

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-16-01U

Й.А. Гуменюк

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЕЛИЧИНИ СИСТЕМИ
ТВЕРДИХ КУЛЬОК У СЛАБОНЕРІВНОВАЖНОМУ
ТЕПЛОПРОВІДНОМУ СТАЦІОНАРНОМУ СТАНІ

УДК: 536.12; 536.71; 536.757

PACS: 05.70.Ln, 51.30.+i, 44.10.+i

Термодинамічні величини системи твердих кульок у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані

Й.А. Гуменюк

Анотація. В рамках підходу суцільного середовища розраховано тиск, внутрішню енергію та ентропію системи твердих кульок у слабонерівноважному стаціонарному стані з тепловим потоком. Аналітичні вирази для них знайдено в наближенні 4-го порядку за градієнтами температури. Показано, що градієнтні внески до внутрішньої енергії залежать від об'єму, а ентропія задовольняє II-е начало термодинаміки для нерівноважних процесів. Розрахунки проведено для вимірностей $3D$, $2D$ та $1D$.

Thermodynamic quantities of the hard-sphere system in the weakly nonequilibrium heat-conduction steady state

Y.A. Humenyuk

Abstract. Pressure, internal energy, and entropy of the hard-sphere system in the weakly nonequilibrium steady state with a heat flux are calculated within the continuous media approach. Analytical expressions for them are found out in the approximation of the 4-th order in temperature gradients. It is shown that the gradient contributions to the internal energy depend on the volume, while the entropy satisfies the second law of thermodynamics for nonequilibrium processes. The calculations are performed for dimensions $3D$, $2D$, and $1D$.

Подається в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Йосип Андрійович Гуменюк

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЕЛИЧИНИ СИСТЕМИ ТВЕРДИХ КУЛЬОК У
СЛАБОНЕРІВНОВАЖНОМУ ТЕПЛОПРОВІДНОМУ СТАЦІОНАРНОМУ
СТАНІ

Роботу отримано 18 березня 2016 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантово-статистичної
теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

1. Вступ

З рівноважної статистичної механіки відомо, що при переході від низьких густин газу до високих особливості міжчастинкової взаємодії все сильніше проявляються в термодинамічних властивостях (напр., [1, 2]). Відмінності між потенціалами взаємодії призводять до відмінностей у термодинамічній поведінці, фазових діаграмах та структурних характеристиках. Схожу картину щодо впливу міжчастинкової взаємодії на термодинамічні величини варто очікувати і для нерівноважних станів газів чи рідин.

Такі стани, в тому числі й стаціонарні, помітно складніші, тому їх досліджують зазвичай для випадку слабкого відхилення від рівноваги. Щодо теплопровідних слабонерівноважних станів, то основну увагу зосереджували на самому явищі провідності тепла [3–6] і на розрахунку лінійного коефіцієнта теплопровідності [7–9], який зв'язує тепловий потік з градієнтом температури. Нерівноважні макроскопічні термодинамічні величини — тиск, внутрішня енергія чи ентропія — залишилися мало вивченими. Зацікавлення ентропією здебільша зводилися [3–9] до розрахунку її вироблення, пов'язаного з гарантією наближення до рівноваги завдяки процесам релаксації.

В теоретичних дослідженнях *термодинамічних* властивостей систем у теплопровідному стані можна виділити дві тенденції: а) з'ясування впливу теплового потоку на тиск, ентропію та інші термодинамічні величини чи їхні густини і б) спроби запропонувати загальний термодинамічний формалізм на взір основного термодинамічного співвідношення, як у рівновазі. Для твердих кульок в обох випадках часто використовують кінетичне рівняння Енскоґа [7, 9]. Розгляньмо кожен з цих тенденцій.

Застосування кінетичної теорії. Щоб з'ясувати вплив переносу тепла на слабонерівноважні тиск чи ентропію, необхідно врахувати наступне наближення після лінійного за градієнтом температури. Маркес і Кремер [10] розв'язали кінетичне рівняння Енскоґа у вищому за лінійне наближенні за допомогою методів Г'реда і Чепмена-Енскоґа. Розрахований тензор тиску містить доданки з градієнтами температури 2-го порядку, що відповідає рівнянням Бернета [11] (внески із квадратом градієнта 1-го порядку було відкинуто). Отримані (лінеаризовані) рівняння використано [12] при описі поширення звукових хвиль.

Також методом Г'реда розв'язано рівняння Енскоґа для 2-вимірних твердих дисків [13]. Отриману систему рівнянь переносу роз-

ширеної гідродинаміки було застосовано до двох проблем: 1) про різницю тисків [14] між рівноважною і нерівноважною стаціонарною теплопровідною системами твердих дисків, розділеними пористою перегородкою; не підтверджено феноменологічний висновок щодо різниці тисків, висловлений у праці [15], див. також [16, 17]; 2) друга проблема стосувалася опису стану твердих дисків, що перебувають між двома паралельними стінками різної температури [13]; для слабонерівноважного випадку отримано поправку до тиску, квадратичну за тепловим потоком.

Ці результати відповідають нестационарному рівнянню Енскоґа. Щодо застосовності їх до стаціонарного випадку є деякі зауваження: а) у випадку методу Чепмена-Енскоґа на результати для тиску впливає як стаціонарна, так і часозалежна нерівноважність функції розподілу; б) у випадку методу Грета, рівняння розширеної гідродинаміки отримано лише для кінетичної частини тензора тиску, а зіткненневу частину враховано в дисипативних доданках рівнянь переносу; в) функція розподілу шукалася локально, тобто, у формі нормального розв'язку, а граничні умови при цьому ніяк не було враховано; тому можна говорити про локальні густину ентропії та інтенсивність її вироблення, а знайти повну ентропію теплопровідного стану не можна, поки не отримано розв'язків для гідродинамічних полів густини числа частинок і температури у явному вигляді.

Формалізми розширення термодинаміки. Ідею розширення, висловлену Гредом [18–20] для гідродинамічного рівня, застосовують до проблеми побудови *локального термодинамічного опису* нерівноважних станів, який би виходив за межі наближення локальної рівноваги. Здобутки в цьому напрямку уклалися в теоретичну схему з назвою *розширеної термодинаміки* [21, 22] або інша модифікація — *розширена необоротна термодинаміка* [23–25]. За базове термодинамічне рівняння вибирають основну термодинамічну тотожність, записану для локальної густини ентропії, яка залежить від розширеного набору гідродинамічних змінних.

Підхід з назвою **розширена термодинаміка** (розвинутий в роботах Ліу І-Ш., Мюллера І. та Ругері Т. зі співавт. [22, 26–29]), ставить своїм завданням аналіз рівнянь переносу розширеної гідродинаміки (з рівняннями для тензора напружень і потоку тепла), пошук способів замикання для них і вироблення критеріїв відбору таких способів. Аналіз засадничих співвідношень замикання здійснюється на основі феноменологічних принципів інваріантності локального гідродинамічного опису, зростання локальної ентропії та вгнутості

функціонала густини ентропії. Важливо зауважити, що незважаючи на використання термодинамічних (ентропійних) критеріїв, для цього напрямку краще підходить термін “розширена гідродинаміка”.

Для системи твердих дисків цей підхід зреалізовано, зокрема, у роботі Банаха [30], стартуючи з кінетичного рівняння Енскоґа варіанту RET [31]. Одна з недавніх робіт [32] стосується феноменологічного аналізу й замикання розширеної системи гідродинамічних рівнянь для густих газів, де результат для твердих кульок отримано як частковий випадок.

Розширена необоротна термодинаміка розвиває формалізм локальної термодинаміки для нерівноважних процесів, який би виходив за межі наближення локальної рівноваги, і трактує потік тепла як нову термодинамічну ступінь вільності [23–25]. Очікується, що теорія здатна описати ефекти, недосяжні в лінійній необоротній термодинаміці [3, 4, 33].

До твердих кульок цю ідеологію застосовано, напр., в праці [34]. На основі кінетичного рівняння Енскоґа і підходу молекулярної гідродинаміки [35, 36] проведено розрахунок феноменологічних коефіцієнтів, які входять у розширене основне термодинамічне співвідношення.

Розширену необоротну термодинаміку, зокрема, її поняття нерівноважної температури, критикували з точки зору комп'ютерних моделювань [37, 38], з феноменологічних позицій [39, 40] і навіть з погляду її внутрішньої ідеології [41]. Однак, наскільки нам відомо, спір так і не було розв'язано і не було запропоновано експериментального способу, який би врешті підтвердив чи спростовав засади цього підходу.

Комп'ютерні моделювання. Системи твердих кульок чи дисків досліджувано за допомогою комп'ютерних моделювань з точки зору теплопровідних властивостей та локальної поведінки густини числа частинок і температури. Здебільша вивчають залежності для коефіцієнта теплопровідності, а також ступінь відхилення результатів для потоку тепла від лінійного закону теплопровідності Фур'є.

У роботі [42] система твердих дисків досліджувалася методом нерівноважної молекулярної динаміки. Отримані профілі температури й густини узгоджуються з результатами підходу неперервного середовища, тоді як коефіцієнт теплопровідності помітно відрізняється від значень, розрахованих за теорією Енскоґа.

До дослідження стаціонарного потоку тепла у системі твердих кульок використано і числові методи розв'язання кінетичного рів-

няння Енскоґа, а саме узагальнення прямого моделювання Монте-Карло [43], запропонованого й розвинутого Бердом [44–46]. У роботі [47] застосовано спектральний метод розв’язання рівняння Енскоґа для твердих кульок (як пружних, так і непружних). Показано, що профілі густини числа частинок, кінетичного і потенціального внесків до тиску і теплового потоку добре узгоджуються з даними прямого моделювання Монте-Карло [43].

Стационарні стани з тепловим потоком моделювалися і для спрощених просторових конфігурацій. Моррісс зі співавторами розглянули квазіодновимірну систему твердих дисків, що перебувають у вузькому лінійному каналі, обмеженому на кінцях модельними термостатами [48]. Взаємодія твердих дисків з обома термостатами описувалася за допомогою детерміністичних законів [48–50]. Хід температури, локальну густину ентропії, локальну інтенсивність її вироблення і тепловий потік було отримано як для низьких [51], так і для проміжних і високих [52] густин, де враховано зіткненнєві внески в потік тепла. Вплив просторових кореляцій на локальну ентропію вивчався в праці [53].

Ці числові методи дають детальні результати для характеристик системи. Але вони не вирішують проблеми встановлення внутрішнього логічного зв’язку між різними макроскопічними величинами у теплопровідних стаціонарних станах.

У роботах [54–56] на основі підходу суцільного середовища розраховано тиск, внутрішню енергію, ентропію й вільну енергію (неточно) газу низької густини в слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані. Єдина схема розрахунку і те, що знайдений вираз для повної ентропії задовольняє II начало термодинаміки для нерівноважних процесів, свідчать на користь отриманих результатів. Цей спосіб тут поширено на модель твердих кульок, використавши одне з найпростіших наближень для її баричного рівняння стану.

Препринт має таку побудову. Спочатку ми подаємо спосіб опису теплопровідного стаціонарного стану (§2). Далі шукаємо тиск і внутрішню енергію (§3). У §4 розраховуємо ентропію і аналог вільної енергії. Завершують виклад підсумки (§5).

2. Теплопровідний стан твердих кульок

Система твердих кульок. Модель твердих кульок займає важливе методологічне місце у рівноважній статистичній теорії газів та рідин [2, 57, 58], в кінетичній теорії [7–9] та нерівноважній статистичній механіці [5]. Єдиний параметр, що характеризує міжча-

стинкову взаємодію — діаметр твердої кульки — робить цю модель особливо простою, гнучкою і корисною як в теоретичних побудовах, так і в практичних застосуваннях. Ми хочемо за її допомогою з’ясувати вплив розміру молекул на термодинамічні величини газу помірної густини у *теплопровідному стаціонарному стані*. Ця проблема непроста, тому спочатку звернімо увагу на *слабонерівноважний* випадок.

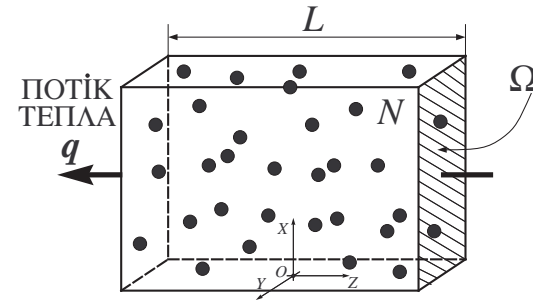


Рис. 1. Система твердих кульок у теплопровідному стаціонарному стані.

Отже, розглянемо N твердих кульок, поміщених в посудину макроскопічних розмірів форми прямокутного паралелепіпеда з довжиною одного з ребер L і площею поперечного перерізу Ω (Рис. 1). Тепло поширюється в напрямку, паралельному до цього ребра, однак незмінна в часі локальна температура змінюється вздовж цього напрямку *повільно*. Це забезпечує слабонерівноважний теплопровідний стаціонарний стан. Ясно, що система ізотропна у поперечних напрямках.

Локальна температура. Хід локальної температури (Рис. 2) задаємо набором її значення T_0 та значень $\{G_1, \dots, G_r\}$ її послідовних r градієнтів, які стосуються *геометричної середини* системи [54, 56]. Якщо вісь OZ системи координат спрямувати паралельно до напрямку поширення тепла, то

$$T_0 \equiv T(z) \Big|_{z=0}, \quad G_k \equiv \frac{\partial^k}{\partial z^k} T(z) \Big|_{z=0}.$$

Просторова залежність локальної температури задається виразом:

$$T(z) = T_0 + \sum_{k=1}^r \frac{1}{k!} G_k z^k. \quad (1)$$

Замість набору $\{G\} \equiv \{G_1, \dots, G_r\}$ буде зручніше використовувати “приведені” градієнти $\{g\} \equiv \{g_1, \dots, g_r\}$, де $g_k \equiv \frac{1}{T_0} \frac{1}{k!} G_k$. Тоді залежність температури від z виглядає особливо просто:

$$T(z) = T_0 [1 + g_1 z + g_2 z^2 + \dots + g_r z^r]. \quad (2)$$

Чим більше градієнтів враховано, тим точніше фф. (1) чи (2) відтворюють дійсну ситуацію.

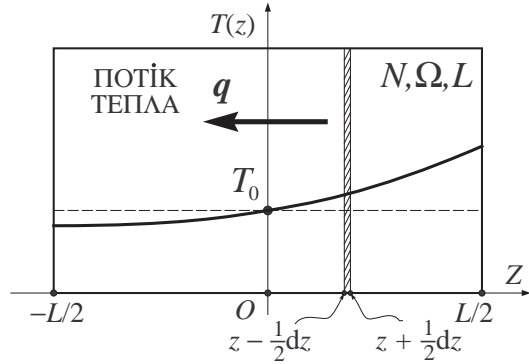


Рис. 2. Хід локальної температури вздовж системи твердих кульок.

Під слабонерівноважністю стану розуміємо, що $|g_{k+1} z^{k+1}| \ll |g_k z^k|$ для всіх z . Взяті для крайніх значень $z = \pm L/2$, ці нерівності набувають вигляду:

$$|G_{k+1}|L \ll 2(k+1)|G_k|. \quad (3)$$

Наведемо кілька перших:

$$|G_1|L \ll 2T_0, \quad |G_2|L \ll 4G_1, \quad |G_3|L \ll 6G_2.$$

Для такого слабонерівноважного стану будь-яка величина A зображається у вигляді розкладу за градієнтами G_i :

$$A = A_0 + \sum_{i=1}^r \delta^i A_i, \quad (4)$$

де формальний параметр δ вказує на порядок внеску, а величина A_i містить доданки від градієнтних комбінацій порядку i .

Локальне рівняння стану. Застосуємо до опису теплопровідного стаціонарного стану твердих кульок (Рис. 1) рівноважне рівняння

ван дер Ваальса (ВдВ), див. додаток А. Якщо виділити (Рис. 2) *макроскопічно малий* прошарок $[z - \frac{1}{2}dz; z + \frac{1}{2}dz]$ (великий, однак, у порівнянні з діаметром твердої кульки), то завдяки слабкій нерівноважності тиск в ньому можна *наближено* описати за допомогою рівноважного рівняння стану ван дер Ваальса (ф. (70), дод. А), у якому взято *дійсні* локальні значення температури $T(z)$ і густини числа частинок $n(z)$:

$$P(z) = \frac{n(z)k_B T(z)}{1 - bn(z)}. \quad (5)$$

Це *припущення про локальний тиск* у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані.

Виписім ще вирази для локальних густин внутрішньої енергії $\varepsilon(z)$, ентропії $s(z)$ та вільної енергії $f(z)$, які відповідають рівнянню (5). Для цього у рівноважних густинах E_{eq}/V , S_{eq}/V та F_{eq}/V (знайдених з фф. (71)–(73), дод. А), рівноважні температуру і густину числа частинок замінюємо на локальні:

$$\varepsilon(z) \equiv \frac{1}{2}D n(z)k_B T(z), \quad (6)$$

$$s(z) \equiv k_B n(z) [\ln([n(z)]^{-1} - b) + \frac{1}{2}D \ln T(z) + \xi_S^{(D)}], \quad (7)$$

$$f(z) \equiv -n(z)k_B T(z) [\ln([n(z)]^{-1} - b) + \frac{1}{2}D \ln T(z) + \xi_F^{(D)}], \quad (8)$$

де D – вимірність простору, від якої залежать константи $\xi_S^{(D)} \equiv \frac{D}{2} \ln(2\pi k_B m/h^2) + 1 + \frac{1}{2}D$ та $\xi_F^{(D)} \equiv \frac{D}{2} \ln(2\pi k_B m/h^2) + 1$, див. [2].

3. Баричне і калоричне рівняння стану

Відшукаймо тиск твердих кульок у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані. Через те, що наша система перебуває у *механічній* рівновазі, то в різних її місцях тиск набуває одного і того ж значення (поширення закону Паскаля на випадок нерівноважного теплопровідного стаціонарного стану – див. дод. В), тобто:

$$P(z) = \text{const}. \quad (9)$$

Отже у лівій частині локального рівняння (5) для стаціонарного стану стоїть *стала величина*, яку далі позначаємо через P .

Густина числа частинок. Величина $n(z)$ задовольняє умову нормування:

$$\Omega \int_{-L/2}^{L/2} dz n(z) = N, \quad (10)$$

де в інтегралі за об'ємом $\Omega \times L$ було проінтегровано за поперечними координатами¹ x та y , а N — кількість частинок у системі. Щоб підставити $n(z)$ у цей інтеграл, виразім її через $T(z)$ і P , використавши ф. (5):

$$n(z) = \frac{C}{T(z) + bC},$$

де $C \equiv P/k_B$ — стала величина згідно ф. (9). Підставивши сюди розклад (1) для локальної температури, отримаємо:

$$n(z) = n_0 \frac{1}{1 + \gamma_1 z + \dots + \gamma_r z^r}, \quad (11)$$

де

$$n_0 \equiv \frac{C}{T + bC}, \quad \gamma_k \equiv \frac{1}{k!} \frac{1}{T + bC} G_k; \quad (12)$$

тут і далі значення температури в точках геометричної середини системи позначено через T (замість T_0).

Сума $\sum \gamma_k z^k$ у знаменнику ф. (11) мала у порівнянні з 1 згідно умов слабкої нерівноважності (3), тому дріб можна розкласти у ряд. Це дає для локальної густини розклад (до r -го порядку)

$$n(z) = n_0 [\nu_0 + \nu_1 z + \dots + \nu_r z^r + \dots] \quad (13)$$

з такими коефіцієнтами:

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 1, \\ \nu_1(C) &= -\gamma_1, \\ \nu_2(C) &= -\gamma_2 + \gamma_1^2, \\ \nu_3(C) &= -\gamma_3 + 2\gamma_2\gamma_1 - \gamma_1^3, \\ \nu_4(C) &= -\gamma_4 + 2\gamma_3\gamma_1 + \gamma_2^2 - 3\gamma_2\gamma_1^2 + \gamma_1^4, \quad \dots \end{aligned}$$

Тут відзначено, що вони залежать від C (тобто, від тиску) через коефіцієнти $\{\gamma\}$, ф. (12).

Перша поправка до тиску. Вираз (13), підставлений в умову нормування (10), можна проінтегрувати явно:

$$\bar{n} = \frac{C}{T + bC} [\nu_0 + \delta^2 \frac{1}{12} \nu_2(C) L^2 + \delta^4 \frac{1}{80} \nu_4(C) L^4 + \dots], \quad (14)$$

¹ Для одновимірної системи $\Omega \equiv 1$ і тому, очевидно, інтегрувань за x та y нема. Для випадку 2D позначення Ω має сенс *лінійного поперечного розміру* двовимірної “посудини”, у якій перебувають тверді диски.

де було використано ф. (12) для n_0 , а $\bar{n} \equiv N/\Omega L$ — густина числа частинок у рівноважному стані (“середня густина по системі”). Це рівняння для сталої C . Оскільки коефіцієнти ν_2, ν_4, \dots також залежать від C , то рівняння (14) сильно нелінійне за C . Для слабонерівноважного стану градієнти температури дають лише малі поправки, тому розв’язок рівняння шукаємо у вигляді розкладу

$$C = C^{(0)} + \delta^2 C^{(2)} + \delta^4 C^{(4)} + \dots \quad (15)$$

за допомогою послідовних наближень. Внески з непарними степенями δ тут відсутні, бо вони відсутні у ф. (14).

Головний внесок $C^{(0)}$ знаходимо, знехтувавши градієнтами у рівнянні (14):

$$\bar{n} = \frac{C^{(0)}}{T + bC^{(0)}}. \quad (16)$$

Його розв’язок має вигляд:

$$C^{(0)} = \frac{\bar{n} T}{1 - \bar{n} b}. \quad (17)$$

Введімо позначення $\eta \equiv \bar{n} b$ для відносного об'єму, що припадає на самі тверді кульки, та $\tilde{\eta} \equiv 1 - \eta$ для доступного відносного об'єму. Тоді результат (17) запишеться так: $C^{(0)} = \bar{n} T \tilde{\eta}^{-1}$.

Прирівнявши внески біля δ^2 у рівнянні наступного наближення

$$\bar{n} = \frac{C^{(0)} + \delta^2 C^{(2)}}{T + bC^{(0)} + \delta^2 bC^{(2)}} \left[1 + \delta^2 \frac{1}{12} \nu_2 L^2 \right], \quad (18)$$

знаходимо:

$$C^{(2)} = -C^{(0)} \tilde{\eta}^{-1} \frac{1}{12} \nu_2^{(0)} L^2. \quad (19)$$

Тут ми замість ν_2 , яке входить у поправку 2-го порядку, використали його найнижче наближення $\nu_2^{(0)} \equiv -\gamma_2^{(0)} + [\gamma_1^{(0)}]^2$, що виражається через коефіцієнти $\gamma_k^{(0)} \equiv \frac{1}{k!} [T + bC^{(0)}]^{-1} G_k$, у яких стоїть $C^{(0)}$ замість C [пор. з ф. (12)]. Скориставшись результатом (17), виражаємо $\nu_2^{(0)} = -g_2 \tilde{\eta} + g_1^2 \tilde{\eta}^2$ через “приведені градієнти” $g_k \equiv \frac{1}{T} \frac{1}{k!} G_k$, означені після ф. (1), і приходимо до такого результату:

$$C^{(2)} = \bar{n} T \tilde{\eta}^{-1} \frac{1}{12} [g_2 - g_1^2 \tilde{\eta}] L^2. \quad (20)$$

Це перша незникома поправка до тиску, зумовлена наявністю градієнтів температури.

Послідовні наближення для тиску. Щоб відшукати наступні поправки, необхідно врахувати залежність коефіцієнтів $\{\nu\}$ від поправок до C . Використаймо для цієї мети метод послідовних наближень.

Запишімо рівняння (14) у компактнішому вигляді:

$$\bar{n}(T + bC) = C[1 + \delta^2 \varkappa_2(C) + \delta^4 \varkappa_4(C) + \dots], \quad (21)$$

де

$$\varkappa_2(C) \equiv \frac{1}{12} \nu_2(C) L^2, \quad \varkappa_4(C) \equiv \frac{1}{80} \nu_4(C) L^4 \quad (22)$$

— функції шуканої сталої C . Коефіцієнти $\varkappa_2, \varkappa_4, \dots$ (як функції від C) також мусять розкладатися за внесками до C :

$$\varkappa_i(C) = \varkappa_i^{(0)} + \delta^2 \varkappa_i^{(2)} + \delta^4 \varkappa_i^{(4)} + \dots, \quad i = 2; 4; \dots, \quad (23)$$

де $\varkappa_i^{(k)}$ зумовлене внесками від C з порядком, *не вищим* за k ; зокрема, $\varkappa_i^{(0)}$ визначаються лише внеском $C^{(0)}$, $\varkappa_i^{(2)}$ — внесками $C^{(0)}$ та $C^{(2)}$ і т.д.

Після підстановки розкладу (23) у ф. (21) ряд у прямокутних дужках зазнає перегрупування:

$$1 + \delta^2 (\varkappa_2^{(0)} + \delta^2 \varkappa_2^{(2)} + \dots) + \delta^4 (\varkappa_4^{(0)} + \delta^2 \varkappa_4^{(2)} + \dots) + \dots = \quad (24)$$

$$= 1 + \delta^2 \varkappa_{(2)} + \delta^4 \varkappa_{(4)} + \dots,$$

де кожний $\varkappa_{(k)}$ містить внески одного порядку за градієнтами:

$$\varkappa_{(2)} \equiv \varkappa_2^{(0)}, \quad \varkappa_{(4)} \equiv \varkappa_4^{(0)} + \varkappa_2^{(2)}, \quad \dots$$

З ф. (22) отримуємо відповідні вирази для коефіцієнтів $\{\nu\}$:

$$\nu_{(2)} \equiv \nu_2^{(0)}, \quad \nu_{(4)} \equiv \nu_4^{(0)} + \frac{20}{3} L^{-2} \nu_2^{(2)}, \quad \dots \quad (25)$$

Використаймо тепер фф. (15) і (24) у рівнянні (21):

$$\bar{n}T + \eta C^{(0)} + \delta^2 \eta C^{(2)} + \dots = (C^{(0)} + \delta^2 C^{(2)} + \dots) [1 + \delta^2 \varkappa_{(2)} + \dots]. \quad (26)$$

Після перемноження у правій частині прирівнюємо доданки при однакових степенях δ й отримуємо рівняння для $C^{(k)}$:

$$\begin{aligned} \bar{n}T + \eta C^{(0)} &= C^{(0)}, \\ \eta C^{(2)} &= C^{(0)} \varkappa_{(2)} + C^{(2)}, \\ \eta C^{(4)} &= C^{(0)} \varkappa_{(4)} + C^{(2)} \varkappa_{(2)} + C^{(4)}. \end{aligned}$$

Звідси легко знаходимо:

$$\begin{aligned} C^{(0)} &= \bar{n}T \tilde{\eta}^{-1}, \\ C^{(2)} &= C^{(0)} \tilde{\eta}^{-1} [-\varkappa_{(2)}], \\ C^{(4)} &= -[C^{(0)} \varkappa_{(4)} + C^{(2)} \varkappa_{(2)}] (1 - \eta)^{-1}. \end{aligned}$$

Перші два результати збігаються з фф. (17) та (19). Використавши в останньому вираз для $C^{(2)}$, знаходимо:

$$C^{(4)} = C^{(0)} \tilde{\eta}^{-1} [-\varkappa_{(4)} + \tilde{\eta}^{-1} \varkappa_{(2)}^2].$$

Можна зауважити, що ці розв'язки мають рекурентний характер. А саме, в $C^{(k)}$ входять коефіцієнти $\varkappa_i^{(l)}$, що виражаються через внески $C^{(0)}, C^{(2)}, \dots, C^{(k-2)}$.

Виразивши коефіцієнти в $C^{(4)}$ через градієнти $\{g\}$ [дод. D, фф. (88), (89)], знаходимо:

$$C^{(4)} = \bar{n}T \tilde{\eta}^{-1} \frac{1}{80} [g_4 - 2g_3 g_1 \tilde{\eta} - \frac{4}{9} g_2^2 \tilde{\eta} + \frac{17}{9} g_2 g_1^2 \tilde{\eta} (1 - \frac{12}{17} \eta) - \quad (27)$$

$$- \frac{4}{9} g_1^4 \tilde{\eta}^2 (1 + \frac{1}{4} \eta)] L^4.$$

Зберімо разом вирази (17), (20) і (27) для знайдених поправок до $C \equiv P/k_B$ і запишімо баричне рівняння слабонерівноважного теплопровідного стаціонарного стану для твердих кульок в наближенні ван дер Ваальса:

$$P(N, \Omega, L; T, g_1, \dots, g_4) = \frac{N k_B T}{\Omega L - N b} [p_0 + p_2 L^2 + p_4 L^4 + \dots], \quad (28)$$

де $p_0 \equiv 1$, а

$$\begin{aligned} p_2 &\equiv \frac{1}{12} (g_2 - g_1^2 \tilde{\eta}), \\ p_4 &\equiv \frac{1}{80} (g_4 - 2g_3 g_1 \tilde{\eta} - \frac{4}{9} g_2^2 \tilde{\eta} + \frac{17}{9} g_2 g_1^2 \tilde{\eta} [1 - \frac{12}{17} \eta] - \frac{4}{9} g_1^4 \tilde{\eta}^2 [1 + \frac{1}{4} \eta]). \end{aligned}$$

Коефіцієнти p_2 і p_4 описують у своїх порядках поправки до тиску від наявних градієнтів 2-го і 4-го порядків. Вплив розміру частинок виражається через відносний об'єм η , що припадає на самі частинки, але здебільша у комбінації $\tilde{\eta} \equiv 1 - \eta$. З ростом нелінійності доданків за $\{g\}$ степінь $\tilde{\eta}$ зростає.

Крім того, врахування розміру частинок через рівняння ван дер Ваальса вплинуло на саму процедуру виведення результатів для тиску в порівнянні з випадком газу низької густини [54, 56], оскільки довелося проводити перегрупування внесків від різних градієнтів.

Спрямування $b \rightarrow 0$ дає $\eta \rightarrow 0$, $\tilde{\eta} \rightarrow 1$ і отримані вирази переходять в результат для газу низької густини [54, 56].

У ф. (28) для P виокремимо сам розклад, подавши її так:

$$P = \frac{Nk_B T}{\Omega L - Nb} R_P, \quad R_P \equiv p_0 + p_2 L^2 + p_4 L^4 + \dots \quad (29)$$

Густина $n(z)$ в точках геометричної середини. Її значення n_0 , ф. (12), також можна подати у вигляді розкладу

$$n_0 = n_0^{(0)} + \delta^2 n_0^{(2)} + \delta^4 n_0^{(4)} + \dots, \quad (30)$$

скориставшись результатами для внесків $C^{(k)}$, фф. (17), (20) і (27); знайдені коефіцієнти (див. дод. С) дорівнюють:

$$\begin{aligned} n_0^{(0)} &= \bar{n}, \\ n_0^{(2)} &= \bar{n} \frac{1}{12} (g_2 \tilde{\eta} - g_1^2 \tilde{\eta}^2) L^2, \\ n_0^{(4)} &= \bar{n} \frac{1}{80} (g_4 \tilde{\eta} - 2g_3 g_1 \tilde{\eta}^2 - \frac{4}{9} g_2^2 \tilde{\eta} [1 + \frac{1}{4} \eta] + \frac{17}{9} g_2 g_1^2 \tilde{\eta}^2 [1 - \frac{2}{17} \eta] - \\ &\quad - \frac{4}{9} g_1^4 \tilde{\eta}^3 [1 + \frac{3}{2} \eta]) L^4. \end{aligned}$$

Можна відслідкувати вплив розміру частинки на n_0 у порівнянні з результатами для газу низької густини (low-density gas) [54, 56]:

$$n_0|_{\text{l.d.g.}} = \bar{n} [1 + \frac{L^2}{12} (g_2 - g_1^2) + \frac{L^4}{80} (g_4 - 2g_3 g_1 - \frac{4}{9} g_2^2 + \frac{17}{9} g_2 g_1^2 - \frac{4}{9} g_1^4)].$$

Видно, що множники біля градієнтів не можуть змінити знаку внеска, а лише *пом'якшують* його вплив у порівнянні з результатами для газу низької густини. Наприклад, у другому порядку пониження величини $n_0^{(2)}$ завдяки g_1^2 пом'якшується слабше, ніж підвищення — завдяки g_2 .

Внутрішню енергію шукаємо, інтегруючи густину $\varepsilon(z)$, ф. (6):

$$E \equiv \Omega \int_{-L/2}^{L/2} dz \varepsilon(z). \quad (31)$$

Використання локального рівняння стану (5) дає залежність

$$\varepsilon(z) = \frac{1}{2} DP [1 - bn(z)], \quad (32)$$

яка, на відміну від випадку газу низької густини [54, 56], не є сталою вздовж теплового потоку. Її легко інтегруємо в (31) завдяки умові нормування (10) з таким результатом:

$$E = \frac{1}{2} DP \Omega L \tilde{\eta}.$$

Підстановка виразу для P дає:

$$E(N, \Omega, L; T, g_1, \dots, g_4) = \frac{1}{2} DN k_B T [1 + e_2 L^2 + e_4 L^4 + \dots] \quad (33)$$

із коефіцієнтами $e_k = p_k$, які залежать від градієнтів $\{g\}$ і від комбінації $\eta = bN/(\Omega L)$. Нагадаймо, що у рівновазі внутрішня енергія твердих кульок не залежить від об'єму і збігається з відповідником для ідеального газу. Для теплопровідного стану ситуація змінюється: порівняно з результатом для газу низької густини [54, 56] нерівноважна частина внутрішньої енергії твердих кульок *залежить від об'єму* ΩL , який вони займають (через e_2, e_4, \dots).

4. Ентропія та аналог вільної енергії

Розрахуймо далі величини S та F , які означаються за допомогою інтегрування густин ентропії $s(z)$ та вільної енергії $f(z)$ твердих кульок в наближенні ВдВ, фф. (7) та (8):

$$\begin{bmatrix} S \\ F \end{bmatrix} \equiv \Omega \int_{-L/2}^{L/2} dz \begin{bmatrix} s(z) \\ f(z) \end{bmatrix}. \quad (34)$$

Зауважмо, що ф. (7) для $s(z)$ пов'язана з кількістю станів твердих кульок у фазовому просторі (завдяки рівноважному відповіднику, з якого ми стартували). Тому інтегральну величину S ми приймаємо за ентропію слабонерівноважного теплопровідного стаціонарного стану. По її обчисленні ми покажемо, що S задовольняє II начало термодинаміки для нерівноважних процесів [59]. На противагу цьому, величина F не є дійсною вільною енергією розглянутого стану, бо не є термодинамічним потенціалом навіть для газу низької густини [55, 56]. Тому й названа тут *аналогом вільної енергії*. Ми шукаємо її задля повноти розрахунків.

Розрахунок адитивної величини. Подібно до ф. (10) будь-яка адитивна величина A (напр., внутрішня енергія, ентропія чи інша) визначається шляхом інтегрування² своєї густини $a(z)$:

$$A \equiv \Omega \int_{-L/2}^{L/2} dz a(z). \quad (35)$$

Якщо густину $a(z)$ подати як розклад (за градієнтами)

$$a(z) = \alpha_{-1} [\alpha_0 + \delta \alpha_1 z + \delta^2 \alpha_2 z^2 + \dots + \delta^i \alpha_i z^i + \dots]$$

²Див. зноску на с.8.

з амплітудою α_{-1} й коефіцієнтами α_i , що залежать від градієнтів i -го порядку, то підставивши його в (35), можемо проінтегрувати явно:

$$A = \Omega L \alpha_{-1} \left[\alpha_0 + \delta^2 \frac{1}{12} \alpha_2 L^2 + \delta^4 \frac{1}{80} \alpha_4 L^4 + \dots \right]. \quad (36)$$

Цей результат угоджується з поданою вище формулою (4).

Зауважмо, що перегрупування, зображене у ф. (24), зумовлене залежністю коефіцієнтів \varkappa_i від C , ф. (23). Тому якщо величини α_i залежать *лінійно* від коефіцієнтів $\{\nu\}$, то вони мають такий же за формою розклад, як (23):

$$\alpha_i(C) = \alpha_i^{(0)} + \delta^2 \alpha_i^{(2)} + \delta^4 \alpha_i^{(4)} + \dots, \quad i = 2; 4; \dots \quad (37)$$

Завдяки цьому ряд у ф. (36) перегрупується до

$$\alpha_{(0)} + \delta^2 \frac{L^2}{12} \alpha_{(2)} + \delta^4 \frac{L^4}{80} \alpha_{(4)} + \dots, \quad (38)$$

де, подібно до ф. (25) для $\nu_{(j)}$, нові коефіцієнти дорівнюють:

$$\alpha_{(0)} \equiv \alpha_0, \quad \alpha_{(2)} \equiv \alpha_2^{(0)}, \quad \alpha_{(4)} \equiv \alpha_4^{(0)} + \frac{20}{3} L^{-2} \alpha_2^{(2)}, \quad \dots \quad (39)$$

Цей загальний вигляд коефіцієнтів буде використано в розрахунках ентропії.

Внески до S та F . Формули для $s(z)$ та $f(z)$ подібні між собою і їх зручно перетворювати разом. З локального рівняння стану (5) маємо, що

$$\ln([n(z)]^{-1} - b) = \ln T(z) - \ln(P/k_B),$$

тому ф. (7) і (8) набувають вигляду:

$$\begin{bmatrix} s(z) \\ f(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_B n(z) \\ -P[1 - bn(z)] \end{bmatrix} \left\{ d_1 \ln T(z) - \ln(P/k_B) + \xi_{\begin{bmatrix} S \\ F \end{bmatrix}}^{(D)} \right\}, \quad (40)$$

де $d_1 \equiv \frac{1}{2}D + 1$ і ми в $f(z)$ зробили заміну для $n(z)k_B T(z)$ згідно ф. (5). Відповідно до виразу у фігурних дужках S та F мають по 3 внески:

$$S = S_T + S_P + S_\xi, \quad F = F_T + F_P + F_\xi.$$

Їхні означення легко отримати, підставивши вирази (40) для $s(z)$ та $f(z)$ у ф. (34).

S_P, S_ξ, F_P та F_ξ знаходимо за допомогою умови нормування (10):

$$S_P = -N k_B \ln(P/k_B), \quad S_\xi = N k_B \xi_S^{(D)}, \quad (41)$$

$$F_P = \Omega L P \tilde{\eta} \ln(P/k_B), \quad F_\xi = -\Omega L P \tilde{\eta} \xi_F^{(D)}. \quad (42)$$

Підставивши розклад для логарифма (дод. С, ф. (82)), отримуємо:

$$S_P = N k_B R_{S_P}, \quad R_{S_P} \equiv s_{P,0} + s_{P,2} L^2 + s_{P,4} L^4 + \dots \quad (43)$$

з такими коефіцієнтами:

$$s_{P,0} \equiv -\ln(\bar{n} T \tilde{\eta}^{-1}), \quad (44)$$

$$s_{P,2} \equiv \frac{1}{12} [-g_2 + g_1^2 \tilde{\eta}], \quad (45)$$

$$s_{P,4} \equiv \frac{1}{80} [-g_4 + g_3 g_1 2\tilde{\eta} + g_2^2 (\frac{13}{18} - \frac{4}{9}\eta) + g_2 g_1^2 \tilde{\eta} (-\frac{22}{9} + \frac{4}{3}\eta) + g_1^4 \tilde{\eta}^2 (\frac{13}{18} + \frac{1}{9}\eta)]. \quad (46)$$

Використаймо у ф. (42) для F_P результат для S_P і додатково підставмо вираз (29) в F_P й F_ξ . Це дасть:

$$F_P = -N k_B T \times R_P R_{S_P}, \quad F_\xi = -N k_B T \times R_P \xi_F^{(D)}. \quad (47)$$

Розрахунок S_T й F_T . Підстановка ф. (40) в означення (34) дає:

$$\begin{bmatrix} S_T \\ F_T \end{bmatrix} \equiv \Omega d_1 \begin{bmatrix} k_B \\ -P \end{bmatrix} \int_{-L/2}^{L/2} dz \begin{bmatrix} n(z) \\ \{1 - bn(z)\} \end{bmatrix} \ln T(z). \quad (48)$$

Якщо ввести для інтегралів від функцій $\tau(z) \equiv \ln T(z)$ і $w(z) \equiv n(z) \ln T(z)$ позначення

$$I_\tau \equiv \int_{-L/2}^{L/2} dz \ln T(z), \quad I_w \equiv \int_{-L/2}^{L/2} dz n(z) \ln T(z), \quad (49)$$

то тоді отримаємо:

$$S_T = \Omega d_1 k_B I_w, \quad F_T = -P \Omega d_1 [I_\tau - b I_w]. \quad (50)$$

Другий доданок у F_T виражаємо через S_T :

$$F_T = -P [\Omega d_1 I_\tau - b S_T / k_B]. \quad (51)$$

Інтеграли I_τ та I_w можна знайти, розклавши функції у ряди:

$$\ln T(z) = \tau_0 + \tau_1 z + \tau_2 z^2 + \dots$$

з коефіцієнтами $\{\tau\}$, які знаходимо з ф. (2):

$$\begin{aligned}\tau_0 &= \ln T, \\ \tau_1 &= g_1, \\ \tau_2 &= g_2 - \frac{1}{2}g_1^2, \\ \tau_3 &= g_3 - g_2g_1 + \frac{1}{3}g_1^3, \\ \tau_4 &= g_4 - g_3g_1 - \frac{1}{2}g_2^2 + g_2g_1^2 - \frac{1}{4}g_1^4;\end{aligned}$$

коефіцієнти ряду для другої функції

$$w(z) = n_0[w_0 + w_1z + w_2z^2 + \dots]$$

є дискретними згортками коефіцієнтів $\{\nu\}$ і $\{\tau\}$:

$$w_i \equiv \nu_i\tau_0 + \nu_{i-1}\tau_1 + \dots + \nu_{i-k}\tau_k + \dots + \nu_1\tau_{i-1} + \nu_0\tau_i. \quad (52)$$

Результати інтегрування у фф. (49) такі:

$$I_\tau = L\left[\tau_0 + \frac{1}{12}\tau_2L^2 + \frac{1}{80}\tau_4L^4 + \dots\right], \quad (53)$$

$$I_w = n_0L\left[w_0 + \frac{1}{12}w_2L^2 + \frac{1}{80}w_4L^4 + \dots\right]. \quad (54)$$

Ряд для I_w потрібно перегрупувати, оскільки w_i містять коефіцієнти $\{\nu\}$. Згідно фф. (36) і (38) отримуємо:

$$I_w = n_0L\left[w_{(0)} + \frac{1}{12}w_{(2)}L^2 + \frac{1}{80}w_{(4)}L^4 + \dots\right], \quad (55)$$

де завдяки *лінійній* залежності величин $\{w\}$ від $\{\nu\}$ [див. ф. (52)] коефіцієнти визначаються згідно фф. (39):

$$w_{(0)} \equiv w_0, \quad w_{(2)} \equiv w_2^{(0)}, \quad w_{(4)} \equiv w_4^{(0)} + \frac{20}{3}L^{-2}w_2^{(2)}, \quad \dots;$$

тут

$$w_i^{(0)} \equiv \sum_{k=0}^i \nu_{i-k}^{(0)}\tau_k, \quad w_2^{(2)} \equiv \nu_2^{(2)}\tau_0 + \nu_1^{(2)}\tau_1.$$

Підставивши вираз (55) у ф. (50) для S_T і використавши розклад (30) для n_0 , приходимо після перемноження до такого результату:

$$S_T = Nk_B R_{S_T}, \quad R_{S_T} \equiv s_{T,0} + s_{T,2}L^2 + s_{T,4}L^4 + \dots; \quad (56)$$

коефіцієнти дорівнюють (деталі розглянуто в дод. Е):

$$s_{T,0} \equiv d_1 \ln T, \quad (57)$$

$$s_{T,2} \equiv d_1 \frac{1}{2^2 \cdot 3} \left[g_2 - g_1^2 \left(\frac{3}{2} - \eta \right) \right], \quad (58)$$

$$\begin{aligned}s_{T,4} &\equiv d_1 \frac{1}{2^6 \cdot 3^2 \cdot 5} \left[36g_4 + (-108 + 72\eta)g_3g_1 + (-34 + 16\eta)g_2^2 + \right. \\ &\quad \left. + (148 - 160\eta + 48\eta^2)g_2g_1^2 + (-45 + 56\eta - 16\eta^2 - 4\eta^3)g_1^4 \right].\end{aligned} \quad (59)$$

Тут характерні градієнти в кожному порядку домножуються на свій многочлен від η .

Тепер можна продовжити вираз (51) для F_T , підставивши в нього результат (29) для P :

$$F_T = -Nk_B T \times R_P \tilde{\eta}^{-1} [d_1 L^{-1} I_\tau - \eta R_{S_T}], \quad (60)$$

де для другого доданка було використано ф. (56). Видно, що він зникає в границі низької густини $\eta \rightarrow 0$.

Повна ентропія і II закон термодинаміки. Додавши усі внески до ентропії, фф. (41), (43) і (56), маємо кінцевий вираз:

$$S = Nk_B R_S, \quad R_S \equiv s_0 + s_2L^2 + s_4L^4 + \dots \quad (61)$$

з такими коефіцієнтами $s_i \equiv s_{T,i} + s_{P,i} + s_{\xi,i}$:

$$s_0 \equiv \ln(\Omega L/N - b) + \frac{D}{2} \ln T + \xi_S^{(D)}, \quad (62)$$

$$s_2 \equiv \frac{1}{2^3 \cdot 3} \left[Dg_2 + \left(\left[-\frac{3}{2} + \eta \right] D - 1 \right) g_1^2 \right], \quad (63)$$

$$s_4 \equiv \frac{1}{2^7 \cdot 3^2 \cdot 5} \left[\sigma_4 g_4 + \sigma_{31} g_3 g_1 + \sigma_2 g_2^2 + \sigma_{21} g_2 g_1^2 + \sigma_1 g_1^4 \right], \quad (64)$$

де величини σ_α біля градієнтів у виразі для s_4 дорівнюють:

$$\begin{aligned}\sigma_4 &\equiv 36D, & \sigma_{21} &\equiv (148 - 160\eta + 48\eta^2)D + 120 - 48\eta, \\ \sigma_{31} &\equiv (-108 + 72\eta)D - 72, & \sigma_1 &\equiv (-45 + 56\eta - 16\eta^2 - 4\eta^3)D - \\ \sigma_2 &\equiv (-34 + 16\eta)D - 16, & & -38 + 16\eta + 4\eta^2.\end{aligned}$$

Видно, що для ентропії — адитивної величини — коефіцієнти s_i залежать від вимірності простору D (на протигагу коефіцієнтам p_i для тиску — інтенсивної величини). В границі $b \rightarrow 0$ (і $\eta \rightarrow 0$) отримуємо результати для газу низької густини:

$$s_0 \equiv \ln(\Omega L/N) + \frac{D}{2} \ln T + \xi_S^{(D)},$$

$$s_2 \equiv \frac{D}{2^3 \cdot 3} \left[g_2 - \frac{3D+2}{2D} g_1^2 \right],$$

$$\begin{aligned}s_4 &\equiv \frac{1}{2^7 \cdot 3^2 \cdot 5} \left[36Dg_4 - 36(3D+2)g_3g_1 - 2(17D+8)g_2^2 + \right. \\ &\quad \left. + 4(37D+30)g_2g_1^2 - (45D+38)g_1^4 \right],\end{aligned}$$

які для $D = 3$ збігаються з отриманими раніше [54].

Переконаймося, що знайдена ентропія (61) справді має властивості, характерні для нерівноважного стану. Як відомо, цей стан в процесі вільної еволюції зазнає релаксації, яка супроводжується *зростанням* ентропії. Тому уявімо, що систему в стаціонарному стані ми повністю ізолюємо на межах $z = \mp \frac{1}{2}L$ і після цього даємо їй макроскопічно великий проміжок часу для релаксації. Далі порівняймо знайдену ентропію S початкового нерівноважного стану, ф. (61), з ентропією S_{fin} кінцевої рівноваги.

Внутрішня енергія твердих кульок після ізолювання не міняється, тому має місце рівність: $E = \frac{D}{2}Nk_{\text{B}}T_{\text{fin}}$, де T_{fin} — температура, яку ми приписуємо кінцевому стану. З виразу (33) для внутрішньої енергії знаходимо:

$$T_{\text{fin}} = T[1 + e_2L^2 + e_4L^4 + \dots].$$

Формула (71), дод. А, дає таку ентропію кінцевої рівноваги:

$$S_{\text{fin}} = Nk_{\text{B}}[\ln(\frac{\Omega L}{N} - b) + \frac{D}{2}\ln T + \frac{D}{2}(p_2L^2 + [p_4 - \frac{1}{2}p_2^2]L^4 + \dots) + \xi_S^{(D)}],$$

де було враховано, що $e_k = p_k$, а третій доданок у прямокутних дужках — це розклад логарифма у ряд.

Різницю двох ентропій $\Delta S \equiv S - S_{\text{fin}}$ записуємо у вигляді: $\Delta S = \Delta S^{(2)} + \Delta S^{(4)} + \dots$, де

$$\begin{aligned} \Delta S^{(2)} &\equiv Nk_{\text{B}}\frac{D+2}{48}[-g_1^2L^2], \\ \Delta S^{(4)} &\equiv Nk_{\text{B}}\frac{D+2}{2^7 \cdot 3^2 \cdot 5}[-36g_3g_1 - 8g_2^2 + (60 - 24\eta)g_2g_1^2 + \\ &\quad + (-19 + 8\eta + 2\eta^2)g_1^4]L^4. \end{aligned}$$

Для “чистих” g_2 і g_4 внески пропадають через взаємну компенсацію. Залежність від η присутня лише для градієнтів кубічної і четверто-степеневі нелінійності. Очевидно, що $\Delta S^{(2)} < 0$, а знак $\Delta S^{(4)}$ невизначений і залежить від величин і знаків градієнтів 4-го порядку. Проте умови (3), накладені на слабонерівноважний стан (для якого властиво і чинні одержані результати), гарантують, що $|\Delta S^{(4)}| \ll |\Delta S^{(2)}|$. Тому можна стверджувати, що знайдена нерівноважна ентропія *менша* за ентропію відповідного рівноважного стану і, отже, задовольняє II начало термодинаміки для нерівноважних процесів [59].

Аналог вільної енергії. Зібравши разом вирази (47) і (60) для внесків до F , отримуємо:

$$F = -Nk_{\text{B}}TR_{\text{P}}[\tilde{\eta}^{-1}(d_1L^{-1}I_{\tau} - \eta R_{S_T}) + R_{S_P} + \xi_F^{(D)}]. \quad (65)$$

Додавши і віднявши в дужках R_{S_T} , подаємо цей вираз так:

$$F = -Nk_{\text{B}}TR_{\text{P}}[\tilde{\eta}^{-1}(d_1L^{-1}I_{\tau} - R_{S_T}) + R_S - \frac{1}{2}D], \quad (66)$$

де було використано, що $\tilde{\eta}^{-1}\eta + 1 = \tilde{\eta}^{-1}$ і $\xi_S^{(D)} = \xi_F^{(D)} + \frac{1}{2}D$, а також що $R_S = R_{S_T} + R_{S_P} + \xi_S^{(D)}$.

Комбінація величин у прямокутних дужках зображається як розклад за градієнтами у вигляді:

$$\varphi_0 + \delta^2\varphi_2L^2 + \delta^4\varphi_4L^4 + \dots, \quad (67)$$

де з виразу (53) для I_{τ} слідує, що

$$\begin{aligned} \varphi_0 &\equiv \tilde{\eta}^{-1}(d_1\tau_0 - s_{T,0}) + s_0 - \frac{1}{2}D, \\ \varphi_2 &\equiv \tilde{\eta}^{-1}(d_1\frac{1}{12}\tau_2 - s_{T,2}) + s_2, \\ \varphi_4 &\equiv \tilde{\eta}^{-1}(d_1\frac{1}{80}\tau_4 - s_{T,4}) + s_4. \end{aligned}$$

Ці коефіцієнти можна знайти, скориставшись виразами для τ_i , $s_{T,j}$ та s_k , див. вирази на с. 16 і фф. (57)–(59) та (62)–(64). Ми отримали такий результат:

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \ln(\Omega L/N - b) + \frac{D}{2}\ln T + \xi_F^{(D)}, \\ \varphi_2 &= \frac{1}{2^3 \cdot 3}[Dg_2 + ([-\frac{1}{2} + \eta]D + 1)g_1^2], \\ \varphi_4 &= \frac{1}{2^7 \cdot 3^2 \cdot 5}\{36Dg_4 + [(-36 + 72\eta)D + 72]g_3g_1 + \\ &\quad + [(-18 + 16\eta)D + 16]g_2^2 + \\ &\quad + [(36 - 112\eta + 48\eta^2)D - 104 + 48\eta]g_2g_1^2 + \\ &\quad + [(-9 + 36\eta - 20\eta^2 - 4\eta^3)D + 34 - 14\eta - 4\eta^2]g_1^4\}. \end{aligned}$$

Підставивши ряд (67) у ф. (66) і перемноживши його з R_{P} , одержимо, що кінцевий вираз для аналога вільної енергії можна представити у вигляді розкладу:

$$F = -Nk_{\text{B}}TR_{\text{F}}, \quad R_{\text{F}} \equiv f_0 + f_2L^2 + f_4L^4 + \dots, \quad (68)$$

де коефіцієнти є дискретними згортками величин $\{p\}$ та $\{\varphi\}$: $f_0 \equiv p_0\varphi_0$, $f_2 \equiv p_2\varphi_0 + p_0\varphi_2$, $f_4 \equiv p_4\varphi_0 + p_2\varphi_2 + p_0\varphi_4$. Їх зручно виражати через величину $\Phi \equiv \ln(\Omega L/N - b) + \frac{D}{2}\ln T + \xi^{(D)}$:

$$\begin{aligned} f_0 &= \Phi + 1, \\ f_2 &= \frac{1}{12}[(\Phi + \frac{D+2}{2})g_2 + (-\tilde{\eta}\Phi + [-\frac{1}{2} + \eta]\frac{D+2}{2})g_1^2], \\ f_4 &= \frac{1}{2^7 \cdot 3^2 \cdot 5}[\phi_4g_4 + \phi_{31}g_3g_1 + \phi_2g_2^2 + \phi_{21}g_2g_1^2 + \phi_1g_1^4], \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}\phi_4 &\equiv 72\Phi + 36D + 72, \\ \phi_{31} &\equiv [-144 + 144\eta]\Phi + (-36 + 72\eta)D - 72 + 144\eta, \\ \phi_2 &\equiv [-32 + 32\eta]\Phi + (2 + 16\eta)D - 16 + 32\eta, \\ \phi_{21} &\equiv [136 - 232\eta + 96\eta^2]\Phi + (6 - 72\eta + 48\eta^2)D + 52 - 184\eta + 96\eta^2, \\ \phi_1 &\equiv [-32 + 56\eta - 16\eta^2 - 8\eta^3]\Phi + (1 + 6\eta - 4\eta^3)D - \\ &\quad - 18 + 52\eta - 20\eta^2 - 8\eta^3.\end{aligned}$$

Раніше було з'ясовано [55], що інтегрування густини вільної енергії розрідженого газу в слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані дає функцію, яка не має властивостей термодинамічного потенціала за температурними змінними. Тому знайдена тут величина F не дає повного термодинамічного опису для твердих кульок. Результат для неї наведено лише з міркувань повноти розрахунків.

5. Підсумки

Ми розглянули тиск, внутрішню енергію та ентропію системи твердих кульок у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані. Їх розраховано в рамках підходу суцільного середовища шляхом інтегрування відповідних локальних густин.

Результати отримано у вигляді розкладів за градієнтами температури, обчисленими у геометричній середині системи, аж до внесків 4-го порядку. Ці вирази фактично визначають вплив розмірів частинок на термодинамічні величини системи при помірних густинах. Коефіцієнти розкладів залежать від параметра упакування (що стосується однорідного стану рівноваги), тому нерівноважні поправки — зокрема, для внутрішньої енергії — залежать від об'єму системи. Показано, що розрахована ентропія задовольняє друге начало термодинаміки для нерівноважних процесів. З формул для тиску та енергії можна відшукати ізотермічні стисливості вздовж і впоперек теплового потоку, а також нерівноважні теплоємності.

Результати отримано для різних вимірностей $D = 1, 2, 3$. Завдяки використаному наближенню локального рівняння стану ван дер Ваальса для твердих кульок вирази для 3- і 2-вимірних систем застосовні лише для області невисоких густин, коли цього наближення достатньо для стану рівноваги. Для одновимірних твердих дисків ($D = 1$) рівноважне рівняння ван дер Ваальса є точне [60] (див.

дод. А). Тому є надія, що результати застосовні й для високих густин. Їх можлива неточність зумовлена лише використаним методом, а не локальним рівнянням стану.

Аналітичну форму для термодинамічних величин і простоту використаного способу можна віднести до його позитивних якостей. До того ж не було використано ніяких сторонніх результатів, що слідує з інших нерівноважних теорій (як от кінетична теорія, інформаційна теорія чи метод флуктуаційних теорем). Тобто, спосіб розрахунку не виходить за межі термодинамічних уявлень, що теж є перевагою в порівнянні з іншими методами.

Подяки

Автор вдячний к.ф.-м.н. Т.М. Верхоляку за обговорення та цінні зауваження щодо роботи і повідомлення про точний розв'язок для рівноважної системи 1-вимірних твердих дисків.

А. Наближення ван дер Ваальса для твердих кульок

Рівноважне рівняння ван дер Ваальса (ВдВ) має вигляд:

$$P_{\text{vdW}} = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V - Nb} - a\left(\frac{N}{V}\right)^2. \quad (69)$$

Воно, звісно, наближене. Як відомо [59], його отримано на основі простих міркувань, щоб за допомогою ефективних параметрів описати вплив на тиск двох характерних взаємодій між молекулами — відштовхування (на близьких) і притягання (на далеких відстанях), що характеризуються параметрами b й a .

Тверді кульки лише відштовхуються і для них $a = 0$. Тому в рамках наближення ВдВ рівняння рівноважного стану містить лише параметр b :

$$P_{\text{vdW-ns}} = \frac{nk_{\text{B}}T}{1 - nb}, \quad (70)$$

де $n \equiv N/V$ — рівноважна густина числа частинок, а b тут набуває сенсу об'єму, що припадає на одну частинку при густині щільного упакування,³ коли $P_{\text{vdW-ns}} \rightarrow +\infty$.

³Рівняння (70) годиться також і для модельних систем у нижчих вимірностях $2D$ і $1D$ — твердих дисків і одновимірних твердих кульок (так звана модель Тонкса [60]). Параметр упакування $\Delta_{(D)}$ (приведена густина системи) показує

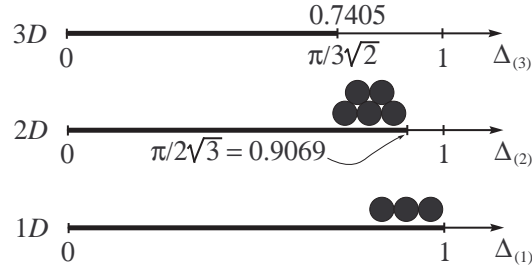


Рис. 3. Области зміни параметра $\Delta_{(D)}$ і щільні упаковки твердих кульок (чи дисків).

Наближення ван дер Ваальса для твердих кульок (70) враховує лише суто просторові кореляції між частинками призводячи до ефекту виключеного об'єму. Воно не впливає на температурну залежність тиску, залишаючи її лінійною, як у рівнянні стану ідеального газу. Тому ми можемо записати вирази для рівноважних внутрішньої енергії, ентропії та вільної енергії, що відповідають наближенню (70), ввівши заміну $V \rightarrow (V - Nb)$ у виразах, чинних для ідеального газу, з такими результатами:

$$E_{\text{eq}} \equiv \frac{D}{2} N k_B T, \quad (71)$$

$$S_{\text{eq}} \equiv N k_B \left[\ln \frac{V - Nb}{N} + \frac{D}{2} \ln T + \xi_S^{(D)} \right], \quad (72)$$

$$F_{\text{eq}} \equiv -N k_B T \left[-\ln N + \ln(V - Nb) + \frac{1}{2} D \ln T + \xi_F^{(D)} \right], \quad (73)$$

де відповідні константи $\xi_S^{(D)} \equiv \xi^{(D)} + 1 + \frac{1}{2} D$ і $\xi_F^{(D)} \equiv \xi^{(D)} + 1$ залежать від вимірності простору D і містять комбінацію $\xi^{(D)} \equiv \frac{D}{2} \ln(2\pi k_B m / h^2)$, див. [2]. Легко побачити, що $\xi_S^{(D)} = \xi_F^{(D)} + \frac{1}{2} D$.

відношення сумарного об'єму самих частинок до об'єму посудини, в якій вони перебувають:

$$\Delta_{(3)} \equiv N \times \frac{1}{6} \pi \sigma^3 / V_{(3)}, \quad \Delta_{(2)} \equiv N \times \frac{1}{4} \pi \sigma^2 / V_{(2)}, \quad \Delta_{(1)} \equiv N \times \sigma / V_{(1)},$$

де σ — розмір частинки, $V_{(3)}$ — об'єм, $V_{(2)}$ — площа і $V_{(1)}$ — протяжність системи. Значення для стану щільного упакування такі (Рис. 3):

$$\Delta_{(3)} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.7405, \quad \Delta_{(2)} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0.9069, \quad \Delta_{(1)} = 1.$$

З пониженням вимірності системи точність ф. (70) для проміжних густин покращується, а область застосовності розширюється в бік вищих густин. Для одновимірних твердих кульок рівняння стану (70) є точне [60].

Диференціюючи F_{eq} за V і T , можна отримати фф. (70) і (72), а $F_{\text{eq}} + T S_{\text{eq}}$ дає ф. (71). Це запевнює нас, що наведені вирази узгоджуються між собою термодинамічно.

В. Аналіз припущення про тиск

У запропонованому способі розрахунку термодинамічних величин як для газу низької густини [54, 55], так і твердих кульок, використовується припущення про тиск. Згідно з ним, для системи у теплопровідному стаціонарному стані виконується закон Паскаля: тиск ізотропний і всюди однаковий. Математично це означає, що тензор тиску має діагональний вигляд з одним і тим же значенням P на діагоналі: $\mathbf{P} = P \mathbf{l}$, де \mathbf{l} — діагональний тензор. Це припущення суперечить висновкам розширеної необоротної термодинаміки [61, 62] та інформаційної теорії [63, 64]. Тут ми наводимо аргументи, що схиляють до нашої точки зору.

Найперше зауважмо, що коли можливий опис стану газу чи рідини засобами неперервного середовища, то локальні поля густин маси $\rho(\mathbf{r}, t)$, імпульсу $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$ і повної енергії $e(\mathbf{r}, t)$ (тут $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ — просторові координати і t — час) задовольняють свої рівняння балансу (див. напр., [4, 6, 9, 33, 65]). Рівняння для локальної густини імпульсу системи, що перебуває у зовнішньому потенціальному полі $U(\mathbf{r})$, має вигляд:

$$\partial_t \mathbf{p} + \nabla \cdot [\rho \mathbf{u} \mathbf{u} + \mathbf{P}] = \rho \mathbf{F}^U, \quad (74)$$

де $\partial_t \equiv \partial / \partial t$, $\nabla \equiv \partial / \partial \mathbf{r}$, $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \equiv \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) / \rho(\mathbf{r}, t)$ — локальна гідродинамічна швидкість, $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ — тензор тиску (або напружень), $\mathbf{F}^U(\mathbf{r})$ — сила, з якою зовнішнє поле діє на частку неперервного середовища одиничної маси. З ф. (74) можна вивести рівняння для гідродинамічної швидкості у вигляді

$$[\partial_t \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot \nabla] \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{P} = \mathbf{F}^U, \quad (75)$$

яке описує механічний рух середовища. Воно не містить наближень.

При русі неперервного середовища з полем швидкостей $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ можуть існувати *нерухомі точки*, для яких

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{0}. \quad (76)$$

Іншими словами, у цих точках середовище перебуває у спокої — в *механічній рівновазі*. Якщо ж *деяка область* середовища перебуває в механічній рівновазі (ніяких механічних рухів у ній нема), то крім

ф. (76) для кожної її точки виконується ще

$$\nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (77)$$

Таким чином, з фф. (75), (76) і (77) слідує, що коли деяка область системи перебуває у механічній рівновазі, то для неї у відсутності зовнішнього поля (тобто, $U(\mathbf{r}) = 0$) має місце векторна умова:

$$\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (78)$$

Тензор напружень у цій області має бути діагональний

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \begin{bmatrix} P_{xx}(\mathbf{r}, t) & 0 & 0 \\ 0 & P_{yy}(\mathbf{r}, t) & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz}(\mathbf{r}, t) \end{bmatrix}, \quad (79)$$

оскільки недіагональні складові $P_{\alpha\beta}|_{\alpha \neq \beta}$ не можуть бути відмінними від 0, бо тоді вони би створювали ненульовий градієнт гідродинамічної швидкості⁴ всупереч ф. (77). Тоді 3-компонентне рівняння (78) зводиться до умов:

$$\partial_x P_{xx}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad \partial_y P_{yy}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad \partial_z P_{zz}(\mathbf{r}, t) = 0; \quad (80)$$

вони означають незмінність діагональних компонент вздовж своїх осей, котрі через це залежать лише від “чужих” просторових змінних: $P_{xx}(y, z, t)$, $P_{yy}(x, z, t)$, $P_{zz}(x, y, t)$.

Застосуємо цей результат до нашого теплопровідного стаціонарного стану. Середовище перебуває в механічній рівновазі, а його стан не залежить від t . Крім того, воно однорідне в напрямках, перпендикулярних до теплового потоку, тому величини мають трансляційну й обертову інваріантність у цих напрямках.

Спрямуємо координатну вісь OZ паралельно до теплового потоку (рис. 1), а осі OX та OY — довільно (у поперечних напрямках). З однорідності системи у площинах, паралельних до HOY , слідує, що P_{xx} , P_{yy} та P_{zz} не залежать від x та y . Тому має місце $P_{xx}(z) = P_{yy}(z)$. Ми позначаємо цю залежність через $P_1(z)$. Згідно ф. (80) складова P_{zz} не залежить і від z ; отже $P_{zz} = \text{const}$. Весь тензор тиску (79) набуває вигляду:

$$\mathbf{P}(z) = \begin{bmatrix} P_1(z) & 0 & 0 \\ 0 & P_1(z) & 0 \\ 0 & 0 & P_2 \end{bmatrix}, \quad (81)$$

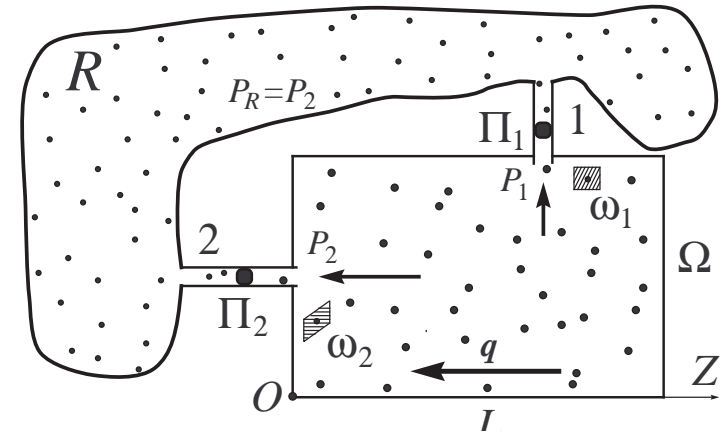


Рис. 4. Мисленний експеримент: система у теплопровідному стаціонарному стані, виконуючи роботу сама над собою, втрачає механічну рівновагу.

де $P_2 \equiv P_{zz}$.

Розгляньмо такий *мисленний експеримент*. Приєднаймо до системи у теплопровідному стаціонарному стані (як на Рис. 1) дві тонкі трубки 1 і 2 з поперечним розміром d , для якого $d \ll L$ і $d^2 \ll \Omega$, щоб збурення стаціонарного стану, яке вони вносять, було зникломо мале. Другі кінці цих трубок під'єднано до резервуара R з газом у рівноважному стані (Рис. 4). Спочатку трубки закріплені поршнів Π_1 та Π_2 з теплоізолюваними поверхнями. У резервуарі R початково підтримується тиск зі значенням, скажімо, $P_R = P_2$.

Якщо припускати, що тиск анізотропний, то сила дії на одиничні площадки $\omega_1 \parallel OZ$ та $\omega_2 \perp OZ$ в загальному випадку буде різною. Отже вважаємо, що тиск P_1 на поршень Π_1 з боку *нерівноважної системи* відмінний від P_2 . Тепер ми відпускаємо поршні: $P_1 \neq P_R$, тому система втрачає механічну рівновагу і починає виконувати роботу сама над собою. Завдяки цьому з'явиться механічний рух всередині системи. Така поведінка суперечить умові механічної рівноваги (76) і припущенню про загальний вигляд (81) для тензора тиску. Він можливий лише у частковому випадку $P_1(z) = \text{const}$ і додатково $P_1 = P_2$.

⁴Навіть у слабонерівноважному стані згідно закону Ньютона для в'язкості $P_{xy} = -\eta \partial_x u_y$, де η — коефіцієнт зсувної в'язкості, має місце $P_{xy} \neq 0$.

Ймовірно, що цим ми не дали строгого доведення ізотропності тиску в теплопровідному стаціонарному стані. Однак, на нашу думку, показали, що припущення анізотропності $P_1 \neq P_2$ видається сумнівним і суперечливим. А згадані у вступі результати розширеної необоротної термодинаміки й інформаційної теорії потребують додаткових аргументів або перегляду.

С. Коефіцієнти розкладів для $\ln(P/k_B)$ та n_0

Розклад для $\ln(P/k_B)$ за градієнтами запишімо у вигляді

$$\ln(P/k_B) = \pi_0 + \delta^2 \pi_2 + \delta^4 \pi_4 + \dots \quad (82)$$

й відшукаймо коефіцієнти π_i . Підставивши розклад (15), маємо:

$$\ln(P/k_B) = \ln C^{(0)} + \ln \left[1 + \delta^2 \frac{C^{(2)}}{C^{(0)}} + \delta^4 \frac{C^{(4)}}{C^{(0)}} + \dots \right].$$

Для малого x має місце $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 \mp \dots$, тому:

$$\pi_0 = \ln C^{(0)}, \quad (83)$$

$$\pi_2 = \frac{C^{(2)}}{C^{(0)}} = \tilde{\eta}^{-1} [-\varkappa_{(2)}], \quad (84)$$

$$\pi_4 = \frac{C^{(4)}}{C^{(0)}} - \frac{1}{2} \left[\frac{C^{(2)}}{C^{(0)}} \right]^2 = \tilde{\eta}^{-1} [-\varkappa_{(4)} + \frac{1}{2} \tilde{\eta}^{-1} \varkappa_{(2)}^2], \quad (85)$$

де було використано результати для $C^{(k)}$, наведені в § 3.

Розклад для n_0 . Відшукаймо n_0 — густину числа частинок в точках геометричної середини системи, ф. (12). Завдяки розкладу (15) для тиску шукаємо її у вигляді (30). Вираз (12) подаємо так:

$$n_0 = \frac{1}{T_C^{(0)}} \frac{C}{\zeta}, \quad \zeta \equiv \zeta^{(0)} + \delta^2 \zeta^{(2)} + \delta^4 \zeta^{(4)} + \dots, \quad (86)$$

де $T_C^{(0)} \equiv T + bC^{(0)}$ — “зміщена” температура, $\zeta^{(0)} \equiv 1$ і $\zeta^{(k)} \equiv bC^{(k)}/T_C^{(0)}|_{k=2,4,\dots}$. Скориставшись виразами для $C^{(k)}$, знаходимо:

$$\frac{1}{T_C^{(0)}} = \frac{\tilde{\eta}}{T}, \quad \zeta^{(2)} = \tilde{\eta}^{-1} \eta [-\varkappa_{(2)}], \quad \zeta^{(4)} = \tilde{\eta}^{-1} \eta [-\varkappa_{(4)} + \tilde{\eta}^{-1} \varkappa_{(2)}^2].$$

Формула (86) для n_0 набуває вигляду:

$$n_0^{(0)} + \delta^2 n_0^{(2)} + \delta^4 n_0^{(4)} + \dots = \frac{\tilde{\eta}}{T} C [\bar{\zeta}^{(0)} + \delta^2 \bar{\zeta}^{(2)} + \delta^4 \bar{\zeta}^{(4)} + \dots], \quad (87)$$

де ряд у прямокутних дужках, позначений через $\bar{\zeta}$, є оберненим до ряду ζ , ф. (86), тобто, $\zeta \bar{\zeta} = 1$. Коефіцієнти зв'язані (симетричними) співвідношеннями

$$\bar{\zeta}^{(0)} = [\zeta^{(0)}]^{-1}, \quad \bar{\zeta}^{(2)} = -\zeta^{(2)}, \quad \bar{\zeta}^{(4)} = -\zeta^{(4)} + [\zeta^{(2)}]^2, \quad \dots,$$

з яких знаходимо:

$$\bar{\zeta}^{(0)} = 1, \quad \bar{\zeta}^{(2)} = \tilde{\eta}^{-1} \eta \varkappa_{(2)}, \quad \bar{\zeta}^{(4)} = \tilde{\eta}^{-1} \eta [\varkappa_{(4)} - \varkappa_{(2)}^2].$$

Підставивши у вираз (87) розклад (15), пересвідчуємося, що внески $n_0^{(k)}$ визначаються дискретними згортками коефіцієнтів ряду для C і ряду для $\bar{\zeta}$:

$$\begin{aligned} n_0^{(0)} &= \frac{\tilde{\eta}}{T} C^{(0)} \bar{\zeta}^{(0)} = \bar{n}, \\ n_0^{(2)} &= \frac{\tilde{\eta}}{T} [C^{(2)} \bar{\zeta}^{(0)} + C^{(0)} \bar{\zeta}^{(2)}] = \bar{n} [-\varkappa_{(2)}], \\ n_0^{(4)} &= \frac{\tilde{\eta}}{T} [C^{(4)} \bar{\zeta}^{(0)} + C^{(2)} \bar{\zeta}^{(2)} + C^{(0)} \bar{\zeta}^{(4)}] = \bar{n} [-\varkappa_{(4)} + \varkappa_{(2)}^2]. \end{aligned}$$

Вираження через градієнти $\{g\}$ наведено після ф. (30).

Д. Вираження коефіцієнтів $\{\nu\}$ і $\{\varkappa\}$ через градієнти $\{g\}$.

Тут ми наводимо явний вигляд коефіцієнтів, через які зручно виражати шукані величини. Це коефіцієнти $\nu_i^{(0)}$ та $\nu_2^{(2)}$, $\varkappa_2^{(0)}$, $\varkappa_4^{(0)}$ та $\varkappa_2^{(2)}$, а також $\varkappa_{(2)}$ і $\varkappa_{(4)}$. Саме через них вище було виражено внески $C^{(k)}$ і коефіцієнти π_i , $\zeta^{(k)}$, $\bar{\zeta}^{(k)}$ й $n_0^{(k)}$. Через них нижче виражено внески в ентропію (дод. Е).

Найперше потрібно знайти розклади за градієнтами (а точніше — за внесками $C^{(k)}$) для величин $\{\gamma\}$, які входять у коефіцієнти $\{\nu\}$, див. с. 8. Вираз (12) для γ_j подаємо так:

$$\gamma_j = \frac{1}{j!} \frac{G_j}{T + bC^{(0)}} \frac{1}{1 + \delta^2 \zeta^{(2)} + \delta^4 \zeta^{(4)} + \dots},$$

де коефіцієнти $\zeta^{(k)}$ введено після ф (86).

Містячи градієнт G_k , величина γ_k має порядок $\sim \delta^k$. Ми враховуємо в обчислюваних величинах щонайбільше 4-й порядок, тому внески від $\zeta^{(2)}$ (іншими словами — від $C^{(2)}$) достатньо врахувати лише в γ_1 і γ_2 . Для γ_3 і γ_4 обмежуємося внеском від $C^{(0)}$, відкинувши дріб з рядом у знаменнику. Отже, маємо:

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= g_1 \tilde{\eta} \left[1 + \delta^2 (-\zeta^{(2)}) + \dots \right], \\ \gamma_2 &= g_2 \tilde{\eta} \left[1 + \delta^2 (-\zeta^{(2)}) + \dots \right], \\ \gamma_3 &= g_3 \tilde{\eta} \left[1 + \dots \right], \\ \gamma_4 &= g_4 \tilde{\eta} \left[1 + \dots \right],\end{aligned}$$

де $g_k \equiv \frac{1}{T} \frac{1}{k!} G_k$. Ще внесок від $\zeta^{(2)}$ враховуємо в $\gamma_1^2 = g_1^2 \tilde{\eta}^2 \left[1 + \delta^2 2(-\zeta^{(2)}) + \dots \right]$, а для всіх інших степенів коефіцієнтів $\{\gamma\}$ і перерхресних добутоків досить обмежитися внеском від $C^{(0)}$.

З виразів на с. 8 знаходимо для найнижчих внесків до $\{\nu\}$:

$$\begin{aligned}\nu_1^{(0)} &= -g_1 \tilde{\eta}, \\ \nu_2^{(0)} &= -g_2 \tilde{\eta} + g_1^2 \tilde{\eta}^2, \\ \nu_3^{(0)} &= -g_3 \tilde{\eta} + 2g_2 g_1 \tilde{\eta}^2 - g_1^3 \tilde{\eta}^3, \\ \nu_4^{(0)} &= -g_4 \tilde{\eta} + 2g_3 g_1 \tilde{\eta}^2 + g_2^2 \tilde{\eta}^2 - 3g_2 g_1^2 \tilde{\eta}^3 + g_1^4 \tilde{\eta}^4.\end{aligned}$$

Враховавши, що $\zeta^{(2)} = -\frac{L^2}{12} \tilde{\eta}^{-1} \eta \nu_2^{(0)}$, отримуємо, що наступні поправки до ν_1 і ν_2 мають відповідно 3-й і 4-й порядок за градієнтами:

$$\begin{aligned}\nu_1^{(2)} &= \frac{L^2}{12} \eta [g_2 g_1 \tilde{\eta} - g_1^3 \tilde{\eta}^2], \\ \nu_2^{(2)} &= \frac{L^2}{12} \eta [g_2^2 \tilde{\eta} - 3g_2 g_1^2 \tilde{\eta}^2 + 2g_1^4 \tilde{\eta}^3].\end{aligned}$$

Множник $\eta \sim \bar{n}$ у цих виразах показує, що в області низьких густин величини $\nu_i^{(2)}$ стають малі у порівнянні з внесками $\nu_i^{(0)}$.

Вирази для $\varkappa_2^{(0)}$, $\varkappa_3^{(2)}$ і $\varkappa_4^{(0)}$ легко отримуємо за допомогою відповідних результатів для $\nu_i^{(k)}$ і фф. (22). З них слідує формули для перегрупованих коефіцієнтів:

$$\varkappa_{(2)} = \frac{L^2}{12} [-g_2 \tilde{\eta} + g_1^2 \tilde{\eta}^2], \quad (88)$$

$$\begin{aligned}\varkappa_{(4)} &= \frac{L^4}{80} \left[-g_4 \tilde{\eta} + 2g_3 g_1 \tilde{\eta}^2 + g_2^2 \tilde{\eta} (1 - \frac{4}{9} \eta) - 3g_2 g_1^2 \tilde{\eta}^2 (1 - \frac{4}{9} \eta) + \right. \\ &\quad \left. + g_1^4 \tilde{\eta}^3 (1 + \frac{1}{9} \eta) \right].\end{aligned} \quad (89)$$

Е. Розрахунок внесків S_T й S_P

Тут ми виражаємо S_P й S_T через коефіцієнти $\{\varkappa\}$ (чи $\{\nu\}$) і $\{\tau\}$, а не через $\{g\}$.

Розклад для S_P шукаємо у вигляді:

$$S_P = N k_B [s_{P,0} + \delta^2 s_{P,2} L^2 + \delta^4 s_{P,4} L^2 + \dots],$$

а коефіцієнти знаходимо з фф. (41), (82) та (83)–(84):

$$\begin{aligned}s_{P,0} &= -\ln(\bar{n} T \tilde{\eta}^{-1}), \\ s_{P,2} &= \tilde{\eta}^{-1} \varkappa_{(2)}, \\ s_{P,4} &= \tilde{\eta}^{-1} [\varkappa_{(4)} - \frac{1}{2} \tilde{\eta}^{-1} \varkappa_{(2)}^2].\end{aligned}$$

Підставивши вираження величин $\varkappa_{(2)}$ і $\varkappa_{(4)}$ через градієнти $\{g\}$, фф. (88) і (89), ми одержимо фф. (44)–(46) для $s_{P,i}$.

Розклад для S_T . Інтегрування густини ентропії дає ф. (50), а підстановка результату ф. (54) приводить до

$$S_T = k_B \Omega L n_0 d_1 [v_0 + \delta^2 v_2 + \delta^4 v_4 + \dots], \quad (90)$$

де задля зручності введено позначення $v_0 \equiv w_0$, $v_2 \equiv \frac{1}{12} w_2 L^2$, $v_4 \equiv \frac{1}{80} w_4 L^4$, а величини $\{w\}$ є згортками: $w_i = \sum_j \nu_{i-j} \tau_j$. Коефіцієнти $\{\nu\}$ залежать від тиску і тому розкладаються за градієнтами. Отже, $\{v\}$ теж розкладаються за градієнтами, подібно до ф. (23):

$$v_i(C) = v_i^{(0)} + \delta^2 v_i^{(2)} + \delta^4 v_i^{(4)} + \dots \Big|_{i=2;4;\dots}; \quad (91)$$

$v_i^{(0)}$ визначаються внеском $C^{(0)}$, $v_i^{(2)}$ — внесками $C^{(0)}$ і $C^{(2)}$ і т.д.

Ряд у ф. (90) треба перегрупувати, як це зроблено у ф. (24), з такими новими коефіцієнтами:

$$v_{(0)} \equiv v_0, \quad v_{(2)} \equiv v_2^{(0)}, \quad v_{(4)} \equiv v_4^{(0)} + v_2^{(2)}, \quad \dots$$

Зауважмо, що $\{w\}$ лінійні за $\{\nu\}$, тому для нульового і другого порядків маємо: $w_i^{(0)} = \sum_j \nu_{i-j}^{(0)} \tau_j$ та $w_i^{(2)} = \sum_j \nu_{i-j}^{(2)} \tau_j$. Такі ж співвідношення виконуються і для $v_i^{(0)}$ та $v_i^{(2)}$; зокрема, коефіцієнт $v_2^{(2)} = \frac{L^2}{12} [\nu_2^{(2)} \tau_0 + \nu_1^{(2)} \tau_1]$. Тоді для величин $v_{(k)}$ одержуємо:

$$\begin{aligned}v_{(0)} &= \ln T, \\ v_{(2)} &= \frac{L^2}{12} [\nu_2^{(0)} \tau_0 + \nu_1^{(0)} \tau_1 + \tau_2], \\ v_{(4)} &= \frac{L^4}{80} [\nu_4^{(0)} \tau_0 + \nu_3^{(0)} \tau_1 + \nu_2^{(0)} \tau_2 + \nu_1^{(0)} \tau_3 + \tau_4] + \\ &\quad + \frac{L^2}{12} [\nu_2^{(2)} \tau_0 + \nu_1^{(2)} \tau_1].\end{aligned}$$

Після перемноження ряду (30) для n_0 з рядом у прямокутних дужках ф. (90) і врахування зв'язку (22) між величинами $\{\varkappa\}$ і $\{\nu\}$, ми отримуємо розклад для S_T у вигляді (56) з такими виразами для коефіцієнтів:

$$\begin{aligned} s_{T,0} &= d_1 \ln T, \\ s_{T,2} &= d_1 \frac{1}{12} [\nu_1^{(0)} \tau_1 + \tau_2], \\ s_{T,4} &= -d_1 \varkappa_{(2)} \frac{1}{12} L^{-2} [\nu_1^{(0)} \tau_1 + \tau_2] + \\ &\quad + d_1 \frac{1}{80} [\nu_3^{(0)} \tau_1 + \nu_2^{(0)} \tau_2 + \nu_1^{(0)} \tau_3 + \tau_4] + d_1 \frac{1}{12} L^{-2} \nu_1^{(2)} \tau_1. \end{aligned}$$

Підставивши сюди вираження коефіцієнтів $\{\nu\}$ і $\{\tau\}$ через градієнти $\{g\}$, ми одержуємо фф. (57)–(59).

Перші два коефіцієнти для суми $S_T + S_P$ дорівнюють:

$$\begin{aligned} s_{T+P,0} &= -\ln(\bar{n}\bar{\eta}^{-1}) + d \ln T, \\ s_{T+P,2} &= \frac{1}{12} [d_1 \nu_1^{(0)} \tau_1 + d_1 \tau_2 + \bar{\eta}^{-1} \nu_2^{(0)}]. \end{aligned}$$

Формули для $s_{T+P,4}$ ми не наводимо, бо вирази для $s_{T,4}$ та $s_{P,4}$ майже не мають подібних доданків, сума яких давала би спрощення — вигляд $s_{T+P,4}$ буде їх звичайною сумою. Тому краще виразити кожний з внесків $s_{T,4}$ та $s_{P,4}$ через градієнти $\{g\}$ і вже тоді зробити об'єднання. Кінцеві результати для коефіцієнтів $s_{T+P,i}$, виражені через $\{g\}$, наведено у фф. (62)–(64).

Література

1. В. Б. Кобилянський. *Статистична фізика*. Київ, Вища школа, 1972.
2. Р. Балеску. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Т. 1. Москва, Мир, 1978.
3. С. де Гроот, П. Мазур. *Неравновесная термодинамика*. Москва, Мир, 1964.
4. И. Дьярмати. *Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы*. Москва, Мир, 1974.
5. Д. Н. Зубарев. *Неравновесная статистическая термодинамика*. Москва, Наука, 1971.
6. Р. Балеску. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Т. 2. Москва, Мир, 1978.
7. С. Чепмен, Т. Каулинг. *Математическая теория неоднородных газов*. Москва, Изд. иностр. лит., 1960.

8. В. П. Силин. *Введение в кинетическую теорию газов*. Москва, Наука, 1971.
9. Дж. Ферцигер, Г. Капер. *Математическая теория процессов переноса в газах*. Москва, Мир, 1976.
10. W. Marques, Jr., G. M. Kremer. On Enskog's dense gas theory. II. The linearized Burnett equations for monatomic gases. *Rev. Brasil. Fís.*, 21(3):402–417, 1991.
11. D. Burnett. The distribution of molecular velocities and the mean motion in a nonuniform gas. *Proc. London Math. Soc.*, 40:382–435, 1935.
12. S. R. Alves, G. M. Kremer. Light scattering from density fluctuations in dense monatomic gases. *Physica A*, 164(3):759–771, 1990.
13. H. Ugawa, P. Cordero. Extended hydrodynamics from Enskog's equation for a two-dimensional system general formalism. *J. Stat. Phys.*, 127(2):339–358, 2007. [arXiv:cond-mat/0602038](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0602038).
14. H. Ugawa. Extended hydrodynamics from Enskog's equation: The bidimensional case. *Physica A*, 354(1):77–87, 2005.
15. S.-i. Sasa, H. Tasaki. Steady state thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, 125(1):126–227, 2006.
16. S.-i. Sasa, H. Tasaki. *Steady state thermodynamics for heat conduction*. [arXiv:cond-mat/0108365](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0108365), 2001.
17. S.-i. Sasa, H. Tasaki. *Steady state thermodynamics*. [arXiv:cond-mat/0411052](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0411052), 2004.
18. H. Grad. On the kinetic theory of rarefied gases. *Comm. Pure Appl. Math.*, 2:311, 1949.
19. Г. Грэд. О кинетической теории разреженных газов. *Механика*, вып. 4(14), с. 71–97. Москва, Иностран. лит., 1952.
20. Г. Грэд. О кинетической теории разреженных газов. *Механика*, вып. 5(15), с. 61–96. Москва, Иностран. лит., 1952.
21. S. Sieniutycz, P. Salamon, eds., *Extended thermodynamic systems*. Taylor and Francis, New York, 1992.
22. I. Müller, T. Ruggeri. *Rational extended thermodynamics*. Springer, New York, 1998.
23. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. Extended irreversible thermodynamics. *Rep. Prog. Phys.*, 51:1105–1179, 1988.
24. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. Extended irreversible thermodynamics revisited: 1988–1998. *Rep. Prog. Phys.*, 62:1035–1114, 1999.
25. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. *Extended irreversible thermodynamics*. Springer, Berlin, 3rd edn., 2001.
26. I.-S. Liu. Method of Lagrange multipliers for exploitation of the

- entropy principle. *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 46:131–148, 1972.
27. I.-S. Liu, I. Müller. Extended thermodynamics of classical and degenerate ideal gases. *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 83(4):285–332, 1983.
 28. I.-S. Liu. Extended thermodynamics of fluids and virial equations of state. *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 88:1–23, 1985.
 29. T. Ruggeri. Galilean invariance and entropy principle for systems of balance laws. The structure of extended thermodynamics. *Cont. Mech. Thermodyn.*, 1:3–20, 1989.
 30. Z. Banach. Extended thermodynamics of fluids versus the revised Enskog equation. *Physica A*, 145(1):105–138, 1987.
 31. H. van Beijeren, M. H. Ernst. The modified Enskog equation. *Physica (Utrecht)*, 68(3):437–456, 1973.
 32. T. Arima, S. Taniguchi, T. Ruggeri, M. Sugiyama. Extended thermodynamics of dense gases. *Contin. Mech. Thermodyn.*, 24(4–6):271–292, 2012.
 33. К. П. Гуров. *Феноменологическая термодинамика необратимых процессов (физические основы)*. Москва, Наука, 1978.
 34. A. Rangel-Huerta, R. M. Velasco. Extended irreversible thermodynamics for an Enskog gas. *J. Mol. Structure (Theochem)*, 493:63–69, 1999.
 35. J. P. Boon, S. Yip. *Molecular Hydrodynamics*. Dover & McGraw-Hill, New York, 1980.
 36. Д. Форстер. *Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции*. Москва, Атомиздат, 1980.
 37. W. G. Hoover, B. L. Holian, H. A. Posch. Comment I on “Possible experiment to check the reality of a nonequilibrium temperature”. *Phys. Rev. E*, 48(4):3196–3198, 1993.
 38. Wm. G. Hoover, C. G. Hoover. Nonequilibrium temperature and thermometry in heat-conducting ϕ^4 models. *Phys. Rev. E*, 77(4):041104, 2008.
 39. L. S. García-Colín. Extended irreversible thermodynamics: an unfinished task. *Mol. Phys.*, 86(4):697–706, 1995.
 40. A. A. Bhalekar, L. S. García-Colín. On the construction of an extended thermodynamic framework for irreversible processes. *Pramana – J. Phys.*, 50(4):295–305, 1998.
 41. K. Henjes. Comment II on “Possible experiment to check the reality of a nonequilibrium temperature”. *Phys. Rev. E*, 48(4):3199–3200, 1993.
 42. D. Risso, P. Cordero. Two-dimensional gas of disks: Thermal conductivity. *J. Stat. Phys.*, 82(5–6):1453–1466, 1996.

43. A. Frezzotti. Monte Carlo simulation of the heat flow in a dense hard sphere gas. *Eur. J. Mech. B/Fluids*, 18:103–119, 1999.
44. G. A. Bird. Approach to translational equilibrium in a rigid sphere gas. *Phys. Fluids*, 6(10):1518–1519, 1963.
45. G. A. Bird. Direct simulation of the Boltzmann equation. *Phys. Fluids*, 13:2676–2681, 1970.
46. G. A. Bird. *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
47. L. Wu, Y. Zhang, J. M. Reese. Fast spectral solution of the generalized Enskog equation for dense gases. *J. Comp. Phys.*, 303:66–79, 2015.
48. T. Taniguchi, G. P. Morriss. Boundary effects in the stepwise structure of the Lyapunov spectra for quasi-one-dimensional systems. *Phys. Rev. E*, 68(2):026218, 2003.
49. G. P. Morriss, T. Chung, C. Angstmann. Thermal contact. *Entropy*, 10(4):786–798, 2008.
50. G. P. Morriss, D. Truant. Deterministic thermal reservoirs. *Entropy*, 14(12):1011–1027, 2012.
51. C. S. Kim, G. P. Morriss. Local entropy in quasi-one-dimensional heat transport. *Phys. Rev. E*, 80(6):061137, 2009.
52. G. P. Morriss, D. P. Truant. Dissipation and entropy production in deterministic heat conduction of quasi-one-dimensional systems. *Phys. Rev. E*, 87(6):062144, 2013. [arXiv:1305.2911v1](https://arxiv.org/abs/1305.2911v1) [[cond-mat.stat-mech](https://arxiv.org/abs/1305.2911v1)].
53. G. P. Morriss. Local nonequilibrium configurational entropy in quasi-one-dimensional heat conduction. *e-print*, [arXiv:1409.3259v1](https://arxiv.org/abs/1409.3259v1), 2014.
54. Й. А. Гуменюк. *Гradientні внески в термодинамічні величини газу низької густини у теплопровідному слабонерівноважному стаціонарному стані*. ІФКС, Львів, 2014. (Препринт / НАН України, Ін-т фізики конденс. систем; ICMP-14-11U).
55. Й. А. Гуменюк. *Вільна енергія газу низької густини у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані*. ІФКС, Львів, 2015. (Препринт / НАН України, Ін-т фізики конденс. систем; ICMP-15-06U).
56. Y. A. Humenyuk. Thermodynamic quantities of a low-density gas in the weakly nonequilibrium heat-conduction steady state. *Ukr. J. Phys.*, 2015. submitted.
57. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. Москва, Иностран. лит., 1961.
58. И. Р. Юхновский, М. Ф. Головкин. *Статистическая теория классических равновесных систем*. Киев, Наукова думка, 1980.

-
59. И. П. Базаров. *Термодинамика*. Москва, Высшая школа, 1983.
 60. L. Tonks. The complete equation of state of one, two and three-dimensional gases of hard elastic spheres. *Phys. Rev.*, 50(10):955–963, 1936.
 61. R. Domínguez, D. Jou. Thermodynamic pressure in nonequilibrium gases. *Phys. Rev. E*, 51(1):158–163, 1995.
 62. J. Camacho, D. Jou. Equations of state of a dilute gas under a heat flux. *Phys. Rev. E*, 52(4):3490–3494, 1995.
 63. R. E. Nettleton. The Gibbs equation from maximum entropy. *J. Chem. Phys.*, 93(11):8247–8253, 1990.
 64. R. E. Nettleton. Generalized Grad-type foundations for nonlinear extended thermodynamics. *Phys. Rev. A*, 42(8):4622–4629, 1990.
 65. Л. И. Седов. *Механика сплошной среды*, Т. 1. Москва, Наука, 1973.
-

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN: Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; "Referatyvnyj Zhurnal"; "Dzherelo".

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii.

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlachy, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>