Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Маслов, Решение парадокса Гиббса в рамках классической механики (статфизики) и кристаллизация газа C_{60} , *Матем. заметки*, 2008, том 83, выпуск 5, 787–791

DOI: <https://doi.org/10.4213/mzm4725>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.196.121.252

26 апреля 2023 г., 15:48:30

Решение парадокса Гиббса в рамках классической механики (статфизики) и кристаллизация газа C_{60}

В. П. Маслов

В своей статье [1] на с. 68 я привожу пример из сферы экономики в пользу теории exchangeability (instead of independence condition). В этом же ключе, на мой взгляд, надо произвести ревизию “гипотезы Гиббса о термодинамическом равновесии”, которое основывается (см. [2]) на свойстве независимости, приводящем к теореме умножения вероятностей. Именно эта гипотеза и приводит к распределению Гиббса, а оно опровергается парадоксом Гиббса, т.е. по сути дела, математическим контрпримером к этой гипотезе.

С математической точки зрения, речь идет об упорядоченной и неупорядоченной выборке [3]. Козлов показал, что гипотеза эргодичности, на которой основываются попытки доказать распределение Гиббса, также неверна. Он нашел замечательный класс – множество Пуанкаре. По-видимому, это множество может быть использовано и для “динамического стремления” к приводимому ниже распределению.

Пусть E_0 – энергия, связанная со средней поступательной скоростью молекул в жидкости, находящейся в равновесном состоянии газ-жидкость.¹ Эта скорость много меньше средней скорости молекул газа. Нельзя сказать, что эти скорости и, соответственно, энергия “конденсата” равны нулю.

Мы рассмотрим модель равновесия двух фаз “газ-жидкость” (без примесей!), в которой будем учитывать только поступательную скорость молекул в “конденсате” (жидкости) и нормировать интегралы по p и q будем на фазовый объем, ограниченный уровнем энергии, определяемым средней скоростью молекул в конденсате (жидкости). Он, разумеется, увеличивается при увеличении температуры.

Перейдем теперь к выводу распределения типа Бозе–Эйнштейна в классической механике.

Пусть N – число свободных частиц с гамильтонианом $p^2/2m$ в объеме Ω , $p = (p_x, p_y, p_z)$, и пусть энергия N частиц ограничена константой $\mathcal{E}_N \gg 1$, т.е. $\mathcal{E}_N/E_0 \rightarrow \infty$. Найдем величину b из соотношения

$$\int \frac{p^2}{2m} (e^{b \cdot p^2/2m} - 1)^{-1} dp = \mathcal{E}_N, b \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad \mathcal{E}_N \rightarrow \infty.$$

Определим через

$$\mathcal{N} = \frac{1}{(mE_0)^{3/2}} \int (e^{b \cdot p^2/2m} - 1)^{-1} dp$$

число частиц, “насыщающих” объем Ω , и $N \geq \mathcal{N}$.

Разобьем пространство импульсов p на конечное число областей

$$E_l \leq \frac{p^2}{2m} \leq E_{l+1}, \quad l = 0, \dots, s-1, \quad E_0 > 0, \quad E_s = E; \quad p \in \mathbb{R}^3. \quad (1)$$

Произведем неупорядоченную выборку с возвращением N_l из N частиц (шаров) в “ящик” $E_l \leq p^2/2m \leq E_{l+1}$ при условии

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \leq \mathcal{E}_N. \quad (2)$$

Пусть ρ_{E_l} – плотность числа частиц в интервале меньшем или равном E_l : $\rho_{E_l} = \sum_{j=1}^l N_j/\mathcal{N}$.

В нижеприводимой теореме P есть лебегова мера фазового объема, определенного в скобках (3), относительно всего объема (2).

¹Эта модель приводится для наглядности. Более реальна ситуация, когда жидкая фаза отсутствует, как для C_{60} , и когда рассматривается равновесие газ-твердое тело.

ТЕОРЕМА 1. *Имеет место соотношение*

$$P\left(\left|\rho_{E_l} - \int_{p^2/2m \leq E_l} (e^{b \cdot p^2/2m} - 1)^{-1} dp \right| \geq N^{-1/3+\varepsilon}\right) = O(\mathcal{N}^{-k}), \quad (3)$$

где k – любое целое, $\varepsilon > 0$ – сколь угодно малое.

Все $N - \mathcal{N}$ частиц лежат на уровнях не выше E_0 , если $N - \mathcal{N} > \mathcal{N}^{2/3+\varepsilon}$.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Теорема следует из общей теоремы о бозе-распределении [1]. Уточнение оценок приводится в [4], [5]. Выберем такое разбиение, что $E_{l+1} - E_l = E_0$ и $(E_{l+1} - E_l)/E > \mathcal{N}^{-1/4}$. Тогда

$$E_l = E_0(l + 1). \quad (4)$$

Пусть N_l – неупорядоченная выборка с возвращением в ячейку $E_{l+1} - E_l$. Иными словами, *неупорядоченная выборка с возвращением из N шаров по ячейкам* (“энергетическим ящикам”)

$$\dim \Omega \int_{E_l}^{E_{l+1}} \frac{p^2}{2m} dp = \frac{2}{5} (E_{l+1}^{5/2} - E_l^{5/2}) \dim \Omega$$

приводит к соотношению

$$\sum_l N_l E_l q_l \leq \mathcal{E}_N, \quad q_l \cong C[l^{1/2}], \quad (5)$$

C – константа.

Это значит, что для “кратностей вида $[l^{1/2}]$ ” для “чисел заполнения” N_l выполняется теорема 1 работы [5], а именно, выполнено следующее.

Положим $\Delta N = \mathcal{N}^{2/3+\varepsilon}$, где ε – достаточно малое положительное число. Существуют такие постоянные C_k , $k = 1, 2, \dots$, что для любого $l \in \mathbb{Z}_+$ справедлива оценка

$$P\left(\left|\sum_{l=1}^s (N_l - \bar{N}_l)\right| > \Delta N\right) \leq C_k \mathcal{N}^{-k}, \quad (6)$$

где $\bar{N}_l = q_l/(e^{bl} - 1)$, $l = 1, 2, \dots$ (q_l в нашем случае равно $q_l = [l^{1/2}]$).

Так как $\rho_{E_l} = \sum_{j=1}^l N_j/\mathcal{N}$, то отсюда следует, что после применения формул Эйлера–Маклорена к ряду

$$\sum_{l=l_0}^s \bar{N}_j = \sum_{l=l_0}^s q_l \frac{1}{e^{bl} - 1},$$

получим

$$\sum_{l=l_0}^s q_l \frac{1}{e^{bl} - 1} \sim \int_{l_0}^s \frac{x^{1/2}}{e^{bx} - 1} dx. \quad (7)$$

Отсюда, сделав замену $x = p^2/2m$ и поделив (5) на $\mathcal{N}$, получим утверждение теоремы.

Чтобы отличить классический случай от квантового, мы будем заменять термин “выпадение в конденсат” термином “кластеризация”. Частицы при $N > \mathcal{N}$ как будто бы кластеризуются, “склеиваются”, и уже кластеры движутся с энергией E_0 , и если находятся в поле тяжести, то “падают на дно” (см. ниже).

Теперь рассмотрим случай $N < \mathcal{N}$, т.е. число частиц меньше насыщающего числа. В этом случае перед экспонентой появляется фактор $c > 1 + \varepsilon$, ε – сколь угодно малое, независимое от b положительное число.

Пусть при заданных $\mathcal{E}_N$ и N константы b и c вычисляются из условий

$$\int \frac{p^2}{2m} (ce^{b \cdot p^2/2m} - 1)^{-1} dp = \mathcal{E}_N, \quad (8)$$

$$\int (ce^{b \cdot p^2/2m} - 1)^{-1} dp = N. \quad (9)$$

Справедлива теорема:

ТЕОРЕМА 2. *Имеет место соотношение*

$$P \left(\left| \rho_{E_l} - \int_{p^{2/2m} \leq E_l} (ce^{b \cdot p^{2/2m}} - 1)^{-1} dp \right| / \int (ce^{b \cdot p^{2/2m}} - 1)^{-1} dp \right) \geq \sqrt{\frac{\ln N}{N}} \psi(N) = O(N^{-k}), \quad (10)$$

где k – любое целое.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО аналогично доказательству теоремы 1.

Отсюда

$$\frac{N}{\mathcal{N}} = \frac{\int x^{1/2} / (ce^x - 1) dx}{\int x^{1/2} / (e^x - 1) dx}, \quad (11)$$

и при $N/\mathcal{N} \rightarrow 0$, $c \rightarrow \infty$, что приводит к распределению Максвелла. При этом фактор в этом распределении таков, что парадокса Гиббса уже не может возникнуть. Это, впрочем, было очевидно из первоначальной постановки.

Для классического идеального газа, т.е. в случае $\mathcal{N}/N \gg 1$, выполняется соотношение

$$\frac{P}{n\theta} = 1, \quad (12)$$

где P – давление газа, $n = N/V$ – концентрация, θ – температура в энергетических единицах, $\theta = kT$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура (в кельвинах). Это уравнение состояния идеального классического газа.

Для $\mathcal{N}/N > 1$ получаем

$$\frac{P}{n\theta} = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \approx \frac{1.341}{2.612} \approx 0.523,$$

где ζ – функция Римана.

Однако достичь состояния $\mathcal{N}/N > 1$ экспериментально трудно, так как наличие примесей (например, аэрозолей в водяном паре) приведет к соотношению (12). Поэтому в эксперименте можно лишь утверждать, что каким бы чистым он ни был, добиться соотношения

$$\frac{P}{n\theta} < \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \quad (13)$$

невозможно, если не учитывать отталкивающий потенциал (см. замечание в конце статьи; ср. с понятием фазового перехода нулевого рода [6]). В этом смысле можно сказать, что состояние

$$1 > \frac{P}{n\theta} \geq 0.523 \quad (14)$$

метастабильно, а при $P/n\theta < 0.523$ – неустойчиво. Отметим, что сверхтекучее состояние также метастабильно.

Применимость распределения типа Бозе–Эйнштейна и существование кластеризации для классического газа могут быть проверены в следующем эксперименте. Необходимо создать перенасыщенный газ фуллеренов, не содержащий примесей. Чтобы фуллерены не оседали на стенках сосуда, стенки должны быть покрыты графеном (лучше натянутым на твердый каркас-подложку).² При внесении в сосуд, например, куска ткани, алюминия, пластмассы избыток молекул фуллерена осядет на материи – произойдет конденсация, при этом установится равновесие между фуллереном в твердой и газовой фазе. Количество осевшего на материи фуллерена будет зависеть от того, насколько перенасыщен газ фуллеренов. Экспериментальные данные можно сравнить с тем количеством, которое предсказывают полученные в данной работе формулы для

²Если газ осаждается на стенках, то необходимо подкачивать недостающее число частиц.

числа насыщения объема частицами и числа частиц в конденсате. Если атомно-силовой микроскоп (AFM) может различить более мелкие кластеры, то энергия этих кластеров может быть больше, чем E_0 .

Пусть T – температура насыщения в объеме Ω . Понижаем температуру до T_0 так, чтобы

$$\frac{R(T - T_0)}{E_0} = c \left(\frac{RT_0}{E_0} \right)^s,$$

где $1/4 < s \leq 1/2$, c – константа. Тогда конденсат возникает при

$$E_1 \cong cE_0 \left(\frac{RT_0}{E_0} \right)^{2-4s}.$$

Отсюда, число частиц перенасыщенного “пара” при температуре T_0 будет равно

$$N_0 = \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta_0 \cdot p^2/2m} - 1} dp,$$

где $\beta_0 = (RT_0)^{-1}$, число *лишних* (добавленных) частиц

$$\int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta \cdot p^2/2m} - 1} dp - N_0,$$

где $\beta = (RT)^{-1}$. Однако число частиц после окончательного выпадения в конденсат, т.е. число частиц вне конденсата (число частиц *насыщенного* пара), равно

$$\int_{(RT_0)^{-s}}^\infty \frac{1}{e^{\beta_0 \cdot p^2/2m} - 1} dp,$$

а значит, меньше чем за вычетом “лишних частиц”. Таким образом происходит скачек числа частиц, т.е. фазовый переход 1-го рода, в отличие от перехода к перенасыщенному пару (фазовый переход 3-го рода). Значит, метастабильное состояние перенасыщенного пара, когда только начнется появление зародышей кристаллов, постепенно перейдет в стабильное состояние насыщенного пара со скачком числа частиц и энтропии.

Предлагаемая экспериментальная схема может быть также использована для решения технологической задачи – создания тканей, пропитанных молекулами фуллерена. Степень пропитки ткани при этом можно регулировать, определяя степень перенасыщенности газа фуллеренов.

Аналогично теоремам 1 и 2 доказывается нижеследующая теорема.

Пусть функция Гамильтона $H(p, q) = p^2/2m + V(q)$, где $p, q \in \mathbb{R}^3$, $V(q) \leq |q|^6$ при $q \rightarrow \infty$, и пусть при заданных $\mathcal{E}_N$ и N константы $b > 0$ и $c \geq 1$ вычисляются из условий

$$\int \frac{p^2}{2m} (ce^{b(p^2/2m+V(q))} - 1)^{-1} dp dq = \mathcal{E}_N, \quad (15)$$

$$\int (ce^{b(p^2/2m+V(q))} - 1)^{-1} dp dq = N, \quad (16)$$

$$\int (e^{b(p^2/2m+V(q))} - 1)^{-1} dp dq = \mathcal{N}. \quad (17)$$

ТЕОРЕМА 3. *Имеет место соотношение*

$$\begin{aligned} P \left(\left| \rho_{E_l} - \int_{p^2/2m+V(q) \leq E_l} (ce^{b(p^2/2m+V(q))} - 1)^{-1} dp dq \right| / \int (ce^{b(p^2/2m+V(q))} - 1)^{-1} dp dq \right| \\ \geq \frac{\ln N}{\sqrt{N}} \psi(N) \Big) = O(N^{-k}), \end{aligned} \quad (18)$$

где k – любое целое, $N \leq \mathcal{N}$.

При $N > \mathcal{N}$ вместо N в неравенстве и оценке (18) нужно поставить $\mathcal{N}$. Разность $N - \mathcal{N}$ кластеризуются, а $c = 1$.

Если есть внешнее поле (например, поле земного притяжения), а также вычислен потенциал отталкивания между молекулами фуллера [7], то можно написать уравнение для одетого потенциала, зависящего от b (т.е. от температуры), и получить поправки вида (15)–(17), где $V(q)$ зависит от b в том же объеме Ω .

Интеграл по p и q по всему пространству при $c = 1$ даст зависимость $\mathcal{N}$ от b и m , уточняющую (14), которая может быть проверена на эксперименте.

Предъявим интегральное уравнение для одетого потенциала для газа фуллера:

$$U(x, y, z) = -mgz + \varepsilon \beta^{-3/2} \int_{0.35 \text{ нанометров}}^{\infty} \left[\left\{ \left(\frac{d}{r} \right)^{43} - \left(\frac{d}{r} \right)^9 \right\} F(\beta U(\xi, \eta, \zeta)) d\xi d\eta d\zeta \right], \quad (19)$$

g – ускорение силы тяжести, $d = 0.96$ нанометра, $\varepsilon/R = 6150$ К (кельвина),

$$r = \sqrt{(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2};$$

$F(\beta U)$ – функция вида

$$F(\beta U) = \beta^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_x dp_y dp_z}{e^{\beta U} e^{\beta \cdot |p|^2/2m} - 1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta U} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \Phi\left(e^{-\beta U}, \frac{3}{2}, 1\right),$$

где Φ – специальная функция, задаваемая формулой

$$\Phi(\alpha, \nu, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} (\mu + n)^{-\nu} \alpha^n,$$

m – масса C_{60} , $\beta = 1/RT_0$, T_0 – температура в кельвинах, R – константа Больцмана; радиус молекулы фуллера равен 0.35 нанометра.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **14**:1 (2007), 66–95. [2] В. В. Козлов, *Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре*, Современная математика, Ин-т компьютерных исследований, М.–Ижевск, 2002. [3] А. Н. Ширяев, *Вероятность*, кн. 1: Элементарная теория вероятностей. Математические основания. Предельные теоремы, МЦНМО, М., 2004. [4] В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский, *Матем. заметки*, **83**:2 (2008), 232–263. [5] В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский, *Матем. заметки*, **83**:3 (2008), 381–401. [6] В. П. Маслов, *Квантовая экономика*, Наука, М., 2006. [7] Л. Н. Якуб, *Физика низких температур*, **19** (1993), 726.

В. П. Маслов

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
E-mail: v.p.maslov@mail.ru

Поступило
20.03.2008