

О ВОЗМОЖНОМ ОБОБЩЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ПРИ СУЩЕСТВЕННОМ НАРУШЕНИИ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ТЕРМОСТАТЕ

В релеевском газе с произвольным (изотропным) распределением по скоростям легких частиц (L -частиц) устанавливается (в диффузионном приближении) стационарное максвелловское распределение тяжелых частиц (R -частиц) с температурой T^* , не совпадающей с газокINETической температурой L -компонента [1]. Аналогично стационарным распределением колебательной энергии молекул (гармонических осцилляторов), составляющих примесь в легком инертном газе, возмущенном источниками быстрых частиц, оказывается больцмановское распределение с температурой θ , также не совпадающей с газокINETической температурой легкого газа [2, 3]. Можно показать, что в лоренцовом газе с произвольной (изотропной) функцией распределения тяжелых частиц стационарным распределением легких частиц является максвелловское распределение с температурой T^* , равной газокINETической температуре тяжелого компонента. Эти результаты — существование «эффективных температур» T^* и θ в случае термостата с существенным нарушением статистического равновесия — позволяют поставить вопрос о возможности обобщения термодинамических потенциалов для подобных систем в неравновесном «термостате».

В случае релеевского газа определим плотность φ^* обобщенной свободной энергии R -компонента

$$\varphi^* = \rho u - \rho T^* s, \quad (1)$$

где u — энергия единицы массы R -компонента, s — ее энтропия, термодинамическая при максвелловском распределении R -частиц и газокINETическая в общем случае,

$$\rho u = \int_0^{\infty} E f(E, t) dE, \quad (2)$$

$$\rho s = -k \int_0^{\infty} f(E, t) \left\{ \ln \frac{f(E, t)}{\sqrt{E}} + \text{const} \right\} dE, \quad (3)$$

T^* — эффективная температура, ρ — плотность R -компонента, $f(E, t)$ — плотность распределения R -частиц в пространстве кINETической энергии E R -частицы, нормированная на плотность числа частиц n ; $f(E, t)$ удовлетворяет уравнению Фоккера — Планка

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{\partial f}{\partial E}; \quad (4) \quad f = \left(aE + \frac{3}{2} b \right) f - \frac{\partial}{\partial E} (bEf), \quad (5)$$

где a и b определяются функцией распределения L -частиц и законом взаимодействия R - и L -частицы [1].

Одним из решений уравнения (4) [1] является максвелловское распределение $f_M \sim \frac{\sqrt{E}}{(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, где T меняется по уравнению

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{1}{\tau_0} (T - T^*), \quad (6)$$

$$\tau_0 = - \frac{1}{a}, \quad (a < 0); \quad kT^* = - \frac{b}{a}. \quad (7)$$

В этом случае $\varphi^* = 3/2nk(T - T^* \ln T) + \text{const}$, и на основании (6) получаем

$$\frac{d\varphi^*}{dt} = - \frac{3}{2} nk \frac{1}{\tau_0} \frac{(T - T^*)^2}{T} < 0. \quad (8)$$

В общем случае записываем $f(E, t)$ в виде

$$f(E, t) = f_M(E, t) \psi(E, t) \quad (9)$$

с условиями нормировки

$$\rho u = \int_0^{\infty} E f_M dE = \frac{3}{2} nkT; \quad n = \int_0^{\infty} f_M dE. \quad (10)$$

Подставляя (9) в (1), (2) и (3), получаем

$$\varphi^* = \frac{3}{2} nk(T - T^* \ln T) + kT^* \int_0^{\infty} f_M \psi \ln \psi dE + \text{const.} \quad (11)$$

Можно показать (дифференцируя (2) по t и используя (4)), что уравнение (6) справедливо при произвольном распределении $f(E, t)$, если T — газокINETическая температура R -системы. Отсюда следует, что множитель f_M в (9), учитывая (10) (а также сохраняемость максвелловской формы в процессе релаксации), меняется в согласии с уравнением (4). Поэтому, подставляя в (4) выражение (9), получаем

$$f_M \frac{\partial \psi}{\partial t} = -f_M \left(aE + \frac{3}{2} b \right) \frac{\partial \psi}{\partial E} + \frac{\partial}{\partial E} (bE f_M) \frac{\partial \psi}{\partial E} + \frac{\partial}{\partial E} \left(bE f_M \frac{\partial \psi}{\partial E} \right). \quad (12)$$

В правой части равенства

$$\frac{d}{dt} \int_0^{\infty} f_M \psi \ln \psi dE = - \int_0^{\infty} \frac{\partial f}{\partial E} \ln \psi dE + \int_0^{\infty} f_M \frac{\partial \psi}{\partial t} dE$$

преобразуем первый член интегрированием по частям и используем (12) во втором члене; тогда, учитывая (6), получаем из (11)

$$\frac{d\varphi^*}{dt} = - \frac{3}{2} nk \frac{1}{\tau_0} \frac{(T - T^*)^2}{T} - kT^* \int_0^{\infty} bE \left(\frac{\partial \psi}{\partial E} \right)^2 dE \leq 0. \quad (13)$$

При $\psi=1$ (13) переходит в (8). Таким образом, процесс установления стационарного состояния R -системы в неравновесном термостате сопровождается непрерывным уничтожением обобщенной свободной энергии φ^* .

Рассмотрим случай, когда R -частицы обладают внутренними степенями свободы (гармонические осцилляторы). Эффективная температура зависит от характера взаимодействия R - и L -частицы, поэтому эволюция R -системы определяется набором эффективных температур $T_{\text{пост}}^*$, $T_{\text{вращ}}^*$, $T_{\text{колеб}}^*$, соответствующих отдельным видам степеней свободы.

Пусть под действием источника быстрых частиц функция распределения термостата (L) возмущена практически лишь в хвосте максвелловского распределения [4], определяющем процессы возбуждения колебательных степеней свободы. Процессы обмена энергией между поступательными (и вращательными) степенями свободы R - и L -частиц, а также процессы дезактивации колебательно возбужденных R -частиц определяются в основном невозмущенной областью средних тепловых энергий L -частиц. Поэтому $T_{\text{пост}}^* = T_{\text{вращ}}^* = T$, где T соответствует невозмущенному распределению. Таким образом реализуется отрыв $T_{\text{колеб}}^* = \theta$ R -системы от ее поступательной температуры [2, 3, 5].

Уравнения для относительных заселенностей x_m колебательных уровней R -частиц принимают вид [2, 3, 6]

$$\frac{dx_m}{dt} = Z P_{10}^0 \{ (m+1) x_{m+1} - [(m+1)\beta + m] x_m + m\beta x_{m-1} \}, \quad (14)$$

где Z — число столкновений R -частицы в единицу времени с атомами, P_{10}^0 — усредненная по максвелловскому распределению L -частиц вероятность перехода $(m=1) \rightarrow (m=0)$ при столкновении, $\beta = \exp\left(-\frac{h\nu}{k\theta}\right)$.

Определяя плотность $\varphi_{\text{колеб}}^*$ обобщенной свободной колебательной энергии как

$$\varphi_{\text{колеб}}^* = h\nu \sum m x_m + nk \theta \sum x_m \ln x_m, \quad (15)$$

получаем на основании (14) после перегруппировки членов выражение

$$\frac{d\varphi_{\text{колеб}}^*}{dt} = ZP_{10}^0 k\theta\Sigma (m+1) (x_{m+1} - \beta x_m) \ln \frac{\beta x_m}{x_{m+1}} \leq 0, \quad (16)$$

определяющее уничтожение величины $\varphi_{\text{колеб}}^*$ в процессе колебательной релаксации в неравновесном термостате. Аналогичный результат справедлив и при более общем характере возмущений, охватывающих, в частности, и область средних тепловых энергий (при этом $P_{10} \neq P_{10}^0$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ступоченко Е. В. «Вести. Моск. ун-та», физ., астроном., 15, № 2, 246, 1974.
2. Осипов А. И., Ступоченко Е. В. «Журн. прикладной механики и технической физики», 3, 41, 1963.
3. Ступоченко Е. В., Осипов А. И. Сб. трудов симпозиума «Элементарные процессы химии высоких энергий». М., 1965, стр. 81.
4. Ступоченко Е. В. «Вести. Моск. ун-та», сер. мех., мат., астроном., физ., химии, № 8, 57, 1953.
5. Осипов А. И., Хмелевский А. Н., Хохлов Р. В. ЖЭТФ, 65, 537, 1973.
6. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., гл. IV, 1965.

Поступила в редакцию
7.10 1975 г.

Кафедра
молекулярной физики и механики