

PACS: 65.40.gd, 65.40.Ba, 65.40.G–, 65.40.De, 65.60.+a, 65.90.+i

В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский

ПРИМЕНЕНИЕ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ. ЧАСТЬ 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕОРИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ В ПРЕДСТАВЛЕНИИ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 28 августа 2017 года

Представлен обзор основных положений исчисления внешних дифференциальных форм, дано приложение математического аппарата к дифференциальным формам в термодинамике. Используемый математический язык является развитием стандартного векторного анализа. В работе показано, что аппарат исчисления внешних дифференциальных форм позволяет физическим представлениям более адекватно описывать реальность природных явлений, в частности термодинамические свойства вещества. На примере такой дисциплины, как термодинамика, продемонстрированы принципы и эффективность применения исчисления внешних дифференциальных форм. Показаны перспективы использования данного математического аппарата и его более широкие возможности по сравнению с другими методами математической физики, используемыми при описании физических закономерностей. Отражены универсальный характер исчисления дифференциальных форм и особенности внешнего умножения и дифференцирования. Решен ряд стандартных задач термодинамики в новой интерпретации. В частности, получены простые, взаимодополняющие дифференциальные 2-формы фундаментального характера, демонстрирующие математическую компактность и физическую взаимообусловленность термодинамических переменных, описывающих тепловые, механические и другие свойства моно- и поливариантных систем. Даны способы решения полученных уравнений. На основе пфаффовых форм характеристических термодинамических функций (называемых потенциалами) в терминологии внешних дифференциальных форм описаны некоторые макроскопические свойства однородного вещества. Показано, что сочетание исчисления дифференциальных форм и метода якобианов способствует более глубокому пониманию сути решаемой проблемы.

Ключевые слова: внешние дифференциальные формы, термодинамические потенциалы, внешнее произведение, соотношения Максвелла

Введение

Исчисление внешних дифференциальных форм было создано в начале XX века Э. Картаном [1–3]. Данный аппарат – один из наиболее фундаментальных и вместе с тем простых математических методов. Универсальность

понятий и методологическая простота являются факторами, подтверждающими фундаментальность теории внешних дифференциальных форм [1–10]. Базовый характер операций внешнего умножения и дифференцирования обусловлен абстрактностью понятия линейного пространства [1–4]. Элемент указанного пространства, называемый вектором, – понятие более широкое, чем традиционное определение вектора как направленной величины. В этом контексте исчисление дифференциальных форм может быть применено в самых разных областях математики и физики.

Унификация научной мысли привела к простоте физических понятий, обладающих линейной структурой, которой с помощью математики была придана фундаментальность операторной символики [1–4]. В исчислении дифференциальных форм особенно явной оказывается связь между алгеброй и геометрией. Универсализация таких понятий, как векторное пространство и линейное преобразование, в конце концов и способствовала созданию внешней (альтернированной) дифференциальной формы.

Многие тепловые, механические, магнитные и электрические свойства веществ, имеющих моно- или поливариантную структуру, могут быть удовлетворительно описаны на языке термодинамики. Этим путем были объяснены многие макроскопические свойства вещества. Термодинамический подход оказался успешен как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. На общем фоне стандартного термодинамического языка широко использовалась методология термодинамических потенциалов, называемых также характеристическими функциями [11–18].

В то же время многие фундаментальные проблемы не находят должного объяснения из-за ограничений, заложенных в традиционном математическом аппарате. По нашему мнению, применение исчисления внешних дифференциальных форм позволяет расширить сферу применения термодинамического языка, дает возможность по-новому взглянуть на стандартные соотношения и рассматривать их на более глубоком научном уровне.

Нам представляется, что применение используемого в статье математического аппарата в термодинамике приобретет более конкретный смысл и будет восприниматься более адекватно после параллельного рассмотрения аксиоматики и начал (законов) термодинамики, когда используется прямое дифференциальное исчисление [11–18], с одной стороны, (прил. 1) и основных положений исчисления внешних дифференциальных форм – с другой (прил. 2). Данный подход позволяет более глубоко взглянуть на законы термодинамики с точки зрения абстрактного векторного анализа, его геометрических положений и образов, раскрывающих природу физической реальности с еще одной фундаментальной стороны, которую математическая физика описывает такими понятиями, как внешнее умножение и внешнее дифференцирование.

В представленной работе, опираясь на термодинамические принципы, начала и стандартные положения обычных дифференциальных форм, авторы продемонстрировали универсальность и простоту аппарата исчисления внеш-

них дифференциальных форм. Наряду с получением известных результатов другим способом описаны концептуальные схемы нахождения новых.

1. Начала термодинамики с позиций исчисления внешних дифференциальных форм

При изучении свойств систем в рамках термодинамики на основе исчисления внешних дифференциальных форм следует переформатировать исходные начала традиционных положений теории (прил. 1, 2). Запишем основные законы термодинамики посредством простой замены прямых дифференциальных операторов d и δ на операторы внешнего дифференцирования \tilde{d} и $\tilde{\delta}$. В результате первый закон термодинамики приобретает вид

$$\tilde{d}U = \tilde{\delta}Q - \tilde{\delta}A. \quad (1.1)$$

Аналогичным образом второй закон запишем в форме

$$\tilde{\delta}Q = T\tilde{d}S. \quad (1.2)$$

Детализируя правую часть уравнения (1.1), элемент работы можно представить в виде

$$\tilde{\delta}A = \sum_{i=1}^m \bar{A}_i(a_1, \dots, a_m) \tilde{d}a_i. \quad (1.3)$$

Очевидно, операторы δ и $\tilde{\delta}$ не связаны с температурой, т.е. действуют на другие переменные. В этом состоит их основное отличие от операторов d и \tilde{d} . Сама температура, определяемая в термодинамике как некая обобщенная сила, параметрически явно входит в уравнение (1.1), а именно в первое слагаемое правой части. В контексте термодинамических принципов внутренняя энергия может быть представлена в качестве функции определенных переменных $U = U(S, a_i)$. Традиционно из множества обобщенных координат $\{a_i\}$ выделяют объем.

В термодинамике (прил. 1) из аргументов характеристических функций выделяют тепловые (T, S) и механические (P, V) переменные, которые выступают в роли обобщенных сил (T, P) и обобщенных координат (S, V) . При этом подразумевается, что первые (силы) являются неаддитивными (интенсивными), а вторые (координаты) – аддитивными (экстенсивными).

В стандартном представлении внутренняя энергия как функция независимых переменных имеет вид $U = U(S, V, a_i)$, а ее внешний дифференциал (по форме совпадающий с прямым дифференциалом) –

$$\tilde{d}U = T\tilde{d}S - P\tilde{d}V - \sum_{i=2}^m \bar{A}_i \tilde{d}a_i. \quad (1.4)$$

Здесь, как и в прямом дифференциальном исчислении, коэффициенты пфаф-фовой формы, выраженные через соответствующие частные производные, равны

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,a_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,a_i} = -P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial a_j}\right)_{S,V,a_{i \neq j}} = -\bar{A}_j. \quad (1.5)$$

Очевидным приложением исчисления внешних дифференциальных форм является уравнение, получаемое из (1.4) при действии на него слева оператором внешнего дифференцирования Λ . Поскольку функция U обладает свойством полноты и в прямом, и во внешнем дифференциальном исчислении (равенство смешанных производных), то $\tilde{d}^2 U = 0$. Таким образом, действуя слева на (1.4) оператором \tilde{d} , получим основное уравнение термодинамики в представлении внешних дифференциальных форм

$$\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S - \tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V - \sum_{i=2}^m \tilde{d}\bar{A}_i \Lambda \tilde{d}a_i = 0. \quad (1.6)$$

2. Метод термодинамических потенциалов в представлении внешних дифференциальных форм

По аналогии с внешним дифференциалом внутренней энергии (1.4) легко получить внешние дифференциалы остальных характеристических функций. Так, используя пфаффовы формы для дифференциалов свободной энергии, энтальпии, энергии Гиббса и энтропии (прил. 1), можно записать соответствующие внешние дифференциальные формы:

$$\tilde{d}F = \tilde{d}U - S\tilde{d}T - T\tilde{d}S = -S\tilde{d}T - \sum_{i=1}^m \bar{A}_i \tilde{d}a_i = -S\tilde{d}T - P\tilde{d}V - \sum_{i=2}^m \bar{A}_i \tilde{d}a_i, \quad (2.1)$$

$$\tilde{d}W = T\tilde{d}S + \sum_{i=1}^m a_i \tilde{d}\bar{A}_i = T\tilde{d}S + V\tilde{d}P + \sum_{i=2}^m a_i \tilde{d}\bar{A}_i, \quad (2.2)$$

$$\tilde{d}G = -S\tilde{d}T + \sum_{i=1}^m a_i \tilde{d}\bar{A}_i = -S\tilde{d}T + V\tilde{d}P + \sum_{i=2}^m a_i \tilde{d}\bar{A}_i. \quad (2.3)$$

Энтропию также можно рассмотреть как термодинамический потенциал с аргументами U, a_i и температурой в качестве параметра (прил. 1). Тогда ее внешний дифференциал будет иметь вид

$$\tilde{d}S = \frac{1}{T} \tilde{d}U + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^m \bar{A}_i \tilde{d}a_i. \quad (2.4)$$

Опираясь на условие полноты дифференциальных пфаффовых форм, из (2.1)–(2.3) найдем то же самое основное уравнение термодинамики в представлении внешних дифференциальных форм, которое получается из внешнего дифференциала внутренней энергии, а именно (1.6). Для этого, как и в проведенных ранее рассуждениях, используем свойство оператора внешнего дифференцирования \tilde{d} и операции внешнего умножения Λ (прил. 2).

«Симметричность» уравнения (1.6) относительно дифференциалов сопряженных переменных позволяет говорить об универсальном характере применяемого аппарата, явно выявляющем фундаментальность законов термодинамики. Отметим, что само основное уравнение инвариантно относительно замены переменных, что также подчеркивает его фундаментальность.

Представляет интерес и рассмотрение внешнего дифференциала энтропии. Базируясь на свойствах внешних дифференциальных форм (прил. 2), запишем:

$$\tilde{d}^2 S = 0 = \tilde{d}\left(\frac{1}{T}\tilde{d}U\right) + \tilde{d}\left(\frac{1}{T}\sum_{i=1}^m \bar{A}_i \tilde{d}a_i\right). \quad (2.5)$$

Выполним стандартные преобразования этого выражения в соответствии с правилами исчисления внешних дифференциальных форм:

$$\begin{aligned} \tilde{d}^2 S = 0 &= \tilde{d}\left(\frac{1}{T}\right)\wedge\tilde{d}U + \frac{1}{T}\tilde{d}^2 U + \tilde{d}\left(\frac{1}{T}\right)\wedge\sum_i \bar{A}_i \tilde{d}a_i + \frac{1}{T}\sum_i \tilde{d}\bar{A}_i \wedge \tilde{d}a_i + \frac{1}{T}\sum_i \bar{A}_i \tilde{d}^2 a_i = \\ &= -\frac{\tilde{d}T\wedge\tilde{d}U}{T^2} - \frac{1}{T^2}\sum_i \bar{A}_i \tilde{d}T\wedge\tilde{d}a_i + \frac{1}{T}\sum_i \tilde{d}\bar{A}_i \wedge \tilde{d}a_i = \\ &= -\frac{\tilde{d}T}{T}\wedge\left(\frac{1}{T}\tilde{d}U + \frac{1}{T}\sum_i \bar{A}_i \tilde{d}a_i\right) + \frac{1}{T}\sum_i \tilde{d}\bar{A}_i \wedge \tilde{d}a_i. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Умножая это уравнение на $(-T)$ и учитывая определение внешнего дифференциала энтропии $\tilde{d}S$ (2.4), в результате имеем полученное ранее уравнение (1.6) (в нераскрытой форме), связывающее 2-формы соответствующих термодинамических переменных:

$$\tilde{d}T\wedge\tilde{d}S - \sum_{i=1}^m \tilde{d}\bar{A}_i \wedge \tilde{d}a_i = 0. \quad (2.7)$$

Основываясь на термодинамических принципах, рассмотрим систему, являющуюся диэлектриком или магнетиком и находящуюся во внешнем электромагнитном поле. Для простоты электрическое и магнитное поля будем исследовать отдельно.

Демонстрируя возможности исчисления внешних дифференциальных форм, вначале рассмотрим случай одновременного влияния на вещество электрического и магнитного полей. Следуя [15,17], в качестве параметров, характеризующих внешнее поле, возьмем совокупность проекций векторов индукции электрического и магнитного полей: $\mathbf{D} = \{D_x, D_y, D_z\}$,

$\mathbf{B} = \{B_x, B_y, B_z\}$. В этом случае внешние координаты обозначим как

$$a_i(x, y, z) = \{D_x, D_y, D_z; B_x, B_y, B_z\}. \quad (2.8)$$

Тогда сопряженные этим координатам обобщенные силы имеют вид

$$\bar{A}_i = -\frac{1}{4\pi} \{E_x, E_y, E_z; H_x, H_y, H_z\}. \quad (2.9)$$

Запишем известные соотношения, связывающие поляризационные свойства системы с внешними полями:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \varepsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \\ \mathbf{B} &= \mu \mathbf{H} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Согласно исчислению внешних дифференциальных форм (прил. 2), выражения (2.10) представляют собой 0-формы. После действия оператора внешнего дифференцирования \tilde{d} на 0-формы получаем соответствующие 1-формы. Если полагать диэлектрическую и магнитную проницаемости (ε и μ) функциями координат, то будем иметь соотношения

$$\begin{aligned} \tilde{d}\mathbf{D} &= \tilde{d}(\varepsilon \mathbf{E}) = \mathbf{E} \tilde{d}\varepsilon + \varepsilon \tilde{d}\mathbf{E} = \tilde{d}\mathbf{E} + 4\pi \tilde{d}\mathbf{P}, \\ \tilde{d}\mathbf{B} &= \tilde{d}(\mu \mathbf{H}) = \mathbf{H} \tilde{d}\mu + \mu \tilde{d}\mathbf{H} = \tilde{d}\mathbf{H} + 4\pi \tilde{d}\mathbf{M}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Следуя терминологии прил. 1, раскроем смысл элементарной работы:

$$\tilde{\delta}A = \sum_i \bar{A}_i \tilde{d}a_i = -\frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^3 (E_j \tilde{d}D_j + H_j \tilde{d}B_j). \quad (2.12)$$

С одной стороны, работа может быть определена как

$$\tilde{\delta}A = -\frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^3 (E_j \tilde{d}(\varepsilon E_j) + H_j \tilde{d}(\mu H_j)). \quad (2.13)$$

В упрощенном случае, когда диэлектрическая и магнитная проницаемости постоянны, это выражение приобретает вид

$$\tilde{\delta}A = -\frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^3 (\varepsilon E_j \tilde{d}E_j + \mu H_j \tilde{d}H_j) = -\frac{1}{8\pi} (\tilde{d}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}) + \tilde{d}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{B})). \quad (2.14)$$

В случае сонаправленности векторов напряженности и индукции электрического и магнитного полей оно выглядит таким образом:

$$\tilde{\delta}A = -\frac{1}{8\pi} (\tilde{d}(|\mathbf{E}| \cdot |\mathbf{D}|) + \tilde{d}(|\mathbf{H}| \cdot |\mathbf{B}|)). \quad (2.15)$$

С другой стороны, согласно (2.10) элементарную работу можно записать в форме

$$\tilde{\delta}A = -\frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^3 \{E_j (\tilde{d}E_j + 4\pi \tilde{d}P_j) + H_j (\tilde{d}H_j + 4\pi \tilde{d}M_j)\}. \quad (2.16)$$

Данную дифференциальную форму легко привести к виду

$$\tilde{\delta}A = -\frac{1}{8\pi} \tilde{d}(E^2 + H^2) - E_i \tilde{d}P_i - H_i \tilde{d}M_i =$$

$$= -\tilde{d}\left(\frac{E^2 + H^2}{8\pi}\right) - \tilde{d}(\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mathcal{P}}) - \tilde{d}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{M}) + \mathcal{P}_i \tilde{d}E_i + M_i \tilde{d}H_i. \quad (2.17)$$

Если подействовать на выражение (2.17) оператором внешнего дифференцирования, то в соответствии с прил. 2 получим 2-форму, определяющую работу электромагнитного поля над системой:

$$\tilde{d}(\tilde{\delta}A) = \tilde{d}\boldsymbol{\mathcal{P}} \wedge \tilde{d}\mathbf{E} + \tilde{d}\mathbf{M} \wedge \tilde{d}\mathbf{H}. \quad (2.18)$$

Аналогично 2-форма, характеризующая тепловые свойства системы, имеет вид

$$\tilde{d}(\tilde{\delta}Q) = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S. \quad (2.19)$$

В общем случае 2-форма внутренней энергии является линейной комбинацией соответствующих форм:

$$\tilde{d}^2U = \tilde{d}(\tilde{\delta}Q) + \tilde{d}(\tilde{\delta}A). \quad (2.20)$$

Отметим, что, вообще говоря, $\tilde{d}(\tilde{\delta}A) = \sum_i \tilde{d}\bar{A}_i \wedge \tilde{d}a_i$, где $a_i = \{V, \dots\}$. Более того, левая часть (2.20) в силу свойств функции U (см. прил. 1, 2) будет равна нулю. Это позволяет связать 2-формы, характеризующие свойства системы, единым соотношением (1.6).

3. Примеры применения внешних дифференциальных форм при исследовании термодинамических свойств простых систем, находящихся во внешних электромагнитных полях

Изучение методами термодинамики систем, находящихся во внешнем поле (в частности, электромагнитном), требует обоснования выбора переменных (прил. 1). В контексте вышеизложенного определим основное соотношение для 2-форм, характеризующих состояние системы, исходя из внешних дифференциалов термодинамических потенциалов. В этом смысле периформатируем дифференциальные формы прямого исчисления, приведенные в прил. 2. Тогда

$$\tilde{d}U = T\tilde{d}S - P\tilde{d}V - \sum_{i=2}^m \bar{A}_i \tilde{d}a_i, \quad (3.1)$$

$$\tilde{d}F = \tilde{d}(U - TS), \quad (3.2)$$

$$\tilde{d}W = \tilde{d}\left(U + \sum_{i=1}^m \bar{A}_i a_i\right), \quad (3.3)$$

$$\tilde{d}G = \tilde{d}\left(F + \sum_{i=1}^m \bar{A}_i a_i\right). \quad (3.4)$$

Если (3.2)–(3.4) привести к виду, аналогичному (3.1), то из этих выражений повторным действием оператора внешнего дифференцирования также можно получить основное уравнение термодинамики (1.6), связывающее соответствующие 2-формы сопряженных переменных. При этом, если не раскрывать внешние дифференциалы в правых частях, то с помощью правил антикоммутации внешнего умножения получаем просто тождества, например:

$$\begin{aligned} \tilde{d}^2 F &= \tilde{d}^2 U - \tilde{d}^2 (TS) = 0 - \tilde{d} (S\tilde{d}T + T\tilde{d}S) = \\ &= -\tilde{d}S\wedge\tilde{d}T - \tilde{d}T\wedge\tilde{d}S = -\tilde{d}S\wedge\tilde{d}T + \tilde{d}S\wedge\tilde{d}T = 0. \end{aligned}$$

4. Простейшие примеры применения исчисления внешних дифференциальных форм в термодинамике

Рассмотрим систему, описываемую только тепловыми и механическими переменными. Тогда согласно (1.6) имеем

$$\tilde{d}T\wedge\tilde{d}S - \tilde{d}P\wedge\tilde{d}V = 0. \quad (4.1)$$

Будем считать, что $S = S(T, V)$, $P = P(T, V)$, т.е. они, будучи функциями, с точки зрения исчисления внешних дифференциальных форм являются 0-формами. Действуя на них оператором внешнего дифференцирования, получим 1-формы вида

$$\begin{aligned} \tilde{d}S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tilde{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tilde{d}V, \\ \tilde{d}P &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tilde{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \tilde{d}V. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Подставляя (4.2) в (4.1) и учитывая правила внешнего умножения и внешнего дифференцирования (прил. 2), приходим к такому уравнению:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tilde{d}T\wedge\tilde{d}V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tilde{d}T\wedge\tilde{d}V = 0. \quad (4.3)$$

Из (4.3) очевидным образом следует равенство

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (4.4)$$

Данное соотношение – это не что иное, как известное соотношение Максвелла. С помощью метода якобианов его можно переписать в виде

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)}$$

и далее привести к калибровочному соотношению

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1. \quad (4.5)$$

Аналогично можно рассмотреть и другие варианты выбора независимых переменных, например переменные T, P и соответственно функции от них $S = S(T, P), V = V(T, P)$ и т.п. [5–7]. Для этих случаев в соответствии со стандартной теорией термодинамических потенциалов имеем следующие соотношения Максвелла [11,12,16,18]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

каждое из которых методом якобианов может быть приведено к калибровке (4.5). Как показано выше, эти соотношения так же просто получаются в рамках исчисления внешних дифференциальных форм.

Отметим небольшой нюанс. При стандартном подходе при решении задач работают с одним из четырех потенциалов и соответственно выбирают одну из четырех пар независимых переменных. Если же применять внешние дифференциальные формы, то понятие потенциала не вводится, а значит, можно выбрать любую из шести в принципе возможных пар переменных, т.е. свобода выбора расширяется.

Наиболее общий подход при рассмотрении влияния электромагнитного поля на систему подразумевает работу в пространстве R^{16} переменных $(T, S; P, V; \mathbf{p}, \mathbf{E}; \mathbf{M}, \mathbf{H})$. Для однородной изотропной среды количество переменных сокращается до восьми: $(T, S; P, V; |\mathbf{p}|, |\mathbf{E}|; |\mathbf{M}|, |\mathbf{H}|)$.

С целью упрощения задачи будем работать отдельно с электрическим и магнитным полями, влияющими либо на тепловые, либо на механические свойства системы, т.е. будем работать в пространстве R^4 . Например, рассмотрим влияние магнитного поля на механические свойства магнетика, когда $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$. Тогда, очевидно, в (1.6) $\bar{A} = |\mathbf{H}|$, $a = |\mathbf{M}|$, и можно записать:

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V + \tilde{d}|\mathbf{M}| \wedge \tilde{d}|\mathbf{H}| = 0. \quad (4.6)$$

Пусть независимыми переменными являются $|\mathbf{H}|$ и V . Тогда в роли функций (0-форм) выступают $M = M(H, V)$ и $P = P(H, V)$. Подействуем на эти 0-формы оператором внешнего дифференцирования. Получаем

$$\begin{aligned} \tilde{d}M &= \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_V \tilde{d}H + \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_H \tilde{d}V, \\ \tilde{d}P &= \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_V \tilde{d}H + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_H \tilde{d}V. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Подставляя 1-формы (4.7) в уравнение (4.6) и, как и ранее, учитывая свойства операции внешнего умножения, имеем:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_V \tilde{d}H \wedge \tilde{d}V + \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_H \tilde{d}V \wedge \tilde{d}H = 0,$$

откуда получаем соотношение

$$\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_V = \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_H. \quad (4.8)$$

Формулу (4.8) согласно методологии якобианов [11,12,16] можно переписать в виде

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(H, V)} = \frac{\partial(M, H)}{\partial(V, H)}. \quad (4.9)$$

Последнее выражение стандартным образом приводится к калибровке

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(H, M)} = 1. \quad (4.10)$$

Если за независимые переменные выбрать пару (P, H) , то функциями (0-формами) окажутся объем $V = V(P, H)$ и магнитная поляризация $M = M(P, H)$.

Следуя стандартной схеме, имеем 1-формы $\tilde{d}V$ и $\tilde{d}M$. Подставляем их развернутый вид в уравнение (4.6) и после преобразований получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_P = -\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_H. \quad (4.11)$$

Данное равенство, так же, как предыдущее соотношение (4.8), легко сводится к той же калибровке (4.10). Иными словами, равенства (4.8) и (4.11) связаны простым преобразованием, осуществляющим переход от переменных (V, H) к (P, H) . Поскольку

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(H, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(H, P)} \frac{\partial(H, P)}{\partial(H, V)} = -\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_H,$$

а

$$\frac{\partial(M, H)}{\partial(V, H)} = \frac{\partial(M, H)}{\partial(H, P)} \frac{\partial(H, P)}{\partial(V, H)} = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_H,$$

то из равенства якобианов (4.9) следует равенство производных (4.11).

Таким образом, используя исчисление внешних дифференциальных форм, получаем соотношения, описывающие магнитоупругие свойства вещества. Аналогично можно определить электроупругие, термоэлектрические и термомагнитные свойства [5–7, 11, 12]. В принципе исчисление внешних дифференциальных форм позволяет описывать свойства системы и в пространстве переменных с размерностью $n > 4$.

Выводы

Показано, что применение формализма исчисления дифференциальных форм дает возможность подойти к рассмотрению физической реальности на более глубоком, фундаментальном уровне, поскольку этот формализм осно-

ван на базовых физико-математических принципах, которые затрагивают фундаментальную связь алгебры, геометрии и абстрактного линейного векторного пространства. На примере термодинамики продемонстрирована перспектива применения используемого в настоящей работе математического аппарата как в данном физическом направлении, так и в других физических дисциплинах.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Основные положения термодинамики и статистической физики

1.1. Некоторые аспекты аксиоматики термодинамики

В целях более объективного подхода к аспектам термодинамики с позиций внешних дифференциальных форм вначале выделим основополагающие принципы (постулаты) термодинамики, рассматриваемые в стандартной терминологии. Одно из исходных положений, являющееся обобщением опыта, относится к понятию изолированной системы, находящейся в предполагаемом равновесном состоянии. Считается, что подобное состояние макроскопически устойчиво [11].

Данное макросостояние системы характеризуется механическим поведением бесконечно большого числа непрерывно двигающихся частиц, что является характерной особенностью теплового движения. Такое поведение макросистемы хорошо описывается методами статистической физики, которая во многом объясняет и дополняет феноменологические термодинамические положения и выводы, являясь обоснованием реальности существования вероятностных законов поведения макросистем.

Статистическая механика показывает, что термодинамика опирается на мир средних величин, где не последнюю роль играют флуктуации как отклонения макровеличин от их средних значений. Флуктуации подчеркивают ограниченность термодинамического языка. Их малостью обусловлена целесообразность термодинамики. В этом контексте ограниченность и относительность первого исходного положения, его приближенный характер обуславливают и одновременно объясняют нетождественность некоторых выводов термодинамики и статистической физики [11,16,17].

Подчеркнем, что термодинамика также ограничена условием замкнутости системы, необходимым для выполнения закона сохранения энергии, когда флуктуации ограничены. В то же время для условно замкнутых систем могут существовать условия, когда развитые большие флуктуации на достаточно большом промежутке времени могут поддерживать друг друга [11]. Более того, реально существует квазизамкнутость системы, поскольку взаимодействие подсистем существует всегда. В этом аспекте термодинамическая фаза как гомогенная часть гетерогенного состояния системы является условным, но весьма плодотворным понятием в рамках термодинамических концепций. Во многих случаях понятие фазы требует доопределения [19].

Второе, не менее важное, исходное положение термодинамики, которое также накладывает принципиальные ограничения на ее применение к реальным системам, состоит в следующем. Постулируется, что состояние термодинамического равновесия системы определяется не только так называемыми внешними параметрами a_i , но и величиной, характеризующей ее внутреннее состояние, которую называют температурой T . Согласно молекулярно-кинетической теории температура – это мера средней кинетической энергии хаотически двигающихся невзаимодействующих компонент системы, которые в простейшем случае представляют собой атомы или молекулы. Таким образом, второй постулат подчеркивает, что из внутренних параметров, являющихся функциями внешних, один из основных – это температура. Подчеркнем, что температура – термодинамически равновесный внутренний параметр, поскольку существует только у термодинамически равновесных систем, взаимодействием между которыми пренебрегают.

Наряду с температурой в термодинамике вводится понятие внутренней энергии, которая функционально зависит от внешних параметров и температуры: $U = U(a_1, \dots, a_n, T)$. Согласно термодинамическим концепциям второе основополагающее положение можно сформулировать несколько иначе: внутреннее термодинамически равновесное состояние системы характеризуется внешними параметрами и внутренней энергией. Температуру же можно определить, зная внутреннюю энергию.

1.2. Начала термодинамики

Чтобы выразить начала термодинамики в терминах исчисления внешних дифференциальных форм, необходимо прежде всего сформулировать их с позиций методологии прямого дифференциального исчисления. Следует определить такие термодинамические понятия, как внутренняя энергия U , работа A , теплота Q , и связать их дифференциалы с точки зрения стандартного дифференциального исчисления. Это в дальнейшем упростит переход к исчислению внешних дифференциальных форм.

Внутренняя энергия системы представляет собой часть полной энергии, характеризующую механическое движение ее составляющих. Движение системы как целого в термодинамике не рассматривается. При этом внутренняя энергия зависит от внутренних координат и температуры, которые, в свою очередь, зависят от внешних координат. По характеру зависимости от переменных (аргументов) внутренняя энергия является функцией.

Работа A и количество теплоты Q , которые имеют размерность энергии, по своей сути не являются ее видами. Они олицетворяют собой два различных способа передачи энергии и характеризуют в термодинамике процессы энергообмена между системами, системой и термостатом, системой и средой. С позиций [17], среда включает термостат и окружение системы.

Работа и количество теплоты отличны от нуля только в результате физического процесса, в котором участвует система. Они зависят от пути пере-

хода системы из одного состояния в другое. В отличие от внутренней энергии, которая является функцией, работа и теплота, будучи результатами процессов, представляют собой функционалы. Это принципиальное различие проявляет себя соответствующим образом в стандартном дифференциальном исчислении, а именно внутренняя энергия при изменении аргументов изменяется как полный дифференциал. Иными словами, внутренняя энергия удовлетворяет условию полноты – равенству смешанных производных. Это соответствует понятию точности формы в исчислении внешних дифференциальных форм (прил. 2).

В то же время работа и теплота не удовлетворяют условию полноты, т.е. при дифференцировании они не являются полными дифференциалами. Поэтому с точки зрения исчисления внешних дифференциальных форм внутренняя энергия есть 0-форма, которая при повторном действии оператора \tilde{d} обращается в нуль. В то же время вторые внешние дифференциалы форм A и Q нуль не дают (прил. 2).

Таким образом, с точки зрения термодинамики состояние системы характеризуется соответствующей внутренней энергией, но этому состоянию нельзя приписать какое-либо определенное значение работы или теплоты. Следовательно, говорить о некотором запасе в системе теплоты или работы бессмысленно. Однако говорить о запасах внутренней энергии имеет смысл. В данном аспекте нелишне повторить, что особенности стандартной дифференциальной формы первого начала термодинамики (обычно называемого термодинамическим законом сохранения энергии) как раз и отражают то положение, что величины A и Q (в отличие от U) не являются функциями состояния. Другими словами, эти величины есть функции от пути («траектории») перехода системы из одного состояния в другое или, говоря языком математики, функционалы [11–18].

С точки зрения прямого дифференциального исчисления для равновесных систем с участием тепловых процессов первое начало определяется формулой

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1)$$

Уравнение (1) определяет баланс между теплом, полученным системой от термостата ($\delta Q > 0$), изменением ее внутренней энергии ($dU > 0$) и работой, совершаемой системой над внешними телами ($\delta A > 0$).

В уравнении (1) оператор внутреннего дифференцирования d применяют к функции $U = U(a_1, \dots, a_n, T)$, подчеркивая тем самым ее полноту. Действие d на U определяется стандартной формулой

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_{k \neq i}, T} da_i. \quad (2)$$

В то же время оператор δ , являясь в определенном смысле усеченным оператором дифференцирования, не обладает полнотой обычного прямого

дифференциала, поскольку не содержит оператора дифференцирования по температуре. В этом контексте

$$\delta A(a_1, \dots, a_n, T) = \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (3)$$

Из уравнений (1)–(3), характеризующих первое начало термодинамики (закон сохранения энергии), видно, что изменение количества теплоты δQ , с одной стороны, представляет собой форму Пфаффа – линейную форму дифференциалов независимых переменных T, a_1, \dots, a_n , а с другой – равно сумме полного дифференциала dU и неполного δA . Поэтому форма Пфаффа для δQ , будучи неполным дифференциалом, не может быть сведена к какой-либо одной функции параметров T, a_1, \dots, a_n , от которых зависит состояние системы. Однако неполный дифференциал δQ , умноженный на интегральный множитель, позволяет ввести соответствующую функцию $S = S(a_1, \dots, a_n, T)$ от искомым обобщенных координат a_k , дающую полный дифференциал, которую называют энтропией [11–21].

В этом контексте энтропия, являясь полноценной функцией, зависящей от обобщенных координат и выделенной обобщенной силы T , может самостоятельно выступать и как термодинамический потенциал наряду с известными потенциалами (свободная и внутренняя энергии и т.д.) [11,15,17,20,21].

Введение энтропии позволяет сформулировать второе начало термодинамики для равновесных тепловых процессов, которое может быть записано в виде

$$\delta Q/T = dS.$$

С позиций обобщенных термодинамических сил и координат температура определяет термодинамическую силу, характеризующую меру средней кинетической энергии частиц системы, тогда как сопряженная ей термодинамическая координата (энтропия) – меру хаоса этого свободного движения. С точки зрения математической статистики энтропия соответствует числу способов распределения частиц по энергетическим уровням, каждому из которых можно приписать локальную температуру. Статистическое усреднение приводит к температуре в среднем. Введение энтропии как термодинамической координаты обусловлено аналогией между δQ и δA .

Объединяя первое и второе начала термодинамики, получаем уравнение

$$TdS = dU + \delta A, \quad (5)$$

которое традиционно используется для анализа состояния системы, находящейся в тех или иных условиях.

Подчеркнем еще раз, что в (5) оператор δ не действует на переменную T , поскольку, как было отмечено выше, δA не включает дифференциала температуры (см. (3)). В этом контексте правую часть выражения (5) в развернутом виде можно представить как

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_{k \neq i}, T} + A_i \right] da_i. \quad (6)$$

Из уравнения (6) можно определить в общем виде как первые производные от энтропии по соответствующим переменным, так и смешанные вторые производные. Равенство последних диктуется условием полноты дифференциала энтропии.

В соответствии с принципами термодинамики данная дисциплина описывает идеализацию равновесных состояний системы. Другими словами, классическая термодинамика не рассматривает неравновесные состояния. В то же время в реальности мы сталкиваемся и с такими состояниями, которые могут быть близкими к равновесным. Их принято называть квазиравновесными. Существуют статические, квазистатические и динамические состояния. Предельным случаем последних, очевидно, являются статические состояния различной степени устойчивости, т.е. устойчивость характеризуется как динамическая или статическая. При этом взаимосвязь статической и динамической устойчивостей удобно рассматривать как предельный переход. Кроме того, согласно принципу относительности в зависимости от системы отсчета состояние системы предстает для наблюдателя или в статической, или в динамической форме. Особо отметим, что принцип относительности выполняется не всегда по той причине, что системы отсчета далеко не всегда являются инерциальными и замкнутыми.

Квазистатическая устойчивость – это квазиравновесное состояние с малыми флуктуациями, а статическая устойчивость – это отсутствие флуктуаций. Термодинамика и квантовая механика подчеркивают, что флуктуации присутствуют всегда в силу принципа неопределенности [11,12,16,17]. Таким образом, традиционно термодинамическое состояние является синонимом равновесного (квазистатического), когда внутренние параметры системы не меняются со временем и внутри системы как бы не наблюдается никаких макроскопических движений. Понятно, что правомерность такого подхода зависит от масштабов системы, т.е. от числа частиц и времени измерения.

Термодинамика работает исключительно со средними величинами, которые служат основными характеристиками системы. Если некоторые параметры (обобщенные координаты) системы изменяются со временем, то говорят о процессе непосредственного изменения параметров. Под процессами [11] понимаются виды выхода системы из состояния равновесия. Подчеркнем еще раз, что термодинамика изучает равновесные и квазиравновесные состояния, когда процессы являются условно квазистатическими [11]. Физическое условие квазиравновесного изменения какого-либо параметра a определяется неравенством $|\dot{a}| \ll \Delta a / T$.

При такой формулировке T – это время перехода из одного состояния в другое. Имеется в виду, что мгновенная скорость изменения параметра много меньше, чем средняя скорость такого изменения за достаточно длинный

отрезок времени. Другими словами, с точки зрения корпускулярной концепции траектория системы в фазовом пространстве непрерывна и плавна.

Определение интервала времени (периода) усреднения T имеет свои особенности, обусловленные поведением фазовых траекторий и соотношением данного интервала с временем наблюдения t и релаксации τ [17]. Понятия времени усреднения, наблюдения и релаксации зависят от условий решаемой задачи, предопределяющих и область дисциплин, используемых для ее решения. Вследствие этого возникают вопросы: когда следует применять термодинамику, статистическую физику или кинетику; какие состояния равновесия считать стабильными, а какие – метастабильными [17]? Многие нетривиальные вопросы, характеризующие среду, не могут быть однозначно решены методами термодинамики или статистической физики, поскольку часто решение лежит в области глубокого понимания физических процессов, обусловленных корреляционной связью микро- и макроскопии. Подобная корреляция всегда существует. Вместе с тем термодинамика подразумевает отсутствие корреляции между подсистемами, составляющими изучаемую систему. Это приводит к принципу аддитивности термодинамических величин.

В контексте вышеизложенного смысл изучения простых равновесных состояний и квазистатических процессов состоит в том, что для них важные характеристики системы имеют значения, близкие к средним. Это может рассматриваться как точка отсчета, нулевое приближение для исследования более сложных систем, для которых понятие средних термодинамических величин (в частности, температуры) не имеет настолько определяющего значения, как для простой системы [12]. В этом аспекте изучение вещества, находящегося в равновесном состоянии, играет роль своего рода предельной теории, которая определяет степень устойчивости системы по отношению к возмущениям.

1.3. Статистический подход в термодинамике

В целях адекватного понимания исчисления внешних дифференциальных форм кратко сформулируем некоторые существенные замечания, раскрывающие к тому же фактический смысл термодинамического подхода, придерживаясь положений статистической физики, изложенных в [17].

Принято считать очевидным, что как время релаксации τ (вопрос определения которого, являясь одним из самых сложных в статистической физике, не может быть решен в общем виде), так и все прочие свойства системы (в скрытом виде) содержатся в ее гамильтониане $H(\dots p_i, \dots, q_i \dots)$, где p_i, q_i – импульсы и координаты частиц системы. Стандартный подход состоит в рассмотрении системы, погруженной в термостат с гамильтонианом $H'(\dots p'_j, \dots, q'_j \dots)$, число степеней свободы которого много больше числа степеней свободы системы. Система и термостат окружены средой (телами, действующими на них механическим или полевым способом). Принято

считать, что система много меньше термостата и ее средняя энергия много меньше энергии термостата: $H \ll H'$.

Как известно, термодинамика оперирует средними величинами, которые могут быть вычислены в статистической физике на основе канонического или микроканонического распределения. По определению, среднее значение величины $A(p, q)$ вычисляется по формуле

$$\bar{A} \equiv \int \dots \int W A(p, q) d\Gamma. \quad (7)$$

Здесь W – плотность вероятности распределения величины A , $d\Gamma = \prod_{i=1}^n \prod_{l=1}^3 dp_i^{(l)} dq_i^{(l)}$ – физически бесконечно малый элемент фазового пространства. Несколько новые нюансы смысла, связанные с более глубоким пониманием фазового пространства [12,16,17], данное выражение приобретет в исчислении внешних дифференциальных форм.

В статистической физике считается целесообразным использовать два класса распределений. Во-первых, это каноническое распределение (или распределение Гиббса):

$$W_{\text{canon}}(H) = C \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) = \exp\left(\frac{F-H}{\theta}\right), \quad (8)$$

где $C = \frac{1}{Z} = \exp\left(\frac{F}{\theta}\right)$ – нормировочная константа, $Z = \int \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) d\Gamma$ – статистическая сумма, $F = -\theta \ln Z$ – свободная энергия системы, H – гамильтониан системы, θ – модуль канонического распределения. Во-вторых, это микроканоническое распределение

$$W_{\text{micro}}(H) = C \delta(H - E), \quad (9)$$

где нормировочная константа $C = 1/\Omega(E)$, а $\Omega(E) = d\Gamma/dE$.

Подчеркнем, что для эргодических систем необходимым и достаточным условием равенства средних по времени и по ансамблю ($\bar{A}^t = \bar{A}^s$) является именно микроканоническое распределение, тогда как каноническое используется шире в силу своей простоты для вычислений.

Расчеты [17] показывают, что основная часть фазового пространства, доступного системе при взаимодействии с термостатом, соответствует энергии системы, близкой к экстремальной (наивероятнейшей, $H_0 = \bar{H} = E = -dF/d\theta$). Можно показать [17], что свободная энергия системы $F \approx H_0 - \theta \ln \Omega(H_0)$, где величина $\ln \Omega(H_0)$ с точностью до множителя представляет собой энтропию системы. В термодинамике постулируется, а в статистической физике обосновывается, что перераспределение энергии между системой и термостатом осуществляется крайне редко – когда $\bar{H} \neq H_0$. Несмотря на то, что базовые концепции канонического и микроканонического

распределений отличаются, их применение дает практически одни и те же результаты. Удивительным фактом является то, что к эквивалентным результатам приводит использование понятий как изолированной системы, исключающей взаимодействие с окружением, так и системы, свободно обменивающейся энергией с термостатом. При этом отражаются крайние абстрактные положения, которые удовлетворяют требованиям соответственно микроранонического и канонического распределений. Это позволяет предположить, что получаемые результаты будут справедливы и в промежуточных случаях, соответствующих реальным системам, которые в действительности не полностью изолированы, но их обмен энергией с окружением затруднен.

Вопрос о внешних параметрах и выполняемой системой работы в термодинамике требует дополнительного пояснения. В реальности система не изолирована, а взаимодействует как с термостатом, так и с внешними телами. Взаимодействие может осуществляться механическим (например, газ, находясь под поршнем, может сжиматься и, наоборот, газ, расширяясь, действует на поршень) и полевым (внешнее электромагнитное поле) способами. Во всех случаях, когда изменяются внешние условия, система может действовать на окружающие тела (термостат и среду) с некоторыми силами и совершать над ними работу. В соответствии с этим в целях статистического упорядочения вводятся координаты внешних по отношению к системе макротел a_1, a_2, \dots, a_m . При этом гамильтониан системы считается зависящим от этих внешних координат. В таком случае сила, с которой система действует на i -е тело, записывается как $A_i = -\partial H / \partial a_i$. Элемент работы, совершаемой

системой над внешними телами, равен $dA = \sum_{i=1}^m (-\partial H / \partial a_i) da_i = \sum_{i=1}^m A_i da_i$. При

этом под H надо понимать кинетическую энергию системы и общую потенциальную энергию системы и внешних тел. Поэтому сила A_i зависит не только от a_i , но и от всех p_i, q_i системы. Последние быстро меняются со временем. Предполагается, что все макротела обладают инерцией, поэтому воспринимают только средние по времени силы \bar{A}_i^t . Вводимый принцип эргодичности позволяет перейти от средних по времени к средним по совокупности (по ансамблю) [17]. В результате имеем

$\bar{A}_i^t = \bar{A}_i^s = \left\langle \left(-\frac{\partial H}{\partial a_i} \right)_{\theta, a_{k \neq i}} \right\rangle = \left(-\frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_{\theta, a_{k \neq i}}$. Выделим очевидное неравенство

$\left\langle \frac{\partial H}{\partial a_i} \right\rangle \neq \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial a_i}$. Кроме этого, подчеркнем следующее. Принципы термодинамики в завуалированной форме как бы исключают взаимодействие подсистем. В то же время эргодичность существует только при наличии взаимодействия как такового [17]. Следовательно, в статистической физике, а

значит, и в термодинамике под элементом работы, совершаемой системой,

$$\text{понимается величина } dA = \sum_{i=1}^m \bar{A}_i da_i = (-dF)_\theta.$$

Подчеркнем еще один нюанс. Очевидно, вывод формулы $\bar{A}_i = -(\partial F / \partial a_i)_{\theta, a_{k \neq i}}$ предполагает, что плотность канонического распределения W_{canon} инвариантна по отношению к изменению внешних параметров (координат среды), что не соответствует действительности, но может быть принято как хорошее приближение. Нарушаемое равновесное состояние системы можно считать равновесным или квазиравновесным только при бесконечно медленном (как говорят, адиабатическом) изменении внешних параметров a_i . Для этого необходимо, чтобы за время T , в течение которого фазовая траектория системы покрывает плотной сетью главную часть доступного для системы фазового объема, внешние параметры существенно не изменились, т.е. $|\dot{a}_i T| \ll |a_i|$ [17]. Именно такие процессы изменения внешних условий называют квазистатическими или равновесными. Иногда говорят об адиабатических процессах, подразумевая очень медленное изменение внешних параметров a_i , когда система все-таки успевает приспособиться к новым условиям. По сути равновесное состояние остается квазиравновесным, когда со временем изменяются средняя энергия и объем системы.

Таким образом, только для квазистатических или квазиравновесных процессов при усреднении можно пользоваться соответствующими равновесными функциями распределения. В этом случае мы имеем дело с равновесным (термодинамическим) состоянием системы, когда величина $\frac{1}{\theta} = \left(\frac{d \ln \Omega(H)}{dH} \right)_{H=H_0}$ является мерой средней кинетической энергии системы; $\ln \Omega(H_0) = S$ – энтропия (мера хаоса) системы. При этом именно для простых систем (однокомпонентных газов и т.д.) данные понятия имеют тот же смысл, что и в термодинамике. Для многокомпонентных систем определение этих понятий не столь тривиально [12].

Чтобы качественно понимать законы термодинамики отметим следующее. Правильное понимание первого начала термодинамики основывается на осмыслении таких понятий, как теплота и работа. Понятие теплоты подразумевает взаимодействие только между системой и термостатом, но не с внешними телами, в отличие от понятия работы. Поэтому, вводя изменение энергии термостата $-(d\bar{H}')_{a_i} = \delta Q$, говорят, что некоторое количество теплоты перешло от термостата к системе. Описывая взаимодействие системы, термостата и внешних тел, говорят, что количество теплоты, полученное системой от термостата, идет на увеличение внутренней энергии системы и на работу, произведенную этой же системой над внешними телами. Именно

это и есть первое начало (закон) термодинамики, запись которого в виде формулы отражает соответствующий энергетический баланс:

$$\delta Q = dU + \sum_{i=1}^m \bar{A}_i da_i = dU + \delta \bar{A}. \quad (10)$$

Если представить этот баланс в форме $\delta A = \delta Q - dU$, то становится очевидным, что $\bar{A}_i \neq -(\partial U / \partial a_i)$. Данная формула энергетического баланса подразумевает, что работа совершается как за счет уменьшения внутренней энергии, так и вследствие получения системой тепла. Очевидно, только в случае отсутствия теплообмена ($\delta Q = 0$), означающего, что система помещена в адиабатическую оболочку или теплоизолирована, имеем $\delta A = -dU$ или $\bar{A}_i = -(\partial U / \partial a_i)_{\delta Q=0}$.

Еще раз подчеркнем различие между работой и количеством теплоты. Очевидно, согласно термодинамическим принципам $\delta \bar{A}$ и $-\delta Q$ определяют количество энергии, отданной системой соответственно внешним телам и термостату. В то же время если внешняя работа зависит от взаимодействия системы с небольшим числом макроскопических тел, характеризуемых обобщенными координатами a_i (например, $a_1 = V$ и т.д.), то теплота $-\delta Q$ означает отдачу соответствующей энергии термостату, который обладает огромным числом степеней свободы порядка числа частиц. Подразумевается, что энергия $-\delta Q$ в простом варианте перераспределяется между большим числом частиц хаотическим образом. При этом если движение макротел можно контролировать (например, изменяя объем системы), то следить за изменением всех внутренних координат термостата p'_i, q'_i и непосредственно знать и использовать в расчетах энергию каждой частицы невозможно. Поэтому мы и прибегаем к статистике.

Таким образом, очевидно, $\delta \bar{A}_i = -(dF)_{\delta Q=0}$ не является полным дифференциалом функции $F = F(\theta, a_i)$, а только его частью. Следовательно, конечная работа, произведенная системой при переходе ее из состояния 1 в

состояние 2, определяется интегралом $A_{12} = \int_1^2 \delta \bar{A}$, величина которого зависит

от способа перехода («траектории») из состояния 1 в состояние 2. В отношении изменения переданного тепла отметим, что в соответствии с формулой $\delta Q = -d\bar{H}'$ (когда гамильтониан термостата зависит только от переменных p'_i, q'_i , а не от θ и a_i) величина δQ зависит только от переменных термостата, а не от характеристик системы. То обстоятельство, что в соответствии с принятой формулировкой $\delta Q = -d\bar{H}' = dH_0 + \delta \bar{A}$ теплота оказывается выраженной через переменные системы, связано только с тем фактом, что полная энергия (системы, термостата и внешних тел) сохраняется. Поэтому

не существует ни функции состояния Q , ни функции состояния \bar{A} , вариации которых $\delta\bar{A}$ и δQ были бы стандартными полными дифференциалами. В результате $\delta\bar{A}$ и δQ представляют собой некоторые линейные дифференциальные формы переменных θ и a_i , и интеграл от данных форм зависит от пути интегрирования. Иными словами, Q и \bar{A} есть функционалы, а не функции. В то же время внутренняя энергия $U = \bar{H}$ является функцией от этих же переменных θ и a_i , а dU – полный дифференциал, который может быть выражен разностью вариаций $\delta\bar{A}$ и δQ . В такой транскрипции под первым началом термодинамики понимается следующее утверждение: изменение внутренней энергии представляет собой полный дифференциал: $dU = \delta Q - \delta\bar{A}$. Принимается, что $\delta\bar{A} > 0$, когда система совершает работу, и $\delta Q > 0$, когда она же получает тепло от термостата. При этом, как считается [17], теплота и работа – первичные понятия, а внутренняя энергия – вторичное.

1.4. Метод термодинамических потенциалов в традиционном изложении

Термодинамика раскрывает свое академическое значение как адекватная наука посредством статистической теории, которая удобной стандартизацией дает возможность получать простые термодинамические характеристические функции (потенциалы), позволяющие исследовать свойства различных равновесных систем. Так, вычислением статистической суммы или интеграла $Z = \int e^{-H/\theta} d\Gamma$ легко находится свободная энергия Гельмгольца $F = -\theta \ln Z$, которая своим построением подчеркивает аддитивные принципы термодинамики. Наряду со свободной энергией столь же легко определяют и другие термодинамические потенциалы, используя которые простым дифференцированием получают соответствующие параметры системы, характеризующие ее свойства. В частности, зная соответствующую характеристическую функцию, можно получить внутреннюю энергию $U = -T^2 \partial(F/T) / \partial T$, энтропию $S = -(\partial F / \partial T)_V$, давление $P = -(\partial F / \partial V)_T$ и т.д. В общем случае, определяя функцию Гельмгольца как $F = U - TS$, легко найдем дифференциал свободной энергии

$$dF = dU - SdT - TdS = -SdT - \sum_{i=1}^m \bar{A}_i da_i = -SdT - PdV - \sum_{i=2}^m \bar{A}_i da_i. \quad (11)$$

Очевидно, свободная энергия Гельмгольца является функцией независимых переменных T, V, a_i .

Решая уравнение (5) относительно dS , для дифференциала энтропии как термодинамического потенциала получаем

$$dS = (1/T)dU + (1/T) \sum_{i=1}^m \bar{A}_i da_i. \quad (12)$$

В форме термодинамического потенциала энтропия предстает как функция соответствующих независимых обобщенных переменных $S = S(U, V, a_i)$, дифференциал которой зависит от температуры как от параметра, вычисляемого стандартным образом как $1/T = (\partial S / \partial U)_{V, a_j}$, $(\partial S / \partial a_i)_{U, V, a_{j \neq i}} = \bar{A}_i / T$.

Если рассматривать энтальпию (тепловую функцию), то легко получить термодинамический потенциал тепловой функции в переменных S, P, \bar{A}_i . В этом случае энтальпия есть величина $W = U + \sum_{i=1}^m \bar{A}_i a_i$, а ее дифференциал имеет вид

$$dW = TdS + \sum_{i=1}^m a_i d\bar{A}_i = TdS + VdP + \sum_{i=2}^m a_i d\bar{A}_i. \quad (13)$$

Очевидно, здесь $a_i = (\partial W / \partial \bar{A}_i)_{S, P, \bar{A}_{j \neq i}}$, $T = (\partial W / \partial S)_{P, \bar{A}_i}$.

Наконец, термодинамический потенциал Гиббса, имеющий вид $G = F + \sum_{i=1}^m \bar{A}_i a_i$ и являющийся функцией независимых переменных T, P, \bar{A}_i , дает дифференциал в такой форме:

$$dG = -SdT + \sum_{i=1}^m a_i d\bar{A}_i = -SdT + VdP + \sum_{i=2}^m a_i d\bar{A}_i. \quad (14)$$

Из выражения (14) следует: $S = -(\partial G / \partial T)_{P, \bar{A}_i}$, $V = (\partial G / \partial P)_{T, \bar{A}_i}$, $a_j = (\partial G / \partial \bar{A}_i)_{T, P, \bar{A}_{i \neq j}}$. Важные дополнительные термодинамические соотношения между характеристическими величинами, определяющими свойства системы, можно получить из дифференциальных соотношений, основываясь на условии полноты термодинамических потенциалов как функций независимых переменных. То есть на основе равенства смешанных вторых производных получаются так называемые соотношения Максвелла [11,12,14,18].

Очевидно, для определения термодинамических свойств системы, находящейся в тех или иных заданных условиях, когда некоторые параметры можно считать фиксированными, целесообразно использовать тот или иной потенциал.

1.5. Особенности взаимодействия внешнего электромагнитного поля с термодинамической системой в элементарном изложении

Включение в термодинамику внешнего поля (в частности, электромагнитного), действующего на систему, требует дополнительного пояснения [11,17,20,21].

Получим выражения для основных характеристических функций и их дифференциалов в традиционном подходе для систем, находящихся в статических электрическом и магнитном полях. Для этого необходимо определиться с выбором обобщенных внешних координат и соответствующих им обобщенных внешних сил. Как увидим впоследствии, поведение физических систем, на которые, кроме механических, действуют и другие силы, не зависит от выбора выражений для внутренней энергии и работы, обусловленных поляризацией. Особенно наглядно это проявляется в исчислении внешних дифференциальных форм. Как показывают излагаемая теория и выводы из нее, вопрос о выборе таких выражений не является существенным – при любом выборе получается один и тот же результат, определяющий свойства диэлектрика или магнетика в электромагнитном поле. Внешнее поле, проникая в диэлектрическую среду, вызывает поляризацию ее структурных элементов, обусловленную смещением зарядов, которое может быть описано как механическое смещение, а с квантовых позиций – как деформация электронных оболочек. В результате внешнее поле генерирует внутреннее поле, которое в электростатике (длинноволновой предел) характеризуется выражением $\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$, связывающим вектор смещения (индукции) и внешнее электрическое поле через диэлектрическую проницаемость. Последняя в общем случае является тензором.

В то же время индукция – это поле, обусловленное электронной плотностью вещества, которое приближенно можно представить состоящим из поля свободных и связанных зарядов (за вычетом зарядов ядер). Например, в металлах учитывается поле только свободных зарядов, а в кристаллах инертных газов – только связанных. Диэлектрик представляет собой промежуточный случай, когда учитывается и то, и другое. Это отражается в формуле $\operatorname{div}\mathbf{D} = 4\pi\rho$ [16,17]. Если рассматривать систему как дискретный объект, индукция может быть выражена в виде $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$. Здесь \mathbf{P} – поляризация (поляризованность). При более детальном подходе внешнее поле, действующее на единицу объема системы, отличается от локального поля, реально обуславливающего поведение заряда в данной точке: $\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E} + (4\pi/3)\gamma\mathbf{P}$. Для сферической или кубической симметрии $\gamma = 1$, а при другом типе симметрии $\gamma \neq 1$. Последний случай реализуется, например, в сегнетоэлектрике для некоторых типов ионов [23,29].

Согласно физике твердого тела и теории электричества [11,16,17,21,23] описание поляризационных свойств системы основано на следующих положениях.

Известно, что элементарная работа, которая совершается при движении зарядов, создающих поле в диэлектрике, и отнесена к объему последнего, равна [20,21]:

$$\delta A = -\frac{1}{4\pi}(\mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}). \quad (15)$$

В изотропном случае она соответствует

$$\delta A = -\frac{1}{4\pi} EdD. \quad (16)$$

Однако величина индукции \mathbf{D} , выступающая в данном случае в качестве внешнего параметра, не является таковым для самой системы (диэлектрика). Поэтому удельная работа δA не является совершаемой при поляризации диэлектрика реальной работой, как говорят, в собственном смысле [11]. То есть это не та работа, которая идет на создание поляризации вещества, обусловленной смещением зарядов в диэлектрике, и на образование преимущественной ориентации диполей. Чтобы определить реальную работу по поляризации диэлектрика (в собственном смысле, по терминологии [11]), следует преобразовать выражение (16) к виду, в котором независимой переменной (координатой) служит внешний параметр диэлектрика – напряженность электрического поля \mathbf{E} .

Особенностью термодинамического описания влияния внешнего поля на вещество является то обстоятельство, что внешнему параметру (напряженности поля) \mathbf{E} соответствуют два внутренних параметра (обобщенные силы) – поляризация \mathcal{P} и вектор смещения (индукция) \mathbf{D} . Поэтому подчеркнем еще раз, что подобное описание больше соответствует реальности, чем формулы (15), (16) [15,16]. Таким образом, при расчете работы в собственном смысле требуется исходить из того, что внешнему параметру \mathbf{E} соответствуют сопряженные ему величины \mathcal{P} и \mathbf{D} .

Следуя общепринятым положениям [11], необходимо учитывать, что поляризация диэлектрика в поле связана с появлением дополнительной потенциальной энергии $-(\mathcal{P}\cdot\mathbf{E})$, поэтому за работу по поляризации диэлектрика в собственном смысле обычно принимается величина

$$\delta A_c = \mathcal{P} dE - d(\mathcal{P} E) = -Ed\mathcal{P} = \delta A + d(E^2/8\pi). \quad (17)$$

В этих равенствах учитывается, что $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathcal{P}$, а также формула (16).

Стандартный подход к рассмотрению влияния на вещество (систему) внешних статических (или медленно меняющихся) силовых полей \mathbf{E} , \mathbf{H} основывается на том, что эти поля генерируются внешними зарядами или магнитами. Их пространственные координаты принимаются за обобщенные внешние координаты. Термодинамические величины системы определяются этими полями [11,17,21].

При рассмотрении влияния внешнего электростатического поля на систему предполагается [17], что заряды, создающие это поле, распределены в пространстве с плотностью $\rho = \rho(x, y, z)$. Они связаны с вектором индукции уравнением $\text{div}\mathbf{D} = 4\pi\rho$. Электронная плотность ρ создает потенциал $\varphi(x, y, z)$, который связан с напряженностью электрического поля соотношением $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$. Согласно [17] гипотетически допускается, что в каждый элемент объема dV из бесконечности вносится элементарный заряд $\delta\rho dV$. При этом совершается работа против электростатических сил, которая идет

на увеличение энергии системы и на работу, совершаемую системой (с обратным знаком). Такая работа записывается в стандартном виде

$$\delta A = -\int \varphi \delta \rho dV. \quad (18)$$

Путем хорошо известных преобразований данное выражение приводится к виду

$$\delta A = -\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D} dV. \quad (19)$$

Отметим, что эта формула фактически совпадает с формулой (16). Если следовать схеме [17], то в целях удобства в качестве внешних параметров (обобщенных координат) a_i можно взять компоненты вектора индукции

$D_i(x, y, z)$, $i = x, y, z$. Тогда величины $-\frac{1}{4\pi} E_i(x, y, z)$ есть обобщенные силы A_i .

Определение зависимости свободной энергии системы от внешних параметров проводится стандартными термодинамическими методами. В частности, в простейшем случае изотропной системы, когда $D = \varepsilon E$ (ε – диэлектрическая проницаемость), $A_i = -(\partial f / \partial a_i)$, где f – плотность свободной энергии. Таким образом, на основании известных положений

$A_i = -\frac{\partial f}{\partial D_i} = \frac{E_i}{4\pi} = \frac{D_i}{4\pi\varepsilon}$. Интегрирование дает

$$f = \int \frac{\partial f}{\partial D_i} dD_i = f_0(T, V) + \sum_{i=1}^3 \frac{D_i^2}{8\pi\varepsilon} = f_0(T, V) + \frac{|\mathbf{D}|^2}{8\pi\varepsilon}. \quad (20)$$

Аналогичные рассуждения можно провести для магнитного поля, заменив напряженность электрического поля \mathbf{E} на напряженность магнитного поля \mathbf{H} , а электрическую индукцию \mathbf{D} – на магнитную \mathbf{B} . В общем изотропном случае, вводя магнитную проницаемость μ , плотность свободной энергии можно записать в виде

$$f = f_0(T, V) + \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\mathbf{D}^2}{\varepsilon} + \frac{\mathbf{B}^2}{\mu} \right). \quad (21)$$

Поскольку полная свободная энергия системы $F = \int f dV$, в принципе необходимо знать зависимость от координат x, y, z индукций \mathbf{D} и \mathbf{B} , а при более детальном подходе – еще и диэлектрической, и магнитной проницаемостей. Стандартные определения энтропии и средней внутренней энергии вещества (системы) таковы:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f_0}{\partial T} + \frac{1}{8\pi} \left(\frac{D^2}{\varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} + \frac{B^2}{\mu^2} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right),$$

$$u = f + Ts = f_0 - T \frac{\partial f_0}{\partial T} + \frac{1}{8\pi} \left\{ \frac{D^2}{\varepsilon} \left(1 + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) + \frac{B^2}{\mu} \left(1 + \frac{T}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \right\} = \quad (22)$$

$$= u_0 + \frac{1}{8\pi}(ED + HB) + \frac{1}{8\pi} \left\{ E^2 T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} + H^2 T \frac{\partial \mu}{\partial T} \right\}.$$

Из формулы (22) следует, что обычное для электростатики понимание электрического поля [17,22] применимо только в случае пренебрежения температурной зависимостью диэлектрической и магнитной проницаемостей вещества. Как показывает термодинамика, в более общем случае величина u в (22) не является внутренней энергией, а соответствует свободной энергии системы.

Согласно [21] удельная работа в расчете на единицу объема диэлектрика определяется как

$$\delta A_v = -\mathcal{P}(\mathbf{E})d\mathbf{E}, \quad (23)$$

где $d\mathbf{E}$ – изменение среднего поля в данной точке диэлектрика при его смещении на величину $\delta\mathbf{R}$. С другой стороны, элементарная работа, учитывающая поляризацию диэлектрика во внешнем поле, равна

$$\delta A'_v = \mathbf{E}(\mathcal{P})d\mathcal{P}. \quad (24)$$

Определим эту работу с той точки зрения, что внешнее поле, в которое помещен диэлектрик, создается внешними зарядами. Для простоты предположим, что диэлектрик окружен проводником с зарядом e , создающим потенциал φ и поле \mathbf{E} . Работа по переносу единичного заряда из бесконечности на поверхность проводника (в точку с координатами x, y, z) описывается формулой

$$\delta A = \varphi(x, y, z)\delta e = \varphi(x, y, z)\rho(x, y, z)dV. \quad (25)$$

Преобразование (25) к виду, содержащему величины, характеризующие поле вокруг проводника (в диэлектрике), приводит к выражению для удельной работы [21]:

$$\delta A'_v = \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D}. \quad (26)$$

Отсюда следует, что полная работа по переносу единичного заряда

$$\delta A = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D} dV. \quad (27)$$

Поскольку вектор электрической индукции $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathcal{P}$, уравнение (27) легко преобразуется к виду

$$\delta A'_v = d \left(\frac{E^2}{8\pi} \right) + \delta A'_v = d \left(\frac{\mathbf{E}\mathbf{D}}{8\pi\varepsilon} \right) + \delta A'_v. \quad (28)$$

Данное выражение включает известное из электродинамики слагаемое – плотность энергии электрического поля.

Аналогично магнитное поле $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ вне своих источников (токов, постоянных магнитов и т.д.), как считается, ведет себя подобно электростатическому. Поэтому для описания работы магнитного поля над единицей объема

изотропного магнетика обычно используются выражения, аналогичные приведенным выше:

$$\delta A_v = -\mathbf{M}(\mathbf{H})d\mathbf{H}, \quad (29)$$

$$\delta A'_v = \mathbf{H}(\mathbf{M})d\mathbf{M}, \quad (30)$$

$$\delta A''_v = \frac{1}{4\pi} \mathbf{H}d\mathbf{B} = d\left(\frac{H^2}{8\pi}\right) + \mathbf{H}d\mathbf{M}. \quad (31)$$

Здесь $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ – вектор намагниченности, \mathbf{B} – вектор магнитной индукции. Связь между ними и напряженностью внешнего магнитного поля описывается соотношением $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$.

Подводя итог беглому обзору основ термодинамики, подкрепленных выводами статистической физики, еще раз подчеркнем ее методологическую простоту и вместе с тем глубокое содержание, затрагивающее фундаментальные положения физической науки [11,12,16,17,20,21]. Статистическая физика раскрывает универсальность термодинамики [12]. Так, чтобы рассчитать свойства равновесного состояния системы, основываясь на положениях термодинамики и статистической физики, удобно первоначально определить статистическую сумму (интеграл) $Z = Z(\theta, \dots, a_i, \dots)$ и свободную энергию системы $F = F(\theta, \dots, a_i, \dots)$. Затем можно найти все прочие величины, характеризующие состояние системы, начиная, например, с внутренней энергии $U = U(\theta, \dots, a_i, \dots) = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{F}{\theta} \right)_{a_i}$. Здесь $\theta = k_B T$, k_B – постоянная Больцмана.

Если следовать традициям прямого дифференциального исчисления, то пфаффовы формы характеристических функций в общем случае определены в пространстве n взаимозависимых переменных R^n . При этом соотношения между термодинамическими коэффициентами, проверяемые в эксперименте и определяющие свойства системы, традиционно рассматриваются в пространстве R^4 . Внешние дифференциальные формы демонстрируют эту взаимозависимость более наглядно.

В рамках такой демонстрации исследуем вопрос о влиянии внешнего статического электромагнитного поля на систему в представлении [15,16]. В этом случае пфаффовы формы дифференциалов термодинамических характеристических функций будут иметь вид

$$dU(S, V, \mathbf{E}, \mathbf{H}) = TdS - PdV - \mathcal{P} d\mathbf{E} - \mathbf{M}d\mathbf{H}, \quad (32)$$

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV - \mathcal{P} d\mathbf{E} - \mathbf{M}d\mathbf{H}, \quad (33)$$

$$dW = d(U + PV) = TdS + VdP - \mathcal{P} d\mathbf{E} - \mathbf{M}d\mathbf{H}, \quad (34)$$

$$dG = d(F + PV) = -SdT + VdP - \mathcal{P} d\mathbf{E} - \mathbf{M}d\mathbf{H}. \quad (35)$$

Условие полноты характеристических функций позволяет установить связь между различными термодинамическими коэффициентами, характеризующими свойства системы. То есть, например, из равенства

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_{\dots}, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{E} \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial \mathbf{E}}\right)_{\dots}, \quad \left(\frac{\partial^2 W}{\partial S \partial P}\right) = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S}\right)_{\dots} \quad (36)$$

и других подобных ему получаем так называемые соотношения Максвелла.

Отметим, что первые производные от термодинамических потенциалов являются коэффициентами соответствующих пфаффовых форм (обобщенные координаты и силы), а вторые – тепловыми и механическими характеристиками вещества.

Для наглядности исследуем поочередно влияние магнитного поля на магнетики и электрического поля – на диэлектрики. Тогда, например, исходя из дифференциала внутренней энергии вида

$$dU = -PdV - \mathbf{M}d\mathbf{H} \quad (37)$$

(когда $S = \text{const}$, $\mathbf{E} = \text{const}$), имеем, по определению,

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\mathbf{H}}, \quad -\mathbf{M} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{H}}\right)_V. \quad (38)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{H} \partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial \mathbf{H}}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial \mathbf{H}}\right) = -\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial V}\right)_{\mathbf{H}}. \quad (39)$$

В простейшем случае $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$, приравнявая согласно вышесказанному смешанные производные, получаем равенство

$$\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_V = \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_H. \quad (40)$$

Применяя теорию якобианов, можно переписать это соотношение в виде

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(H, V)} = \frac{\partial(M, H)}{\partial(V, H)}. \quad (41)$$

Отсюда следует калибровочное соотношение

$$\frac{\partial(M, H)}{\partial(V, P)} = 1. \quad (42)$$

Очевидно, если векторы намагниченности и магнитного поля будут антипараллельны, то якобиан в последнем равенстве изменит знак.

Понятно, что подобные калибровочные соотношения получаются и в случае действия на диэлектрик только электростатического поля. Для их получения достаточно сделать замены $\mathbf{M} \rightarrow \mathcal{P}$ и $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{E}$. Результат (для изотропного случая) будет таким:

$$\partial(\mathcal{P}, E) / \partial(V, P) = 1. \quad (43)$$

Символично, что в калибровке соответствующие сопряженные обобщенные координаты и силы располагаются друг под другом.

Аналогичные рассуждения можно провести, используя вместо внутренней энергии иные термодинамические потенциалы. Например, в случае магнетика во внешнем магнитном поле для производных энтальпии и потенциала Гиббса имеем

$$V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_{\mathbf{H}} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{\mathbf{H}}, \quad -\mathbf{M} = \left(\frac{\partial W}{\partial \mathbf{H}} \right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{H}} \right)_P. \quad (44)$$

Отсюда следует то же калибровочное соотношение (43), которое было получено выше.

Применение обычного дифференциального исчисления теряет свою простоту с увеличением количества переменных, тогда как исчисление внешних дифференциальных форм свободно от этого недостатка.

Приложение 2

Формализм исчисления внешних дифференциальных форм

2.1. Вводные определения, обозначения, символика, терминология

Будем придерживаться методологии [1–3].

Термин «векторное поле» означает правило, задающее вектор в каждой точке P многообразия M , принадлежащего пространству U размерности n .

Если в окрестности произвольной точки пространства U задана система координат $\{x^i\} = \{x^1, x^2, \dots, x^n\}$, то тем самым определен и координатный ба-

зис касательных векторов: $\left\{ \frac{\partial}{\partial x^i} \right\} = \left\{ \frac{\partial}{\partial x^1}, \frac{\partial}{\partial x^2}, \dots, \frac{\partial}{\partial x^n} \right\}$. Каждая точка имеет

свое касательное пространство. Векторное поле «выбирает» по одному вектору из каждого такого касательного пространства. По заданному полю можно найти интегральные кривые векторного поля (например, силовые линии для магнитного поля).

Система координат $\{x^i\}$ наряду с базисом векторных полей $\{\partial/\partial x^i\}$ определяет и семейство 1-форм, состоящее из «градиентов» $\{\tilde{d}x^i\}$. В отличие от векторов 1-формы обозначаются тильдой над буквой. Они образуют базис, дуальный координатному базису векторов:

$$\tilde{d}x^i \left(\frac{\partial}{\partial x^j} \right) \equiv \frac{\partial x^i}{\partial x^j} = \delta_j^i. \quad (1)$$

Приняты следующие соглашения по индексным обозначениям: компоненты векторов нумеруются верхними индексами (V^i), компоненты 1-форм – нижними (ω_j); базисные векторы нумеруются нижними индексами (e_i), базисные 1-формы – верхними ($\tilde{\omega}^j$). Свертка определяется как $\tilde{\omega} = V^j \omega_j$ либо $\tilde{\omega} = \omega_j \tilde{dx}^j$ (по повторяющимся индексам подразумевается суммирование).

Заметим, что в пространстве с евклидовой геометрией в декартовом базисе между компонентами вектора и ассоциированной с ним 1-формой не существует принципиального различия. Поэтому в элементарных курсах векторной алгебры векторы и 1-формы не различают. В других случаях, отмеченных ниже, различие проявляется явно.

В контексте самых общих построений 1-формы и векторы – это примеры вырожденных тензоров типа (N/N') в точке P , которые определяются как линейные функции, аргументами которых служат N 1-форм и N' векторов, а значениями являются вещественные числа.

Таким образом, тензорное поле определяется правилом, согласно которому каждая точка соотносится с тензором типа (N/N') . В этом контексте

скалярная функция (0-форма) соответствует тензору типа $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, вектор –

тензору типа $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, 1-форма – тензору типа $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. В руководствах по тензор-

ной алгебре векторы часто называют «контравариантными векторами», а 1-формы – «ковариантными векторами». Эти названия указывают на то, как ведут себя компоненты соответствующих объектов при замене базиса.

Наглядным примером 1-форм является градиент функции. В матричной алгебре, если считать «векторами» столбцы (вектор-столбцы), то вектор-строки – это 1-формы. В квантовой механике аналогами векторов служат кет-векторы $|\psi\rangle$, а 1-формы – это бра-векторы $\langle\phi|$. Сверткой является величина $\langle\phi|\psi\rangle$.

В исчислении дифференциальных форм буква с тильдой (например, \tilde{p} , $\tilde{\alpha}$ и т.д.) всегда означает антисимметричный тензор. В этом контексте 1-формы $\tilde{\omega}$, $\tilde{\varphi}$, $\tilde{\alpha}$ и др. можно рассматривать как частный случай «вырождения» антисимметричных тензоров.

По определению, дифференциальная форма степени $p \geq 2$ или просто p -форма – это антисимметричный тензор типа $\begin{pmatrix} 0 \\ p \end{pmatrix}$.

Построение форм осуществляется простым способом: 2-формы можно строить из 1-форм при помощи операции взятия внешнего произведения \wedge .

Данное построение аналогично получению из тензора типа $\begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix}$ тензоров

типа $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ при помощи операции тензорного умножения \otimes . Так, если \tilde{p} и \tilde{q} – 1-формы, то внешнее произведение – это 2-форма $\tilde{\varphi}$, определяемая формулой $\tilde{\varphi} = \tilde{p} \wedge \tilde{q} \equiv \tilde{p} \otimes \tilde{q} - \tilde{q} \otimes \tilde{p} = -\tilde{q} \wedge \tilde{p}$. Имеет место очевидное соотношение $\tilde{p} \wedge \tilde{p} = 0$. В принципе, произвольную p -форму можно записать в виде линейной комбинации внешних произведений p базисных 1-форм (т.е. произвести «разложение» p -формы по базису 1-форм) [2].

2.2. Основные положения

В целях детализации используемого материала рассмотрим упорядоченный набор $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p)$ из p векторов, следуя терминологии [3]. Пусть существует функция $a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p)$, сопоставляющая такому набору векторов вещественное число. Эту функцию называют полилинейной формой степени p (или p -формой), если она является линейной формой по каждому аргументу при фиксированных значениях остальных.

Искомую полилинейную форму называют знакопеременной (антисимметричной, кососимметричной, косой, внешней), если при перестановке любых двух аргументов она меняет знак: $a(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_p) = -a(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_p)$.

Представление произвольной полилинейной формы $a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p)$ в произвольном ортонормированном базисе $\{\mathbf{e}_i\}$, $i=1, \dots, n$ некоторого векторного пространства V размерности n определяется как

$$a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p) = \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_p=1}^n a_{i_1 \dots i_p} \xi_1^{i_1} \dots \xi_p^{i_p}$$

где $a_{i_1 \dots i_p} = a_{i_1 \dots i_p}(\mathbf{e}_{i_1}, \dots, \mathbf{e}_{i_p})$ – некоторые числа, $\{\xi_1^{i_1}, \dots, \xi_p^{i_p}\}$ – компоненты

векторов ξ в этом базисе: $\xi_k = \sum_{i=1}^n \xi_k^i \mathbf{e}_i$, $k=1, \dots, p$.

Частный случай – это полилинейные знакопеременные p -формы, которые могут быть представлены в виде разложения по указанному базису:

$$\omega = \omega(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p) = \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_p=1}^n \omega_{i_1 \dots i_p} \xi_1^{i_1} \dots \xi_p^{i_p}.$$

В таком варианте числа $\omega_{i_1 \dots i_p} = \omega_{i_1 \dots i_p}(\mathbf{e}_{i_1}, \dots, \mathbf{e}_{i_p})$ меняют знак при перестановке двух индексов.

Основная операция в теории знакопеременных форм – это операция внешнего умножения, которая требует пояснения.

Если рассмотреть полилинейную форму, представляющую собой простое произведение двух знакопеременных форм размерностей p и q :

$$a(\xi_1, \dots, \xi_{p+q}) = \omega^p(\xi_1, \dots, \xi_p) \omega^q(\xi_{p+1}, \dots, \xi_{p+q}),$$

то, вообще говоря, форма не является чисто знакопеременной, поскольку при перестановке аргументов ξ_i и ξ_j (где $1 \leq i \leq p$, $p+1 \leq j \leq p+q$) результирующая форма в принципе может изменить свое значение и по модулю, а не просто поменять знак (т.е. не быть знакопеременной). Именно данное обстоятельство и обусловило необходимость введения внешнего произведения.

Это понятие непосредственно связано с теорией перестановок [3]. Пусть $\sigma(k)$ – некоторая перестановка набора чисел $k = \{1, \dots, m\}$. Множество всех $m!$ таких перестановок обозначают Σ_m . Для двух различных перестановок из этого множества σ и τ существует их суперпозиция $\sigma\tau \in \Sigma_m$. Для каждой перестановки σ существует обратная перестановка σ^{-1} , такая, что $\sigma\sigma^{-1} = \sigma\sigma^{-1} = \varepsilon$, где ε – тождественная перестановка. Перестановка только двух чисел из набора, оставляющая остальные числа на своих местах, называется транспозицией. Для транспозиции $\sigma = \sigma^{-1}$. Любую перестановку можно разложить на транспозиции, при этом их число в разложении не зависит от способа разложения. Четность числа транспозиций в разложении перестановки называется четностью этой перестановки.

Таким образом, внешним произведением $\omega = \omega^p \wedge \omega^q$ форм ω^p и ω^q называется форма $\omega^p \wedge \omega^q = \omega(\xi_1, \dots, \xi_{p+q}) = \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \cdot \sigma a$. Здесь σa – функция $(p+q)$ -векторов, получаемая из функции a тех же векторов (определенной выше) путем перестановки σ аргументов функции; $\text{sgn}(\sigma) = 1$, если перестановка четная, и $\text{sgn}(\sigma) = -1$, если нечетная. Суммирование ведется по всем перестановкам.

В качестве простых примеров внешнего произведения можно рассмотреть произведение двух линейных 1-форм, которое дает билинейную форму:

$$f(\xi_1) \wedge g(\xi_2) = \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \cdot \sigma f(\xi_1) g(\xi_2) = f(\xi_1) g(\xi_2) - f(\xi_2) g(\xi_1).$$

Внешнее произведение 1-формы и q -формы при $q > 1$ будет формой степени $q+1$ вида

$$\begin{aligned} \omega(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_q) &= f(\xi_0) \wedge g(\xi_1, \dots, \xi_q) = \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \cdot \sigma f(\xi_0) g(\xi_1, \dots, \xi_q) = \\ &= \sum_{i=0}^q (-1)^i f(\xi_i) g(\xi_0, \dots, \xi_{i-1}, \xi_{i+1}, \dots, \xi_q). \end{aligned}$$

Итак, по определению, p -линейная форма $\tilde{\varphi}$ есть линейная функция от p -векторов. Число p – это порядок формы, а сама φ – это полилинейная форма порядка p . Если сама полилинейная форма является знакопеременной, то φ – это внешняя p -форма. Каждая линейная 1-форма ($p = 1$) является внешней; внешние 0-формы ($p = 0$) – это, по определению, действительные числа.

Схематически в большинстве случаев физика и математика оперируют буквой T , обозначающей некоторое действительное пространство касательных векторов. Символом T^p обозначают p -кратное декартово произведение пространства T на себя – множество всех p -наборов векторов пространства T (ξ_1, \dots, ξ_p) . Символом T^* обозначается сопряженное пространство (аналог прямого и обратного пространства в физике твердого тела) или векторное пространство линейных форм в пространстве T [1–8].

Для каждого p внешние p -формы образуют действительное векторное пространство E^p , называемое p -кратным грассмановым произведением над пространством T . При этом E^0 – это R , а E^1 – это T^* . Подчеркнем, что внешнее умножение отображает декартово произведение $E^p \times E^q$ в пространство E^{p+q} , т.е. внешнее произведение форм $\varphi(p) \wedge \psi(q)$, представляя собой внешнюю $(p+q)$ -форму, при $p > 0$ и $q > 0$ не лежит в пространствах E^p и E^q .

2.3. Конкретизация и приложения

С методологической точки зрения формализм обращения с символикой внешних дифференциальных форм [1–10] много проще языка векторного исчисления.

По определению, дифференциальной формой степени p евклидова пространства размерности n называют дифференцируемую бесконечное число раз векторную функцию $\omega(x, dx)$ [3]. Координаты точек этого пространства обозначаются как $x = (x^1, x^2, \dots, x^n)$, векторами являются дифференциальные символы $dx = (dx_1, dx_2, \dots, dx_n)$. При каждом фиксированном x данная функция представляет собой знакопеременную p -форму [1–3]:

$$\omega(x, dx) = \sum_{i_1 < \dots < i_p} \omega_{i_1 \dots i_p}(x) dx^{i_1} \wedge \dots \wedge dx^{i_p}, \quad (2)$$

где $i_1 \dots i_p$ – индексы «упорядочения».

Чтобы подчеркнуть отличие дифференциальных форм и внешнего дифференцирования от стандартного дифференциального исчисления, иногда формы и их производные обозначают как φ , ψ или α , β , а внешние дифференциалы обозначают дифференциальным оператором с тильдой \tilde{d} , тогда $\tilde{d}\varphi$, $\tilde{d}\alpha$ – стандартные обозначения внешних дифференциалов от форм φ и α .

Алгебра дифференциальных форм формализована правилами обращения с операциями внешнего дифференцирования \tilde{d} и внешнего (антикоммутационного) умножения \wedge . Она более проста, но в то же время более эффективна и фундаментальна, чем векторное исчисление [1–10]. Множество всех форм любой степени, снабженных операцией антикоммутационного внешнего умножения, определяется как алгебра Грассмана [1–3].

Правило коммутации форм состоит в выполнении для форм $\varphi(p)$ и $\psi(q)$ степеней p и q соотношения

$$\varphi(p) \wedge \psi(q) = (-1)^{pq} \psi(q) \wedge \varphi(p). \quad (3)$$

Действие оператора \tilde{d} на формы высших степеней определяется по аналогии с его действием на 0-формы: при внешнем дифференцировании степень формы повышается на единицу (если φ есть p -форма, то $\tilde{d}\varphi$ есть $(p+1)$ -форма). При этом если $\tilde{d}\varphi$ – точная форма [1,2] (в обычном дифференциальном исчислении $d\varphi$ является полным дифференциалом), то операция повторного внешнего дифференцирования приводит к обращению формы в нуль: $\tilde{d}(\tilde{d}\varphi) = 0$.

Правила внешнего дифференцирования аналогичны правилам обычного с учетом антикоммутационных свойств операции \wedge , для которой выполняется правило

$$\tilde{d}x_i \wedge \tilde{d}x_j = (\delta_{ij} - 1) \tilde{d}x_j \wedge \tilde{d}x_i, \quad (4)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера.

Линейность внешних дифференциальных форм следует из соотношений

$$\begin{aligned} \tilde{d}(\lambda_1\varphi(p) + \lambda_2\psi(q)) &= \lambda_1\tilde{d}\varphi(p) + \lambda_2\tilde{d}\psi(q), \\ \tilde{d}(\lambda_1\varphi(p) \wedge \lambda_2\psi(q)) &= \lambda_1\lambda_2 \left\{ \tilde{d}\varphi(p) \wedge \psi(q) + (-1)^p \varphi(p) \wedge \tilde{d}\psi(q) \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где λ_1, λ_2 – вещественные числа.

Итак, последовательное рассмотрение дифференциальных форм опирается на следующие положения. Дифференциальная форма характеризуется размерностью формы или ее степенью p и размерностью (степенью) R^n евклидового пространства n . Число измерений пространства соответствует порядку или числу переменных многообразия, на котором определена форма. Выполняется очевидное соотношение $n \geq p$.

Нулевая дифференциальная форма (форма степени $p = 0$) представляет собой любую бесконечное число раз дифференцируемую функцию

$$\omega(x, \tilde{d}_0x) = \omega(x, 0) = \omega(x) = f(x) = f(x^1, x^2, \dots, x^n). \quad (6)$$

Очевидно, в случае одномерного пространства $\omega(x) = f(x)$, в случае двух измерений $\omega(x) = \omega(x^1, x^2) = \omega(x, y) = f(x, y)$. Аналогично представляется 0-форма любой размерности пространства.

Дифференциальная форма первой степени ($p = 1$), или 1-форма, имеет вид

$$\omega(x, dx) = \sum_{j=1}^n \omega_j(x) \tilde{d}x_j. \quad (7)$$

В частности, когда $n = 1$, имеем линейную дифференциальную форму вида

$$\omega(x, \tilde{d}x) = f(x)\tilde{d}x. \quad (8)$$

Дифференциальная форма второй степени ($p = 2$), или 2-форма, имеет вид

$$\omega(x, \tilde{d}x_1, \tilde{d}x_2) = \sum_{i < k} \omega_{ik}(x)\tilde{d}x_i \wedge \tilde{d}x_k. \quad (9)$$

В частности, для минимальной размерности пространства $n = p = 2$ имеем

$$\tilde{\omega}(x, \tilde{d}x) = \tilde{\omega}(x, \tilde{d}x_1, \tilde{d}x_2) = f(x) \begin{vmatrix} \tilde{d}x_1^1 & \tilde{d}x_1^2 \\ \tilde{d}x_2^1 & \tilde{d}x_2^2 \end{vmatrix}, \quad (10)$$

где $\mathbf{x} = (x^1, x^2)$, $\tilde{d}x = \tilde{d}x(\tilde{d}_1x(\tilde{d}_1x^1, \tilde{d}_1x^2), \tilde{d}_2x(\tilde{d}_2x^1, \tilde{d}_2x^2))$, определитель $\tilde{d}x_1^1\tilde{d}x_2^2 - \tilde{d}x_1^2\tilde{d}x_2^1$ равен элементу площади, соответствующему векторам $\tilde{d}x_1, \tilde{d}x_2$.

Вариант, когда $n = p = 3$, координата $\mathbf{x} = x(x^1, x^2, x^3)$, $\tilde{d}x = \tilde{d}x(\tilde{d}_1x(\tilde{d}_1x^1, \tilde{d}_1x^2, \tilde{d}_1x^3), \tilde{d}_2x(\tilde{d}_2x^1, \tilde{d}_2x^2, \tilde{d}_2x^3), \tilde{d}_3x(\tilde{d}_3x^1, \tilde{d}_3x^2, \tilde{d}_3x^3))$ приводит нас к элементу объема, соответствующему векторам $\tilde{d}x_1, \tilde{d}x_2, \tilde{d}x_3$, выраженному через детерминант, который умножается на соответствующую функцию от координат:

$$\tilde{\omega}(x, \tilde{d}x) = \tilde{\omega}(x, \tilde{d}x_1, \tilde{d}x_2, \tilde{d}x_3) = f(x) \begin{vmatrix} \tilde{d}x_1^1 & \tilde{d}x_1^2 & \tilde{d}x_1^3 \\ \tilde{d}x_2^1 & \tilde{d}x_2^2 & \tilde{d}x_2^3 \\ \tilde{d}x_3^1 & \tilde{d}x_3^2 & \tilde{d}x_3^3 \end{vmatrix}. \quad (11)$$

Конкретизируем формализм дифференциальных форм для векторного поля. В связи с этим напомним, что внешним дифференциалом линейной дифференциальной формы ω степени p является дифференциал формы $\tilde{d}\omega$, определяемый соотношением

$$\tilde{d}\omega = \sum_{i_1, \dots, i_p} \tilde{d}\omega_{i_1 \dots i_p} \wedge \tilde{d}x_{i_1} \wedge \dots \wedge \tilde{d}x_{i_p}, \quad (12)$$

где

$$\tilde{d}\omega_{i_1 \dots i_p} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial \omega_{i_1 \dots i_p}}{\partial x^k} \tilde{d}x_k. \quad (13)$$

Действие оператора \tilde{d} на дифференцируемую форму нулевой степени, когда $\omega(x) = f(x)$, формально совпадает с обычным дифференцированием:

$$\tilde{d}\omega(x) = \tilde{d}f(x) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial f}{\partial x^k} \tilde{d}x_k. \quad (14)$$

Вычисление внешнего дифференциала от линейной формы ($p = 1$) при $n > 1$ приводит нас к форме вида

$$\tilde{d}\omega(x, \tilde{d}x) = \tilde{d}\left(\sum_{i=1}^n \omega_i(x) \tilde{d}x_i\right) = \sum_{k < i} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial x^k} - \frac{\partial \omega_k}{\partial x^i}\right) \tilde{d}x_k \wedge \tilde{d}x_i. \quad (15)$$

В частности, когда $n = 2$, для 1-формы $\omega((x, y), \tilde{d}x, \tilde{d}y) = P(x, y)\tilde{d}x + Q(x, y)\tilde{d}y$ получим

$$\tilde{d}\omega = \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\right) \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y. \quad (16)$$

Выделим правила, определяющие действие оператора внешнего дифференцирования на дифференциальные формы в контексте соответствующей привязки к размерности пространства n и формы p .

Действие оператора \tilde{d} на 0-форму ($p = 0$), определенную в одномерном пространстве R^1 , превращает 0-форму в 1-форму ($p = 1$). То есть в пространстве R^1 оператор \tilde{d} повышает степень формы при инвариантной размерности пространства, на котором она определена:

$$\tilde{d}\omega(x) = \tilde{d}f(x) = \frac{df}{dx} \tilde{d}x. \quad (17)$$

Действие оператора \tilde{d} на 0-форму, определенную на n -мерном многообразии (в пространстве n переменных R^n), также превращает ее в 1-форму. Результат такого действия – линейная комбинация n дифференциальных слагаемых:

$$\tilde{d}\omega(x) = \tilde{d}f(x^1, \dots, x^n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x^i} \tilde{d}x_i. \quad (18)$$

Дифференциальные формы более высоких степеней ($p > 1$) порождаются либо внешним перемножением форм низших степеней, либо действием оператора внешнего дифференцирования на соответствующую форму степени, меньшей на единицу.

Например, если рассмотреть 1-форму в R^3 вида

$$\varphi = \omega((a_1, a_2, a_3), \tilde{d}x_1, \tilde{d}x_2, \tilde{d}x_3) = a_1 \tilde{d}x_1 + a_2 \tilde{d}x_2 + a_3 \tilde{d}x_3 \quad (19)$$

(где $a_i = a_i(x^1, x^2, x^3)$ – компоненты векторного поля \mathbf{a} , являющиеся функциями переменных пространства R^3), то действие оператора \tilde{d} переводит данную 1-форму в 2-форму в R^3 : Λ

$$\tilde{d}\varphi = c_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + c_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + c_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2. \quad (20)$$

Здесь c_1, c_2, c_3 – компоненты вектора \mathbf{c} , которые определяются как

$$c_1 = \frac{\partial a_3}{\partial x^2} - \frac{\partial a_2}{\partial x^3}, \quad c_2 = \frac{\partial a_1}{\partial x^3} - \frac{\partial a_3}{\partial x^1}, \quad c_3 = \frac{\partial a_2}{\partial x^1} - \frac{\partial a_1}{\partial x^2}. \quad (21)$$

В традиционном векторном исчислении эти компоненты определяют ротор: $\mathbf{c} = \text{rot} \mathbf{a}$.

Если рассмотреть 2-форму в R^3

$$\psi = \omega((b_1, b_2, b_3), \tilde{d}x_1, \tilde{d}x_2, \tilde{d}x_3) = b_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + b_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + b_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 \quad (22)$$

(где b_i – зависящие от x^1, x^2, x^3 компоненты некоторого вектора), то действие оператора внешнего дифференцирования на такую форму переводит ее в 3-форму в R^3 :

$$\tilde{d}\psi = c \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3. \quad (23)$$

Эта 3-форма характеризуется величиной

$$c = \frac{\partial b_1}{\partial x^1} + \frac{\partial b_2}{\partial x^2} + \frac{\partial b_3}{\partial x^3}, \quad (24)$$

которая в векторном анализе аналогична скаляру (дивергенции) $c = \text{div} \mathbf{b}$.

2.4. Формализм интегрирования

Формы связаны с элементом объема на n -мерном многообразии. В качестве формы объема можно выбрать любую n -форму. Выбор диктуется условиями задачи. Двумерная площадь – вырожденный объем трехмерного пространства.

Интегрирование функции на многообразии сводится по существу к умножению значения функции на объем малого координатного элемента, а затем – к суммированию полученных чисел.

Если $\tilde{\omega}$ – это n -форма в области U n -мерного многообразия M с координатами $\{x^1, x^2, \dots, x^n\}$, то существует такая функция $f(x^1, x^2, \dots, x^n)$, что $\tilde{\omega} = f \tilde{d}x^1 \wedge \dots \wedge \tilde{d}x^n$, а интеграл $\tilde{\omega}$ по U , по определению, есть величина

$$\int \tilde{\omega} \equiv \int f(x^1, \dots, x^n) dx^1 \dots dx^n \equiv \int f(x^1, \dots, x^n) \tilde{d}x^1 \wedge \dots \wedge \tilde{d}x^n. \quad (25)$$

В случае двух измерений на двумерном многообразии переменных λ, μ на языке дифференциальных форм интеграл будет иметь вид

$$\int \tilde{\omega} \equiv \int f(\lambda, \mu) d\lambda d\mu \equiv \int f(\lambda, \mu) \tilde{d}\lambda \wedge \tilde{d}\mu. \quad (26)$$

Замена переменных, или переход к новым координатам x, y , осуществляется по правилам внешнего дифференцирования сложных функций

$$\tilde{d}\lambda = \tilde{d}\lambda(x, y) = \frac{\partial \lambda}{\partial x} \tilde{d}x + \frac{\partial \lambda}{\partial y} \tilde{d}y, \quad \tilde{d}\mu = \tilde{d}\mu(x, y) = \frac{\partial \mu}{\partial x} \tilde{d}x + \frac{\partial \mu}{\partial y} \tilde{d}y. \quad (27)$$

Учитывая антисимметричность оператора внешнего умножения Λ : $\tilde{d}x\Lambda\tilde{d}y = -\tilde{d}y\Lambda\tilde{d}x$, $\tilde{d}x\Lambda\tilde{d}x = \tilde{d}y\Lambda\tilde{d}y = 0$, получаем переход от «площадки» $\tilde{d}\lambda\Lambda\tilde{d}\mu$ к $\tilde{d}x\Lambda\tilde{d}y$. В результате преобразований имеем

$$\tilde{d}\lambda\Lambda\tilde{d}\mu = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial x}\tilde{d}x + \frac{\partial\lambda}{\partial y}\tilde{d}y \right) \Lambda \left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\tilde{d}x + \frac{\partial\mu}{\partial y}\tilde{d}y \right) = \frac{\partial(\lambda, \mu)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x\Lambda\tilde{d}y. \quad (28)$$

Таким образом, в исчислении дифференциальных форм интегралы от функции f по переменным λ, μ и x, y связаны традиционным способом – посредством якобиана перехода $\frac{\partial(\lambda, \mu)}{\partial(x, y)}$.

В то же время применение аппарата исчисления дифференциальных форм является чувствительным к выбору системы координат. Знак $\int \tilde{\omega}$, или знак якобиана, определяется базисом, который обусловлен исходной координатной системой. Другими словами, интеграл от формы $\tilde{\omega}$ зависит только от ориентации системы координат, а именно согласно общепринятому подходу следует опираться на один из двух базисов: «правый» или «левый».

Интегральные формулы традиционного векторного исчисления равносильны аналогичным интегральным формулировкам исчисления внешних дифференциальных форм. Так, соотношение из векторного анализа

$$\int_{\partial F} (\mathbf{a} \cdot d\mathbf{l}) = \int_F \text{rota} \cdot d\mathbf{S} \quad (29a)$$

соответствует

$$\int_{\partial F} \varphi = \int_F \tilde{d}\varphi, \quad (29b)$$

а формула

$$\int_{\partial G} (\mathbf{b} \cdot d\mathbf{S}) = \int_G \text{div} \mathbf{b} dx^1 dx^2 dx^3 \quad (30a)$$

аналогична

$$\int_{\partial G} \psi = \int_G \tilde{d}\psi. \quad (30b)$$

В приведенных формулах традиционные векторы в (29a) и (30a) соответствуют векторам исчисления форм в (29b) и (30b). Компоненты последних есть функции трех переменных (определенные в R^3).

2.5. Аспекты стандартного векторного и внешнего дифференциального исчислений в контексте теории поля

С целью более глубокого понимания фундаментальных основ такой математической дисциплины, как аппарат исчисления дифференциальных форм, коснемся формальных принципов стандартного векторного исчисления Гамильтона (ввел термины «скаляр», «вектор», «скалярное произведе-

ние», «внешнее произведение»), которые тесно связаны с математическим языком элементарных геометрических образов Грассмана (оперировал понятиями «линейный элемент», «плоскостной элемент», «внутреннее произведение», «внешнее произведение»). Эти принципы нашли применение в теории поля [4].

В стандартной теории поля понятия скаляра и вектора связывают с точками пространства, определяя тем самым скалярное и векторное поля. В частности, каждой точке x_1, x_2, x_3 трехмерного пространства R^3 соотносят определенный скаляр (функцию) $f(x_1, x_2, x_3)$, о которой говорят как о скалярном поле. Если же в этой точке прикладывается вектор \mathbf{a} с компонентами, зависящими от координат: $a_i(x_1, x_2, x_3)$, $i = 1, 2, 3$, то о совокупности этих векторов, характеризуемых полярной или аксиальной симметрией, говорят как о векторном поле.

Гамильтон показал, как проще всего описывать подобные полевые структуры методами стандартного дифференциального и интегрального исчисления. Основное положение подхода Гамильтона заключалось в том, что как дифференциалы $\{dx_1, dx_2, dx_3\}$, определяющие бесконечно малое перемещение точки в пространстве, так и дифференциальные символы $\left\{ \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right\}$ имеют характер компонент свободного вектора. То есть при

переходе к новой системе координат старые компоненты переводятся в новые стандартным линейным преобразованием. Другими словами, с векторными символами $\left\{ \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right\}$ можно оперировать как с компонентами обычного вектора.

Путем символического «умножения» этого векторного символа Гамильтона на функцию $f(x_1, x_2, x_3)$, характеризующую скалярное поле, получаем вектор с компонентами $\left\{ \frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \frac{\partial f}{\partial x_3} \right\}$, который является векторным полем

– градиентом исходного скалярного поля.

Изменение векторного поля \mathbf{a} в заданной точке пространства находится по правилам скалярного произведения, изначально называемого внутренним. Эта процедура определяет новое скалярное поле, называемое дивергенцией:

$$\text{div} \mathbf{a} = \frac{\partial a_1}{\partial x_1} + \frac{\partial a_2}{\partial x_2} + \frac{\partial a_3}{\partial x_3}.$$

Стандартное векторное произведение двух векторов, определенное матричным способом, выражается, по терминологии Грассмана, через компоненты «плоскостного элемента». Векторное произведение сопоставляется с внешним умножением. По аналогии с обычным векторным исчислением внешнее умножение задает матрицу

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \\ a_1 & a_2 & a_3 \end{pmatrix},$$

из которой путем вычеркивания одного из столбцов можно составить три детерминанта:

$$\frac{\partial a_2}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_2}, \quad \frac{\partial a_1}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_1}, \quad \frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2}.$$

Согласно геометрическим представлениям Грассмана они определяют некоторый «плоскостной элемент», другими словами, с позиции векторного исчисления Гамильтона, являются компонентами аксиального вектора. Этот вектор соответствует векторному полю аксиальной симметрии, называемому в традиционном векторном исчислении ротором (обозначается *rot*).

Таким образом, в упрощенном представлении формализация перехода от стандартного векторного исчисления к теории дифференциальных форм состоит в замене обычного дифференцирования *d* на внешнее дифференцирование \tilde{d} и введении операции \wedge , аналогичной векторному умножению. Каждая из этих операций обладает своими свойствами.

2.6. Особенности дифференциальных форм

Пфаффовы формы в пространстве R^2 применялись в термодинамике давно [1,2,11–18]. При этом использовалось стандартное дифференциальное исчисление. Основные свойства внешних дифференциальных форм отражены в прил. 1, 2. Отличие внешнего дифференциального исчисления от внутреннего, которое можно заметить во многих областях математики и физики [1–22], носит принципиальный характер. Наиболее наглядно это проявляется в дифференциальном, интегральном, векторном исчислениях, а наиболее эффективное применение находит в термодинамике.

Рассмотрим в пространстве R^2 переменных *x, y* пфаффову форму стандартного вида $\alpha = \alpha(x, y) = A(x, y)dx + B(x, y)dy$, которая в исчислении внешних дифференциальных форм согласно [1–3] трансформируется в $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}(x, y) = A(x, y)\tilde{d}x + B(x, y)\tilde{d}y$. Здесь коэффициенты *A(x, y)* и *B(x, y)* – по крайней мере дважды дифференцируемые функции; символы *d* и \tilde{d} – операторы внутреннего и внешнего дифференцирования соответственно (прил. 1, 2).

Сравнивая внешнее дифференцирование с внутренним, отметим следующий существенный фактор. Если рассматривать дифференциальное уравнение типа $dy/dx = f(x, y)$ с непрерывной правой частью, то ему можно поставить в соответствие непрерывную пфаффову форму вида $\alpha = dy - f(x, y)dx$ (т.е. $A(x, y) = 1$, $B(x, y) = -f(x, y)$). Данная дифференциальная форма имеет те же решения (множество точек *x, y*, в которых форма обращается в нуль), что и исходное дифференциальное уравнение (интегральные кривые). При этом решения пфаффовой формы могут и не являться инте-

гральными кривыми какого-либо дифференциального уравнения. То есть если дифференциальному уравнению всегда отвечает некая пфаффова форма, то обратное может быть неверным. Так, например, решениями пфаффовой формы $\alpha(x, y) = xdx + ydy$ служит семейство концентрических окружностей с центром в начале координат. Эти окружности не являются графиками никакой однозначной функции, способной служить решением дифференциального уравнения. Аналогичные утверждения верны и для внешнего дифференцирования.

Важными понятиями теории стандартных дифференциальных форм, которые в определенной мере переносятся на внешние дифференциальные формы, а в термодинамике играют первостепенную роль, являются такие понятия, как регулярность формы, ее полнота (иначе называемая точностью) и замкнутость [1–3].

Стандартная непрерывная пфаффова форма в R^2 регулярна в точке $(x_0, y_0) \in G \subset R^2$, если хотя бы один из коэффициентов A или B отличен от нуля в этой точке. Особой называют точку, в которой форма α нерегулярна, т.е. $A = B = 0$.

В стандартном исчислении непрерывная пфаффова форма называется полной или точной, если существует такая дифференцируемая функция $g = g(x, y)$, что $\alpha = dg$. В этом случае $A = \partial g / \partial x \equiv g_x$ и $B = \partial g / \partial y \equiv g_y$. Необходимым и достаточным условием полноты формы (которое называется также условием интегрируемости) является равенство смешанных производных $g_{xy} = g_{yx}$ ($A_y = B_x$). Если дифференциальная форма α является неполной, то ее можно сделать полной с помощью преобразования Эйлера. Для этого ее умножают на непрерывную функцию $h = h(x, y)$, называемую множителем Эйлера (интегрирующим множителем), который удовлетворяет соответствующему дифференциальному уравнению [1–3]. В результате дифференциальная форма $\varphi = h\alpha$ становится полной.

В качестве примера рассмотрим второе начало термодинамики, где фигурирует неполный дифференциал (пфаффова форма) тепловой функции δQ , характеризующей теплообмен системы с термостатом. После умножения ее на интегрирующий множитель (обратную температуру T^{-1}) получаем полный дифференциал энтропии $dS = \delta Q/T$, который удовлетворяет условию полноты пфаффовой формы: $\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial x}$ (x, y – некоторые термодинамические переменные). Здесь $\alpha = \delta Q$, $h = T^{-1}$. В данном примере неполная пфаффова форма есть $\alpha = \delta Q$, а полная – $\varphi = (1/T)\delta Q = dS$.

В исчислении внешних дифференциальных форм оперируют понятиями замкнутости и точности форм. Они заключаются в следующем. Если $\tilde{d}\tilde{\varphi} = 0$, то внешнюю дифференциальную форму $\tilde{\varphi}$ называют замкнутой (в локальном смысле, т.е. в точке). Форма $\tilde{\varphi}$ называется точной, если для нее существует

вует такая дифференцируемая форма $\tilde{\psi}$, что $\tilde{d}\tilde{\psi} = \tilde{\varphi}$. Из свойств оператора внешнего дифференцирования \tilde{d} как оператора, переводящего одну форму в другую по формуле $\tilde{\psi} = \tilde{d}\tilde{\varphi}$, следует $\tilde{d}\tilde{\psi} = 0$ (если этот дифференциал существует) (прил. 1, 2).

Рассмотрим случай, когда внешняя дифференциальная форма в пространстве R^n ($n = 2, 3$) является замкнутой или точной.

В случае плоскости ($n = 2$) можно рассмотреть 1-форму (степени $p = 1$) вида $\tilde{\alpha} = A\tilde{d}x + B\tilde{d}y$. Если существует такая дважды дифференцируемая функция $f(x, y)$, что $A = \partial f / \partial x$, $B = \partial f / \partial y$, то эта форма является точной. Из определения замкнутости $\tilde{d}\tilde{\alpha} = 0$, антикоммутационных свойств операции внешнего умножения и свойств повторного применения оператора \tilde{d} (см. прил. 1, 2) после простых преобразований получим условие замкнутости формы $\frac{\partial A}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial x} = 0$ или $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$.

По сути это известное условие интегрируемости дифференциальных уравнений в частных производных. Так, рассматривая систему дифференциальных уравнений в частных производных

$$\frac{\partial f}{\partial x} = A(x, y), \quad \frac{\partial f}{\partial y} = B(x, y),$$

перепишем ее в компактном виде

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = a_i,$$

где $x_i = \{x, y\}$, $a_i = \{A, B\}$, $i = 1, 2$. В свою очередь, это уравнение можно записать в свернутом виде

$$\tilde{d}f = \tilde{a},$$

где $\tilde{a} = a_x\tilde{d}x + a_y\tilde{d}y$ – это 1-форма с соответствующими компонентами.

Если f является решением последнего уравнения, то эта функция должна удовлетворять соотношению, которое получается из данного уравнения в результате повторного действия оператора \tilde{d} :

$$\tilde{d}(\tilde{d}f) = \tilde{d}\tilde{a}.$$

Левая часть этого выражения равна нулю в силу свойств внешнего дифференцирования (прил. 1, 2). Таким образом, мы имеем необходимое условие существования уравнения

$$\tilde{d}\tilde{a} = 0,$$

которое в компонентах согласно символике [2] имеет вид

$$a_{[i,j]} \equiv a_{i,j} - a_{j,i} = 0,$$

т.е.

$$\frac{\partial a_x}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial x} \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 0.$$

Каждая 2-форма ($p = 2$) на двумерном многообразии ($n = 2$), т.е. в R^2 , является замкнутой, поскольку ее внешний дифференциал, будучи 3-формой ($p = 3$), равен нулю в силу свойств внешнего дифференцирования. Другими словами, если 2-форма $\tilde{\varphi} = A\tilde{d}x\wedge\tilde{d}y$ такова, что $\tilde{\varphi} = \tilde{d}\tilde{\psi}$, то автоматически $\tilde{d}\tilde{\varphi} = 0$, так как $\tilde{d}\tilde{\varphi} = \tilde{d}(A\tilde{d}x\wedge\tilde{d}y) = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\tilde{d}x + \frac{\partial A}{\partial y}\tilde{d}y\right)\wedge\tilde{d}x\wedge\tilde{d}y = 0$. Положив $\tilde{\psi} = a\tilde{d}x + b\tilde{d}y$, из уравнения $\tilde{\varphi} = \tilde{d}\tilde{\psi}$ получим дифференциальное уравнение в частных производных для коэффициентов $a(x, y)$ и $b(x, y)$ вида $\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial a}{\partial y} = A$.

В соответствии с вышеприведенным определением пфаффов 1-форма общего вида $\tilde{\varphi} = \sum_{i=1}^n \varphi_i \tilde{d}x_i$ является точной, если существует дважды дифференцируемая функция f , для которой $\tilde{\varphi} = \tilde{d}f$ и $\varphi_i = \partial f / \partial x_i$. Когда $n = 3, p = 1$, к рассматриваемым формам можно применить язык традиционного векторного исчисления. На этом языке точная форма $\tilde{\varphi}$ соответствует потенциальному векторному полю, т.е. градиенту скалярного поля: $\boldsymbol{\varphi} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}\right) \equiv \nabla f$. Таким образом, чтобы 1-форма $\tilde{\varphi}$ была точной (на физическом языке – чтобы векторное поле $\boldsymbol{\varphi}$ было потенциальным), должно выполняться равенство $\tilde{d}\tilde{\varphi} = 0$, или $\tilde{d}\tilde{d}f = 0$. На языке прямого векторного анализа это условие потенциальности поля записывается в виде $\nabla \times \boldsymbol{\varphi} \equiv \text{rot} \boldsymbol{\varphi} = 0$ или в компонентах: $\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_2} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_1} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_3} - \frac{\partial \varphi_3}{\partial x_2} = \frac{\partial \varphi_3}{\partial x_1} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_3} = 0$.

В случае трехмерного пространства R^3 ($n = 3$) 2-форма ($p = 2$) общего вида $\tilde{\varphi} = \varphi_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + \varphi_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + \varphi_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2$ с коэффициентами $\varphi_i = \varphi_i(x_1, x_2, x_3)$ является внешним дифференциалом пфаффовой формы $\tilde{\psi} = \psi_1 \tilde{d}x_1 + \psi_2 \tilde{d}x_2 + \psi_3 \tilde{d}x_3$ с коэффициентами $\psi_i = \psi_i(x_1, x_2, x_3)$ в том, и только в том случае, если из $\tilde{\varphi} = \tilde{d}\tilde{\psi}$ следует $\varphi_1 = \frac{\partial \psi_3}{\partial x_2} - \frac{\partial \psi_2}{\partial x_3}$, $\varphi_2 = \frac{\partial \psi_1}{\partial x_3} - \frac{\partial \psi_3}{\partial x_1}$, $\varphi_3 = \frac{\partial \psi_2}{\partial x_1} - \frac{\partial \psi_1}{\partial x_2}$. На языке стандартного векторного анализа это означает, что

вектор $\boldsymbol{\psi}$ является векторным потенциалом поля $\boldsymbol{\varphi}$, который выражается формулой

$$\boldsymbol{\varphi} = \text{rot} \boldsymbol{\psi} \equiv [\nabla \boldsymbol{\psi}] \equiv \nabla \times \boldsymbol{\psi}.$$

Условие интегрируемости (существования решения соответствующих дифференциальных уравнений), записываемое на языке внешних дифференциальных форм в виде $\tilde{d}\tilde{\varphi} = 0$, приводит к соотношению

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \varphi_3}{\partial x_3} \equiv \operatorname{div} \Phi = 0.$$

Вариант $n = 3, p = 3$ соответствует следующему. Условие $\tilde{\varphi} = \tilde{d}\tilde{\psi}$ соединяет 2-форму ($n = 3, p = 2$) $\tilde{\psi} = \psi_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + \psi_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + \psi_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2$ с 3-формой $\tilde{\varphi} = a \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3$, которая возникает в результате внешнего дифференцирования. В результате получается уравнение в частных производных вида $\frac{\partial \psi_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \psi_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \psi_3}{\partial x_3} = a$, которое на стандартном языке теории поля имеет вид $\operatorname{div} \Psi = a$.

1. Г. Грауэрт, И. Либ, В. Фишер, Дифференциальное и интегральное исчисление, Мир, Москва (1971).
2. Б. Шутц, Геометрические методы математической физики, Мир, Москва (1984).
3. В.А. Ильин, Э.Г. Позняк, Основы математического анализа, Т. 2, Наука, Москва (1973).
4. Ф. Клейн, Элементарная математика с точки зрения высшей, Т. 2. Геометрия, Наука, Москва (1987).
5. V.V. Shelest, A.V. Hristov, D.A. Chervinskii, V.V. Rumyantsev, Journal of Photonic Materials and Technology 3, № 2, 6 (2017).
6. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, Вестник Луганского национального университета им. В. Даля № 2(4), часть 1, 125 (2017).
7. Д.А. Червинский, В.В. Шелест, Матер. Междунар. научн. конфер. студентов и молодых ученых «Донецкие чтения 2017», Изд-во ДНУ, Донецк (2017), с. 183–185.
8. С.К. Водопьянов, Д.В. Исангулова, Исчисление внешних дифференциальных форм: Сборник задач и упражнений, Новосиб. гос. ун-т, Новосибирск (2012).
9. А.А. Виткин, Фундаментальные исследования № 8 (часть 7), 1571 (2014).
10. Н.С. Гусев, В.Л. Чернышев, Производная Ли, теорема Фробениуса, дифференциальные формы. Электронное учебное издание, МВТУ им. Н.Э. Баумана, Москва (2011).
11. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
12. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
13. В.К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
14. Задачи по термодинамике и статистической физике, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
15. А.М. Федорченко, Введение к курсу статистической физики и термодинамики, Высшая школа, Киев (1973).
16. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
17. К.Б. Толпыго, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киевского ун-та, Киев (1966).
18. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
19. Б.Ф. Ормонт, Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, Высшая школа, Москва (1973).

20. М.А. Леонтович, Введение в термодинамику. Статистическая физика, Наука, Москва (1983).
21. А.И. Ансельм, Основы статистической физики и термодинамики, Наука, Москва (1973).
22. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва (1982).
23. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Наука, Москва (1978).
24. К.Б. Толыго, ЖЭТФ **20**, 497 (1950); Труды Ин-та физики АН УССР **5**, 28 (1954); УФЖ **2**, 242 (1957); УФЖ **4**, 72 (1959); ФТТ **3**, 943 (1961).
25. Г.А. Зарецкий, Т.И. Кучер, К.Б. Толыго, УФЖ **20**, 924 (1975).
26. W. Cochran, Proc. Roy. Soc. **A253**, 260 (1959).
27. B.G. Dick, A.W. Overhauser, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
28. Дж. Слэтер, Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел, Мир, Москва (1978).
29. Ф. Иона, Д. Шуране, Сегнетоэлектрические кристаллы, Мир, Москва (1965).

V.V. Shelest, A.V. Khristov, D.A. Chervinskii

APPLICATION OF CALCULATION OF EXTERIOR DIFFERENTIAL FORMS TO THERMODYNAMICS. I. BASIC FRAMEWORKS OF THERMODYNAMICS AND THEORY OF POTENTIALS IN TERMS OF CALCULATION OF EXTERIOR DIFFERENTIAL FORMS

A review of the basic principles of calculation of exterior differential forms is presented in the paper. Application of mathematical apparatus to the thermodynamic differential forms is demonstrated. The used mathematical language is a result of evolution of standard vector analysis. It is shown in the paper that calculation of exterior differential forms allows physical concepts to describe physical phenomena more adequately (e.g., thermodynamic properties of a substance). By the example of thermodynamics, principles and effectiveness of calculation of exterior differential forms are illustrated. Possible use of the described mathematical apparatus is outlined, including wider abilities as compared to other mathematical physics methods applied to description of physical regularities. Generality of calculation of exterior differential forms, especially exterior multiplication and differentiation peculiarities are depicted. A series of standard thermodynamic problems is solved in new interpretation. In particular, simple complementary differential 2-forms of fundamental nature are obtained, which demonstrate mathematical compactness and physical interdetermination of thermodynamic variables describing thermal, mechanical and other properties of mono- and polyvariant systems. The methods of solution of the received equations are given. With basing on Pfaffian forms of the characteristic thermodynamic functions (i.e. potentials) in terms of exterior differential forms, some macroscopic properties of a homogeneous substance are described. It is shown that combination of calculation of differential forms and Jacobians method provides enhanced understanding of a problem to be solved.

Keywords: exterior differential forms, thermodynamic potentials, exterior multiplication, Maxwell's relations