Письма в ЖЭТФ, том 30, вып. 1, стр. 52 – 55 *5 июля 1979 г.*

О ВАРИАЦИОННОМ ПРИНЦИПЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Г.Н.Бочков, Ю.Е.Кузовлев

Для нелинейных неравновесных термодинамических систем установлен строгий вариационный принцип, являющийся следствием обобщенных флуктуационно-диссипационных соотношений [1, 2]. Получена универсальная структура кинетического потенциала, содержащего полную статистическую информацию о системе.

В настоящем сообщении укажем на одно важное следствие универсальных нелинейных флуктуационно-диссипационных соотношений (ФДС), полученных в [1, 2]. А именно, ФДС обеспечивают возможность строгой формулировки вариационного принципа для необратимых процессов переноса в произвольной нелинейной системе. Кроме того, ФДС приводят к общим выражениям для нелинейных коэффициентов переноса через флуктуационные характеристики системы. Тем самым устанавливается ясная статистическая физическая интерпретация вариационного принципа (ВП). Таким образом, на основе результатов [1,2] может быть дано однозначное решение неоднократно обсуждавшейся в литературе (см., например, [3 – 5]), но нерешенной проблемы о существовании и форме ВП нелинейной неравновесной термодинамики.

Процессы переноса вблизи термодинамического равновесия описываются линейными уравнениями

$$I_a = \gamma_{a\beta} x_\beta \equiv I_a(x) \tag{1}$$

связи между обобщенными потоками I_a и силами x_a (которые представляют либо динамическое возмущение, либо реакцию "термостата" на отклонение рассматриваемой подсистемы от равновесного состояния). Благодаря соотношениям взаимности Онсагера

$$\gamma_{a\beta} = \gamma_{\beta a}, \tag{2}$$

уравнения (1) могут быть получены из ВП – условия максимума функции (в тензорных обозначениях)

$$\Lambda(I, x) = Ix - \frac{1}{2}(I\gamma^{-1} I + x\gamma x) = Ix - H(I, x),$$

$$\delta\Lambda(I, x) = 0, \tag{3}$$

по отношению к независимым вариациям сил и (или) потоков.

Как показано в [2], в нелинейном случае уравнения переноса всегда можно представить в виде (1), где $\gamma_{a\beta} = \gamma_{a\beta}(x)$ зависят от сил, выражаются через неравновесные нестационарные корреляторы флуктуаций, и не подчиняются, при $x = 0$, соотношениям взаимности. Последнее обстоятельство не позволяет распространить формулировку (3) ВП на нелинейные системы.

Путь к построению ВП открывается другим общим представлением уравнений переноса [2]

$$I_a(x) = \lambda_{a\beta}(x)\, x_\beta + \frac{1}{2!}\lambda_{a\beta\gamma}(x) x_\beta x_\gamma + \ldots = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!}\lambda_n(x) x^{n-1} =$$

$$= \left\{\frac{\partial}{\partial z_a} F(z; x)\right\}_{z=x} \equiv \left\{\frac{\partial}{\partial z_a}\sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{n!}\lambda_n(x) z^n\right\}_{z=x}, \tag{4}$$

где тензоры $\lambda_{a\ldots\gamma}(x)$ непосредственно варажаются через кумулянты стационарных флуктуаций потоков и по своему статистическому определению [2] полностью симметричны (подчеркнем это важное обстоятельство). Кроме того, они всегда удовлетворяют бесконечному набору ФДС [2], из которых, как можно показать, вытекают следующие свойства производящей функции $F(z; x)$: 1) $F(z; x) \geqslant 0$; 2) функция $F(z; x)$ выпукла по z; 3) $F(x; x) = \frac{1}{2} x_a I_a(x) = \frac{1}{2}\mathcal{P}(x)$, где $\mathcal{P}(x)$ – величина производства энтропии. Поэтому уравнения (4) можно получить из ВП, заключающегося в требовании максимума функции

$$A(I, z, x) = I(z - x) - F(z; x) + F(x; x); \qquad \delta_z A(I, z, x) = 0, \tag{5}$$

по отношению к вариациям z_a в окрестности точки $z_a = x_a$ или, иначе говоря, локальным вариациям. Физическая интерпретация такого ВП вполне ясна в рамках рассматриваемого статистического, основанного на точных ФДС, подхода к теории необратимых процессов. Согласно (4), зависимость потоков от сил складывается из двух факторов: 1) потоков при фиксированных (локальных) значениях $\lambda_n(x)$, т. е. при неизменных флуктуационных и кинетических параметрах термостата, и 2) модуляции макроскопических потоков термостатом (вследствие нелинейной связи их с флуктуационными потоками). Именно второй фактор приводит к нарушению соотношений взаимности (отметим, что в нелинейной системе, в силу ФДС, λ_n обязательно зависят от x, т.е. случай $\lambda_n = \text{const}$ невозможен). Функцию

$$2[F(z; x) - F(x; x)]$$

можно рассматривать как избыточное производство энтропии при виртуальных, не затрагивающих состояния термостата, изменениях сил. Из (4), (5) видно, что состояние, в котором поток I_a исчезает, отвечает минимуму производства энтропии относительно виртуальных вариаций сопряженной силы z_a.

Гленсдорфом и Пригожиным при чисто феноменологическом рассмотрении в [3] некоторых нелинейных задач отмечалось, что ВП и нужные уравнения переноса можно получить, не варьируя в $\mathcal{P}(x)$ силы под знаком кинетического коэффициента. Возникающая вместо $\mathcal{P}(x)$ функция вдвое большего числа аргументов была названа локальным кинетическим потенциалом. Также может быть названа и строго определенная выше функция $F(z, x)$ (4). Разумеется, в рамках чисто феноменологических подходов невозможно ни ввести общее определение кинетического потенциала, ни, тем более, выяснить его универсальную структуру. Нельзя даже ответить, всегда ли существует потенциал с нужными свойствами.

Замечательно поэтому, что и сам факт существования кинетического потенциала для любой системы, и его прозрачная универсальная структура (см. (4) и формулы [2]), важные свойства 1 – 3 (а также ряд других, вытекающих из ФДС), и полностью проясняющийся в статистической теории физический смысл — являются необходимым общим следствием нелинейных ФДС. Мы имеем, таким образом, общий и статистически строгий рецепт конструирования кинетического потенциала и связанной с ним формы ВП.

Покажем, что несколько необычную, ввиду дополнительного условия локальности, форму ВП (5) можно заменить обычной. Действительно, требование экстремума функции (5) по отношению к независимым вариациям z, x приводит автоматически к условию $z = x$ и уравнениям (4). Можно вообще удалить из формулировки ВП "лишнюю переменную" z и симметризовать его по силам и потокам. Для этого выразим z через I из уравнений

$$I_a = \frac{\partial}{\partial z_a} F(z;\ x),$$

которые ввиду свойства выпуклости 2 всегда разрешимы однозначно. Затем введем функции

$$H(I,\ x) = I\ z\ (I) - F(z\ (I\ );\ x) + F(x;\ x);$$

$$\Lambda\ (I,\ x) = Ix - H\ (I,\ x\ ) = -A(\ I,\ z\ (I\ ),\ x)\ . \qquad (6)$$

Легко проверить, что форма ВП

$$\delta\ \Lambda\ (\ I,\ x) = 0 \qquad (7)$$

по отношению к независимым вариациям сил и (или) потоков приводит к уравнениям переноса (4). Экстремальное значение $H\ (I,\ x)$ равно производству энтропии $\mathcal{P}(x)$. ВП (7), (6) формально аналогичен (3) и в частном случае линейной системы переходит в (3). Разница, и весьма существенная, заключается в том, что в нелинейной теории функция $H(I,\ x)$ (имеющая смысл производства энтропии при виртуальных, не подчиняющихся (4), значениях сил и потоков) определяется кинетическим потенциалом $F(z;\ x)$, который содержит значительно больше информации, чем $\mathcal{P}(x)$ или даже уравнения (4) (фактически он содержит полную информацию о флуктуациях в системе).

Вариационный принцип (5) – (7) может оказаться полезным как для общей формулировки нелинейной неравновесной термодинамики, так и для синтеза строгих моделей систем и конкретных приближенных расчетов.

Горьковский
государственный университет
им. Н.И.Лобачевского

Поступила в редакцию
28 мая 1979 г.

Литература

[1] Г.Н.Бочков, Ю.Е.Кузовлев. ЖЭТФ, 72, 238, 1977.

[2] Г.Н.Бочков, Ю.Е.Кузовлев. ЖЭТФ, 76, 1071, 1979.

[3] П.Гленсдорф, И.Пригожин. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., изд. Мир, 1973.

[4] И.Дьярмати. Неравновесная термодинамика. М., изд. Мир, 1974.

[5] К.П.Гуров. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М., изд. Наука, 1978.