metryczny z teorią fluktuacji. Odległość dwóch bliskich punktów x i x',

$$\Delta l = \left[g_{ij}(x)\ \Delta x'_i \Delta x'_j \right]^{1/2}, \qquad (7.20)$$

ma tu interpretację probabilistyczną: im mniejsze jest prawdopodobieństwo fluktuacji ze stanu x do stanu x', tym większa jest odległość pomiędzy tymi stanami.

Następnie Ruppeiner analizował krzywiznę skalarną Riemanna przestrzeni parametrów x. Okazało się, że krzywizna ta była zerowa dla gazu idealnego, natomiast dla gazów rzeczywistych była dodatnia i zmierzała do nieskończoności wraz ze zbliżaniem się do punktu krytycznego. Ponadto w używanej przez niego reprezentacji miała ona wymiar objętości. Te własności krzywizny posłużyły mu do wysunięcia tezy, że krzywizna skalarna jest proporcjonalna do trzeciej potęgi promienia korelacji. W ten sposób wielkość czysto fenomenologiczna, jaką w tym ujęciu jest krzywizna skalarna, miałaby dostarczyć informacji o promieniu korelacji.

Wadą prac Ruppeinera jest fakt, że oparł się on na einsteinowskiej teorii fluktuacji, tzn. na przybliżeniu gaussowskim gęstości rozkładu prawdopodobieństwa fluktuacji $W(x,x')$. W tym przybliżeniu drugie momenty fluktuacji są takie same jak dla dokładnego rozkładu (7.13), natomiast trzecie i wyższe momenty są już różne. Poza tym wyższe momenty są funkcjami drugich momentów w przybliżeniu Gaussa. W rezultacie składowe tensora krzywizny i krzywizna skalarna nie mogą być w tym podejściu funkcjami prawdziwych momentów wyższego rzędu.

Dokładna fenomenologiczna teoria fluktuacji i jej przybliżenie Gaussa są przedstawione w rozdz. 15 książki Callena [41]. Oparta jest ona o nowy postulat, który zastąpił postulat odpowiadający tradycyjnemu sformułowaniu drugiej zasady termodynamiki. W sformułowaniu i notacji Callena postulat ten wygląda następująco:

POSTULAT [41]. *Istnieje funkcja chwilowych parametrów ekstensywnych układu,* $\hat{S}(\hat{X}_0, \hat{X}_1, \ldots)$, *nazywana entropią chwilową i posiadająca następującą własność. Prawdopodobieństwo* $W d\hat{X}_0 \ldots d\hat{X}_s$

tego, że chwilowe wartości parametrów ekstensywnych układu należą do przedziału $d\hat{X}_0 \ldots d\hat{X}_s$, dla układu będącego w kontakcie z odpowiednimi rezerwuarami jest dana wzorem

$$W = \Omega_0 \exp \frac{1}{k}\left[\hat{S} - F_k \hat{X}^k - S[F_0,\ldots,F_s]\right], \qquad k = 1,\ldots,s, \qquad (7.21)$$

gdzie $\hat{S}$ jest chwilową entropią układu,

$F_k = F_k^r$ jest intensywnym parametrem rezerwuaru, $F_k = \partial \hat{S}^r / \partial X_k^r$,

$S[F_0,\ldots,F_s]$ jest maksymalną wartością wielkości $\hat{S} - F_k \hat{X}^k$ (jest to transformata Legendre'a entropii równowagowej),

Ω_0 jest czynnikiem normalizacyjnym,

$\hat{}$ oznacza chwilową (fluktuacyjną) wartość parametru.

Wzór (7.21) jest ogólniejszy od (7.14) w tym sensie, że wykorzystuje on dowolną transformatę Legendre'a entropii, a nie tylko entropię. Ściśle biorąc, we wzorze (7.21) należałoby użyć funkcji charakteryzujących układ wraz z rezerwuarem. Jednakże przy założeniu, że parametry intensywne rezerwuaru nie są czułe na fluktuacyjne zmiany stanu rozpatrywanego układu można użyć funkcji opisujących tylko układ.

Całkowicie inny typ metryki fenomenologicznej został zaproponowany przez Gilmora [64]. Jego celem było wprowadzenie metryki riemannowskiej na przestrzeni Gibbsa R^{n+1} w taki sposób, aby jej ograniczenie do powierzchni termodynamicznej (7.1) indukowało jej krzywiznę sekcyjną daną przez wyznacznik hesjanu funkcji $U(X^1,\ldots,X^n)$. W tym celu Gilmore zdefiniował całkiem nowy potencjał termodynamiczny $\mathcal{U}$ wzorem

$$\mathcal{U}(X, X_0) = U(X) - P_i^B (X^i - X_0^i), \qquad (7.22)$$

gdzie X_0 są współrzędnymi wybranego punktu równowagi, a P_i^B są wartościami zmiennych intensywnych układu w stanie równowagi X_0. Oznacza to, że $\mathcal{U}(X, X_0)$ zależy od powierzchni stanów równowagi danej przez funkcję $U(X)$, jak i od wybranego punktu X_0 na tej

powierzchni. Jakakolwiek geometria definiowana na R^{n+1} za pośrednictwem $\mathcal{U}(X,X_o)$ musiałaby więc zależeć nie tylko od powierzchni $U(X)$, lecz także od punktu $(X_o, U(X_o))$. Geometrycznie $\mathcal{U}(X,X_o)$ jest równe pionowej odległości (wzdłuż kierunku U) między powierzchnią $U(X)$ a płaszczyzną styczną do tej powierzchni w punkcie X_o powiększonej o wielkość $U(X_o)$. Zatem powierzchnia $\mathcal{U}(X,X_o)$ ma minimum w punkcie X_o, czyli w punkcie wspólnym z powierzchnią $U(X)$. Formę metryczną na przestrzeni R^{n+1} Gilmore przyjął w postaci

$$dl^2 = \sum_{i=1}^{n} (P_i^B dX^i)^2 + (dU)^2. \qquad (7.23)$$

Jest to więc metryka euklidesowa, ponieważ P_i^B są tu stałymi i zachodzi $P_i^B dX^i = d(P_i^B X^i)$.

Indukowana przez (7.23) metryka na n-wymiarowej powierzchni $(X^i, \mathcal{U}(X))$ jest wtedy dana przez tensor metryczny

$$g_{ij} = (P_i^B)^2 \delta_{ij} + \mathcal{U}_i \mathcal{U}_j, \qquad (7.24)$$

gdzie

$$\mathcal{U}_i = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial X^i} = U_i - P_i^B, \qquad U_i = \frac{\partial U}{\partial X^i}. \qquad (7.25)$$

W punkcie równowagi X_o oczywiście zachodzi $\mathcal{U}_i = 0$. Następnie Gilmore pokazuje, że krzywizna sekcyjna Gaussa $K(i,j)$ powierzchni $\mathcal{U}$ w punkcie X_o i w kierunku osi X^i, X^j jest dana wzorem

$$K(i,j) = U_{ii} U_{jj} - U_{ij} U_{ji}, \qquad (7.26)$$

ponieważ $\mathcal{U}_{ij} = U_{ij}$. Wyrażenie to Gilmore przyjmuje następnie za krzywiznę sekcyjną Gaussa powierzchni stanów termodynamicznych $U(X)$. Gilmore nie pisze tego wyraźnie, ale wydaje się, że potencjał $\mathcal{U}$ wprowadza on po to, aby na powierzchni $\mathcal{U}(X)$ miały stałą wartość P_i^B. Wtedy P_i^B nie biorą udziału przy różniczkowaniu różnych obiektów na tej powierzchni.

Mankamentem konstrukcji Gilmora jest brak interpretacji fizycznej dla potencjału $\mathcal{U}$. Poza tym każdej powierzchni termodynamicznej $U(X)$ odpowiadałaby nieskończona liczba metryk na zawierającej ją przestrzeni Gibbsa R^{n+1}, ponieważ metryka (7.23) zależy od punktu tej powierzchni. W rozdz. 9 przedstawimy inną konstrukcję metryki Riemanna na R^{n+1}, która zależy od n-wymiarowej powierzchni w tej przestrzeni, lecz nie zależy dodatkowo od poszczególnych punktów tej powierzchni.

8. Informacyjne definicje metryk

Geometria różniczkowa, a w szczególności geometria Riemanna, znalazły ważne zastosowania w statystyce matematycznej i w teorii informacji. Język geometrii okazał się wygodnym narzędziem przy poszukiwaniu miar pozwalających porównywać różne hipotezy statystyczne.

W statystyce matematycznej dla dwóch rozkładów prawdopodobieństwa (hipotez statystycznych) $f(y)$ i $g(y)$ wprowadzono wielkość

$$I(f|g) := \int f(y) \ln\frac{f(y)}{g(y)}\, dy, \qquad (8.1)$$

którą nazwano *rozbieżnością skierowaną* (*directed divergence*) lub *odległością skierowaną*. (W całej pracy zakładamy, że miary probabilistyczne związane z f i g są wzajemnie absolutnie ciągłe.) W teorii informacji $I(f|g)$ przyjęło się nazywać *informacją Kullbacka*, *informacją Rényi'ego-Kullbacka* lub *zyskiem informacji* (*information gain*). Tę ostatnią nazwę wprowadził Rényi [65] w 1962 r.

Rozbieżność $I(f|g)$ nie jest w ogólności funkcją odległości w znaczeniu metryki Frécheta. Spośród trzech własności metryki Frécheta posiada ona tylko jedną, mianowicie nieujemność

$$I(f|g) \geq 0 \qquad \text{i} \qquad I(f|g) = 0 \Leftrightarrow f = g. \qquad (8.2)$$

$I(g|f)$ jest na ogół różne od $I(f|g)$, a zamiast nierówności trójkąta jest spełniony słabszy warunek tzw. łącznej wypukłości [66]

$$I(f|g) \leq \lambda I(f_1|g_1) + (1-\lambda) I(f_2|g_2), \qquad (8.3)$$

gdzie

$$f = \lambda f_1 + (1-\lambda) f_2, \qquad g = \lambda g_1 + (1-\lambda) g_2, \qquad 0 \leq \lambda \leq 1. \qquad (8.4)$$

Jeffreys [67, 68] oraz Kullback i Leibler [69] (por. również Kullback [70]) wprowadzili zsymetryzowany odpowiednik $I(f|g)$, mianowicie

$$J(f,g) := I(f|g) + I(g|f) = \int (f-g) \ln\frac{f}{g}\, dy. \qquad (8.5)$$

Jeffreys interpretował $J(f,g)$ jako miarę trudności rozróżnienia hipotez statystycznych f i g. W teorii informacji $J(f,g)$ nazywa się *dystansem informacyjnym*, *rozbieżnością* (*divergence*) lub ponownie *zyskiem informacji*. $J(f,g)$ jest z definicji wielkością dodatnio określoną i symetryczną, ale nadal nie spełnia nierówności trójkąta.

W fizyce statystycznej typowe są sytuacje, kiedy rozkłady prawdopodobieństw są nie tylko funkcjami zmiennych losowych y (wielkości mikroskopowych), ale również funkcjami niewielkiej liczby makroskopowych parametrów termodynamicznych $\rho_1,\ldots,\rho_n$. Parametrami tymi mogą być np. temperatura, ciśnienie, potencjał chemiczny itd., lub pewne kombinacje tych wielkości. Załóżmy, że zbiór dopuszczalnych wartości parametrów $\rho = (\rho_1,\ldots,\rho_n)$ tworzy pewną rozmaitość różniczkową $\mathcal{P}$ (najczęściej jest to otwarty zbiór wypukły w R^n), oraz że f i g mają tę samą postać funkcyjną, lecz różnią się wartościami liczbowymi parametrów ρ. W takim przypadku rozkłady f i g są reprezentowane przez dwa różne punkty rozmaitości $\mathcal{P}$.

Rozważmy zatem dwa rozkłady odpowiadające dwóm bliskim punktom ρ i $\rho+\Delta\rho$ i wprowadźmy oznaczenia

$$f(y,\rho) = f(\rho), \qquad g(y,\rho+\Delta\rho) \equiv f(y,\rho+\Delta\rho) = f(\rho+\Delta\rho), \qquad (8.6)$$

$$J\left[f(\rho), f(\rho+\Delta\rho)\right] = J(\rho,\rho+\Delta\rho).$$

Załóżmy ponadto, że $f(\rho)$ spełnia poniższe warunki regularności [70]:

1. pochodne cząstkowe $\partial\ln f/\partial\rho_i$, $\partial^2\ln f/\partial\rho_i\partial\rho_j$, $\partial^3\ln f/\partial\rho_i\partial\rho_j\partial\rho_k$ istnieją dla wszystkich i, j, k w każdym punkcie ρ' przedziału $A = (\rho_i < \rho_i' < \rho_i+\Delta\rho_i)$,

2. dla dowolnego $\rho'\in A$ i dla wszystkich i, j, k zachodzi

$$\left|\frac{\partial f}{\partial \rho_i}\right| < F(y), \qquad \left|\frac{\partial^2 f}{\partial \rho_i \partial \rho_j}\right| < G(y), \qquad \left|\frac{\partial^3 \ln f}{\partial \rho_i \partial \rho_j \partial \rho_k}\right| < H(y),$$

gdzie $F(y)$ i $G(y)$ są całkowalne w całej przestrzeni zmiennych y, oraz $\int f(y,\rho)H(y)dy < M$, gdzie M nie zależy od ρ,

3. $\int \frac{\partial f}{\partial \rho_i}\, dy = 0, \qquad \int \frac{\partial^2 f}{\partial \rho_i \partial \rho_j}\, dy = 0$ (wynikają z unormowania f).

Jeśli $J(\rho,\rho+\Delta\rho)$ rozwinąć na szereg Taylora do wyrazów trzeciego rzędu i wykorzystać warunki regularności 1., 2. i 3., to otrzymamy [70]

$$J(\rho,\rho+\Delta\rho) = g^{ij}\,\Delta\rho_i\Delta\rho_j\,, \tag{8.7}$$

gdzie

$$g^{ij} = \int f(y,\rho)\left[\frac{1}{f(y,\rho)}\frac{\partial f(y,\rho)}{\partial \rho_i}\right]\left[\frac{1}{f(y,\rho)}\frac{\partial f(y,\rho)}{\partial \rho_j}\right]dy =$$

$$= \int f(y,\rho)\frac{\partial \ln f(y,\rho)}{\partial \rho_i}\,\frac{\partial \ln f(y,\rho)}{\partial \rho_j}\,dy. \tag{8.8}$$

Powtórzenie całej procedury dla $I(\rho|\rho+\Delta\rho)$ daje

$$I(\rho|\rho+\Delta\rho) = \frac{1}{2}\,g^{ij}\,\Delta\rho_i\Delta\rho_j\,. \tag{8.9}$$

Widać więc, że zarówno $J(\rho,\rho+\Delta\rho)$ jak i $I(\rho|\rho+\Delta\rho)$ można przedstawić w postaci form kwadratowych, których współczynniki pokrywają się z elementami macierzy informacyjnej Fishera [71, 72]. Wielkości (8.8) przyjęło się również nazywać *informacją Fishera*. Informacja Fishera znalazła liczne zastosowania przy opracowywaniu statystycznym danych doświadczalnych [73], gdzie okazała się być użyteczniejszą od informacji w sensie Shannona [1].

Forma kwadratowa (8.7) została otrzymana niezależnie na innej drodze przez C.R. Rao [74] w 1945 r. Dla dwóch bliskich punktów ρ i $\rho+d\rho$ w przestrzeni parametrów odpowiadające im rozkłady prawdopodobieństwa $f(\rho)$ i $f(\rho+d\rho)$ różnią się o $df(\rho_1,\ldots,\rho_n)$, jeśli ograniczyć się do wyrazów pierwszego rzędu. Rao rozważał *względ-*

dną rozbieżność (relative discrepancy) df/f zamiast zwykłej rozbieżności. Wariancja lub wartość oczekiwana tej względnej rozbieżności wyraża się przez formę kwadratową

$$dl^2 = g^{ij}\, d\rho_i d\rho_j , \qquad (8.10)$$

gdzie (tak jak w (8.8))

$$g^{ij} = E\left(\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial \rho_i}\cdot\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial \rho_j}\right) = E\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \rho_i}\,\frac{\partial \ln f}{\partial \rho_j}\right), \qquad (8.11)$$

(E - wartość oczekiwana, średnia). Jest oczywiste, że forma kwadratowa dl^2 jest symetryczna i dodatnio określona. Ponieważ ponadto dl^2 jest niezmiennicza względem transformacji w przestrzeni parametrów $\mathcal{P}$, to g^{ij} są składowymi symetrycznego, kontrawariantnego tensora drugiego rzędu na przestrzeni $\mathcal{P}$. W oparciu o te własności dl^2 i g^{ij} Rao jako pierwszy zaproponował, aby dl^2 traktować jako formę metryczną na $\mathcal{P}$. W rezultacie $\mathcal{P}$ stała się przestrzenią Riemanna i jej własności można było badać przy użyciu metod geometrii Riemanna. Dla znalezienia odległości między dwoma dowolnymi punktami $\mathcal{P}$ (dwiema hipotezami statystycznymi) Rao całkował dl wzdłuż geodezyjnej przechodzącej przez te punkty.

W 1936 r. Mahalanobis [75] wprowadził pewien ogólniejszy dystans w przestrzeni parametrów dla rozkładu normalnego. Odległość punktów ρ^1 i ρ^2, gdzie $\rho = (m,\sigma)$, m - wartość średnia, σ^2 - wariancja, zdefiniował on wzorem

$$l^2 = \frac{1}{m}\, g^{ij}\,(\rho_i^1 - \rho_i^2)(\rho_j^1 - \rho_j^2). \qquad (8.12)$$

Z definicji tej widać, że Mahalanobis nie miał na myśli metryki czy odległości w takim znaczeniu, jak się to rozumie w geometrii Riemanna, czy ogólniej w geometrii różniczkowej. Metryki skonstruowane w tej pracy w rozdz. 9 nawiązują raczej do definicji Rao niż do definicji Mahalanobisa. Metryka dana przez (8.10) nadal nie spełnia nierówności trójkąta, ale nie będzie to przeszkodą w tej pracy, ponieważ ograniczymy się tylko do badań lo-

kalnej struktury przestrzeni parametrów termodynamicznych.

Metody geometryczne rozwijane w statystyce matematycznej zostały przeniesione na grunt termodynamiki stanów równowagi po raz pierwszy przez R.S. Ingardena [76] w 1976 r. Kierunek ten był w następnych latach intensywnie rozwijany w Toruniu (częściowo we współpracy z Japonią) - w zastosowaniu do układów klasycznych i kwantowych - przez R.S. Ingardena, H. Janyszka, A. Kossakowskiego i R. Mrugałę [77 - 83, 10, 13, 15 - 17].

UWAGA 1. W interpretacji Schlögla [84] metryka Rényi'ego-Kullbacka-Rao jest ściśle związana z zasadą Glansdorffa-Prigogina w termodynamice nieodwracalnej. Schlögl zaproponował, aby $J(\rho_1, \rho_2)$ nazwać *produkcją entropii* lub *produkcją informacji*.

UWAGA 2. Obszerny wykład zastosowań geometrii różniczkowej w statystyce matematycznej zawierają monografie Čencova [85] i Amariego [86].

9. Statystyczne definicje struktury kontaktowej i metrycznej

Strukturę kontaktową i metryczną na termodynamicznej przestrzeni fazowej można wprowadzić w jednolity sposób przy pomocy uogólnionego rozkładu Gibbsa. Następnie otrzymaną strukturę metryczną można zredukować do podprzestrzeni Gibbsa i do podprzestrzeni stanów termodynamicznych (do podrozmaitości Legendre'a $\mathcal{S}$). Okazuje się, że metryka otrzymana na $\mathcal{S}$ jest równoważna - z dokładnością do transformacji kontaktowych - metrykom Weinholda i Ruppeinera. W rozdziale tym omawiamy konstrukcje formy kontaktowej i formy metrycznej oraz redukcje tej drugiej formy do wspomnianych podrozmaitości termodynamicznej przestrzeni fazowej dla układów klasycznych.

Niech Γ będzie przestrzenią parametrów mikroskopowych pewnego układu fizycznego i rozważmy uogólniony n-parametrowy rozkład Gibbsa $\rho : \Gamma \longrightarrow R^1_+$,

$$\rho(y;w,\rho_1,\ldots,\rho_n) = \exp\left[-w + \rho_i F^i(y)\right], \tag{9.1}$$

gdzie $y \in \Gamma$, $F^i : \Gamma \longrightarrow R^1$ są zmiennymi stochastycznymi, natomiast $\rho = (\rho_1,\ldots,\rho_n)$ są makroskopowymi parametrami (temperaturami statystycznymi), które charakteryzują stan otoczenia rozważanego układu. Dla unormowanej gęstości rozkładu prawdopodobieństwa ρ, w jest związane z sumą stanów

$$e^w = Z(\rho) = \int_\Gamma \exp\left[\rho_i F^i(y)\right] d\Gamma, \tag{9.2}$$

zatem w jest funkcją parametrów ρ. Wartości średnie x^i zmiennych stochastycznych F^i można wtedy wyrazić w postaci

$$x^i = \langle F^i \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \rho_i} = \frac{\partial w}{\partial \rho_i}, \tag{9.3}$$

natomiast ich wariancje są dane w postaci

$$\langle (F^i - x^i)(F^j - x^j) \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \rho_i \partial \rho_j} = \frac{\partial^2 \omega}{\partial \rho_i \partial \rho_j} = \frac{\partial x^i}{\partial \rho_j} = \frac{\partial x^j}{\partial \rho_i} . \quad (9.4)$$

Ostatnie równanie dostarcza nam fenomenologicznej interpretacji kowariancji zmiennych stochastycznych F^i, jak również statystycznej interpretacji pochodnych $\partial x^i / \partial \rho_j$. Równanie to jest również równoważne relacji

$$dx^i = \langle (F^i - x^i)(F^j - x^j) \rangle d\rho_j . \quad (9.5)$$

Gdyby przyjąć, że ω jest parametrem swobodnym, to wtedy ρ w ogólności nie będzie unormowaną gęstością rozkładu prawdopodobieństwa i związek (9.3) oraz częściowo związki (9.4) tracą sens. Jednakże relacja (9.5) jest zachowana, ponieważ wynika ona również z ogólnej definicji średniej

$$x^i = \frac{\int F^i \rho d\Gamma}{\int \rho d\Gamma} , \quad (9.6)$$

która nie zależy od unormowania ρ. W dalszym ciągu będziemy używać zarówno unormowanej jak i nieunormowanej funkcji ρ. Użycie unormowanej funkcji ρ oznacza, że ograniczamy się do przestrzeni stanów, natomiast użycie nieunormowanej funkcji ρ doprowadzi nas do przestrzeni Gibbsa i do termodynamicznej przestrzeni fazowej.

Dla rozkładu postaci (9.1) zdefiniujmy *entropię mikroskopową* σ wzorem

$$\sigma = - \ln \rho = \omega - \rho_i F^i , \quad (9.7)$$

oraz jej różniczkę

$$d\sigma = d\omega - F^i d\rho_i , \quad (9.8)$$

gdzie różniczkowanie przeprowadzono tylko względem parametrów makroskopowych $\omega, \rho_1, \ldots, \rho_n$. Nazwa *entropia mikroskopowa* dla σ jest uzasadniona, ponieważ σ jest funkcją parametrów mikroskopowych y, a jej wartość średnia daje standardową entropię przy unormowanej funkcji ρ. Schlögl [87, 88] używał nazwy *bit number* dla dyskretnego odpowiednika σ.

Wartość średnia i wariancja różniczki $d\sigma$ prowadzą w naturalny sposób do głównych konstrukcji tego rozdziału. Dzięki (9.6) i (9.8) otrzymujemy

$$\langle d\sigma \rangle = dw - x^i d\rho_i \,, \tag{9.9}$$

natomiast dzięki (9.5), (9.6) i (9.9) otrzymujemy

$$\langle (d\sigma - \langle d\sigma \rangle)^2 \rangle = \langle (F^i - x^i)(F^j - x^j) \rangle d\rho_i d\rho_j = dx^i d\rho_i \,. \tag{9.10}$$

Rozważmy teraz $(2n+1)$-wymiarową rozmaitość różniczkową M^{2n+1} z lokalnymi współrzędnymi $w, x^1, \ldots, x^n, \rho_1, \ldots, \rho_n$. $\langle d\sigma \rangle$ jest wtedy formą różniczkową na M^{2n+1}, ale jest to forma zdegenerowana, ponieważ x^i w (9.9) są funkcjami ρ_i. Oznaczmy przez θ formę

$$\theta = dw - x^i d\rho_i \,, \tag{9.11}$$

w której przyjmujemy z założenia, że wszystkie zmienne w, x^i i ρ_i są niezależne. Przy tym założeniu θ spełnia warunek

$$\theta \wedge (d\theta)^n \neq 0, \tag{9.12}$$

co oznacza, że θ jest formą niezdegenerowaną na M^{2n+1}. Zatem (M^{2n+1}, θ) jest rozmaitością kontaktową z formą kontaktową θ.

Oczywiście dla rzeczywistych układów termodynamicznych $w, x^1, \ldots, x^n, \rho_1, \ldots, \rho_n$ są zależne i zachodzą między nimi związki (9.2) i (9.3), które wymagają normalizacji funkcji rozkładu ρ. Łącznie $n+1$ związków (9.2) i (9.3) definiuje n-wymiarową podrozmaitość M^n w M^{2n+1}, na której spełnione jest równanie

$$\theta = dw - x^i d\rho_i = 0, \tag{9.13}$$

czyli M^n jest podrozmaitością Legendre'a $\mathcal{L}$.

W stosunku do formy kontaktowej rozważanej w rozdziale 3, forma (9.11) jest pełną transformatą Legendre'a formy (3.9), a równanie (9.13) jest pełną transformatą Legendre'a równania

Gibbsa (w reprezentacji entropijnej). Dokonując porównań formy (9.11) z formą kontaktową z rozdz. 3 należy odwoływać się do formy θ^S (3.16) i do zmiennych p_i, x^i danych przez (3.14) i (3.15) (przy stałej Boltzmanna równej 1). Dla unormowanych rozkładów prawdopodobieństwa (9.1), w ma znaczenie transformaty Legendre'a entropii, zatem w podejściu statystycznym jesteśmy "bliżej" reprezentacji entropijnej. Określenie "bliżej" oznacza tu, że wystarczy zastosować odpowiednią transformację Legendre'a, aby przeprowadzić formę (9.11) w θ^S. Ogólnie można zauważyć, że w podejściu statystycznym na plan pierwszy wysuwa się reprezentacja entropijna, natomiast w podejściu czysto fenomenologicznym tradycyjnie reprezentacja energetyczna.

Równanie (9.13) jest odpowiednikiem równania Gibbsa-Duhema [41] i jest jednym z równoważnych sformułowań pierwszej zasady termodynamiki. Zbiór rozwiązań równania (9.13) nie ogranicza się do podrozmaitości danej związkami (9.2) i (9.3). Jeśli wybrać dowolną funkcję $w = w(\rho_1,\ldots,\rho_2)$, nie mającą nic wspólnego z rozkładem ρ, to $n+1$ równań $w = w(\rho_1,\ldots,\rho_n)$, $x^i = \partial w/\partial \rho_i$ wyznacza również rozmaitość Legendre'a formy θ. Ta nowa rozmaitość Legendre'a może nie tylko nie odpowiadać żadnemu konkretnemu układowi fizycznemu, ale może być w sprzeczności np. z drugim prawem termodynamiki. Jest tak, ponieważ równanie (9.13) nie nakłada żadnych ograniczeń na wypukłość jego rozwiązań, czyli nie uwzględnia drugiej zasady termodynamiki. Oczywiście $\mathcal{S}$ reprezentująca rzeczywisty układ termodynamiczny musi spełniać ograniczenia nakładane przez drugie prawo termodynamiki, ale fakt ten nie ma nic wspólnego ze strukturą kontaktową, lecz jest związany ze strukturą metryczną.

Strukturę metryczną wprowadzimy na M^{2n+1} za pomocą wariancji różniczki entropii mikroskopowej (9.10). Przyjmijmy ponownie z założenia, że x^i i ρ_i są zmiennymi niezależnymi. Wtedy $\langle(d\sigma - \langle d\sigma\rangle)^2\rangle = dx^i d\rho_i$ staje się symetryczną, biliniową formą na M^{2n+1}. Forma ta jest jednak zdegenerowana na M^{2n+1}, ponieważ

jej rząd wynosi $2n$. Możemy usunąć tę degenerację np. dodając do niej kwadrat formy kontaktowej θ. W wyniku otrzymujemy niezdegenerowaną, symetryczną i biliniową formę

$$G := dx^i dp_i + \theta^2 = dwdw - 2x^i dw dp_i + dx^i dp_i + x^i x^j dp_i dp_j . \quad (9.14)$$

Zauważmy, że G można by też zdefiniować wzorem $G = \langle (ds)^2 \rangle$. Definicja (9.14) ma jednak tę zaletę, że G w oczywisty sposób indukuje na podrozmaitościach Legendre'a formę metryczną g równą

$$g := G|_{\mathcal{L}} = \langle (ds - \langle ds \rangle)^2 \rangle |_{\mathcal{L}} = dx^i dp_i |_{\mathcal{L}} , \quad (9.15)$$

co ułatwia statystyczną i fenomenologiczną interpretację metryki g.

UWAGA 1. Degenerację biformy $dx^i dp_i$ można by formalnie usunąć na nieskończenie wiele sposobów. Wydaje się, że najprostszym sposobem byłoby dodanie członu $dwdw$ do $dx^i dp_i$. Gdyby jednak zamiast G wziąć niezdegenerowaną biformę $H := dx^i dp_i + dwdw$, to $H|_{\mathcal{L}}$ byłaby skomplikowaną formą o niejasnej interpretacji fizycznej.

Macierz współczynników formy G ma postać blokową

$$(G_{\mu\nu}) = \left[\begin{array}{c|c|c} 1 & 0 & -x^1 \cdots\cdots -x^n \\ \hline 0 & 0 & \frac{1}{2} I \\ \hline -x^1 \\ \vdots & \frac{1}{2} I & x^i x^j \\ -x^n & & \end{array}\right] \begin{array}{l} \mu,\nu = 1,\ldots,2n+1 \\ \\ \\ \\ i,j = 1,\ldots,n \end{array} , \quad (9.16)$$

gdzie I są macierzami jednostkowymi $n \times n$. Wyznacznik macierzy G jest równy

$$\det(G_{\mu\nu}) = (-1)^n \left(\frac{1}{2}\right)^{2n} = \begin{cases} \left(\frac{1}{2}\right)^{2n} & \text{dla } n \text{ parzystego} \\ -\left(\frac{1}{2}\right)^{2n} & \text{dla } n \text{ nieparzystego.} \end{cases} \tag{9.17}$$

Z tego względu formę G (9.14) będziemy interpretować dla n parzystych jako metrykę riemannowską na M^{2n+1}, a dla n nieparzystych jako metrykę pseudo-riemannowską [44].

Rozpatrzmy teraz redukcję G do podrozmaitości Legendre'a $\mathcal{L}$ równania $\theta = 0$. Załóżmy najpierw, że $\mathcal{L}$ jest parametryzowana przez $\rho_1,\ldots,\rho_n$ i jest dana przez $n+1$ równań

$$w = \Omega(\rho_1,\ldots,\rho_n), \tag{9.18}$$

$$x^i = \frac{\partial\Omega}{\partial\rho_i}, \qquad i = 1,\ldots,n. \tag{9.19}$$

Z (9.14) otrzymujemy

$$g \equiv G|_{\mathcal{L}} = dx^j d\rho_j|_{\mathcal{L}} = \frac{\partial^2\Omega}{\partial\rho_i\partial\rho_j}\, d\rho_i d\rho_j. \tag{9.20}$$

W ten sposób G na podrozmaitości $\mathcal{L}$ staje się metryką daną przez drugie pochodne potencjału Ω, jest więc metryką typu metryki Weinholda-Ruppeinera. W tym miejscu najłatwiej jest zaobserwować związek pomiędzy metryką a drugim prawem termodynamiki. Funkcja $\Omega(\rho_1,\ldots,\rho_n)$ otrzymana z (9.2),

$$\Omega(\rho_1,\ldots,\rho_n) = \ln \int_\Gamma \exp(\rho_i F^i(y))\, d\Gamma, \tag{9.21}$$

jest funkcją wypukłą. Tę własność wypukłości potencjału Ω można przyjąć jako jedno ze sformułowań drugiej zasady termodynamiki. Odpowiednio wypukłość Ω odpowiada dodatniej określoności metryki $g = G|_{\mathcal{L}}$. Równania (9.18) i (9.19) określają rozmaitość Legendre'a dla dowolnej funkcji $\Omega(\rho_1,\ldots,\rho_n)$, a nie tylko dla Ω danej wzorem (9.21). Jednakże dla dowolnych funkcji Ω forma g wcale nie musi być dodatnio określoną formą na $\mathcal{L}$. Dla wykluczenia takich przypadków, tzn. dla odrzucenia rozmaitości Legen-

dre'a, które nie spełniają drugiego prawa termodynamiki przyjmiemy następujący (geometryczny) postulat.

POSTULAT III. (drugie prawo termodynamiki).
Na każdej podrozmaitości Legendre'a $\mathcal{S}$ reprezentującej rzeczywisty układ fizyczny metryka $g = dx^j dp_j|_{\mathcal{S}}$ musi być dodatnio określona, tzn. musi być metryką Riemanna.

UWAGA 2. Forma g będzie ściśle dodatnia dla układów jednofazowych, natomiast dla układów wielofazowych będzie miała kierunki zerowe.

Jako sytuację w pewnym sensie pośrednią pomiędzy pełną formą G na M^{2n+1} a formą g na $\mathcal{S}$, rozważmy przypadek, gdy zachowujemy w jako parametr swobodny w (9.14), natomiast x^i są dane przez pochodne pewnej funkcji Ω (9.19). Otrzymujemy wtedy $(n+1)$-wymiarową podrozmaitość $M^{n+1} \subset M^{2n+1}$ parametryzowaną przez $w, p_1, \ldots, p_n$. Biforma $\mathbb{G}$ indukowana na M^{n+1} przez G ma wtedy postać

$$\mathbb{G} := G\Big|_{M^{n+1}} = dwdw - 2x^i dwdp_i + \frac{\partial x^j}{\partial p_i} dp_i dp_j + x^i x^j dp_i dp_j =$$

$$= dwdw - 2\frac{\partial \Omega}{\partial p_i} dwdp_i + \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial p_i \partial p_j} + \frac{\partial \Omega}{\partial p_i} \frac{\partial \Omega}{\partial p_j} \right) dp_i dp_j. \quad (9.22)$$

Przestrzeń M^{n+1} jest "intensywnym" odpowiednikiem przestrzeni Gibbsa.

Geometryczny sens metryki $\mathbb{G}$ jest następujący: w $(n+1)$-wymiarowej przestrzeni M^{n+1} o (lokalnych) współrzędnych $w, p_1, \ldots, p_n$ istnieje n-wymiarowa powierzchnia dana równaniem $w = \Omega(p_1, \ldots, p_n)$. Powierzchnia ta (czyli funkcja Ω) określa metrykę $\mathbb{G}$ na M^{n+1} za pomocą wzoru (9.22).

Wzięcie pełnej transformaty Legendre'a metryki $\mathbb{G}$ daje metrykę alternatywną do metryki Gilmora na przestrzeni Gibbsa. Jednakże w przeciwieństwie do metryki Gilmora, $\mathbb{G}$ jest w pełni zgodna

z metryką Weinholda-Ruppeinera. Nie trzeba jej ponadto konstruować w specjalny sposób, lecz wynika ona wprost z G.

Do tej pory w tym rozdziale przypisywaliśmy wyróżnioną rolę parametrom $w, \rho_1, \ldots, \rho_n$, a podrozmaitości $\mathcal{S}$ i M^{n+1} były dane odpowiednio równaniami (9.18) i (9.19) oraz (9.19). Na podstawie rozdziału 4 wiadomo jednak, że każda rozmaitość Legendre'a może być przedstawiona na wiele równoważnych sposobów przy pomocy dowolnych n parametrów spośród $\rho_1, \ldots, \rho_n, x^1, \ldots, x^n$. Tutaj będziemy interesować się tylko przypadkami, gdy $\mathcal{S}$ jest parametryzowana przez x^i, $i \subset I$, oraz ρ_j, $j \subset J$, gdzie $I \cap J = \emptyset$, oraz $I \cup J = \{1,2,\ldots,n\}$ (podobnie jak w tw. 4.2). Ten sposób parametryzacji ma oczywisty związek z transformacjami Legendre'a.

Rozważmy teraz zachowanie się formy metrycznej g pod wpływem częściowych transformacji Legendre'a

$$W = w - \rho_I x^I, \quad P_I = -x^I, \quad P_J = \rho_J, \quad X^I = \rho_I, \quad X^J = x^J, \qquad (9.23)$$

gdzie np. zapis $\rho_I x^I$ oznacza sumowanie po wszystkich indeksach $i \subset I$ itp. W nowych współrzędnych θ zachowuje postać kanoniczną,

$$\theta = dw - x^k d\rho_k = dW - X^k dP_k, \qquad k = 1, \ldots, n. \qquad (9.24)$$

Zachowując te same symbole dla tych samych wielkości fizycznych możemy θ napisać również w postaci

$$\theta = dW + \rho_I dx^I - x^J d\rho_J. \qquad (9.25)$$

Odpowiednio G przyjmie postać

$$G = dx^I d\rho_I + dx^J d\rho_J + \left(dW + \rho_I dx^I - x^J d\rho_J\right)^2. \qquad (9.26)$$

Na podstawie (9.25) widać, że podrozmaitości Legendre'a są dane przez $n+1$ równań

$$W = \Phi(x^I, \rho_J), \qquad \rho_I = -\frac{\partial \Phi}{\partial x^I}, \qquad x^J = \frac{\partial \Phi}{\partial \rho_J}, \qquad (9.27)$$

gdzie Φ jest dowolną funkcją n zmiennych (x^I, ρ_J). Oczywiście

zamiast wzorów (9.23) - (9.27) można by od razu zastosować twierdzenie 4.2.

Redukcję G do M^{n+1} osiągamy przez wzięcie tylko n ostatnich równań (9.27) zachowując W jako niezależny parametr, co daje

$$\omega_\Phi = -\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^I \partial x^{I'}} dx^I dx^{I'} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\rho_J \partial\rho_{J'}} d\rho_J d\rho_{J'} +$$

$$+ \left(dW - \frac{\partial\Phi}{\partial x^I} dx^I - \frac{\partial\Phi}{\partial\rho_J} d\rho_J\right)^2 \qquad (9.28)$$

Biorąc wszystkie równania (9.27) otrzymujemy redukcję G do podrozmaitości Legendre'a w postaci

$$g_\Phi = -\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^I \partial x^{I'}} dx^I dx^{I'} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\rho_J \partial\rho_{J'}} d\rho_J d\rho_{J'}. \qquad (9.29)$$

Forma metryczna g_Φ nie zawiera członów mieszanych typu $dx^k d\rho_k$, zatem macierz współczynników tej formy ma postać diagonalnych bloków. Szerzej problem transformacji metryki jest omówiony w rozdz. 10.

PRZYKŁAD 9.1. Rozkład Bogusławskiego [89] jest generowany przez dwie zmienne stochastyczne F^1 i F^2, które są równe odpowiednio hamiltonianowi $H(y)$ i objętości $\mathcal{V}$ układu, tzn.

$$\rho(y;\rho_1,\rho_2) = Z^{-1}(\rho)\exp\left[\rho_1 H(y) + \rho_2 \mathcal{V}\right], \qquad (9.30)$$

gdzie $\rho_1 = -\beta = -T^{-1}$ oraz $\rho_2 = -\alpha = -PT^{-1}$ (przy stałej Boltzmanna $k = 1$). Dla gazu idealnego złożonego z N identycznych cząstek o masach m funkcja rozdziału (suma stanów) Z ma postać

$$Z(\alpha,\beta) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_0^\infty e^{-\alpha V}\, dV \int_\Gamma e^{-\beta H}\, d\Gamma = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3N/2} \alpha^{-N-1} \cong$$

$$\cong \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3N/2} \alpha^{-N}. \qquad (9.31)$$

$\left[(N!h^{3N})^{-1} d\Gamma\right.$ jest elementem objętości fazowej, h - stałą Plancka$\left.\right]$.

Zgodnie z (9.20) i (9.31) forma metryczna g na $\mathcal{S}$ ma postać

$$g = \frac{3}{2} N\beta^{-2}(d\beta)^2 + N\alpha^{-2}(d\alpha)^2, \qquad (9.32)$$

co oznacza, że α i β wyznaczają na $\mathcal{S}$ ortogonalny układ współrzędnych. W nowych współrzędnych

$$x = \sqrt{\frac{3}{2}N}\,\ln\beta, \qquad y = \sqrt{N}\,\ln\alpha, \qquad (9.33)$$

forma g przyjmuje postać

$$g = (dx)^2 + (dy)^2, \qquad (9.34)$$

czyli g jest metryką euklidesową i $\mathcal{S}$ jest płaska w tej metryce.

PRZYKŁAD 9.2. Wielki rozkład kanoniczny jest generowany przez hamiltonian $F^1(y) = H(y)$ i liczbę cząstek układu $F^2 = N$,

$$\rho(y;\rho_1,\rho_2) = Z^{-1}(\rho)\, \exp\left[\rho_1 H(y) + \rho_2 N\right], \qquad (9.35)$$

gdzie $\rho_1 = -\beta = -T^{-1}$, $\rho_2 = -\gamma = \mu T^{-1}$. Dla gazu idealnego suma stanów ma postać

$$Z(\beta,\gamma) = \exp\left[V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2} e^{-\gamma}\right] \qquad (9.36)$$

i odpowiednio forma metryczna jest równa

$$\mathcal{G} = \frac{15}{4} A\beta^{-7/2} e^{-\gamma} (d\beta)^2 + \frac{3}{2} A\beta^{-5/2} e^{-\gamma} d\beta d\gamma +$$

$$+ A\beta^{-3/2} e^{-\gamma} (d\gamma)^2. \qquad (9.37)$$

gdzie $A = V(2\pi m\hbar^{-2})^{3/2}$. Widać więc, że tak wybrane zmienne ρ_1 i ρ_2 (lub β i γ) nie są zmiennymi ortogonalnymi na $\mathcal{F}$.

Metryki (9.32) i (9.37) indukowane odpowiednio przez rozkład Bogusławskiego i wielki rozkład kanoniczny są różne, ale są ze sobą powiązane.

Warto zwrócić uwagę na fakt, że forma kontaktowa θ i symetryczna biforma G są formami uniwersalnymi na pełnej termodynamicznej przestrzeni fazowej M^{2n+1}. Przez uniwersalność rozumiemy tu niezależność od konkretnych układów termodynamicznych. Podobnie jest w mechanice klasycznej, gdzie struktura symplektyczna przestrzeni fazowej nie zależy od konkretnego układu i dopiero wybór określonego hamiltonianu określa konkretną dynamikę (pole hamiltonowskie). Wyboru konkretnego układu termodynamicznego dokonuje się przez wybór określonej podrozmaitości Legendre'a. Metryki $\mathcal{G}$ i g nie są uniwersalne i zależą od wyboru układu termodynamicznego. Metryka g pozwala badać własności tylko jednego układu termodynamicznego. Metryki $\mathcal{G}$ i G pozwalają natomiast mierzyć odległości dwóch punktów położonych na różnych rozmaitościach Legendre'a. Ponieważ forma G jest uniwersalna, to nałożenie jakichkolwiek ograniczeń na g musi odzwierciedlać jakieś prawo termodynamiki. Postulat III nakłada ograniczenia odpowiadające drugiemu prawu termodynamiki.

Godny podkreślenia jest fakt uzyskania pewnej jednolitości wprowadzenia obu struktur geometrycznych. Pokazano, że wartość średnia $d\sigma$ prowadzi do formy kontaktowej θ, natomiast wariancja $d\sigma$ prowadzi do formy (pseudo)metrycznej G. Można postawić pytanie, czy wyższe momenty $d\sigma$ prowadzą do wielkości użytecznych z matematycznego i fizycznego punktu widzenia.

Otwartą kwestią jest interpretacja (pseudo)metryki G na pełnej przestrzeni M^{2n+1}. Być może mogłaby ona dostarczyć ilościo-

:j miary "odległości" pomiędzy różnymi rozmaitościami Legen-
e'a. W rozdz. 5 zostało pokazane jak otrzymać powierzchnię
)isującą gaz typu van der Waalsa przez ciągłą deformację po-
erzchni opisującej gaz idealny. Deformacja ta została dokona-
, za pomocą 1-parametrowej transformacji kontaktowej z genera-
)rem X_f (5.61) z przykładu 5.8.

Odległość pomiędzy odpowiadającymi sobie stanami tych gazów
:tanami położonymi na jednej krzywej całkowej strumienia X_f)
)żna otrzymać przy pomocy $G(X_f, X_f)$. Ponieważ chodzi tu tylko
wskazanie na możliwość takiego zastosowania formy G, to dla
:atwienia obliczeń zamiast G danej wzorem (9.14) weźmy nową
)rmę metryczną $\mathcal{G}$ zdefiniowaną w podobny sposób jak G, mianowicie

$$\mathcal{G} = dx^k d\rho_k + (\theta^u)^2, \qquad (9.38)$$

izie x^k, ρ_k i θ^u mają w wyrażeniu na $\mathcal{G}$ takie samo znaczenie
:k w przykładzie 5.8 (porównaj (5.29) i (5.28)). Można powie-
:ieć, że $\mathcal{G}$ i X_f są dane w tej samej reprezentacji - w reprezen-
:cji energetycznej. Ponieważ $\theta^u(X_f) = f$, to dla f i X_f z przyk-
:adu 5.6 (wzory (5.60) i (5.61)) otrzymamy

$$\mathcal{G}(X_f, X_f) = -\frac{ab}{V^2} + f^2 = -\frac{ab}{V^2} + \left(\frac{-a}{V} + bP\right)^2. \qquad (9.39)$$

:elkość ta zmierza asymptotycznie do zera dla dużych objętości
niskich ciśnień. Rezultat ten jest poprawny, ponieważ w tych
:runkach każdy gaz zachowuje się tak jak gaz idealny. Odległość
)powiadających sobie stanów na tych powierzchniach - otrzymana
:zez scałkowanie pierwiastka kwadratowego z $\mathcal{G}(X_f, X_f)$ wzdłuż
)powiedniej krzywej całkowej pola X_f - może służyć jako swego
odzaju miara "nieidealności" gazu typu gazu van der Waalsa.
Inną, wewnętrzną miarą nieidealności może być krzywizna omó-
:iona w rozdz. 11.) Miara ta jest niezmiennicza względem tran-
:ormacji kontaktowych zachowujących formę θ, natomiast jest
ylko konforemnie niezmiennicza względem ogólnych transformacji
)ntaktowych (def. 5.1).

Z definicji $\mathcal{G}$, X_f, $\bar{X}_f$ i ξ łatwo zobaczyć, że

$$\mathcal{G}(X_f, X_f) = dx^k(X_f)d\rho_k(X_f) + \theta^u(X_f)\theta^u(X_f) =$$

$$= dx^k(X_f)d\rho_k(X_f) + f^2, \qquad (9.40a)$$

$$\mathcal{G}(\xi, \xi) = \mathcal{G}(X_1, X_1) = 1, \text{ ponieważ } dx^k(\xi) = d\rho_k(\xi) = 0, \qquad (9.40b)$$

$$\mathcal{G}(\bar{X}_f, \bar{X}_f) = dx^k(\bar{X}_f)d\rho_k(\bar{X}_f), \quad \text{ponieważ } \theta^u(\bar{X}_f) = 0. \qquad (9.40c)$$

UWAGA 3. Rezultat analogiczny do (9.39) można by otrzymać stosując G dane przez (9.14), ale nie do X_f lecz do X'_f otrzymanego z X_f przez transformację kontaktową odpowiadającą przejściu od reprezentacji energetycznej do reprezentacji entropijnej. Na podstawie definicji X_f, $\bar{X}_f$ i ξ podanych w rozdz. 5 można łatwo pokazać, że jeśli formę kontaktową θ zastąpić formą $\theta' = \rho\theta$, $\rho \neq 0$, to wspomniane trzy pola wektorowe należy zastąpić polami

$$\bar{X}'_f = \frac{1}{\rho}\bar{X}_f, \qquad \xi' = \frac{1}{\rho}\xi + \bar{X}_{1/\rho} = X_{1/\rho} \qquad (9.41)$$

$$X'_f = \frac{1}{\rho}X_f + f\bar{X}_{1/\rho} = \frac{f}{\rho}\xi + \frac{1}{\rho}\bar{X}_f + f\bar{X}_{1/\rho} = \frac{f}{\rho}\xi + \bar{X}_{f/\rho} = X_{f/\rho}.$$

Jako ρ należy wziąć $-T^{-1}$, a za θ w G należy wziąć formę związaną z rozkładem Bogusławskiego. Ściśle mówiąc, wyraz $dx^k d\rho_k$ należałoby jeszcze pomnożyć przez ρ (stanie się to jasne po omówieniu transformacji tensora metrycznego w rozdz. 10).

10. Transformacje metryk

W poprzednim rozdziale wprowadziliśmy statystyczną definicję metryki G na termodynamicznej przestrzeni fazowej (TPF) oraz podaliśmy metryki $\mathcal{G}$ i g indukowane przez G odpowiednio na przestrzeni Gibbsa i na powierzchni termodynamicznej. Przedyskutowaliśmy również pewne podstawowe własności tych metryk. W tym rozdziale omówimy wpływ transformacji kontaktowych na M^{2n+1} na metrykę g, natomiast nie będziemy tu się zajmować metrykami G i $\mathcal{G}$. W szczególności przedyskutujemy dokładniej związek pomiędzy metrykami Weinholda i Ruppeinera oraz metryką generowaną przez rozkład Bogusławskiego. Przypomnijmy, że wpływ transformacji kontaktowych na g był już częściowo poruszony w rozdz. 9.

Rozważmy zatem, tak jak w rozdz. 9, n-parametrową rodzinę stanów Gibbsa

$$\rho(y;\rho_1,\ldots,\rho_n) = \exp\left[-\Omega(\rho_1,\ldots,\rho_n) + \rho_i F^i(y)\right], \qquad y \in \Gamma, \quad (10.1)$$

generowaną przez n liniowo niezależnych obserwabli klasycznych $F^1,\ldots,F^n$. Parametrami w (10.1) są temperatury statystyczne $\rho_1,\ldots,\rho_n$. Zgodnie z rezultatami poprzedniego rozdziału tensor metryczny g^{ij} na powierzchni stanów termodynamicznych $\mathcal{S}$ możemy przedstawić na wiele równoważnych sposobów, mianowicie

$$g^{ij} = \left\langle \frac{\partial \ln\rho}{\partial\rho_i}\frac{\partial \ln\rho}{\partial\rho_j} \right\rangle = -\left\langle \frac{\partial^2 \ln\rho}{\partial\rho_i\partial\rho_j} \right\rangle = \langle (F^i-x^i)(F^j-x^j)\rangle =$$

$$= \frac{\partial^2 \ln Z(\rho)}{\partial\rho_i\partial\rho_j} = \frac{\partial^2\Omega(\rho)}{\partial\rho_i\partial\rho_j} = \frac{\partial x^i}{\partial\rho_j} = \frac{\partial x^j}{\partial\rho_i}. \qquad (10.2)$$

Zauważmy, że w (10.2) dowolną z pierwszych czterech (lub pięciu) równości można by przyjąć za statystyczne definicje g^{ij}, natomiast ostatnie dwie (lub trzy) równości można by przyjąć za fenomenologiczne definicje g^{ij}. Tensorowy charakter g^{ij} jest oczy-

wisty, ponieważ przy innej parametryzacji $\mathcal{S}$ danej przez n równań

$$\rho'_k = \rho'_k(\rho_1,\ldots,\rho_n), \qquad k = 1,\ldots,n, \tag{10.3}$$

otrzymujemy

$$g'^{ij} = \left\langle \frac{\partial \ln\rho}{\partial\rho'_i}\frac{\partial \ln\rho}{\partial\rho'_j}\right\rangle = \left\langle \frac{\partial \ln\rho}{\partial\rho_k}\frac{\partial \ln\rho}{\partial\rho_l}\right\rangle \frac{\partial\rho_k}{\partial\rho'_i}\frac{\partial\rho_l}{\partial\rho'_j} =$$

$$= \frac{\partial\rho_k}{\partial\rho'_i}\frac{\partial\rho_l}{\partial\rho'_j}\,g^{kl} \tag{10.4}$$

Przedyskutujemy najpierw wpływ transformacji Legendre'a na tensor metryczny g^{ij}. Podzielmy w tym celu zbiór indeksów $\{1,\ldots,n\}$ oznaczanych przez i,j,k,l na dwa rozłączne podzbiory indeksów oznaczanych odpowiednio przez a,b,c oraz a',b',c'.

Dla częściowej transformacji Legendre'a danej na M^{2n+1} przez $2n+1$ równań

$$\tilde{w} = w - \rho_a x^a, \qquad \text{(sumowane po } a\text{)}$$

$$\tilde{\rho}_a = -x^a, \quad \tilde{x}^a = \rho_a, \quad \tilde{\rho}_{a'} = \rho_{a'}, \quad \tilde{x}^{a'} = x^{a'}, \tag{10.5}$$

zachodzi

$$\tilde{\theta} := d\tilde{w} - \tilde{x}^i d\tilde{\rho}_i = dw - x^i d\rho_i = \theta. \tag{10.6}$$

Zgodnie z (10.4) otrzymujemy

$$\tilde{g}^{ab}(\tilde{\rho}) = \frac{\partial\rho_k}{\partial\tilde{\rho}_a}\frac{\partial\rho_l}{\partial\tilde{\rho}_b}\frac{\partial^2\Omega}{\partial\rho_k\partial\rho_l} = \frac{\partial\rho_k}{\partial\tilde{\rho}_a}\frac{\partial\rho_l}{\partial\tilde{\rho}_b}\frac{\partial x^k}{\partial\rho_l} = \frac{\partial\rho_k}{\partial\tilde{\rho}_a}\frac{\partial x^k}{\partial\tilde{\rho}_b} = \frac{\partial\rho_c}{\partial\tilde{\rho}_a}\frac{\partial x^c}{\partial\tilde{\rho}_b} +$$

$$+ \frac{\partial\rho_{c'}}{\partial\tilde{\rho}_a}\frac{\partial x^{c'}}{\partial\tilde{\rho}_b} = \frac{\partial\rho_c}{\partial\tilde{\rho}_a}\frac{\partial x^c}{\partial\tilde{\rho}_b} = -\frac{\partial\rho_c}{\partial\tilde{\rho}_a}\delta^{cb} = -\frac{\partial\tilde{x}^b}{\partial\tilde{\rho}_a} = -\frac{\partial^2\tilde{\Omega}}{\partial\tilde{\rho}_a\partial\tilde{\rho}_b}, \tag{10.7a}$$

ponieważ $\partial\tilde{\rho}_{c'}/\partial\tilde{\rho}_a = 0$. Podobne obliczenia dla pozostałych składowych tensora metrycznego dają

$$\tilde{g}^{ab'}(\tilde{\rho}) = 0, \qquad \tilde{g}^{a'b'}(\tilde{\rho}) = \frac{\partial^2 \tilde{\Omega}}{\partial \tilde{\rho}_{a'} \partial \tilde{\rho}_{b'}}. \tag{10.7b}$$

Przetransformowany tensor metryczny $\tilde{g}$ jest więc dany przez drugie pochodne nowego potencjału $\tilde{\Omega}$, ale niektóre pochodne trzeba wziąć ze znakiem minus. Tę własność posiadają tylko transformacje Legendre'a. Reguła wyboru znaku minus lub plus wynika ze wzorów (10.5) i (10.7). Ponadto przetransformowany tensor $\tilde{g}$ jest dany w postaci diagonalnych bloków. W swej istocie przedstawiony tu wpływ transformacji Legendre'a na tensor metryczny jest jedynie nieco innym opisem rozważań, które doprowadziły do wzoru (9.29).

Ogólniejsze są transformacje kontaktowe z $\rho \neq 1$, które z punktu widzenia formy kontaktowej θ wyglądają jak lokalne przeskalowania. Weźmy tak jak poprzednio $\theta = dw - x^i d\rho_i$ i zastosujmy pewną transformację kontaktową z $\rho = -1/x^{(k)}$, gdzie (k) oznacza dowolny, ale ustalony indeks ze zbioru $(1,\ldots,n)$. Termodynamicznie użyteczny przykład takiej transformacji dany jest przez $2n+1$ równań

$$\begin{aligned} &\tilde{w} = \rho_{(k)}, \qquad \tilde{\rho}_{(k)} = w, \qquad \tilde{x}_{(k)} = 1/x_{(k)} \\ &\tilde{\rho}_i = -\rho_i, \qquad \tilde{x}^i = x^i/x_{(k)}, \qquad i \neq (k). \end{aligned} \tag{10.8}$$

Jest to rzeczywiście wymagana transformacja kontaktowa, ponieważ

$$\begin{aligned} \tilde{\theta} :=\ & d\tilde{w} - \tilde{x}^j d\tilde{\rho}_j = d\rho_{(k)} - \frac{1}{x^{(k)}} dw + \frac{x^i}{x^{(k)}} d\rho_i = \\ =\ & \frac{-1}{x^{(k)}} \left(dw - x^{(k)} d\rho_{(k)} - x^i d\rho_i \right) = \frac{-1}{x^{(k)}} \theta, \qquad i \neq (k). \end{aligned} \tag{10.9}$$

Przetransformowany tensor metryczny ma teraz postać ($i \neq (k)$)

$$\tilde{g}^{rs} = \frac{\partial \rho_j}{\partial \tilde{\rho}_r}\frac{\partial \rho_l}{\partial \tilde{\rho}_s}\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \rho_j \partial \rho_l} = \frac{\partial \rho_j}{\partial \tilde{\rho}_r}\frac{\partial \rho_l}{\partial \tilde{\rho}_s}\frac{\partial x^j}{\partial \rho_l} = \frac{\partial \rho_j}{\partial \tilde{\rho}_r}\frac{\partial x^j}{\partial \tilde{\rho}_s} = \frac{\partial \rho_{(k)}}{\partial \tilde{\rho}_r}\frac{\partial x^{(k)}}{\partial \tilde{\rho}_s} +$$

$$+ \frac{\partial \rho_i}{\partial \tilde{\rho}_r}\frac{\partial x^i}{\partial \tilde{\rho}_s} = \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial \tilde{\rho}_r}\frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}_s}\left(\frac{1}{x^{(k)}}\right) - \frac{\partial \tilde{\rho}_i}{\partial \tilde{\rho}_r}\frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}_s}\left(\frac{\tilde{x}^i}{\tilde{x}^{(k)}}\right) =$$

$$= \begin{cases} -\dfrac{1}{\tilde{x}^{(k)}}\dfrac{\partial \tilde{x}^{(k)}}{\partial \tilde{\rho}_s} = -\dfrac{1}{\tilde{x}^{(k)}}\dfrac{\partial^2 \tilde{\Omega}}{\partial \tilde{\rho}_{(k)}\partial \tilde{\rho}_s}, & \text{dla } r = (k) \\ -\dfrac{1}{\tilde{x}^{(k)}}\dfrac{\partial \tilde{x}^r}{\partial \tilde{\rho}_s} = -\dfrac{1}{\tilde{x}^{(k)}}\dfrac{\partial^2 \tilde{\Omega}}{\partial \tilde{\rho}_r \partial \tilde{\rho}_s}, & \text{dla } r \neq (k). \end{cases} \qquad (10.10)$$

Stąd dla dowolnego r mamy

$$\tilde{g}^{rs}(\tilde{\rho}) = -\frac{1}{\tilde{x}^{(k)}}\frac{\partial^2 \tilde{\Omega}}{\partial \tilde{\rho}_r \partial \tilde{\rho}_s} = \rho \frac{\partial^2 \tilde{\Omega}}{\partial \tilde{\rho}_r \partial \tilde{\rho}_s}. \qquad (10.11)$$

W tym wypadku przetransformowany tensor $\tilde{g}$ nie jest dany przez drugie pochodne potencjału $\tilde{\Omega}$, jednakże jest konforemnie równoważny z tensorem danym przez drugie pochodne $\tilde{\Omega}$.

PRZYKŁAD 10.1. Forma kontaktowa odpowiadająca rozkładowi Bogusławskiego ma postać

$$\theta = d\phi + Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right), \qquad (10.12)$$

gdzie ϕ jest funkcją Plancka (ściśle mówiąc θ jest formą kontaktową, jeśli wszystkie zmienne występujące w (10.12) są zmiennymi niezależnymi i wtedy ϕ ma jedynie wymiar taki jak funkcja Plancka; dla unormowanego rozkładu Bogusławskiego zachodzi $\theta = 0$ i ϕ jest prawdziwą funkcją Plancka). Po przeprowadzeniu pełnej transformacji Legendre'a

$$\tilde{\omega} = \phi + \frac{U}{T} + \frac{PV}{T}, \qquad (10.13)$$

$$\tilde{\rho}_1 = U, \qquad \tilde{\rho}_2 = V, \qquad \tilde{x}^1 = T^{-1}, \qquad \tilde{x}^2 = PT^{-1}$$

otrzymujemy

$$\tilde{\theta} = d\tilde{w} - \tilde{x}^i d\tilde{\rho}_i = dS - T^{-1}dU - PT^{-1}dV. \qquad (10.14)$$

ponieważ $\phi + T^{-1}U + PVT^{-1} = S$ (na powierzchni termodynamicznej). Zgodnie ze wzorami (10.7) przetransformowany tensor metryczny jest dany wzorem

$$\tilde{g}^{ab}(\tilde{\rho}) = -\frac{\partial^2\tilde{\Omega}}{\partial\tilde{\rho}_a\partial\tilde{\rho}_b} = -\frac{\partial^2 S(U,V)}{\partial x^a \partial x^b}, \quad a,b=1,2, \quad x^1=U, \quad x^2=V, \qquad (10.15)$$

jest zatem równy entropowemu tensorowi metrycznemu Ruppeinera [61]. Zastosowanie kolejnej transformacji kontaktowej (oznaczonej kreską nad literą)

$$\bar{w} = U, \quad \bar{\rho}_1 = -S, \quad \bar{\rho}_2 = -V, \quad \bar{x}^1 = -T, \quad \bar{x}^2 = P \quad (C(k)=1) \qquad (10.16)$$

prowadzi do reprezentacji energetycznej, ponieważ

$$\bar{\theta} = d\bar{w} - \bar{x}^j d\bar{\rho}_j = dU - TdS + PdV = -T\,\tilde{\theta}. \qquad (10.17)$$

Zgodnie z (10.11) przetransformowany tensor $\bar{g}$ jest dany w postaci

$$\bar{g}^{rs}(\bar{\rho}) = -\rho\frac{\partial^2\bar{\Omega}}{\partial\bar{\rho}_r\partial\bar{\rho}_s} = T\frac{\partial^2 U(S,V)}{\partial x^r \partial x^s}, \quad r,s=1,2, \quad x^1=-S, \quad x^2=-V. \qquad (10.18)$$

Znak minus w pierwszej równości pojawił się stąd, że ogólna formuła (10.11) była otrzymana przy założeniu, że wyjściowy tensor metryczny był dany przez drugie pochodne potencjału ze znakiem plus, a nie minus tak jak w (10.15). Otrzymaliśmy więc relację pomiędzy metrykami Weinholda i Ruppeinera.

Wprowadzenie struktury metrycznej na przestrzeni parametrów termodynamicznych ma rozliczne zastosowania. Jednym z nich jest generowanie pochodnych cząstkowych funkcji termodynamicznych, w szczególności drugich pochodnych, z pewnego wyjściowego zbioru pochodnych poprzez zastosowanie transformacji kontaktowych i operacji tensorowych. W ten sposób można uzyskać pochodne fun-

kcji termodynamicznych, które mogłyby być trudne do obliczenia w inny sposób. Wiadomo na przykład, że łatwo jest wyrazić poprzez standardowe wielkości termodynamiczne drugie pochodne energii wewnętrznej U względem entropii S i objętości V, natomiast trudniej jest obliczyć bezpośrednio drugie pochodne S względem U i V. Poniższy przykład pokazuje zastosowanie do tego celu transformacji kontaktowej [11]. Przykład ten przedstawia de facto odwrócenie sytuacji z przykładu 10.1, ale wydobywa jej inne aspekty.

PRZYKŁAD 10.2. Rozważmy układ o dwóch stopniach swobody i niech

$$\theta = dU - TdS + PdV. \tag{10.19}$$

Niech rozmaitość Legendre'a $\mathcal{L}$ będzie parametryzowana przez S i V i niech jest dana równaniami

$$U = U(S,V), \qquad T = \frac{\partial U}{\partial S}, \qquad P = -\frac{\partial U}{\partial V}. \tag{10.20}$$

Tensor metryczny g na $\mathcal{L}$ niech ma postać

$$g_U(S,V) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial V} \\ -\frac{\partial P}{\partial S} & -\frac{\partial P}{\partial V} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{T}{C_V} & \frac{-T\alpha_P}{k_T C_V} \\ \frac{-T\alpha_P}{k_T C_V} & \frac{C_P}{V k_T C_V} \end{bmatrix}, \tag{10.21}$$

gdzie

$C_P = T(\partial S/\partial T)_P$ - pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu,

$C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ - pojemność cieplana przy stałej objętości,

$\alpha_P = V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ - współczynnik rozszerzalności termicznej,

$k_T = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$ - współczynnik ściśliwości izotermicznej.

Symbol $g_U(S,V)$ ma wskazywać, że używamy reprezentacji energetycznej, oraz że $\mathcal{L}$ jest parametryzowana przez S i V.

Dokonajmy transformacji kontaktowej

$$Z = S, \quad f_1 = T^{-1}, \quad f_2 = PT^{-1}, \quad g_1 = U, \quad g_2 = V. \qquad (10.22)$$

Transformacja ta jest ogólną transformacją kontaktową, ponieważ

$$\theta^U = dU - TdS + PdV = -T(dZ - f_1 dg_1 - f_2 dg_2) = -T\theta^Z = -T\theta^S \quad (10.23)$$

(opisuje ona przejście od reprezentacji energetycznej do entropijnej). Niech g_1 i g_2 parametryzują rozmaitość Legendre'a reprezentującą ten układ. Przetransformowany tensor metryczny na $\mathcal{S}$ będzie miał teraz postać

$$g'(g_1, g_2) = J^t g_U(S,V) J, \qquad (10.24)$$

gdzie J jest macierzą Jacobiego ograniczoną do $\mathcal{S}$, a J^t macierzą transponowaną,

$$J = \left.\frac{\partial(S,V)}{\partial(g_1,g_2)}\right|_{\mathcal{S}} = \left.\frac{\partial(S,V)}{\partial(U,V)}\right|_{\mathcal{S}}. \qquad (10.25)$$

Ponieważ przejście $(U,V) \longrightarrow (S,V)$ na $\mathcal{S}$ jest dane wzorami

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V, \qquad V = V \qquad (10.26)$$

(opuściliśmy tutaj jak i poprzednio N, ponieważ nie ma to wpływu na wyniki przy założeniu $N = \text{const} = 1$), to

$$J = \begin{bmatrix} T^{-1} & PT^{-1} \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \qquad (10.27)$$

i odpowiednio

$$g'(U,V) = J^t g_U(S,V) J = \begin{bmatrix} \frac{1}{TC_V} & \frac{Pk_T - T\alpha_P}{Tk_T C_V} \\ \frac{Pk_T - T\alpha_P}{Tk_T C_V} & \frac{P^2 V k_T - 2TPV\alpha_P + TC_P}{TVk_T C_V} \end{bmatrix}. \qquad (10.28)$$

Tensor metryczny g' jest raczej skomplikowany i w ogólności nie jest diagonalny. Jednakże na $\mathcal{S}$ reprezentującej gaz idealny czło-

ny niediagonalne znikają, ponieważ $k_T = P^{-1}$ i $\alpha_P = T^{-1}$ dla gazu idealnego.

Ponieważ dla jednego mola gazu idealnego $PV = RT$, $C_P = \frac{5}{2} R$ i $C_V = \frac{3}{2} R$, to g' daje w tym wypadku formę metryczną w postaci

$$(dl')^2 = \frac{1}{TC_V}(dU)^2 + \frac{P}{V}(dV)^2 = \frac{1}{TC_V}(dU)^2 + \frac{2C_V T}{3V^2}(dV)^2. \quad (10.29)$$

Oznacza to, że U i V określają współrzędne ortogonalne na powierzchni reprezentującej jeden mol gazu idealnego.

Macierz g' nie jest dana przez drugie pochodne jakiegoś potencjału termodynamicznego z powodu czynnika $-T$ przed θ_S (10.23). Na podstawie (10.19), (10.21), (10.23) i (10.24) widzimy, że macierz drugich pochodnych funkcji Z jest dana wyrażeniem

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial g_i \partial g_j}\right) = -T^{-1} g' = -T^{-1} J^t g_U(S,V) J. \quad (10.30)$$

zaś metryka Ruppeinera $g_{-S}(U,V)$ [61] jest dana wzorem

$$g_{-S}(U,V) = T^{-1} g' = T^{-1} J^t g_U(S,V) J. \quad (10.31)$$

Widzimy więc, że macierz drugich pochodnych entropii względem energii wewnętrznej i objętości możemy otrzymać mnożąc macierz (10.28) przez $-T^{-1}$, zaś macierz (10.28) otrzymaliśmy wcześniej przez zastosowanie transformacji kontaktowej do macierzy (10.21). Zastosowanie ograniczeń wynikających z drugiego prawa termodynamiki do macierzy odpowiadającej formie metrycznej $g_{-S}(U,V)$ dostarczy nam nowych nierówności termodynamicznych, które trudno byłoby uzyskać w inny sposób.

Forma metryczna o współczynnikach danych przez (10.31)

$$(dl)^2 = T^{-1}(dl')^2 = \frac{1}{T^2 C_V}(dU)^2 + \frac{2C_V}{3V^2}(dV)^2, \quad (10.32)$$

jest wygodna w ewentualnych zastosowaniach, ponieważ dzięki $U = C_V T$ oraz dzięki nowym logarytmicznym współrzędnym

$$x = C_v^{1/2} \ln U, \qquad y = \left(\frac{2}{3} C_v\right)^{1/2} \ln V \tag{10.33}$$

przyjmuje ona postać

$$(dl)^2 = (dx)^2 + (dy)^2. \tag{10.34}$$

Oznacza to, że krzywizna $\mathcal{S}$ znika w metryce (10.31). Otrzymaliśmy zatem potwierdzenie rezultatu z przykładu 9.1, w którym pokazano, że krzywizna powierzchni odpowiadającej gazowi doskonałemu wynosi zero. Nie dyskutowaliśmy krzywizny odpowiadającej metryce (9.37) z przykładu 9.2, tzn. w metryce generowanej przez wielki rozkład kanoniczny. Można pokazać, że krzywizna wynosi tam również zero; chociaż nie widać tego bezpośrednio ze względu na dobór współrzędnych na $\mathcal{S}$. Dla metryki (9.37) należałoby użyć formuł na krzywiznę skalarną Riemanna, podobnie jak zostało to zrobione w rozdz. 11 dla idealnych gazów kwantowych.

W przykładzie 10.2 przedstawiliśmy transformację kontaktową, która przeprowadza metrykę Weinholda $g_U(S,V)$ w metrykę g' konforemnie równoważną metryce Ruppeinera $g_{-S}(U,V)$. Ponieważ

$$\det J = T^{-1}, \tag{10.35}$$

to $\det g' = T^{-2} \det g_U(S,V)$ i odpowiednio

$$\det g_{-S}(U,V) = T^{-4} \det g_U(S,V). \tag{10.36}$$

Metryki Weinholda i Ruppeinera są więc konforemnie równoważne.

Jako przykłady rozpatrywaliśmy do tej pory metryki generowane przez rozkład Bogusławskiego oraz przez wielki rozkład kanoniczny. Nie używaliśmy rozkładu kanonicznego, ponieważ prowadzi on do metryki na przestrzeni jednowymiarowej (chodzi tu o g a nie o G) i geometria staje się wtedy trywialna. Można powiedzieć, że geometria Riemanna ujawnia swoje rozliczne aspekty dla $n \geq 2$, natomiast rozkład kanoniczny daje $n = 1$. Jednakże używając w fizyce statystycznej rozkładu kanonicznego, na ogół wcześniej

lub później przechodzi się do rozkładu Bogusławskiego lub wielkiego kanonicznego. Na przykład stosowanie transformaty Laplace'a (z całkowaniem po objętości) do obliczenia sumy stanów rozkładu kanonicznego faktycznie oznacza przejście do rozkładu Bogusławskiego. W następnym rozdziale zajmiemy się obliczaniem krzywizny riemannowskiej powierzchni stanow $\mathcal{S}$, co oczywiście ma sens tylko dla $n \geq 2$.

11. Krzywizna riemannowska a stabilność układów termodynamicznych

Zastosowanie metryki Riemanna do opisu układów termodynamicznych pozwala wykorzystać cały aparat matematyczny geometrii Riemanna. Po przebadaniu licznych przykładów okazało się, że szczególnie interesująco zachowuje się wielkość termodynamiczna będąca odpowiednikiem krzywizny skalarnej. Przeanalizowane przykłady [15,17,83,93] sugerują, aby riemannowskiej krzywiźnie skalarnej R nadać interpretację skalarnej miary stabilności układu termodynamicznego. Jest to jakościowo nowa miara stabilności, nie używana dotąd w termodynamice. Jak zostanie pokazane dalej, R w podejściu fenomenologicznym jest funkcją drugich i trzecich pochodnych potencjału termodynamicznego, natomiast ze statystycznego punktu widzenia R wyraża się przez drugie i trzecie momenty odpowiednich zmiennych stochastycznych.

W tym rozdziale będziemy korzystać z następującej definicji tensora metrycznego (por. (10.2))

$$g^{ij}(\rho) = \frac{\partial^2 \ln Z(\rho)}{\partial \rho_i \partial \rho_j}. \qquad (11.1)$$

Fakt, że tensor metryczny jest dany przez drugie pochodne pewnej funkcji znacznie upraszcza obliczanie symboli Christoffela, składowych tensora krzywizny i krzywizny skalarnej.

Symbole Christoffela

$$\Gamma^{ijk} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial g^{ij}}{\partial \rho_k} + \frac{\partial g^{ik}}{\partial \rho_j} - \frac{\partial g^{jk}}{\partial \rho_i}\right] \qquad (11.2)$$

redukują się w naszym przypadku do

$$\Gamma^{ijk} = \frac{1}{2}\frac{\partial g^{ij}}{\partial \rho_k} = \frac{1}{2}\frac{\partial^3 \ln Z}{\partial \rho_i \partial \rho_j \partial \rho_k}. \qquad (11.3)$$

Z kolei tensor krzywizny Riemanna

$$R^{ijkl} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 g^{jk}}{\partial\rho_i \partial\rho_l} - \frac{\partial^2 g^{ik}}{\partial\rho_j \partial\rho_l} + \frac{\partial^2 g^{il}}{\partial\rho_j \partial\rho_k} - \frac{\partial^2 g^{jl}}{\partial\rho_i \partial\rho_k}\right) +$$

$$+ g_{mn}\left(\Gamma^{mil}\Gamma^{njk} - \Gamma^{mik}\Gamma^{njl}\right) \qquad (11.4)$$

redukuje się do

$$R^{ijkl} = g_{mn}\left(\Gamma^{mik}\Gamma^{njk} - \Gamma^{mik}\Gamma^{njl}\right), \qquad (11.5)$$

ponieważ wyrazy w pierwszym nawiasie w (11.4) znoszą się nawzajem. Pomimo tego uciążliwości obliczenia krzywizny rosną bardzo szybko wraz ze wzrostem wymiaru przestrzeni. Będziemy tutaj rozważać układy o dwóch stopniach swobody, tzn. układy charakteryzowane dwiema temperaturami statystycznymi ρ_1 i ρ_2. Na dwuwymiarowych rozmaitościach Riemanna istnieje tylko jedna niezależna, nieznikająca składowa tensora krzywizny, mianowicie R^{1212}. Zatem krzywizna skalarna zdefiniowana ogólnie wyrażeniem

$$R = g_{jk} R_i^{jik} \qquad (11.6)$$

jest dana bardzo prostym wzorem [90]

$$R = \frac{2}{\det g} R^{1212}. \qquad (11.7)$$

Z dotychczasowych wzorów jest jasne, że wszystkie składowe Γ^{ijk}, R^{ijkl} oraz R są wyrażone przez drugie i trzecie pochodne $\ln Z$. Czwartych pochodnych nie trzeba obliczać, ponieważ zawierający je człon, tzn. pierwszy nawias w (11.4), jest równy zeru. Fakt ten jest bardzo korzystny ze względów rachunkowych i interpretacyjnych, ponieważ trzecie pochodne $\ln Z$ względem ρ_i wyrażają się przez trzecie momenty i korelacje zmiennych stochastycznych F^i. Pochodne wyższych rzędów już nie mają tej własności. Dla przykładu czwarte pochodne $\ln Z$ są kombinacjami liniowymi czwartych momentów i iloczynów drugich momentów. Warto jeszcze zauważyć, że w przypadku dwuwymiarowym R można zapisać w postaci wyznacznika

$$R = \frac{2}{(\det g)^2}\begin{vmatrix} g^{11} & g^{22} & g^{12} \\ \partial g^{11}/\partial\rho_1 & \partial g^{22}/\partial\rho_1 & \partial g^{12}/\partial\rho_1 \\ \partial g^{11}/\partial\rho_2 & \partial g^{22}/\partial\rho_2 & \partial g^{12}/\partial\rho_2 \end{vmatrix}. \qquad (11.8)$$

Przystępujemy obecnie do obliczenia tensorów metrycznych i krzywizn skalarnych R dla idealnych gazów kwantowych: idealnego gazu Bosego i idealnego gazu Fermiego [17]. Do końca tego rozdziału będziemy się posługiwać w znacznym stopniu standardową notacją, używaną np. w podręczniku Pathrii [91]. Tam też można znaleźć standardowy materiał dotyczący tych układów, który w większości będzie tu pominięty.

Punktem wyjścia do badania gazów kwantowych jest wielki rozkład kanoniczny

$$\rho = Z^{-1}(\beta,\gamma)\,\exp\left[-\beta H - \gamma N\right], \qquad (11.9)$$

gdzie $\beta \equiv -\rho_1 = (kT)^{-1}$, $\gamma \equiv -\rho_2 = -\mu(kT)^{-1}$, H i N są odpowiednio operatorami energii i ilości cząstek, k - stała Boltzmanna. Suma stanów

$$Z(\beta,\gamma) = \mathrm{Tr}\,\exp(-\beta H - \gamma N) \qquad (11.10)$$

może być wyrażona przez potencjał Kramersa q, $q = k\ln Z$, który jest równy PV/T [91, 92]. Zatem

$$Z = e^{q/k} = e^{PV/kT} = e^{\alpha V}, \qquad \alpha = P/kT. \qquad (11.11)$$

Zależność Z od β i γ oznacza, że P jest funkcją β i γ. Dzięki (11.11) możemy napisać

$$\rho = \exp(-\alpha V - \beta H - \gamma N) \qquad (11.12)$$

i odpowiednio

$$d\ln\rho = -V d\alpha - H d\beta - N d\gamma. \qquad (11.13)$$

Pomimo że V, H i N występują w (11.12) i (11.13) pozornie na

równych prawach, to ich role są pojęciowo różne. Operatory H i N reprezentują tu wielkości stochastyczne, podczas gdy objętość V jest ustaloną wielkością klasyczną, a nie operatorem. Forma kontaktowa ma tu postać

$$\theta = \langle -d\ln\rho \rangle = Vd\alpha + Ud\beta + Nd\gamma. \qquad (11.14)$$

Wielki rozkład kanoniczny zastosowany do idealnego nierelatywistycznego gazu bezspinowych bozonów o masach m prowadzi do dwóch równań [91, 92]:

$$\ln Z = \frac{PV}{kT} = \lambda^{-3} V \, \bar{g}_{3/2}(\eta), \qquad (11.15)$$

$$n = \lambda^{-3} \, \bar{g}_{3/2}(\eta), \qquad n = N/V, \qquad (11.16)$$

gdzie

$$\lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2} = h\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2} \qquad (11.17)$$

jest tzw. średnią termiczną długością fali cząstek,

$$\bar{g}_l(\eta) = \frac{1}{\Gamma(l)} \int_0^\infty \frac{x^{l-1}}{\eta^{-1} e^x - 1} \, dx, \qquad 0 \le \eta \le 1, \qquad (11.18)$$

jest całką Bosego-Einsteina, $\Gamma(l)$ jest funkcją gamma Eulera, natomiast

$$\eta = e^{-\gamma} = e^{\mu/kT} \qquad (11.19)$$

nazywana jest *aktywnością* lub *lotnością* (ang. fugacity). Dla cząstek o dowolnym całkowitym spinie prawe strony wzorów (11.15) i (11.16) należy pomnożyć przez stopień degeneracji związany ze spinem.

Dla bozonów $\mu \le 0$ i dlatego η zmienia się od 0 do 1. Należy jednak zaznaczyć, że o ile relacja (11.15) jest dokładna (w ramach rozpatrywanego modelu), to związek (11.16) zachodzi tylko dla temperatur T wyższych od temperatury kondensacji Bosego-Einsteina T_c, bowiem otrzymuje się go po zaniedbaniu obsadzenia stanu podstawowego. Dokładny związek ma postać

$n - n_o = \lambda^{-3}\,\bar{g}_{3/2}(\eta)$. W dalszym ciągu będziemy jednak używać przybliżonej relacji (11.16).

Łatwo sprawdzić, że dla η spełniających warunek $0 < \eta < 1$, można $\bar{g}_l(\eta)$ rozwinąć na szereg potęgowy względem η

$$\bar{g}_l(\eta) = \sum_{j=1}^{\infty} \eta^j j^{-l} , \qquad (11.20)$$

który dla interesujących nas wartości η jest zbieżny dla $l > 1$. Będziemy także potrzebować $\bar{g}_l(\eta)$ dla $l = 1/2$ oraz $l = -1/2$. Szereg (11.20) dla tych wartości l jest zbieżny dla $0 < \eta < 1$, natomiast jest rozbieżny dla $\eta = 1$ (należy więc wykluczyć tutaj przypadek $T = \infty$ oraz $\mu = 0$ (fotony)). Z (11.18) lub z (11.20) otrzymujemy ważną i użyteczną relację

$$\bar{g}_{l-1}(\eta) = \eta \frac{\partial \bar{g}_l(\eta)}{\partial \eta} \qquad (11.21)$$

słuszną dla dowolnych l.

Składowe tensora metrycznego (11.1) dzięki relacjom (11.15) i (11.16) przyjmują postać

$$g^{11} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{15}{4}\lambda^{-3} V \beta^{-2}\,\bar{g}_{5/2}(\eta) = \frac{15}{4}\beta^{-2}\frac{PV}{kT} ,$$

$$g^{12} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta \partial \gamma} = \frac{3}{2}\lambda^{-3} V \beta^{-1}\,\bar{g}_{3/2}(\eta) = \frac{3}{2} NkT , \qquad (11.22)$$

$$g^{22} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \gamma^2} = \lambda^{-2} V\,\bar{g}_{1/2}(\eta).$$

Wyznacznik tensora metrycznego wyrażony przez funkcje $\bar{g}_l(\eta)$ ma postać

$$\det g = \frac{3}{4}\lambda^{-6} V^2 \beta^{-2}\left[5\bar{g}_{5/2}(\eta)\bar{g}_{1/2}(\eta) - 3\bar{g}^2_{3/2}(\eta)\right]. \qquad (11.23)$$

Widać więc, że metryka (11.22) ulega degeneracji dla $\eta = 0$, ale nie stanowi to problemu, ponieważ dla $\eta = 0$ wszystkie funkcje

$\bar{g}_l(\eta)$ przyjmują wartość zero i zgodnie z (11.15) i (11.16) odpowiada to stanowi z $P = 0$ i $n = 0$, czyli stanowi próżni. Dla małych, ale nie zaniedbywalnych η (granica klasyczna lub wysokotemperaturowa) można przyjąć $\bar{g}(\eta) \cong \eta$ (patrz (11.20)) i wtedy

$\det g \cong \frac{3}{2} \lambda^{-6} V^2 \beta^{-2} \eta^2$ jest wielkością dodatnią. Z drugiej strony, dla $\eta \longrightarrow 1$, $\det g$ zmierza do plus nieskończoności, ponieważ $\bar{g}_l(1)$ jest rozbieżne dla $l \leq 1$.

Dla trzecich pochodnych $\ln Z$, dzięki (11.9), (11.10) i (11.15) otrzymujemy

$$\frac{\partial^3 \ln Z}{\partial \beta^3} = - \langle (H - \langle H \rangle)^3 \rangle = - \frac{105}{8} \lambda^{-3} V \beta^{-3} \bar{g}_{5/4}(\eta),$$

$$\frac{\partial^3 \ln Z}{\partial \gamma \partial \beta^2} = - \langle (H - \langle H \rangle)^2 (N - \langle N \rangle) \rangle = - \frac{15}{4} \lambda^{-3} V \beta^{-2} \bar{g}_{3/2}(\eta), \qquad (11.24)$$

$$\frac{\partial^3 \ln Z}{\partial \beta \partial \gamma^2} = - \langle (H - \langle H \rangle)(N - \langle N \rangle)^2 \rangle = - \frac{3}{2} \lambda^{-3} V \beta^{-1} \bar{g}_{1/2}(\eta),$$

$$\frac{\partial^3 \ln Z}{\partial \gamma^3} = - \langle (N - \langle N \rangle)^3 \rangle = -\lambda^3 V \bar{g}_{-1/2}(\eta).$$

Ostatecznie z (11.8), (11.22), (11.23) i (11.24) otrzymujemy na krzywiznę skalarną R następujące wyrażenie

$$R = \frac{5\lambda^3}{V} \frac{\bar{g}^2_{3/2}(\eta)\bar{g}_{1/2}(\eta) - 2\bar{g}_{5/2}(\eta)\bar{g}^2_{1/2}(\eta) + \bar{g}_{5/2}(\eta)\bar{g}_{3/2}(\eta)\bar{g}_{-1/2}(\eta)}{[5\bar{g}_{5/2}(\eta)\bar{g}_{1/2}(\eta) - 3\bar{g}^2_{3/2}(\eta)]^2}. \qquad (11.25)$$

Dla idealnego gazu fermionów o spinie s można powtórzyć całą dotychczasową procedurę zastępując wszędzie $\bar{g}_l(\eta)$ przez $(2s+1) f_l(\eta)$, gdzie

$$f_l(\eta) = \frac{1}{\Gamma(l)} \int_0^\infty \frac{x^{l-1}}{\eta^{-1} e^x + 1} dx, \qquad 0 \leq \eta < \infty. \qquad (11.26)$$

jest całką Fermiego-Diraca. Dla fermionów potencjał chemiczny μ może być dodatni lub ujemny, $-\infty < \mu < +\infty$, i odpowiednio $0 < \eta < \infty$. Dla $\eta < 1$, $f_l(\eta)$ można rozwinąć na szereg potęgowy postaci

$$f_l(\eta) = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \eta^j j^{-l}. \qquad (11.27)$$

Dla $\eta > 1$ należy stosować dokładną formułę (11.26) lub inne rozwinięcie - względem $(\ln\eta)^{-1}$. W tej pracy ograniczamy się jednak tylko do $0 < \eta < 1$ i przyjmujemy rozwinięcie (11.27) za zadowalające. Odpowiednikiem wzoru (11.25) na krzywiznę dla fermionów jest wyrażenie

$$R = \frac{5\lambda^3}{V} \frac{f_{3/2}^2(\eta) f_{1/2}(\eta) - 2 f_{5/2}(\eta) f_{1/2}^2(\eta) + f_{5/2}(\eta) f_{3/2}(\eta) f_{1/2}(\eta)}{(2s+1)\,[5 f_{5/2}(\eta) f_{1/2}(\eta) - 3 f_{3/2}^2(\eta)]^2}. \qquad (11.28)$$

Na marginesie zauważmy jeszcze, że fermionowy odpowiednik relacji (11.16) jest praktycznie dokładny (w ramach modelu gazu idealnego), ponieważ zaniedbanie stanu podstawowego jest nieistotne (liczba cząstek w tym stanie wynosi 0 lub 1).

Formuły (11.25) i (11.28) na krzywiznę skalarną są bardzo skomplikowane. Są one znacznie trudniejsze do analizy jakościowej niż odpowiednie wzory na krzywiznę dla gazów klasycznych [83] i układów magnetycznych [93, 15]. Faktycznie trudno jest oszacować nawet znak R dla różnych wartości β i γ (lub λ i η). Jedynie w granicy klasycznej, $\bar{g}_l(\eta) \cong f_l(\eta) \cong \eta$ widać od razu, że $R = 0$. Rezultat ten zgadza się z wcześniej prezentowanymi wynikami dla klasycznego gazu idealnego. Ze względu na trudności w dokonaniu jakościowej analizy wyrażeń (11.25) i (11.28) zostały przeprowadzone obliczenia numeryczne krzywizn. Wyniki są zestawione w poniższej tabeli.

Tabela 11.1. Krzywizna skalarna R dla wybranych wartości aktywności η dla bozonów (w jednostkach $5\lambda^3 V^{-1}$) i fermionów (w jednostkach $5\lambda^3 V^{-1}(2s+1)^{-1}$)

η	Krzywizna skalarna R	
	bozony	fermiony
0.100	0.4539×10^{-1}	-0.7334×10^{-1}
0.300	0.4852×10^{-1}	-0.1805
0.500	0.5337×10^{-1}	-0.4916
0.700	0.6245×10^{-1}	-0.2226×10^{1}
0.900	0.9187×10^{-1}	-0.6608×10^{4}
0.910	0.9563×10^{-1}	-0.2909×10^{4}
0.920	0.1001	-0.4131×10^{3}
0.930	0.1054	-0.1575×10^{3}
0.940	0.1121	-0.8268×10^{2}
0.950	0.1207	-0.5095×10^{2}
0.960	0.1323	-0.3459×10^{2}
0.970	0.1493	-0.2505×10^{2}
0.980	0.1778	-0.1909×10^{2}
0.990	0.2423	-0.1493×10^{2}

Obliczenia przeprowadzono dla $(kT)^{-1}$ = const, tzn. dla jednej izotermy. Jest to uzasadnione tym, że dla idealnego gazu Bosego (Fermiego) wszystkie izotermy są jakościowo podobne. Z tabeli widać, że dla bozonów R jest zawsze dodatnie i jest funkcją monotoniczną η, $R\longrightarrow 0$ dla $\eta\longrightarrow 0$ oraz $R\longrightarrow +\infty$ dla $\eta\longrightarrow 1$. Dla fermionów R obliczono w przedziale $0 < \eta < 1$ i w całym tym przedziale R jest ujemne.

Objętość V występująca we wzorach na R i we wzorach poprzedzających obliczenie R nie jest istotna. V można by opuścić, gdyby wziąć "intensywny" tensor metryczny

$$g^{,ij} = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\rho_i\,\partial\rho_j}\,. \qquad (11.29)$$

Wtedy krzywizna nie zależałaby od objętości i byłaby funkcją

drugich i trzecich momentów zmiennych stochastycznych F^i odniesionych do jednostki objętości.

Z fizycznego punktu widzenia R jest nową wielkością, która nie była dotychczs rozważana w tradycyjnych sformułowaniach termodynamiki. Narzucenie jakiegokolwiek warunku na R stanowiłoby wyjście poza standardowe zasady termodynamiki. Pierwsza zasada termodynamiki dotyczy pierwszych pochodnych potencjałów termodynamicznych, czyli pierwszych momentów zmiennych stochastycznych F^i. Druga zasada nakłada ograniczenia na drugie pochodne potencjałów, czyli na drugie momenty zmiennych stochastycznych F^i. Narzucenie jakichś warunków na R oznaczałoby narzucenie warunków na trzecie i drugie pochodne potencjałów termodynamicznych, czyli na trzecie i drugie momenty zmiennych stochastycznych F^i. W tym sensie nałożenie ograniczeń na R byłoby równoważne z postulowaniem nowej zasady termodynamiki. Przed nałożeniem jakichkolwiek ograniczeń na R należy zastanowić się nad fizyczną interpretacją tej wielkości.

Z doświadczenia dobrze jest wiadomym, że w układach jednofazowych z dala od punktów krytycznych fluktuacje są zaniedbywalnie małe i odpowiednio układy takie są względnie stabilne. Fluktuacje nabierają znaczenia w układach wielofazowych, a szczególnie w otoczeniu punktów krytycznych. W rezultacie w najbliższym otoczeniu punktów krytycznych układy stają się bardzo niestabilne. Krzywizna skalarna R wyraża się przez drugie i trzecie momenty fluktuacji, zatem R można traktować jako pewną łączną, skalarną miarę fluktuacji zachodzących w układzie. Ponieważ R dla idealnego gazu klasycznego jest identycznościowo równe zeru, to R zależy tylko od tej części fluktuacji, która pochodzi od oddziaływań molekuł układu. Z tego względu można by też interpretować R jako skalarną miarę odstępstwa układu od "idealności". Jeszcze inaczej, R można traktować jako miarę stabilności układu: im większe R, tym mniej stabilny jest układ. Ta interpretacja krzywizny została zaproponowana wspólnie z H. Janyszkiem przez autora tej pracy [13, 15, 17, 21, 83]. Dla wszystkich przebadanych do tej pory układów - za wyjątkiem fermionów, które przedy-

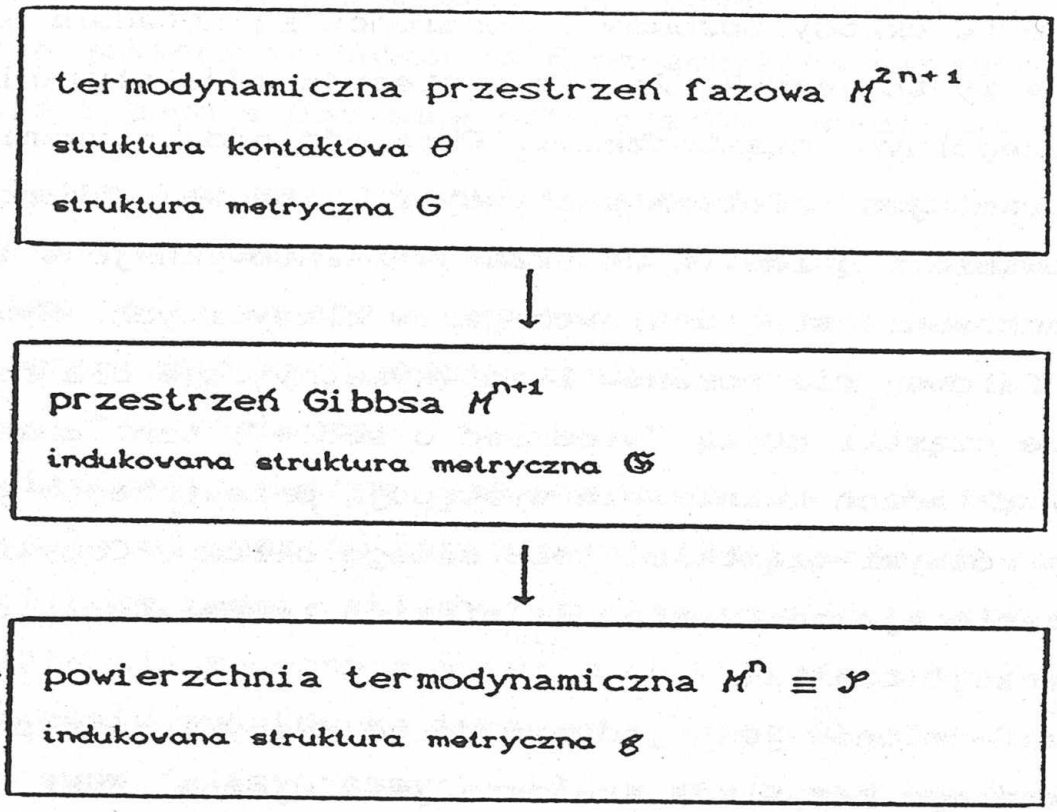
skutujemy osobno nieco później - krzywizna była nieujemna i potwierdzała zaproponowaną interpretację R. Powyższe potwierdza również tabela 11.1 w odniesieniu do idealnego gazu bozonów. W granicy klasycznej (małe η) gaz bozonowy jest daleko od obszaru, w którym zachodzi kondensacja Bosego-Einsteina i jest względnie stabilny. W miarę wzrostu η układ zbliża się do obszaru kondensacji i staje się mniej stabilny - R rośnie. Zmierzanie R do plus nieskończoności dla $\eta \longrightarrow 1$ odpowiada kondensacji Bosego-Einsteina. Kondensację tę formalnie traktuje się jako rodzaj przejścia fazowego, chociaż jest to przejście innego typu niż dobrze znane przejścia gaz - ciecz lub ciecz - faza stała.

Rozpatrywane tu układy bozonów i fermionów są układami idealnymi. Nie znaczy to jednak, że nie występują oddziaływania pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami. Obecność oddziaływania pomiędzy cząstkami jest efektem statystyki kwantowej. To powoduje, że zachowanie się idealnych układów kwantowych jest zupełnie inne od zachowania się idealnych gazów klasycznych. Symetryzacja funkcji falowej dla bozonów i antysymetryzacja dla fermionów oznacza, że cząstki muszą "wiedzieć o sobie", tzn. muszą oddziaływać; w układach kwantowych występują przestrzenne korelacje pomiędzy różnymi cząstkami tego samego układu. Oczywiście te korelacje nabierają znaczenia dla niskich temperatur i dla dużych koncentracji cząstek.

Idealny gaz fermionów jest jedynym do tej pory znanym przypadkiem, dla którego krzywizna skalarna jest ujemna. Fakt ten nie obala wysuniętej wcześniej interpretacji R, lecz uwypukla na jeszcze jeden sposób wyjątkowy charakter tego układu. W idealnym gazie Bosego fluktuacje są większe niż w idealnym gazie klasycznym na skutek występowania dodatnich przestrzennych korelacji wywołanych statystycznym efektem przyciągania się cząstek [91, 92] i dlatego R jest dodatnie. Przeciwnie, w idealnym gazie Fermiego fluktuacje są mniejsze niż w idealnym gazie klasycznym na skutek wystąpienia ujemnych korelacji przestrzennych wywołanych statystycznym efektem odpychania się cząstek (zakaz Pauliego) i dlatego R jest ujemne. Gdyby fluktuacje lub stabilność idealnego gazu klasycznego nazwać normalną, to fluktuacje w gazie bozonowym są "ponadnormalne" (stabilność "podnormalna"), natomiast w gazie fermionowym fluktuacje są "podnormalne" (stabilność "ponadnormalna").

12. Uwagi końcowe

Pomijając rozszerzone termodynamiczne przestrzenie fazowe, o których zamieszczaliśmy tylko krótkie wzmianki, zajmowaliśmy się w tej pracy trzema typami przestrzeni termodynamicznych. Każda przestrzeń była wyposażona w jedną lub dwie struktury geometryczne. Sumuje to krótko poniższy diagram.



Ten schemat wyraźnie wskazuje, że przedstawiona w tej pracy geometryzacja termodynamiki jest kolejnym istotnym rozwinięciem ideii Gibbsa.

Za każdym razem zastosowanie nowej metody i nowych narzędzi matematycznych pogłębia zrozumienie teorii fizycznej i wydobywa jej nowe aspekty. W pracy tej staraliśmy się pokazać, że wykorzystanie metod geometrii różniczkowej w termodynamice ma nie tylko znaczenie techniczne i porządkujące, lecz pozwala uzyskiwać nowe rezultaty. Przykładów takich nowych rezultatów dostarcza zastosowanie pól kontaktowych X_f przedstawione w rozdz. 5 oraz wykorzystanie krzywizny skalarnej Riemanna do opisu stabilności układów termodynamicznych.

Metryki i krzywizny termodynamiczne wymagają dalszych badań, ponieważ obecnie są to zagadnienia bardzo nowe i słabo jeszcze zbadane. W szczególności dotyczy to zastosowań metryk G i ⊗. Warto zauważyć, że pod wpływem ogólnych przekształceń kontaktowych (dopuszczalnych przez pierwsze prawo termodynamiki) tensory metryczne transformują się w sposób konforemny w znaczeniu opisanym w rozdz. 10. Można więc stwierdzić, że struktura termodynamiki "nie jest sztywna" w tym sensie, że dopuszcza przekształcenia nieizometryczne. Jest to spowodowane tym, że drugie prawo termodynamiki wyraża się przez nierówności.

Pewne rezultaty wskazują na to, że metryka i krzywizna termodynamiczna mogą mieć pewne znaczenie w teorii wykładników krytycznych. W pracy dotyczącej zastosowań geometrii Riemanna do układów magnetycznych [15] przeanalizowano między innymi 1-wymiarowy model Isinga (oddziaływania krótkozasięgowe) oraz model średniego pola (oddziaływania długozasięgowe) dla ferromagnetyka. W modelu średniego pola tensor metryczny był zdegenerowany, ale degenerację tę udało się usunąć przez uwzględnienie energii termicznej sieci spinowej. Dla obu modeli ferromagnetyka krzywizna skalarna była dodatnia i zmierzała do plus nieskończoności przy zbliżaniu się do punktu krytycznego (punktu Curie). W pracy tej została wysunięta teza, że dopuszczalne są tylko takie modele statystyczne układów termodynamicznych, dla których krzywizna R jest dodatnia i zmierza do nieskończoności przy zbliżaniu się do punktów krytycznych. Stosując to założenie dla klasy modeli spełniających założenia hipotezy skalowania [95], H. Janyszek pokazał [83], że prowadzi ono do pewnych nowych nierówności pomiędzy indeksami krytycznymi. Otrzymane nierówności były zgodne z wartościami wykładników krytycznych otrzymywanych doświadczalnie, jak i z wartościami wykładników obliczonymi dla różnych modeli. Zagadnienie to również wymaga dalszych badań.

Na zakończenie odnotujmy, że zostały podjęte nieliczne próby zastosowania geometrii Finslera [96,97,21] do termodynamiki stanów nierównowagi. Obliczenia są tu jednak trudniejsze niż w geometrii Riemanna, ponieważ tensor metryczny Finslera zależy nie tylko od punktu, ale również od kierunku. Ta zależność od kierunku jest jednak istotna dla opisu procesów nierównowagowych.

Literatura

[1] C.E. Shannon, Bell Syst. Techn. J. 27, 379, 623 (1948).

[2] E.T. Jaynes, Phys. Rev. 106, 620 (1957).

[3] R.S. Ingarden, K. Urbanik, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Phys. Astron. IX, 313 (1961).

[4] J.W. Gibbs, Collected Works, Vol. 1, *Thermodynamics*, Longmans, New York 1928 (tłum. ros., Nauka, Moskwa 1982).

[5] R. Hermann, *Geometry, Physics and Systems*, Dekker, New York 1973.

[6] R. Mrugała, *Geometria przestrzeni termodynamicznych*, praca doktorska, Toruń 1978.

[7] R. Mrugała, Rep. Math. Phys. 14, 419 (1978).

[8] R. Mrugała, Acta Phys. Polon. A58, 19 (1980).

[9] R. Mrugała, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Phys. Astron. XXVIII, 13 (1980).

[10] R. Mrugała, *Differential Geometry of Thermodynamics* w Proceedings of the Budapest Conference on Differential Geometry, Budapest 1983.

[11] R. Mrugała, Physica 125A, 631 (1984).

[12] R. Mrugała, Rep. Math. Phys. 21, 197 (1985).

[13] R. Mrugała, *Information Geometry of Nonideal Gases*, w Transactions of the Tenth Prague Conference on Information Theory, Statistical Decision Functions, Random Processes, Academia, 193, Prague 1988.

[14] R. Mrugała, *Contact Geometry of Thermodynamics*, Proceedings of the Workshop on Geometrical Methods in Theoretical Physics in Ferrara 1987, Bibliopolis, Napoli 1988 (18 stron).

[15] H. Janyszek, R. Mrugała, Phys. Rev. A39, 6515 (1989).

[16] H. Janyszek, R. Mrugała, Rep. Math. Phys. 27, 145 (1989).

[17] H. Janyszek, R. Mrugała, J. Phys. A23, 467 (1990).

[18] R.S. Ingarden, A. Jamiołkowski, R. Mrugała, *Fizyka statystyczna i termodynamika*, PWN, Warszawa 1990.

[19] R. Mrugała, J.D. Nulton, J.Ch. Schön, P. Salamon, Phys. Rev. A 41, 3156 (1990).

[20] R. Mrugała, J.D. Nulton, J.Ch. Schön, P. Salamon, *Contact Structure in Thermodynamic Theory*, w druku w Rep. Math.

Phys. (1990).

[21] H. Janyszek, R. Mrugała, *Riemannian and Finslerian Geometry and Fluctuations of Thermodynamical Systems*, w druku w Advances of Thermodynamics Series, vol. 3, Taylor & Francis, New York.

[22] J. Kijowski, W.M. Tulczyjew, *A Symplectic Framework for Field Theories*, Lecture Notes in Physics, Vol. 107, Springer, Berlin 1979.

[23] C. Ehresmann, *Introduction à la Théorie des Structures Infinitésimales et des Pseudo-Groupes de Lie*, w Coll. Géom. Différ. Strasbourg, C.N.R.S., 97 (1953).

[24] A.M. Vinogradov, I.S. Krasilszczik, V.V. Łyczagin, *Wwiedenije w geometriju nieliniejnych differencialnych urawnienij*, Nauka, Moskwa 1986.

[25] V.V. Łyczagin, Uspechi Matematiczeskich Nauk XXX, 101 (1975).

[26] Yung-Chen Lu, *Singularity Theory and an Introduction to Catastrophe Theory*, Springer, New York 1976.

[27] Th. Bröcker, L. Lander, *Differentiable Germs and Catastrophes*, Cambridge Univ. Press , Cambridge 1975 (tłum. ros., Mir, Moskwa 1977).

[28] H.I. Levine, *Singularities of Differentiable Mappings*, w Proceedings of Liverpool Singularities - Symposium I, Lecture Notes in Mathematics 192, Springer, Berlin 1971.

[29] M. Golubitsky, V. Guillemin, *Stable Mappings and Their Singularities*, Springer, New York 1973 (tłum. ros., Mir, Moskwa 1977).

[30] A. Majthaty, *Foundations of Catastrophe Theory*, Pitman, Boston 1985.

[31] W. Kondracki, J. Rogulski, *Metody geometryczne w mechanice klasycznej i klasycznej teorii pola*, Wydaw. Uniw. Warszawskiego, Warszawa 1978.

[32] R. Gilmore, J. Chem. Phys. 75, 5964 (1981).

[33] R. Gilmore, J. Chem. Phys. 77, 5853 (1982).

[34] W.I. Arnold, *Metody matematyczne mechaniki klasycznej*, PWN, Warszawa 1981.

[35] R. Abraham, J.E. Marsden, *Foundations of Mechanics*, Benjamin, London 1978.

[36] R.S. Ingarden, A. Jamiołkowski, *Mechanika klasyczna*, PWN, Warszawa 1980.

[37] J. Werle, *Termodynamika fenomenologiczna*, PWN, Warszawa 1957.

[38] K. Gumiński, *Termodynamika*, PWN, Warszawa 1982.

[39] L. Tisza, Ann. Phys. 13, 1 (1961).

[40] L. Tisza, *Generalized Thermodynamics*, MIT, Cambridge 1966.

[41] H.B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, New York 1960.

[42] D.E. Blair, *Contact Manifolds in Riemannian Geometry*, Lecture Notes in Math. 509, Springer, Berlin 1976.

[43] S. Sternberg, *Lectures on Differential Geometry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1964 (tłum. ros., Mir, Moskwa 1970).

[44] Y. Choquet-Bruhat, C. De Witt-Morette, M. Dillard-Bleick, *Analysis, Manifolds and Physics*, North-Holland, Amsterdam 1977.

[45] A. Goetz i inni, *Zewnętrzne formy różniczkowe*, WNT, Warszawa 1965.

[46] B.F. Schutz, *Geometrical Methods of Mathematical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge 1982 (tłum. ros., Mir, Moskwa 1984).

[47] C. von Westenholz, *Differential Forms in Mathematical Physics*, North-Holland, Amsterdam 1981.

[48] R.L. Bishop, S.I. Goldberg, *Tensor Analysis on Manifolds*, Dover Publications, New York 1974.

[49] C. Carathéodory, *Variationsrechnung und Partielle Differentialgleichungen Erster Ordnung*, Teubner, Leipzig 1935.

[50] J.J. Sławianowski, *Geometria przestrzeni fazowych*, PWN, Warszawa, 1975.

[51] J.J. Sławianowski, Rep. Math. Phys. 2, 11 (1971).

[52] M.J. Sewell, *Maximum and Minimum Principles*, Cambridge University Press, Cambridge 1987.

[53] A.S. Wightman, *Convexity and the Notion of Equilibrium State in Thermodynamics and Statistical Mechanics*, jako wstęp do książki R.B. Israel, *Convexity in the Theory of Lattice Gases*, Princeton University Press, Princeton 1979.

[54] S. Kobayashi, K. Nomizu, *Foundations of Differential Geome-*

try, Wiley, New York 1963 (tłum. ros., Nauka, Moskwa 1981).
[55] W.M. Boothby, H.C. Wang, Ann. Math. 68, 721 (1958).
[56] J.W. Gray, Ann. Math. 69, 421 (1959).
[57] S. Kobayashi, *Transformation Groups in Differential Geometry*, Springer, Berlin 1972 (tłum. ros., Nauka, Moskwa 1986).
[58] N.E. Hurt, *Geometric Quantization in Action*, Reidel, Dordrecht 1983 (tłum. ros. Mir, Moskwa 1985).
[59] D.G.B. Edelen, *Applied Exterior Calculus*, Wiley, New York 1985.
[60] F. Weinhold, J. Chem. Phys. 63, 2479, 2484, 2488, 2496 (1975); 65, 559 (1976).
[61] G. Ruppeiner, Phys. Rev. A20, 1608 (1979).
[62] A. Einstein, Ann. Phys. 33, 1275 (1910).
[63] L. Landau, E. Lifszic, *Fizyka statystyczna*, PWN, Warszawa 1959.
[64] R. Gilmore, Phys. Rev. A30, 1994 (1984).
[65] A. Rényi, *Wahrscheinlichkeitsrechnung*, VEB Verlag d. Wiss., Berlin 1962.
[66] A. Wehrl, Rev. Mod. Phys. 50, 221 (1978).
[67] H. Jeffreys, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, Vol. 186, 453 (1946).
[68] H. Jeffréys, *Theory of Probability*, Oxford Univ. Press, Oxford 1948.
[69] S. Kullback, R.A. Leibler, Ann. Math. Stat. 22, 79 (1950).
[70] S. Kullback, *Information Theory and Statistics*, Wiley, New York 1959 (tłum. ros., Nauka, Moskwa 1967).
[71] R.A. Fisher, Phil. Trans. Roy. Soc. A222, 309 (1921).
[72] R.A. Fisher, Ann. Eugenics 8, 376 (1938).
[73] W.T. Eadie, D. Drijard, F.E. James, M. Roos, B. Sadoulet, *Metody statystyczne w fizyce doświadczalnej*, PWN, Warszawa 1989.
[74] C.R. Rao, Bull. Calcutta Math. Soc. 37, 81 (1945).
[75] P.O. Mahalanobis, Proc. Nat. Inst. Sci. India 2, 49 (1936).
[76] R.S. Ingarden, Tensor N.S. 30, 201 (1976).
[77] R.S. Ingarden, Y. Sato, K. Sugawa, M. Kawaguchi, Tensor N.S. 33, 347 (1979).
[78] R.S. Ingarden, Mem. Sagami Inst. Techn. 12, 83 (1978).

[79] R.S. Ingarden, M. Kawaguchi, Y. Sato, Tensor N.S. 39, 269 (1982).

[80] R.S. Ingarden, H. Janyszek, Tensor N.S. 39 279 (1982).

[81] R.S. Ingarden, H. Janyszek, A. Kossakowski, T. Kawaguchi, Tensor N.S. 37, 105 (1982).

[82] H. Janyszek, Rep. Math. Phys. 24, 1, 11 (1986).

[83] H. Janyszek, J. Phys. A: Math. Gen. 23, 467 (1990).

[84] F. Schlögl, Z. Phys. 191, 81 (1966).

[85] N.N. Čencov, *Statistical Decision Rules and Optimal Inference*, Transl. Math. Monographs 53, Amer. Math. Soc., Providence, R.I. 1981 (wydanie ros. Nauka, Moskwa 1970).

[86] S.I. Amari, *Differential-Geometrical Methods in Statistics*, Lecture Notes in Statistics 28, Springer, Berlin 1985.

[87] F. Schlögl, Z. Phys. 267, 77 (1974).

[88] F. Schlögl, Z. Phys. 359, 449 (1985).

[89] S.A. Boguslawski, *Dzieła zebrane*, GIFML, Moskwa 1961 (w jęz. rosyjskim).

[90] B.A. Dubrovin, S.P. Novikov, A.T. Fomienko, *Geometria współczesna*, Nauka, Moskwa 1986 (w jęz. rosyjskim).

[91] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Pergamon, Oxford 1972.

[92] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley, New York 1975 (tłum. ros. Mir, Moskwa 1978).

[93] G. Ruppeiner, Phys. Rev. A24, 488 (1981).

[94] N. Ch. Ibragimov, *Gruppy preobrazowanij w matematiczeskoj fizikie*, Nauka, Moskwa 1983.

[95] J. Klamut, K. Durczewski, J. Sznajd, *Wstęp do teorii przejść fazowych*, Ossolineum, Wrocław 1979.

[96] R.S. Ingarden, *Geometry of thermodynamics*, w Peoc. XV Conf. Diff. Geom. Meth. Theor. Phys., 455-465, ed. H.D. Doebner, World Scientific, Singapore 1987.

[97] Ch. Shibata, Rep. Math. Phys. 28.3, 1989.

Contact and metric geometry of thermodynamics

Summary

The aim of the paper is to investigate some general aspects of the equilibrium thermodynamics from geometrical point of view. The contact and the Riemannian geometries are employed which corresponds to the first and the second laws of thermodynamics, respectively. On purely phenomenological level, the thermodynamic phase space and extended thermodynamic phase spaces are constructed as the jet spaces of the first and higher orders. Such constructions guarantee the existence of contact structures of various orders on these spaces. The $(2n+1)$-dimensional thermodynamic phase space (n being the number of the thermodynamic degrees of freedom) bearing a contact structure of the first order, defined by a contact form θ, is investigated in detail. The maximum dimensional integral manifolds $\mathcal{S}$ of the equation $\theta = 0$ (the Legendre submanifolds) represent then the surfaces of physical systems which are compatible with the first law of thermodynamics.

The contact form θ, viewed as a connexion form, associates with each function f on the contact space a (contact) vector field X_f which is the infinitesimal generator for a 1-parameter group of contact transformations. We give conditions under which the flow associated with X_f preserves a Legendre submanifold $\mathcal{S}$, i.e., X_f is tangent to $\mathcal{S}$. Such flows can be regarded as thermodynamic processes or vice versa, any thermodynamic process can be viewed a 1-parameter group of contact transformations.

If X_f is not tangent to $\mathcal{S}$, it can be viewed as the one imbedding $\mathcal{S}$ in a 1-parameter family of Legendre submanifolds $\mathcal{S}_t$. This was used to obtain new systems $\mathcal{S}_t$ as deformations of a well-known system $\mathcal{S}$. Numerous examples of the contact fields X_f are given for various functions f. One of them generates a continuous deformation of $\mathcal{S}$ for the ideal gas into $\mathcal{S}_t$ for the van der

Waals-like gas.

The contact form θ and the vector fields X_f allowed to define three types of brackets for thermodynamic functions f. These brackets generalize the well-known Poisson bracket for functions on symplectic spaces to the odd-dimensional case.

It is also shown how the contact form θ and a new metric form G on the thermodynamic phase space arise in a natural way from a generalized canonical probability distribution ρ. They are shown to be derived from the mean and the variance, respectively, of $d\sigma$, where $\sigma = -\ln\rho$ is the microscopic entropy. Next the metric form was reduced to the metric $\mathcal{G}$ on the Gibbs space and to the metric g on $\mathcal{S}$. The components of the metric tensor g are given by the second moments (correlations, covariances) of the stochastic quantities occuring in ρ or, by the second derivatives of the potential associated with ρ. It means that they can be interpreted in terms of the fluctuation theory.

The Riemann curvature tensor and the Riemann scalar curvature R are the most important local quantities associated to the metric tensor. It is shown that they are given through the second and third moments of the stochastic variables associated with ρ, or through the second and third derivatives of the appriopriate thermodynamic potential function. As an example R was calculated for the ideal systems of bosons and fermions. It is proposed that R can be interpreted as a scalar measure of stability of the systems; the bigger the R, the less stable the thermodynamic system is.