PACS: 05.70.Ln, 05.70.Np, 47.53.+n, 81.05.Tp

С.В. Терехов[1], И.К. Локтионов[2]

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ. III. ЭКСТЕНСИВНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

[2]Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 9 октября 2012 года

Продемонстрированы недостатки модели Онзагера и показана возможность применения модифицированных кватернионов для описания состояний локальной области при малых отклонениях от термодинамического равновесия. Использование гиперкомплексного исчисления позволило детализировать понятия локально-равновесной области и слабонеравновесной системы, сформулировать обобщенное определение термодинамических сил в соответствии с теоремой Гельмгольца, выяснить условия нарушения свойства экстенсивности синергетической системы и перехода от слабой неравновесности к локальному равновесию. Проведена классификация стационарных состояний синергетической системы.

Ключевые слова: термодинамическая сила, поток, экстенсивность, стационарное состояние, самоорганизация

Продемонстровано недоліки моделі Онзагера та показано можливість застосування модифікованих кватерніонів для опису станів локальної області при малих відхиленнях від термодинамічної рівноваги. Використання гіперкомплексного числення дозволило деталізувати поняття локально-рівноважної області і слабконерівноважної системи, сформулювати узагальнене визначення термодинамічних сил відповідно до теореми Гельмгольца, з'ясувати умови порушення властивості екстенсивності синергетичної системи й переходу від слабкої нерівноважності до локальної рівноваги. Проведено класифікацію стаціонарних станів синергетичної системи.

Ключові слова: термодинамічна сила, потік, екстенсивність, стаціонарний стан, самоорганізація

1. Введение

Равновесное состояния термодинамической системы определяется процессами, протекающими на микро- и макроуровнях. При отклонении от равновесия в термодинамической системе протекают необратимые процессы (диффузия, теплопроводность и др.), конечной целью которых является возврат системы в термодинамическое равновесие или формирование новых устойчивых состояний при удалении от него. При отклонении от положения равновесия термодинамическая система приобретает новые синергетические качества [1,2]:

– подавляются или сохраняются тенденции, возникающие в результате внешних воздействий. В персистентном (от лат. *persiste* – упорствовать) случае развитие системы определяется внутренними взаимодействиями компонентов, а в антиперсистентном – доминирующим является взаимодействие системы с внешними телами;

– при малом отклонении от положения равновесия наблюдается частичная фрактализация системы, которая не разрушает свойство экстенсивности (аддитивности), а приводит к разбиению фазы на самоподобные локально-равновесные области с неравновесными границами. Ячеистая структура вещества возникает в результате компенсации изменений локальных, объемных и поверхностных термодинамических потенциалов внешними (для локальной области) силами [3]. Ячеистая морфология системы [4] порождает макроскопическую периодичность в термодинамической системе, а взаимодействие между ячейками и перераспределение вещества вдоль границ (эффект каналирования частиц, возникающий в результате стационарного распределения вакансий и приводящий к ускоренной диффузии атомов [4, с. 234]) – различные самоорганизующиеся структуры и переход к глобальному равновесию;

– при сильном отклонении от термодинамического равновесия возникающие в системе диссипация энергии, обмен с термостатом веществом и энтропией (информацией) вызывают нарушение аддитивности системы, изменение агрегатного состояния, переструктурирование, преобразование формы (топологические переходы) и поведения (бихевиористические переходы). Например, в линейной области растяжений пружина возвращается в исходное положение после снятия внешнего воздействия. В нелинейной области ее поведение изменяется: пружина теряет упругие свойства и сохраняет приобретенный вид после окончания действия внешней силы. Если пружина выполнена из материала с «памятью», то путем нагревания или другого изменения ее состояния можно вернуть характеристики пружины в область упругого поведения. В этой связи бихевиористические переходы являются особой проблемой синергетического поведения вещества;

– возникают новые адиабатические инварианты движения (например, сумма информации и энтропии), а также связанные с ними геометрические и физические ограничения, приводящие к зависимости параметров синергетической системы от ее размеров;

– образование динамически устойчивых, фрактальных, самоорганизующихся, асимметричных структур способствует созданию информационного «банка» данных о возможных изменениях окружающего мира и реакциях на эти изменения;

– простые процессы вида «воздействие–реакция» замещаются процессами типа «воздействие–реакция–стимул», приводящими к поиску новых устойчивых стационарных состояний и к самоорганизации системы.

Протекание необратимых процессов сопровождается вытеснением структурных несовершенств и различного рода неравновесностей из объема упорядочивающейся фазы, а также формированием поверхности раздела фаз с фрактальным строением [5]. Отметим, что при реализации условий спинодального распада локально-равновесная область диспергируется скачком [3] и переходит из одного агрегатного состояния в другое. Кроме того, исследования фазовых равновесий, условий формирования полупроводниковых гетероструктур, параметров применения оптической и рентгеновской литографии, характеристик пленочных и нанотехнологий [6–10] поставили целый ряд вопросов, связанных с образованием и устройством фаз, поверхностных слоев (геометрическое и энергетическое ограничения), решеток вихревых структур, а также с межслоевой диффузией и другими процессами самоорганизации.

Самоорганизующиеся структуры формируются в процессе достижения термодинамического равновесия или удаления от него. Поэтому представляется целесообразным проведение детального анализа полей различных параметров фазы и ее границы, кинетических потоков характеристик системы и процессов самоорганизации при малом отклонении от равновесного состояния в рамках *экстенсивной* термодинамики (модель Онзагера [11,12]).

2. Термодинамические силы, теорема Гельмгольца и кватернионы

Возникновение макроскопической периодичности в синергетической системе приводит к ее разбиению на локально-равновесные и слабонеравновесные области. В *локально-равновесной области* сохраняются все взаимосвязи между характеристиками экстенсивной термодинамики, но они являются функциями местоположения и времени [4]. В с*лабонеравновесной области* эти характеристики плавно изменяются при переходе от одной точки пространственно-временного континуума к другой [13, с. 237].

При отсутствии внешних сил изменение безразмерной энтропии $d\Sigma$ локально-равновесной области с внутренней энергией U (обобщенная координата q_1), объемом V (q_2) и числом частиц N (q_3) определяется формулой [14, с. 82]:

$$d\Sigma = \frac{dS}{k_B} = \frac{1}{\theta}dU + \frac{P}{\theta}dV - \frac{\mu}{\theta}dN = \sum_{l=1}^{3}\varphi_l dq_l\,, \tag{1}$$

где $\theta = k_B T$ – температура в энергетических единицах измерения, k_B – постоянная Больцмана, T – температура по шкале Кельвина, P – давление, μ – химический потенциал частиц. Следовательно, потенциалы термодинамических полей фазы (а при учете результатов работы [5] также и границы области) φ_l определяются формулами:

– тепловое поле фазы $\varphi_T = \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{\theta}$ (для границы $\varphi_{T_0} = \frac{1}{\theta_0}$, θ_0 – энергетическая температура поверхности раздела фаз или внешней границы системы);

– механическое поле фазы $\varphi_P = \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{\theta}$ (для границы $\varphi_\sigma = \frac{\sigma}{\theta_0}$, σ – эффективный коэффициент поверхностного натяжения);

– физико-химическое поле фазы $\varphi_\mu = \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{\theta}$ (для границы $\varphi_\xi = -\frac{A}{\theta_0}$, A – физико-химическое сродство суммарной реакции, протекающей на поверхности раздела фаз или внешней границе системы).

В дальнейшем под потенциалом φ_l будем понимать любой из вышеприведенных потенциалов.

Равновесие локальной области синергетической системы наблюдается при постоянстве полевых потенциалов φ_l (отсутствии кинетических потоков $\mathbf{J}_m$) и сохранении ее обобщенных координат (экстенсивных величин U, V и N). При отсутствии источников и стоков неизменность экстенсивных характеристик отображается в виде локальных законов сохранения [13, с. 238] (для внутренней энергии – закон теплопроводности Фурье, для числа частиц – первый и второй законы диффузии Фика):

$$\frac{\partial q_m}{\partial t} + \mathrm{div}\mathbf{J}_m = 0 \;\; (m = 1, 2, 3), \tag{2}$$

где t – время; $\mathrm{div}\mathbf{J}_m = \nabla\cdot\mathbf{J}_m$, $\nabla = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}$ – оператор градиента или оператор Гамильтона; $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ и $\mathbf{k}$ – орты декартовой системы координат; x, y и z – пространственные координаты; $\mathbf{J}_m$ – поток экстенсивной величины m.

Поток любой экстенсивной величины вызывается термодинамическими силами

$$\mathbf{X}_l = \nabla\varphi_l, \tag{3}$$

возникающими в системе при ее отклонении от положения равновесия. Система достигает равновесного состояния тогда, когда силы (3) принимают нулевые значения (φ_l = const) или между силами устанавливается связь, не противоречащая условию их равенства нулю в равновесии. Например, отсутствие в изотермических условиях (T = const) гидравлического сопротивления ($\mathbf{X}_P = \nabla P = 0$) приводит к установлению в фазе постоянного давления [14] и к сохранению ее объема. Сохранение экстенсивной характеристики (при условии $\mathrm{div}\mathbf{J}_m = 0$ согласно уравнению (2)) сопровождается возникновением стационарного состояния системы по этой переменной. Таким образом, различия между стационарными состояниями системы определяются условиями достижения потоками экстенсивных величин постоянных или нулевых значений в объеме системы.

В этой связи к недостаткам описания неравновесного состояния в экстенсивной неравновесной термодинамике и модели Онзагера следует отнести такие утверждения:

– не определены термодинамические потенциалы локально-равновесной и слабонеравновесной областей, не установлена их взаимосвязь;

– внешней поверхности локальной области отведена пассивная роль формирования граничных условий и не учитывается ее активное влияние на протекание необратимых процессов в объеме области;

– для ограниченных систем не выяснена роль поверхностных и внешних сил в формировании локально-равновесных и стационарных состояний. Возникновение границ порождается полевыми потенциалами структурных несовершенств и различного рода неравновесностей, которые вытесняются из объема локальной области на ее периферию. Поверхностные термодинамические силы, которые определяются изменениями вышеуказанных потенциалов, тормозят установление термодинамического равновесия в синергетической системе и приводят к ее разбиению на локально-равновесные и слабонеравновесные области;

– не выяснены условия нарушения свойства экстенсивности при существенном отклонении системы от положения термодинамического равновесия;

– не проведена классификация стационарных состояний синергетической системы при ее малом отклонении от положения термодинамического равновесия и не выяснена роль кинетических потоков в их формировании;

– если потоки определяются градиентами кинетических потенциалов ψ_l, то при постоянстве кинетических коэффициентов (коэффициента диффузии, коэффициента теплопроводности и т.п.) потенциалы ψ_l не должны удовлетворять уравнению Лапласа (см., напр., [15]):

$$\Delta\psi_l = 0\,, \tag{4}$$

здесь $\Delta = \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа. В противном случае система не эволюционирует, а пребывает в стационарном состоянии;

– любой поток вызывает образование вихрей, поэтому соотношение (3) определено с точностью до ротора соленоидального поля **W**, достаточно быстро убывающего при удалении на бесконечность. Отсутствие такого слагаемого в соотношении (3) можно обосновать тем, что вихревые образования не влияют на перераспределение экстенсивных величин q_l, поскольку $\mathrm{div}(\mathrm{rot}\mathbf{W}) \equiv 0$ $(\mathrm{rot}\mathbf{W} = \nabla \times \mathbf{W})$;

– определение термодинамических сил (3) не учитывает теоремы Гельмгольца (см., напр., [16, с. 209–220; 17, с. 177–178]), согласно которой любой вектор **B** представляется в виде суммы безвихревого (потенциального) φ и соленоидального **W** полей:

$$\mathbf{B} = -\nabla\varphi + \mathrm{rot}\mathbf{W}. \tag{5}$$

Например, электрические токи являются безвихревыми линиями магнитного поля [18]. Однако равенство (5) указывает на то, что одним из вариантов обращения в нуль термодинамических сил является компенсация вихревым векторным полем rot$\mathbf{W}$ градиента скалярного поля $-\nabla\varphi$. Следовательно, обращение в нуль термодинамических сил – необходимое, но не достаточное условие достижения системой равновесного состояния, оно устанавливается только тогда, когда полевые потенциалы φ и $\mathbf{W}$ достигают постоянных значений.

Применение псевдокватернионов [19] к описанию неравновесных состояний также приводит к исключению второго слагаемого в равенстве (5) из определения термодинамической силы (3). Поэтому воспользуемся алгеброй Гамильтона (см., напр., [20]) с учетом векторной алгебры Гиббса. В отличие от гиперкомплексной алгебры произведение векторных частей кватернионов Гамильтона–Гиббса $M = m + \beta\mathbf{Y}$ и $N = n + \beta\mathbf{Z}$ (β – цвет кватерниона, в рассматриваемом случае $\beta^2 = 1$) задается формулой

$$\beta\mathbf{Y}\beta\mathbf{Z} = \mathbf{Y}\cdot\mathbf{Z} - \beta[\mathbf{Y} \times \mathbf{Z}], \tag{6}$$

где первое слагаемое определяет скалярное произведение векторов $\mathbf{Y}$ и $\mathbf{Z}$, а второе – их векторное произведение. Применим кватернионы Гамильтона–Гиббса к исследованию локально-равновесной и слабонеравновесной областей синергетической системы.

3. Локально-равновесная и слабонеравновесные области. Противодействие внешним изменениям

Локально-равновесная область. Состояние синергетической системы будем характеризовать безразмерными кватернионами обобщенных координат $Q = q + \beta\mathbf{J}$ и полевых потенциалов $\Phi = \varphi + \beta\mathbf{W}$. Тогда обобщенная энтропия согласно (1) с учетом правила (6) равна

$$S = Q\Phi = q\varphi + \mathbf{J}\cdot\mathbf{W} + \beta\left(q\mathbf{W} + \varphi\mathbf{J} - \left[\mathbf{J}\times\mathbf{W}\right]\right). \tag{7}$$

Из соотношения (7) следует, что локальная область будет находиться в глобальном термодинамическом равновесии, если в ее объеме выполняются равенства

$$S = q\varphi: \begin{cases} \mathbf{J}\cdot\mathbf{W} = 0 \\ q\mathbf{W} + \varphi\mathbf{J} - \left[\mathbf{J}\times\mathbf{W}\right] = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \mathbf{J} \to 0, \\ \mathbf{W} \to 0. \end{cases} \tag{8}$$

Первое уравнение (8) определяет отсутствие производства энтропии ($\mathbf{J}\cdot\mathbf{W}$) за счет взаимодействия потока экстенсивной величины с потенциалом соленоидального поля. Легко показать, что второе равенство системы (8) выполняется только тогда, когда поток экстенсивной величины $\mathbf{J}$ коллинеарен векторному полю $\mathbf{W}$. Совместное выполнение уравнений (8) описывает переход локальной области к равновесию при убывании потока $\mathbf{J}$ экстенсивной величины и векторного поля $\mathbf{W}$ до нуля.

Выделенная область синергетической системы будет находиться в локальном термодинамическом равновесии, если в ее объеме выполняются равенства

$$S = q\varphi + \beta\mathbf{D}: \begin{cases} \mathbf{J}\cdot\mathbf{W} = 0, \\ \mathbf{D} = q\mathbf{W} + \varphi\mathbf{J} - [\mathbf{J}\times\mathbf{W}] \neq 0. \end{cases} \tag{9}$$

Таким образом, локально-равновесное состояние характеризуется ортогональностью потока **J** линиям векторного по ля **W** ($\mathbf{J}\cdot\mathbf{W} = 0 \Leftrightarrow \mathbf{J}\perp\mathbf{W}$) при отличии этих характеристик от нуля ($\mathbf{D}\neq 0$). Если термодинамические силы отличны от нуля, то в синергетической системе протекают необратимые процессы, сопровождаемые производством энтропии.

Для нахождения изменения состояния локально-равновесной области и вида термодинамических сил (3) применим безразмерный инфинитезимальный оператор Ли

$$\Diamond = \frac{\partial}{\partial\tau} + \beta\nabla \tag{10}$$

(здесь $\nabla = \lambda\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}$, $\tau = \frac{vt}{\lambda}$, где v – характерная скорость протекания физического процесса в синергетической системе, λ – характерный размер выделенной области) к безразмерному кватерниону состояния области $Q = q + \beta\mathbf{J}$ и полевому кватерниону $\Phi = \varphi + \beta\mathbf{W}$:

$$\Diamond Q = \frac{\partial q}{\partial\tau} + \mathrm{div}\mathbf{J} + \beta\left(\nabla q + \frac{\partial\mathbf{J}}{\partial\tau} - \mathrm{rot}\mathbf{J}\right) = \sigma + \beta\mathbf{Q}, \tag{11}$$

$$\Diamond\Phi = \frac{\partial\varphi}{\partial\tau} + \mathrm{div}\mathbf{W} + \beta\left(\nabla\varphi + \frac{\partial\mathbf{W}}{\partial\tau} - \mathrm{rot}\mathbf{W}\right) = x + \beta\mathbf{X}, \tag{12}$$

где $\sigma = \frac{\partial q}{\partial\tau} + \mathrm{div}\mathbf{J}$ и $\mathbf{Q} = \nabla q + \frac{\partial\mathbf{J}}{\partial\tau} - \mathrm{rot}\mathbf{J}$ определяют соответственно скалярный и векторный источники (стоки) экстенсивной величины, а $x = \frac{\partial\varphi}{\partial\tau} + \mathrm{div}\mathbf{W}$ и $\mathbf{X} = \nabla\varphi + \frac{\partial\mathbf{W}}{\partial\tau} - \mathrm{rot}\mathbf{W}$ – соответственно скалярные и векторные силы, возникающие в синергетической системе при изменении полевых потенциалов φ и **W**.

Локальная равновесность выделенной области обеспечивается нулевым значением 4-градиента кватерниона состояния (11), т.е. отсутствием источников и стоков экстенсивных величин, что приводит к следующей системе уравнений:

$$\Diamond Q = 0: \begin{cases} \frac{\partial q}{\partial\tau} + \mathrm{div}\mathbf{J} = 0, \\ \frac{\partial\mathbf{J}}{\partial\tau} - \mathrm{rot}\mathbf{J} + \nabla q = 0. \end{cases} \tag{13}$$

Невыполнение соотношений (13) порождает отклонение состояния локальной области от равновесия, при этом существенное отклонение нарушает свойство экстенсивности синергетической системы. Отметим, что после дифференцирования первого уравнения (13) по времени и подстановки в него скорости изменения потока во времени из второго уравнения (13) получим уравнение Даламбера (или волновое уравнение) с единичной скоростью распространения волны экстенсивной характеристики

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \tau^2} - \Delta q = 0 . \qquad (14)$$

Следовательно, распространение волн экстенсивных характеристик в синергетической системе не изменяет ее состояния. Если реализуются граничные условия Бриллюэна, то согласно теореме Вейля–Куранта (см., напр., [20, с. 286–291]) происходит квантование экстенсивных величин. Квантование внутренней энергии, объема и числа частиц определяет свойство аддитивности синергетической системы, которое нарушается при сильных отклонениях от термодинамического равновесия. Диссипативные процессы приводят к затуханию волн экстенсивных величин при приближении к границам локальных областей. При отсутствии рассеяния в локальной области возможно образование стоячих волн аддитивных характеристик, в том числе и нелинейных.

При малых отклонениях синергетической системы от положения равновесия термодинамические силы, стремящиеся вернуть систему в равновесие, определяются уравнениями вида

$$\Diamond \Phi = x + \beta \mathbf{X} : \begin{cases} x = \dfrac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \mathrm{div}\mathbf{W}, \\ \mathbf{X} = \nabla \varphi - \mathrm{rot}\mathbf{W} + \dfrac{\partial \mathbf{W}}{\partial \tau}. \end{cases} \qquad (15)$$

Первое равенство (15) указывает на наличие в синергетической системе скалярных сил x, появление которых определяется локальными изменениями полевых потенциалов φ и $\mathbf{W}$. Если скалярный потенциал φ не зависит явно от времени ($\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = 0$), а расходимость соленоидального поля $\mathbf{W}$ равна нулю ($\mathrm{div}\mathbf{W} = 0$), то в соответствии с первым равенством системы (15) скалярная сила x обращается в нуль. Если векторное поле $\mathbf{W}$ не изменяется с течением времени, то второе равенство (15) с точностью до знака соответствует теореме Гельмгольца, т.е. является обобщением указанной теоремы.

Отклонение выделенной области синергетической системы от состояния равновесия может происходить за счет возникновения малых градиентов экстенсивных величин ($\Diamond S_1 = \Phi(\Diamond Q) << S_1$ или $\Diamond S_1' = (\Diamond Q)\Phi << S_1'$; $\Diamond Q << Q$) и приводить к образованию слабонеравновесных областей аддитивного типа. Возникновение градиентов полевых потенциалов ($\Diamond\Phi \neq 0$) вызывает появление в выделенной области синергетической системы напряженного состояния и формирование в ней слабовыраженного неравновесия ($\Diamond S_2 = Q(\Diamond\Phi) << S_2$ или $\Diamond S_2' = (\Diamond\Phi)Q << S_2'$) неаддитивного типа.

<u>*Слабонеравновесная область аддитивного типа*</u>. В этом случае состояние выделенной области синергетической системы можно охарактеризовать 4-градиентом энтропии аддитивного вида (см. равенство (1)):

$$\Diamond S_1 = \Phi(\Diamond Q) = \varphi\sigma + \mathbf{W}\cdot\mathbf{Q} + \beta\left(\varphi\mathbf{Q} + \mathbf{W}\sigma - \mathbf{M}\right) \tag{16}$$

или

$$\Diamond S_1' = (\Diamond Q)\Phi = \varphi\sigma + \mathbf{W}\cdot\mathbf{Q} + \beta\left(\varphi\mathbf{Q} + \mathbf{W}\sigma + \mathbf{M}\right), \tag{17}$$

где вектор $\mathbf{M} = \mathbf{W} \times \mathbf{Q}$. Эти состояния отличаются только ориентацией последнего вектора в соотношениях (16) и (17), что указывает на появление выбора у синергетической системы или ветвления в протекающих процессах. Различие между правыми и левыми тройками векторов **M**, **W** и **Q** порождает два структурных уровня (например, для частиц со спином – это ориентация спина вверх или вниз), между которыми происходят колебания синергетической системы.

<u>*Слабонеравновесная область неаддитивного типа*</u>. При неизменности положения синергетической системы в термодинамическом пространстве экстенсивных величин ($\Diamond Q = 0$) ее состояние может изменяться за счет возникновения градиентов полевых потенциалов. Это приводит к появлению слабонеравновесных областей неаддитивного вида.

Изменение обобщенной энтропии слабонеравновесной области равно

$$\Diamond S_2 = Q(\Diamond\Phi) = qx + \mathbf{J}\cdot\mathbf{X} + \beta\left(q\mathbf{X} + x\mathbf{J} - [\mathbf{J}\times\mathbf{X}]\right) \tag{18}$$

или

$$\Diamond S_2' = (\Diamond\Phi)Q = qx + \mathbf{J}\cdot\mathbf{X} + \beta\left(q\mathbf{X} + x\mathbf{J} + [\mathbf{J}\times\mathbf{X}]\right). \tag{19}$$

Слабонеравновесная область будет находиться в динамически устойчивом состоянии (например, пограничная область или межфазная граница), если в ней будут протекать процессы без производства энтропии при выполнении соотношений

$$\Diamond S_2 = qx : \begin{cases} \mathbf{J}\cdot\mathbf{X} = 0 \\ q\mathbf{X} + x\mathbf{J}\mu[\mathbf{J}\times\mathbf{X}] = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \mathbf{J} \to 0, \\ \mathbf{X} \to 0. \end{cases} \tag{20}$$

Первое уравнение (20) описывает отсутствие производства энтропии, а второе – коллинеарность потока **J** и термодинамической силы **X** в соответствии с моделью Онзагера. Слабонеравновесная система достигает термодинамического равновесия при стремлении скалярных сил x к нулю (полевые потенциалы являются гармоническими функциями, т.е. удовлетворяют уравнению Даламбера).

Отметим, что в скалярной части формулы (20) источник производства энтропии описывается диссипативным слагаемым $\mathbf{J}\cdot\mathbf{X}$ [2, с. 51; 21, с. 48]. Если производство энтропии является положительной величиной ($\mathbf{J}\cdot\mathbf{X} > 0$), то энергетически выгодно термодинамическое равновесие. В силу того, что оно характеризуется максимумом энтропии, в этом случае синергетическая система деградирует [22]. Если синергетическая система отдает энтропию во внешнюю среду ($\mathbf{J}\cdot\mathbf{X} < 0$), то синергетическая система удаляется от термодинамической «ловушки» и эволюционирует, используя стационарные состояния в виде «ступенек» для подъема из потенциальной ямы термодинамического равновесия. Этот процесс может сопровождаться диссипацией энергии, переструктурированием, агрегатным превращением, накоплением информации, изменением геометрического вида и поведения (реакция системы в целом на изменение внешнего окружения).

Противодействие внешним изменениям. Стабилизация состояния слабонеравновесной области неаддитивного типа возможна только при уравновешивании внутренних сил внешним воздействием окружающей среды. Формирование слабонеравновесных областей неаддитивного типа происходит до установления равенства между суммой внутренней $\mathbf{X}_0$ и поверхностной $\mathbf{X}_1$ сил и соответствующей внешней силой $\mathbf{X}_2$ (адаптация системы к внешним условиям):

$$\mathbf{X}_0 + \mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_2. \tag{21}$$

При отсутствии векторных полей силы Онзагера (3) являются потенциальными. Если они уравновешиваются потенциальными внешними силами, то, выполнив разложение термодинамических потенциалов φ_l по плоским пространственным волнам ($\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$ – волновые векторы соответствующих термодинамических потенциалов), запишем (21) в виде

$$\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2. \tag{22}$$

Равенство (22) аналогично связи между волновыми векторами исходной и обратной решеток при решении задачи о движении электрона в периодическом потенциале [36, с. 138–148]. В терминах физики твердого тела можно утверждать, что локально-равновесным областям отвечают зоны с разрешенными, а границам – с запрещенными значениями экстенсивных величин. Таким образом, условие локальной равновесности эквивалентно требованию макроскопической периодичности, а локально-равновесные области и их границы формируются пространственными волнами экстенсивных характеристик. Другими словами, локальная равновесность порождает ячеистую (зернистую) морфологию синергетической системы [4,5].

При выполнении неравенства

$$\mathbf{X}_0 + \mathbf{X}_1 > \mathbf{X}_2 \tag{23}$$

синергетическая система развивается согласно внутренним закономерностям и является персистентной, а при выполнении неравенства

$$\mathbf{X}_0 + \mathbf{X}_1 < \mathbf{X}_2 \tag{24}$$

– антиперсистентной, т.е. изменяется под действием внешнего окружения.

Следовательно, неравновесность возникает как в результате изменения положения синергетической системы в термодинамическом пространстве экстенсивных параметров, так и за счет изменения полевых потенциалов. В первом случае определяют тип протекающих процессов (обратимые ($d\Sigma = 0$) или необратимые ($d\Sigma > 0$)), а во втором – исследуют кинетику возврата к равновесию или перехода к новому состоянию при наличии (отсутствии) источника производства энтропии. Изменения полевых потенциалов порождают термодинамические силы и кинетические потоки экстенсивных величин. Действие сил и перераспределение аддитивных характеристик вызывают установление равновесия в локальных областях, а затем и в самой синергетической системе. Локализация равновесных состояний указывает на иерархию взаимодействий (скейлинговую инвариантность), порождает макроскопическую периодичность синергетической системы и формирует ее стационарные состояния. Поэтому проанализируем возможные стационарные состояния синергетической системы и их связь с кинетическими потоками.

4. Потоки, стационарные состояния и самоорганизация

Реализация того или иного макросостояния синергетической системы определяется плотностью вероятности перескока частиц из одного микросостояния в другое. Если плотность вероятности какого-либо состояния в будущий момент времени не зависит от состояний системы в прошлом, а зависит только от ее состояния в текущий момент времени, то переход из одного состояния в другое определяется марковским процессом [14, с. 10–14]. Он описывается уравнением параболического типа (уравнением Фоккера–Планка, см., напр., [22, с. 63]), вследствие чего необратимые процессы (диффузия, теплопроводность, внутренняя вязкость и др.) описываются аналогичными уравнениями вида (2).

Граничная поверхность формируется противодействием внешней среды внутренним процессам в локальной области. В соответствии с первым уравнением (9) ориентацию кинетического потока $\mathbf{J}$ определяет потенциальный рельеф соленоидального поля $\mathbf{W}$. Установление коллинеарности этих векторов и их стремление к нулю переводит область в состояние локального равновесия. Кинетика достижения равновесия или удаления от него (система уравнений (13)) сопровождается возникновением стационарных состояний [21, с. 47–50], которые характеризуются неизменностью экстенсивных величин и их потоков во времени. Следовательно, при отсутствии источников и стоков экстенсивных величин стационарные состояния синергетической системы описываются уравнениями (13), решения которых зависят от вида кинетического потока $\mathbf{J}$:

$$\begin{cases} \operatorname{div} \mathbf{J} = 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{J} = \nabla q. \end{cases} \tag{25}$$

Первое уравнение (25) описывает отсутствие расходимости векторного потока экстенсивной величины. Если градиент экстенсивной величины пропорционален ее потоку

$$\nabla q = a\mathbf{J} \tag{26}$$

(a – коэффициент пропорциональности), то второе уравнение (26) описывает винтовое движение [24, с. 44]. Отметим, что второе уравнение (26) эквивалентно уравнению

$$\mathrm{rot}(\mathrm{rot}\,\mathbf{J}) = 0, \tag{27}$$

так как $\mathrm{rot}(\nabla q) = 0$.

Классификацию стационарных состояний осуществим на основе определения потока **J** экстенсивной величины в соответствии с обобщенной теоремой Гельмгольца (см. второе уравнение системы (15)):

$$\mathbf{J} = -\nabla\psi + \mathrm{rot}\mathbf{Z} - \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \tau}, \tag{28}$$

где ψ – скалярный кинетический потенциал, **Z** – потенциал векторного поля.

При малых отклонениях от локального термодинамического равновесия возникают следующие основные стационарные состояния:

а) *дендриты*: отсутствует соленоидальное поле ($\mathbf{Z} = 0$; $\mathbf{J} = -\nabla\psi$), скалярный кинетический потенциал ψ удовлетворяет уравнению Лапласа ($\Delta\psi = 0$, см. первое уравнение системы (27)). Градиент соответствующей экстенсивной характеристики по второму уравнению (27) обращается в нуль (необратимый процесс затормаживается), и наблюдается фрактализация синергетической системы с образованием дендритных структур [25, с. 142–148; 26, с. 38–39];

б) *домены*: скалярное потенциальное поле ψ не изменяется при переходе от одной пространственной точки к другой ($\nabla\psi = 0$), а векторное соленоидальное поле **Z** не зависит явно от времени ($\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \tau} = 0$; $\mathbf{J} = \mathrm{rot}\mathbf{Z}$). Первое уравнение системы (25) превращается в тождество ($\mathrm{div}(\mathrm{rot}\mathbf{Z}) \equiv 0$), а второе – описывает возникновение градиентов экстенсивных величин без их изменения с течением времени. Используя тождество [27]:

$$\Delta\mathbf{Z} = \nabla(\mathrm{div}\mathbf{Z}) - \mathrm{rot}(\mathrm{rot}\mathbf{Z}), \tag{29}$$

перепишем второе уравнение (27) в виде (поскольку потенциал **Z** определяется с точностью до градиента произвольной функции, его можно выбрать так, чтобы

$$\mathrm{div}\mathbf{Z} = 0 \tag{30}$$

[24, с. 61])

$$\Delta\mathbf{Z} = -\nabla q = -\boldsymbol{\omega}, \tag{31}$$

где $\boldsymbol{\omega}$ – поле завихренности [24, с. 60–64]. Уравнение (31) описывает образование в локальной области синергетической системы вихревых нитей (доменная структура) и конвективных структур, аналогичных тем, которые возникают в динамических системах [28]. При отсутствии поля завихренности (ω = 0) проекции векторного поля **Z** описываются гармоническими функциями, удовлетворяющими уравнению Лапласа;

в) *энтропийная структура*: скалярное поле обладает пространственной однородностью ($\nabla\psi = 0$) и отсутствует завихренность векторного поля (rot**Z** = = 0; по уравнению (30) div**Z** = 0). Кинетический поток экстенсивной величины определяется векторным потенциалом **Z**, который зависит только от времени ($\mathbf{J} = -\dfrac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \tau}$). Согласно уравнениям (25) и (13) выделенная область будет характеризоваться отсутствием градиентов экстенсивных величин и находиться в локально-равновесном состоянии. Структура области будет задаваться теми микросостояниями частиц, при которых энтропия области достигает максимума, а ее свободная энергия – минимума. Таким образом, переменное во времени векторное поле с нулевыми значениями расходимости и завихренности вынуждает частицы локальной области осциллировать между двумя зонами микросостояний [5]. Внешний вид границы определяется выполнением соотношения (21).

5. Заключение

Использование разновидности кватернионного исчисления при описании необратимых процессов в синергетических системах позволяет не только обосновать применение модели Онзагера, но и провести классификацию состояний локально-равновесных и слабонеравновесных состояний выделенных областей, а также возникающих структур. Отличительной чертой предлагаемого подхода является естественность возникновения ветвления необратимых процессов ввиду различия ориентации векторных составляющих кватернионов. В развитом формализме получено обобщение теоремы Гельмгольца на случай, когда соленоидальное поле изменяется с течением времени. Кватернионное описание неравновесных состояний позволяет выделить ряд стационарных состояний (фрактальные кластеры, домены) и определить отличительные черты локального равновесия по отношению к глобальному термодинамическому минимуму.

1. *С.В. Терехов*, Введение в синергетику, Цифровая типография, Донецк (2009).
2. *Б.П. Корольков*, Термодинамические основы самоорганизации, ИрГУПС, Иркутск (2011).
3. *В.С. Воробьев*, *С.П. Малышенко*, Теплофизика высоких температур **48**, 1005 (2010).
4. *С.В. Терехов*, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
5. *С.В. Терехов*, ФТВД **22**, № 2, 22 (2012).
6. *Ж.И. Алферов*, Физика и техника полупроводников **32**, № 1, 3 (1998).

7. *В.Ч. Жуковский, В.Д. Кревчик, М.Б. Семенов*, *А.И. Тернов*, Квантовые эффекты в мезоскопических системах, Ч. 1. Квантовое туннелирование с диссипацией, МГУ, Москва (2002).
8. *М.В. Алфимов*, *Р.М. Кадушников*, *Н.А. Штуркин и др.*, Российские нанотехнологии **1**, № 1–2, 127 (2006).
9. *А.В. Федоров*, Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур, СПбГТУ ИТМО, Санкт-Петербург (2009).
10. *Н.А. Азаренков*, *В.М. Береснев*, *А.Д. Погребняк и др.*, Наноматериалы, нанопокрытия, нанотехнологии, ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков (2009).
11. *Я.Е. Гегузин*, Диффузионная зона, Наука, Москва (1979).
12. *L. Onsager*, Phys. Rev. **37**, 405 (1931).
13. *L. Onsager*, Phys. Rev. **38**, 2265 (1931).
14. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1983).
15. *Д.А. Франк-Каменецкий*, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Наука, Москва (1987).
16. *А.Д. Полянин*, Справочник по линейным уравнениям математической физики, Физматлит, Москва (2001).
17. *Н.Е. Кочин*, Векторное исчисление и начала тензорного анализа, Наука, Москва (1965).
18. *Г. Корн*, *Т. Корн*, Справочник по математике, Наука, Москва (1973).
19. *С.В. Терехов*, ФТВД **16**, № 2, 55 (2006).
20. *И.Л. Кантор*, *А.С. Солодовников*, Гиперкомплексные числа, Наука, Москва (1973).
21. *А.Г. Самойлович*, Термодинамика и статистическая физика, Гостехтеориздат, Москва (1955).
22. *П. Гленсдорф*, *И. Пригожин*, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, Мир, Москва (1973).
23. *Ю.Л. Климонтович*, УФН **158**, № 1, 59 (1989).
24. *Н. Ашкрофт*, *Н. Мермин*, Физика твердого тела, Мир, Москва (1979).
25. *С.В. Алексеенко*, *П.А. Куйбин*, *В.Л. Окулов*, Введение в теорию концентрированных вихрей, Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск (2003).
26. *С.В. Терехов*, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).
27. *С.В. Терехов*, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).
28. *А.И. Борисенко*, *И.Е. Тарапов*, Векторный анализ и начала тензорного исчисления, Вища школа, Харьков (1986).
29. *Г.М. Заславский*, *Р.З. Сагдеев*, Введение в нелинейную физику: от маятника до турбулентности и хаоса, Наука, Москва (1988).

S.V. Terekhov, I.K. Loktionov

UNIVERSALITY OF SYNERGETICS LAWS.
III. EXTENSIVE THERMODYNAMICS AND KINETICS OF THE PROCESSES

Small deviation of the macroscopic system from thermodynamics equilibrium is accompanied by appearance of spatial periodicity. Every emerged microscopic area is located in the state of local thermodynamics equilibrium, or evolves in vicinity. The last case requires to distinguish extensive and non-extensive areas.

There are small gradients of extensive parameters in the areas of the first type. These parameters are selected as independent arguments at description of behavior of the system in the thermodynamics space. The areas of the second type are formed by small gradients of intensive descriptions (thermodynamics potentials). In this case, internal thermodynamics forces form two levels limiting possible oscillation of the system.

Thus, non-equilibrium arises up both as a result of changed position of the system in the thermodynamics space of extensive parameters and due to the change of the field potentials originating internal thermodynamics forces. Therefore realization of the detailed analysis is expedient within the framework of extensive thermodynamics of the fields of different characteristics of the system and processes of self-organizations at small deviation of the system from equilibrium.

The existing models of the non-equilibrium phenomena and processes have a number of defects. For example, classification of steady-states of the system at a small deviation from position of thermodynamics equilibrium have not been conducted and the role of kinetic streams has not been found out. The theory of quaternions of Hamilton and vector algebra of Gibbs was therefore applied. They allowed not only to classify local areas but also to get a number of new results:

– substantiation of Onsager model application;

– generalization of Helmholtz theorem about the presentation of any vector as a sum of potential and solenoid fields;

– evolutional equation for the stream of an extensive parameter;

– system of the constrained equalizations, one of consequences of which is possibility of existence of hierarchy of processes, et al.

In addition, the offered model allows setting distinctive signs and distinguishing the different steady-states of the thermodynamics system. The transition of the system from one steady-state to another is accompanied by the change of structure of the macroscopic system.

The obtained correlations are of universal character and do not depend on the physical nature of the thermodynamics system. Universality is a consequence of scale invariance, i.e. it represents fractal nature of the physical level of existence of matter.

Keywords: thermodynamics force, stream, extensiveness, steady-state, self-organization