

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 4 — 1967

УДК 536.750 : 53 : 519.25

Р. Л. СТРАТОНОВИЧ

О ВАЖНЕЙШИХ СООТНОШЕНИЯХ НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

На основе нелинейной теории необратимых процессов, ранее развитой автором, исследованы соотношения, которые связывают коэффициенты диффузии внутренних термодинамических параметров с нелинейными членами феноменологических уравнений для их средних значений. Теория проиллюстрирована примерами.

Введение

Как известно, термодинамика необратимых процессов содержит как нефлуктуационную, так и флуктуационную части. В первой исследуются внутренние связи между различными функциями $\varphi_1(A_1, \dots, A_r), \dots, \varphi_r(A_1, \dots, A_r)$, задающими уравнения релаксации

$$\dot{A}_j = \varphi_j(A_1, \dots, A_r), \quad j = 1, \dots, r \quad (1)$$

внутренних термодинамических параметров $A_1, \dots, A_r$ или, точнее говоря, их средних значений. Оказалось, что указанные функции при достаточно общих предположениях не являются вполне независимыми, а связаны между собой соотношениями Онзагера [1]. Правда, эти соотношения касаются только линейных членов уравнений (1) и поэтому являются гораздо более слабыми, чем аналогичные соотношения равновесной термодинамики, где все функции уравнений состояния

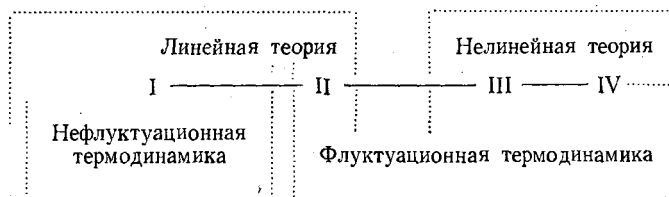
$$A_j = f_j(a_1, \dots, a_r) \quad (2)$$

определяются одной функцией (потенциалом) $\Gamma(a_1, \dots, a_r)$ так, что

$f_j = - \frac{\partial \Gamma}{\partial a_j}$. Попытки получить аналогичные результаты для термодинамики необратимых процессов связаны с дополнительными ограничениями общности, и в данной статье рассматриваться не будут.

Не вводя дополнительных ограничений, можно утверждать, согласно теории [2, 3], что соотношения Онзагера являются лишь первыми соотношениями целой бесконечной последовательности соотношений. Из нее только эти первые соотношения — соотношения Онзагера — относятся к уравнениям (1), т. е. к чисто нефлуктуационной термодинамике, а другие затрагивают коэффициенты диффузии и т. п., т. е. относятся к флуктуационной части термодинамики необратимых процессов.

Сказанное иллюстрирует следующая схема:



I — соотношения Онзагера, II — соотношения Найквиста — Владимирского, III, IV, ... — соотношения более высоких порядков

Из дополнительных (по отношению к онзагеровским) соотношений важнейшими являются известные соотношения флуктуационно-диссипационной теоремы, которые можно назвать соотношениями Найквиста — Владимирского. Как и соотношения Онзагера, они касаются линейных членов уравнений (1) и поэтому относятся к *линейной* термодинамике необратимых процессов. Следующие соотношения затрагивают уже нелинейные члены и поэтому относятся к *нелинейной* термодинамике. Они менее изучены, и мы посвящаем данную статью важнейшим из этих новых соотношений.

Указанные соотношения были получены в работе [2] методом, ведущим свое начало от метода Гиббса, изложенного в [4]. В более удобной, но в менее общей форме они были получены также в [3], в предположении, что процесс релаксации внутренних параметров является марковским. Вытекающие отсюда соотношения по форме отличались от соответствующих соотношений работы [2], полученных без предположения марковости. В настоящей статье будет показано, что формы соотношений работ [2] и [3] являются по существу эквивалентными. Кроме того, можно указать квантовое обобщение соотношений, взятых в форме работы [3].

В основе всех указанных результатов лежит только принцип обратимости во времени, т. е. принцип временной симметрии. Какие-либо другие предположения, касающиеся, например, условия марковости, не являются необходимыми. При физических применениях теории, однако, удобно вводить предположение о марковости или какое-либо другое заменяющее его предположение. Это предположение нужно для уверенного использования уравнения (1). Без этого предположения производные A_j зависели бы, вообще говоря, не только от неравновесных средних значений $A_j = \langle B_j \rangle_{\text{нер}}$ внутренних параметров, но и от других характеристик неравновесного распределения $\omega_{\text{нер}}(B)$. Для применения теории существенна «устойчивость» феноменологических уравнений (1), их независимость от деталей неравновесного распределения. При наличии такой «устойчивости» в качестве неравновесного распределения можно взять

$$\omega_{\alpha}(B) = \text{const } e^{\alpha B} \omega(B),$$

$$(\alpha B \equiv \alpha^j B_j \equiv \sum_{j=1}^r \alpha^j B_j), \quad (3)$$

где $\omega(B)$ — равновесное распределение, а $\alpha^1, \dots, \alpha^r$ — внешние параметры — «дополнительные силы». Усреднение внутренних параметров с весом (3) дает

$$A_j = \frac{\int B_j e^{\alpha B} \omega(B) dB}{\int e^{\alpha B} \omega(B) dB} = - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha^j}, \quad (2')$$

$$\Gamma = -\ln \int e^{\alpha B} \omega(B) dB.$$

При этом можно быть уверенным, что данные средние значения меняются в соответствии с феноменологическими уравнениями (1). Формулы (2), (2') рассматриваются как формулы замены переменных.

Соотношения взаимности различных порядков

В дополнение к обозначениям, принятым в [2, 3], будем пользоваться обозначениями

$$\alpha_1 = -\beta = -\frac{1}{kT};$$

$$\alpha_j = \beta a_j \quad (j = 2, \dots, r) \quad (4)$$

$$\beta \Phi = \Gamma(\alpha); \quad \beta \psi(a, b) = \gamma(B) - \alpha B,$$

где Φ и $\frac{\gamma}{\beta}$ — свободная энергия. Распределение (3) (или (1) из [3]) будет иметь вид

$$\omega_\alpha(B) = \exp[\Gamma(\alpha) + \alpha B - \gamma(B)],$$

$$(\Gamma(\alpha) = -\ln \int e^{\alpha B - \gamma(B)} dB). \quad (5)$$

Средние скорости согласно (1) являются функциями от неравновесных средних

$$A_j = \langle B_j \rangle_\alpha = -\frac{\partial \Gamma(\alpha)}{\partial \alpha^j}$$

или от сопряженных параметров $\alpha^1, \dots, \alpha^r$, если сделать отмеченную выше замену переменных. Пусть стационарным (то есть равновесным) значениям внутренних параметров $A_j = A_j^0$ соответствуют значения $\alpha^j = \alpha_0^j$ (в частности может быть $\alpha_0^j = 0$, как в (3), (2) и (4)).

Соотношения взаимности первого порядка или соотношения Онзагера имеют вид

$$\frac{\partial \kappa_j}{\partial \alpha_k}(\alpha_0) = \frac{\partial \kappa_k}{\partial \alpha^j}(\alpha_0) (\equiv -kT_0 L_{jk}), \quad (I)$$

где

$$\kappa_j(\alpha) = \varphi_j(A(\alpha)).$$

Соотношения Найквиста—Владимирского связывают корреляционную функцию равновесных флуктуаций с производной от средней скорости. Запишем их для некантового случая

$$\langle B_j B_{k\tau} \rangle_{\alpha_0} - \langle B_j \rangle_{\alpha_0} \langle B_{k\tau} \rangle_{\alpha_0} = \left[\frac{\partial \langle B_{k\tau} \rangle_\alpha}{\partial \alpha^j} \right]_{\alpha=\alpha_0}. \quad (6)$$

При $\tau = 0$, в частности,

$$\langle B_j B_k \rangle_{\alpha_0} - \langle B_j \rangle_{\alpha_0} \langle B_k \rangle_{\alpha_0} = \left[\frac{\partial \langle B_k \rangle_\alpha}{\partial \alpha^j} \right]_{\alpha_0} = -\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \alpha^j \partial \alpha^k}(\alpha_0). \quad (7)$$

В правой части среднее $\langle B_{k\tau} \rangle_\alpha$ соответствует релаксации за время τ от неравновесного распределения (5) по направлению к равновесному. Образует выражение $\langle (B_{j\tau} - B_j)(B_{k\tau} - B_k) \rangle_{\alpha_0}$, пользуясь стационарностью равновесных флуктуаций

$$\langle (B_{j\tau} - B_j)(B_{k\tau} - B_k) \rangle_{\alpha_0} = 2 \langle B_j B_k \rangle_{\alpha_0} - \langle B_{j\tau} B_k \rangle_{\alpha_0} - \langle B_j B_{k\tau} \rangle_{\alpha_0}.$$

Подставляя сюда (6), (7), будем иметь

$$\frac{1}{\tau} \langle (B_{j\tau} - B_j) (B_{k\tau} - B_k) \rangle_{\alpha_0} = - \left[\frac{\partial \langle B_{k\tau} - B_k \rangle_{\alpha}}{\tau \partial \alpha^j} \right]_{\alpha_0} - \left[\frac{\partial \langle B_{j\tau} - B_j \rangle_{\alpha}}{\tau \partial \alpha^k} \right]_{\alpha_0} \quad (8)$$

Но предел $\lim_{\tau \rightarrow 0} \left\langle \frac{B_{k\tau} - B_k}{\tau} \right\rangle_{\alpha}$ существует и есть не что иное, как производная (1). Поэтому существует предел

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \langle (B_{j\tau} - B_j) (B_{k\tau} - B_k) \rangle_{\alpha_0} \equiv \kappa_{jk}(\alpha_0). \quad (9)$$

Обозначая через $-kT_0 L_{jk}$ онзагеровские коэффициенты (I), из (8) получаем

$$\kappa_{jk}(\alpha_0) = 2kT_0 L_{jk}(\alpha_0) \quad (II)$$

Тем самым доказан диффузионный характер флуктуаций внутренних параметров и найдена матрица диффузионных коэффициентов.

Формулы (I), (II) (а также квантовое обобщение последней) и составляют основное содержание линейной термодинамики необратимых процессов.

Аналогично предыдущему можно доказать, что семинварианты более высоких порядков для приращений $\Delta B_j = B_{j\tau} - B_j$ имеют в классическом случае порядок τ , т. е. флуктуации внутренних параметров носят марковский характер. Они характеризуются оператором

$$R = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{\partial}{\partial B_{j_1}} \right) \dots \left(-\frac{\partial}{\partial B_{j_n}} \right) K_{j_1 \dots j_n}(B, \alpha_0),$$

задающим кинетическое уравнение $\dot{\psi} = R\psi$.

Вместо функций

$$K_{j_1 \dots j_n}(B, \alpha_0) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \Delta B_{j_1} \dots \Delta B_{j_n},$$

входящих в R , удобно рассматривать средние

$$\kappa_{j_1 \dots j_n}(\alpha, \alpha_0) = \langle K_{j_1 \dots j_n}(B, \alpha_0) \rangle_{\alpha}. \quad (10)$$

Среди функций (10) младшими являются уже рассмотренные функции κ_j , κ_{jk} , входящие в (I), (I) и (II). В [3] показано, что функции (10) не являются независимыми друг от друга, что функции с четными n полностью определяют функции нечетных порядков. В частности, средние скорости (1) задаются формулой

$$\kappa_{j_1}(\alpha, \alpha_0) = - \sum_{l=1}^{\infty} c_{2l-1} (\alpha^{j_2} - \alpha_0^{j_2}) \dots (\alpha^{j_{2l}} - \alpha_0^{j_{2l}}) \kappa_{j_1 \dots j_{2l}}(\alpha, \alpha_0), \quad (11)$$

где

$$c_1 = \frac{1}{2}; \quad c_3 = -\frac{1}{24}; \quad c_5 = \frac{1}{240}; \dots$$

Основные соотношения (I), (II) являются тривиальными следствиями формулы (11). Они получаются дифференцированием по α^k в точке $\alpha = \alpha_0$.

Перейдем к соотношениям нелинейной теории. Двукратное дифференцирование (11) по α^k , α^l в точке $\alpha = \alpha_0$ дает

$$\kappa_{j,kl} = -\frac{1}{2} (\kappa_{jk,l} + \kappa_{jl,k}), \quad (12)$$

где обозначено

$$\kappa_{j,kl} = \frac{\partial \kappa_j}{\partial \alpha^k \partial \alpha^l}(\alpha_0),$$

$$\kappa_{jl,k} = \frac{\partial \kappa_{jl}}{\partial \alpha^k}(\alpha_0).$$

Переставляя индексы j, k, l , получаем в дополнение к (12) соотношения

$$\begin{aligned}\kappa_{k,lj} &= -\frac{1}{2}(\kappa_{kl,j} + \kappa_{jk,l}), \\ \kappa_{l,jk} &= -\frac{1}{2}(\kappa_{jl,k} + \kappa_{kl,j}).\end{aligned}\quad (13)$$

Решая (12), (13) как систему уравнений относительно $\kappa_{jk,l}$, $\kappa_{jl,k}$, $\kappa_{kl,j}$, приходим к следующему результату:

$$\kappa_{jk,l} = \kappa_{l,jk} - \kappa_{j,kl} - \kappa_{k,lj}, \quad (III)$$

являющемуся важнейшим результатом нелинейной термодинамики необратимых процессов. Мы видим, что нелинейные члены уравнений релаксации (1) определяют непостоянство коэффициентов диффузии, т. е. их зависимость от термодинамических параметров.

Из работ [2, 3] вытекает также большое число других соотношений. Важность этих соотношений уменьшается с повышением их порядка. В дополнение к (III) приведем лишь следующие соотношения более высокого порядка.

Трехкратное дифференцирование (11) по $\alpha^k, \alpha^l, \alpha^m$ в точке $\alpha = \alpha_0$ дает

$$\kappa_{j,klm} = -\frac{1}{2}(\kappa_{jk,lm} + \kappa_{jl,km} + \kappa_{jm,kl}) + \frac{1}{4}\kappa_{iklm}. \quad (14)$$

Перестановкой индексов получаем также уравнения

$$\kappa_{k,jlm} = -\frac{1}{2}(\kappa_{jk,lm} + \kappa_{kl,jm} + \kappa_{km,jl}) + \frac{1}{4}\kappa_{jklm}; \quad (15)$$

$$\kappa_{l,jkm} = -\frac{1}{2}(\kappa_{jl,km} + \kappa_{kl,jm} + \kappa_{lm,jk}) + \frac{1}{4}\kappa_{jklm}; \quad (16)$$

$$\kappa_{m,jkl} = -\frac{1}{2}(\kappa_{jm,kl} + \kappa_{km,jl} + \kappa_{lm,jk}) + \frac{1}{4}\kappa_{jklm}. \quad (17)$$

Сложим уравнения (14), (15) и вычтем уравнения (16), (17). Это дает

$$\kappa_{jk,lm} - \kappa_{lm,jk} = \kappa_{l,jmm} + \kappa_{m,jkl} - \kappa_{j,klm} - \kappa_{k,jlm}. \quad (IV)$$

Если же сложить все 4 уравнения (14) — (17), то получим

$$\begin{aligned}\kappa_{jk,lm} + \kappa_{jl,km} + \kappa_{kl,jm} + \kappa_{jm,kl} + \kappa_{km,jl} + \kappa_{lm,jk} = \\ = \kappa_{jklm} - \kappa_{j,klm} - \kappa_{k,jlm} - \kappa_{l,jkm} - \kappa_{m,jkl}.\end{aligned}\quad (V)$$

Полученные соотношения (IV) указывают дальнейшие ограничения, которые накладывает термодинамика на коэффициенты диффузии как функции от $\alpha^1, \dots, \alpha^r$ или (что то же) от $A_1, \dots, A_r$. Соотношения (V) затрагивают также коэффициент интенсивности более высокого порядка K_{jklm} .

Последующие соотношения могут включать также и другие коэффициенты интенсивности, однако мы не будем их рассматривать.

Нетрудно понять, что соотношения (IV), (V) определяют производные $\kappa_{jh, lm}$ не вполне однозначно. Таким образом, без дополнительных предположений не удастся полностью выразить оператор R через средние скорости (1).

В следующей статье мы рассмотрим пример применения указанных выше соотношений и продолжим исследование соотношений (III), интересуясь возможностью их обобщения на немарковский и квантовый случай.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964.
2. Стратонович Р. Л. ЖЭТФ, **39**, вып. 6(12), 1647—1659, 1960.
3. Стратонович Р. Л. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 5, 16—29, 1962.
4. Терлецкий Я. П. Статистическая физика. М., «Высшая школа», 1966.

Поступила в редакцию
24. 5 1966 г.

Кафедра
общей физики для мехмата
