Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 5, с. 311 – 313 © 2014 г. 10 марта

Влияние внешнего воздействия на парную функцию распределения в стационарном состоянии

Т. С. Власенко[1)]

Киевский национальный университет им. Шевченко, 03187 Киев, Украина

Поступила в редакцию 23 октября 2013 г.

Проведено исследование внешнего воздействия, приводящего двухкомпонентную равновесную термодинамическую систему в стационарное неравновесное состояние со скалярными потоками. Получена система интегродифференциальных уравнений для парных корреляционных функций. Эти уравнения совпадают со вторыми уравнениями цепочки ББГКИ (Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона), однако с различными эффективными температурами. Таким образом, для расчета структурных и термодинамических свойств такой системы можно пользоваться обычными интегродифференциальными уравнениями для парной корреляционной функции с эффективными температурами, которые выражаются через возмущенную (неравновесную) функцию распределения Максвелла по импульсам.

DOI: 10.7868/S0370274X14050063

Рассмотрим внешнее воздействие на равновесную систему равномерно распределенных в пространстве факторов. Примером такой ситуации может служить соль радия $RaCl_2$, растворенная в воде. Другой пример – химическая ядерная реакция в гомогенной системе с равномерно распределенными в пространстве радикалами (активными частицами), ведущими реакцию. Во всех этих случаях в системе нарушается распределение Максвелла по скоростям [1] и система пытается прийти к равновесию. Естественно, что активные частицы привносят в такую систему отрицательную энтропию, которая в стационарном состоянии компенсируется производством энтропии в самой системе [2–4]. Возникает важный вопрос: как изменяются при этом структурные характеристики системы, в частности парная функция распределения?

Запишем цепочку уравнений Боголюбова для пространственно-временных функций распределения $F_n(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$ [5]:

$$\frac{\partial F_n(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k,\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,\mathbf{p}_3^k,t)}{\partial t}= \\ =[H^{(n)},F_n(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k,\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,\mathbf{p}_3^k,t)]+ \\ +\rho\sum_{i=1}^{n}\int\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_{n+1}|)}{\partial\mathbf{r}_i}\times \\ \times\frac{\partial F_{n+1}(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k,\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,\mathbf{p}_3^k,t)}{\partial\mathbf{p}_i}\,d\mathbf{r}_{n+1}\,d\mathbf{p}_{n+1}, \qquad (1)$$

где $H^{(n)}$ – функция Гамильтона замкнутой системы из n частиц, $F_n(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k,\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,\mathbf{p}_3^k,t)$ – неравновесная тройная функция распределения, которая зависит от пространственных координат $\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k$, импульсов $\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,\mathbf{p}_3^k$ и времени t, $\Phi(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_{n+1}|)$ – потенциал взаимодействия структурных элементов, $\rho_k = N_k/V_k$ – численная плотность жидкости, m_i – масса структурного элемента.

Очевидно, что в равновесном случае уравнение (1) должно сводиться к известному уравнению для равновесной парной функции распределения $F_2(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$, с помощью которой рассчитываются равновесные термодинамические свойства систем.

В равновесном стационарном случае функция $F_2(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$ факторизуется и ее можно представить в виде произведения функции распределения по координатам $F_2(\mathbf{r})$ и функции распределения по импульсам $F_2(\mathbf{p})$. В равновесном случае функция распределения по импульсам $F(p)$ имеет вид распределения Максвелла и задача становится тривиальной. Интересно исследовать поведение $F_2(\mathbf{r})$ в случае немаксвелловской $F(p)$, что соответствует открытой системе в стационарном неравновесном состоянии при внешнем воздействии.

В качестве модельной рассмотрим двухкомпонентную систему. Такой выбор не приводит к потере общности рассуждений, так как результаты легко могут быть обобщены для многокомпонентной системы, а однокомпонентная система является частным случаем.

В общем случае для описания структурных характеристик систем достаточно знать парную функцию распределения $F_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$, не зависящую от времени, где $\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2$ – радиусы-вектора положений цен-

[1)] e-mail: sonychko@bigmir.net

тров молекул. С помощью этой функции распределения можно описать не только структурные свойства жидкостей (число ближайших соседей, среднее расстояние между атомами, молекулами, ионами, характерный радиус корреляции), но и их теплофизические свойства. Следовательно, для широкого класса задач мы можем оборвать цепочку (1) на втором уравнении. Существует достаточно методов для определения парной функции распределения: экспериментальные, теоретические, а также методы компьютерного моделирования [6, 7]. Однако большинство известных методов позволяет вычислить эту функцию в равновесном состоянии и, следовательно, не подходит для описания системы в стационарном неравновесном состоянии. Наша задача – определить $F_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ для деформированной в результате внешнего воздействия на систему функции распределения в импульсном пространстве.

Из уравнения (1) второе уравнение цепочки Боголюбова для двухкомпонентной системы в стационарном состоянии $(\partial F_n(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k,\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,\mathbf{p}_3^k,t)/\partial t=0)$ имеет вид

$$
\begin{aligned}
0 = &\left[\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1^i-\mathbf{r}_2^j|)}{\partial\mathbf{r}_1^i}\frac{\partial F_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,t)}{\partial\mathbf{p}_1^i} - \right.\\
&\left. - \frac{\mathbf{p}_1^i}{m_i}\frac{\partial F_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,t)}{\partial\mathbf{r}_1^i}\right] + \\
&+\left[\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1^i-\mathbf{r}_2^j|)}{\partial\mathbf{r}_2^j}\frac{\partial F_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,t)}{\partial\mathbf{p}_2^j} - \right.\\
&\left. - \frac{\mathbf{p}_2^j}{m_j}\frac{\partial F_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,t)}{\partial\mathbf{r}_2^j}\right] + \\
&+\rho\sum_{i=1}^{n}\int_{i,j,k=1,2}\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1^i-\mathbf{r}_3^k|)}{\partial\mathbf{r}_1^i}\times\\
&\times\frac{\partial F_3(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k,\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,\mathbf{p}_3^k,t)}{\partial\mathbf{p}_1^i}d\mathbf{r}_3^k d\mathbf{p}_3^k + \\
&+\rho\sum_{i=1}^{n}\int_{i,j,k=1,2}\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_2^j-\mathbf{r}_3^k|)}{\partial\mathbf{r}_2^j}\times\\
&\times\frac{\partial F_3(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k,\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,\mathbf{p}_3^k,t)}{\partial\mathbf{p}_2^j}d\mathbf{r}_3^k d\mathbf{p}_3^k. \qquad (2)
\end{aligned}
$$

Действительно, в стационарном случае уравнение (2) при условии факторизации $F_2(\mathbf{r},\mathbf{p})=f_2(\mathbf{r})f_2(\mathbf{p})$ превращается в сумму двух уравнений, каждое из которых есть уравнение цепочки Боголюбова в случае неравновесного состояния:

$$
\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1^i-\mathbf{r}_2^j|)}{\partial\mathbf{r}_1^i}\frac{\partial f_2(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j)}{\partial\mathbf{p}_1^i}g_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j) - \right.\\
&\left. - \frac{\mathbf{p}_1^i}{m_i}\frac{\partial g_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j)}{\partial\mathbf{r}_1^i}f_2(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j)\right] + \\
&+\rho_k\int_{i,j,k=1,2}\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1^i-\mathbf{r}_3^k|)}{\partial\mathbf{r}_1^i}\frac{\partial f_3(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,\mathbf{p}_3^k)}{\partial\mathbf{p}_1^i}\times\\
&\times g_3(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k)d\mathbf{r}_3^k d\mathbf{p}_3^k = 0, \qquad (3)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1^i-\mathbf{r}_2^j|)}{\partial\mathbf{r}_2^j}\frac{\partial f_2(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j)}{\partial\mathbf{p}_2^j}g_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j) - \right.\\
&\left. - \frac{\mathbf{p}_2^j}{m_j}\frac{\partial g_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j)}{\partial\mathbf{r}_2^j}f_2(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j)\right] + \\
&+\rho_k\int_{i,j,k=1,2}\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_2^j-\mathbf{r}_3^k|)}{\partial\mathbf{r}_2^j}\frac{\partial f_3(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j,\mathbf{p}_3^k)}{\partial\mathbf{p}_2^j}\times\\
&\times g_3(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k)d\mathbf{r}_3^k d\mathbf{p}_3^k = 0. \qquad (4)
\end{aligned}
$$

Интегрируя любое из этих уравнений, например (3) по $\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j$, и учитывая соотношение $\int d\mathbf{p}_3 f_3(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_3)=f_2(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2)$, получим модифицированное уравнение ББГКИ (Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона) для случая неравновесного стационарного состояния:

$$
\begin{aligned}
&-\frac{\partial g_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j)}{\partial\mathbf{r}_1^i}\int\frac{\mathbf{p}_1^i}{m_i}f_2(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j)\partial\mathbf{p}_1^i\partial\mathbf{p}_2^j + \\
&+\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1^i-\mathbf{r}_2^j|)}{\partial\mathbf{r}_1^i}g_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j)\int\frac{\partial f_2(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j)}{\partial\mathbf{p}_1^i}\partial\mathbf{p}_1^i\partial\mathbf{p}_2^j + \\
&+\rho_k\int_{i,j,k=1,2}\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1^i-\mathbf{r}_3^k|)}{\partial\mathbf{r}_1^i}g_3(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k)d\mathbf{r}_3^k\times\\
&\times\int\frac{\partial f_2(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j)}{\partial\mathbf{p}_1^i}\partial\mathbf{p}_1^i\partial\mathbf{p}_2^j = 0. \qquad (5)
\end{aligned}
$$

Поделив (5) на $\int\frac{\partial f_2(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j)}{\partial\mathbf{p}_1^i}\partial\mathbf{p}_1^i\partial\mathbf{p}_2^j$, получим следующее выражение:

$$
\begin{aligned}
&kT_{\mathrm{eff}}^{ij}\frac{\partial g_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j)}{\partial\mathbf{r}_1^i}+\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1^i-\mathbf{r}_2^j|)}{\partial\mathbf{r}_1^i}g_2(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j) + \\
&+\rho_k\int_{i,j,k=1,2}\frac{\partial\Phi(|\mathbf{r}_1^i-\mathbf{r}_3^k|)}{\partial\mathbf{r}_1^i}g_3(\mathbf{r}_1^i,\mathbf{r}_2^j,\mathbf{r}_3^k)d\mathbf{r}_3^k d\mathbf{p}_3^k, \qquad (6)
\end{aligned}
$$

где kT_{eff}^{ij} определяется соотношением

$$
\begin{aligned}
&kT_{\mathrm{eff}}^{ij}\int\frac{\partial f_2(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j)}{\partial\mathbf{p}_1^i}\partial\mathbf{p}_1^i\partial\mathbf{p}_2^j = \\
&= -\int\frac{\mathbf{p}_1^i}{m_i}f_2(\mathbf{p}_1^i,\mathbf{p}_2^j)\partial\mathbf{p}_1^i\partial\mathbf{p}_2^j. \qquad (7)
\end{aligned}
$$

Выражение (7) позволяет определить эффективную температуру системы в общем случае.

Следует отметить, что для случая четных функций $f_2(\mathbf{p}_1^i, \mathbf{p}_2^j)$ и $f_3(\mathbf{p}_1^i, \mathbf{p}_2^j, \mathbf{p}_3^k)$ уравнение (7) приводит к неопределенности вида $0/0$. Применим следующую процедуру. Вычислим в выражении (7) интеграл, используя возможность факторизации функции распределения по импульсам, $f_2(\mathbf{p}_1^i, \mathbf{p}_2^j) = f_1(\mathbf{p}_1^i) f_1(\mathbf{p}_2^j)$. В результате получим

$$kT_{\text{eff}}^i \frac{\partial f_1(\mathbf{p}_1^i)}{\partial \mathbf{p}_1^i} = -\frac{\mathbf{p}_1^i}{m_i} f_1(\mathbf{p}_1^i), \tag{8}$$

где $f_1(\mathbf{p}_1^i)$ – унарная функция распределения по импульсам. Учитывая, что $f_1(\mathbf{p}_1^i)$ – четная функция от $\mathbf{p}_1^i$, т.е. $f_1(\mathbf{p}_1) = \psi(p^2)$ и, соответственно, $\partial f_1(\mathbf{p})/\partial \mathbf{p} = 2\mathbf{p}\psi^\backprime(p^2)$, после интегрирования по $\mathbf{p}_1^i$ получим

$$kT_{\text{eff}}^i = -\frac{1}{2m} \frac{\int d\mathbf{p}_1^i \psi(\mathbf{p}_1^{i2})}{\int d\mathbf{p}_1^i \psi^\backprime(\mathbf{p}_1^{i2})} = -\left[2m \int d\mathbf{p}_1^i \psi^\backprime(\mathbf{p}_1^{i2})\right]^{-1}. \tag{9}$$

Очевидно, что в отличие от (7) в уравнении (9) отсутствует упомянутая неопределенность. Таким образом, уравнение (9) позволяет рассчитать эффективные температуры в системе в стационарном неравновесном случае. Легко убедиться в том, что, как и следовало ожидать, когда функция $\psi(\mathbf{p}_1^{i2})$ соответствует распределению Максвелла по импульсам, имеем $kT_{\text{eff}}^i = kT_{\text{eff}}^j = kT_{\text{eff}}$.

Выводы.

1. В работе предложен метод расчета парных функций распределения в открытой системе, находящейся в стационарном неравновесном состоянии. Предложенный метод показал, что аппарат термодинамики позволяет использовать формализм равновесной термодинамики для описания стационарных неравновесных систем путем введения эффективной температуры.

2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение термодинамических свойств системы под внешним воздействием происходит в результате отклонения функции распределения по импульсам от максвелловского. Это, в свою очередь, приводит к изменению структурных характеристик. При этом в системе появляется несколько эффективных температур, что можно объяснить различным воздействием внешнего поля на функции распределения по импульсам подсистем. Такая ситуация соответствует результатам статистической теории релаксационных процессов для систем, состоящих из слабо взаимодействующих подсистем [8].

1. Ya. I. Kolesnichenko, Nuclear Fusion **15**, 35 (1975).
2. A. Perez-Madrid, Energy **32**, 301 (2007).
3. D. Ruelle, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **100**, 3054 (2003).
4. G. Gallavotti, CHAOS **14**, 680 (2004).
5. К. П. Гуров, *Основание кинетической теории (метод Боголюбова)*, Наука, М. (1966), 352 с.
6. C. Sozzi, AIP Conf. Proc. **988**, 73 (2008).
7. В. М. Журавлев, А. В. Орищенко, В. В. Авдонин, С. В. Летуновский, Изв. вузов. Поволжский регион. Физмат науки **1**, 121 (2009).
8. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, Наука, М. (1971), 416 с.