Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Маслов, Термодинамика наноструктур, *Матем. заметки*, 2008, том 84, выпуск 4, 634–637

DOI: <https://doi.org/10.4213/mzm6141>

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: 54.197.130.99

26 апреля 2023 г., 15:16:43

Термодинамика наноструктур

В. П. Маслов

В статистической физике, т.е. в задаче многих частиц, полагается обычно, что потенциал взаимодействия между двумя частицами априори задан. Ничего подобного в ядерной физике, квантовой теории поля, как правило, нет.

В настоящей работе, как и в предыдущих работах, мы постараемся показать, что в статистической физике такая модель, при которой потенциал взаимодействия зависит только от координат, очень ограничена (см., например, работу автора об исключении фононов [1]).

Для фрактальной размерности $2 < d < 3$ (т.е. для нанопористой среды) мы будем рассматривать взаимодействие частиц вида потенциала Леннарда-Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right\}, \quad (1)$$

где ε и a – постоянные, имеющие размерность энергии и длины соответственно; $r^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2$, $i \neq j$, x_i, y_i, z_i – координаты i -й частицы. Длина a есть эффективный поперечник частицы, при $r = a$ имеем $\Phi(a) = 0$. Величина ε определяет глубину потенциальной ямы $\Phi(r)$ и, следовательно, характеризует интенсивность межмолекулярных сил.

Обычное уравнение для одетого потенциала [2] в силу [3] должно иметь вид

$$u(x) = 4\pi^2 \frac{\int_{\xi \in V_d} \Phi(|x - \xi|) \left\{ \int_0^\infty \frac{p^{d-1} dp}{e^{b(p^2/2m+u(\xi))} - 1} \right\} |\xi|^{d-1} d|\xi|}{\int_{\xi \in V_d} \left\{ \int_0^\infty \frac{p^{d-1} dp}{e^{b(p^2/2m+u(\xi))} - 1} \right\} |\xi|^{d-1} d|\xi|}. \quad (2)$$

Здесь $\Phi(x - \xi)$ – потенциал (1), $\xi \in V_d$, а V_d – объем:

$$V_d = 4\pi^2 \int_0^R r^{d-1} dr = \frac{4}{d} \pi^2 R^d, \quad 2 < d \leq 3 \quad (3)$$

(см. [3]).

Мы будем полагать, что x лежит в объемчике радиуса порядка $(V_d^{уд})^{1/3}$ (удельного), т.е. $V_d^{уд} = V_d/N$, где N – число частиц.

Но интеграл (2) расходится при $|x - \xi| = 0$ как $1/|x - \xi|^4$. Поэтому как правило, полагают, что потенциал Леннарда-Джонса ограничен при $r < r_0$, а значит, существенно зависит от r_0 и стремится к бесконечности при $r_0 \rightarrow 0^1$. Мы перейдем к зависимости от другого параметра, так называемого прицельного параметра ρ , к пучку внутри объемчика $V_d^{уд}$, предполагая [4], что пучок однороден по всему своему сечению. Это позволит нам проинтегрировать полученное ниже распределение по эффективному сечению $d\sigma = 4\pi\rho d\rho$. Заметим, что, как распределено r_0 , неизвестно.

Применение результатов классической задачи рассеяния к пористой среде [5], в особенности к нанопористой среде может вызвать непонимание со стороны физиков и математиков, недостаточно хорошо знакомых с соотношениями между теми параметрами, которые там возникают (см. [6], [7]). Однако для того, чтобы это строго обосновать, нужен достаточно большой объем текста.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-01-00601-а).

¹Обычная математическая регуляризация теории обобщенных функций здесь не подходит.

Поскольку $x \in V_d^{y_d}$, находящемуся вдали от границы объема V_d , то сделав замену $|\xi - x| = s$ и переходя к пределу при $R \rightarrow \infty$, в силу того, что $\Phi(r)$ быстро убывает, мы получим интеграл по s по всему пространству, а следовательно, $u(x)$ не будет зависеть от x , а будет зависеть только r_0 . Именно

$$u(x) = \frac{16\pi}{d} \varepsilon a^d \left\{ \frac{1}{12-d} \left(\frac{a}{r} \right)^{12-d} - \frac{1}{9-d} \left(\frac{a}{r} \right)^{9-d} \right\} \quad (4)$$

при условии, что r_0 не зависит от p . Но при учете задачи рассеяния r_0 определяется из соотношения [4]

$$\frac{\rho^2}{r_0^2} + \frac{m\Phi(r_0)}{(p-p')^2} = 1, \quad (5)$$

где p и p' — импульсы соответственно частиц, отвечающих координатам x и ξ .

Вероятность нахождения частицы с координатой ξ непостоянна на интервале от r_0 до бесконечности. Она очевидно пропорциональна времени пребывания частицы в интервале (ξ', ξ'') , а это время обратно пропорционально скорости частицы ξ относительно частицы x . Нетрудно убедиться в том, что эта вероятность равна

$$F(\xi) = \frac{\left| \left[\frac{1}{m} (p_1 - p_2)^2 - \frac{\rho(p_2 - p_1)^2}{m(x - \xi)^2} - \Phi(x - \xi) \right]^{-1/2} - \left(\frac{1}{m} (p_1 - p_2)^2 \right)^{-1/2} \right|}{\int_{r_0}^{\infty} \left| \left[\frac{1}{m} (p_1 - p_2)^2 - \frac{\rho(p_2 - p_1)^2}{m(x - \xi)^2} - \Phi(x - \xi) \right]^{-1/2} - \left(\frac{1}{m} (p_1 - p_2)^2 \right)^{-1/2} \right| dr}. \quad (6)$$

Отметим, что перед интегралом стоит малый параметр b . Чтобы показатель экспоненты не был отрицательным, необходимо добавить химпотенциал $\mu(\rho)$, который определяется из условия

$$u(0, \rho) = b|\mu(\rho)|.$$

Поскольку $x \in V_d^{y_d}$ и находится далеко от границы объема, мы получим следующий вид интегрального уравнения. Это интегральное уравнение определяет одетый потенциал

$$\begin{aligned} u(p, \rho) = 2\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} & \frac{\int_{r_0}^\infty \Phi(r) \left[\left\{ \frac{(p-p')^2}{m} - \frac{(p-p')^2 \rho^2}{mr^2} - \Phi(r) \right\}^{-1/2} \right] r^{d-1} dr}{\int_{r_0}^\infty \left| \left[\left\{ \frac{(p-p')^2}{m} - \frac{(p-p')^2 \rho^2}{mr^2} - \Phi(r) \right\}^{-1/2} - \frac{\sqrt{m}}{|p-p'|} \right] \right| dr} \\ & \times \frac{1}{e^{b((p')^2/2m+u(p',\rho))-\mu b}-1} |p'|^{d-1} d|p'| d\phi \\ & \times \left\{ \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{1}{e^{b(p^2/2m+u(p,\rho))-\mu b}-1} p^{d-1} dp d\phi \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $b = \varsigma/R^2 kT$ (о константе ς см. [3]), $\mu \leq 0$, а ϕ — угол на плоскости рассеяния. Теперь мы можем, учитывая, что ρ меняется до $(V_d^{y_d})^{1/3}$, проинтегрировать распределение

$$\frac{1}{(V_d^{y_d})^{2/3}} \int_0^{(V_d^{y_d})^{1/3}} \frac{1}{e^{b(p^2/2m+u(p,\rho)-\mu)}-1} \left\{ \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{1}{e^{b(p^2/2m+u(p,\rho)-\mu)}-1} p^{d-1} dp d\phi \right\}^{-1} \rho d\rho \quad (8)$$

по эффективному сечению

$$d\sigma = \rho d\rho,$$

и получить окончательную формулу для распределения типа Бозе–Эйнштейна [8], [9], учитывающее взаимодействие.

ЗАМЕЧАНИЕ 1. Поскольку выражение

$$\frac{F(x_2)}{e^{b(p_2^2/2m+u(p_2,\rho))-b\mu}-1} \left[\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (e^{b(p_2^2/2m+u(p,\rho))-b\mu}-1)^{-1} |p_2|^{d-1} dp_2 d\phi \right]^{-1}$$

проинтегрированное сначала по x_2 , а затем по dp , равно единице, то вероятности независимы, и распределение по x_2 и по p_2 равно произведению распределений по x_2 и по p_2 . Нетрудно убедиться, что отсюда будет следовать (7).

ЗАМЕЧАНИЕ 2. Как автор уже неоднократно отмечал, распределение Гиббса пишут в виде $e^{-H(p,q)/kT}$, т.е. по существу без малого параметра в экспоненте. Но поскольку интеграл по p, q от этого выражения равен числу частиц N , а $N \rightarrow \infty$, то малый параметр в экспоненте необходим. Поэтому если его не вводить, как это делал автор, то нужно полагать $kT \rightarrow \infty$, и малые температуры не рассматривать вообще или же считать, что константа Больцмана $k \rightarrow \infty$. Но это слишком непривычно (в отличие от случая, когда принято считать, что константа Планка стремится к нулю). Соответственно этому нужно b в потенциале Ленарда-Джонса $\varepsilon \rightarrow \infty$, или же делить его на безразмерный параметр bkT , что мы и сделаем. Тогда (5) превратится в

$$\frac{\rho^2}{r_0^2} + \frac{m}{bkT} \frac{\Phi(r_0)}{(p-p')^2} = 1, \quad (5')$$

поэтому в предыдущих формулах мы должны заменить взаимодействие Леннарда-Джонса Φ на Φ/bkT , которое можно вновь обозначить через Φ .

Фактор сжимаемости Z равен

$$Z = \frac{b}{(V_d^{y_d})^{2/3}} \int_0^{V_d^{1/3}} \left[\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{\frac{p^2}{2m} dp^3 d\phi}{e^{b(p^2/2m+u(p,\rho))-b\mu}-1} / \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{dp^3 d\phi}{e^{b(p^2/2m+u(p,\rho))-b\mu}-1} \right] \rho d\rho. \quad (9)$$

Если температура задана (изотермический процесс) и задан химпотенциал, зависящий от нее, тогда $P-V_{yd}$ диаграмма, т.е. зависимость давления от объема, выражается в силу вышеизложенного следующим образом

$$P = \frac{kTZ}{V_d^{y_d}}, \quad (10)$$

где $u(p, \rho)$ удовлетворяет интегральному нелинейному уравнению (7). Здесь дается модификация определения давления, согласованная со случаем идеального газа.

Уравнение (10) является аналогом уравнения Ван-дер-Ваальса и других эмпирических соотношений. Оно определяет фазовые переходы.

Мы, таким образом, приходим к модификации термодинамических соотношений при учете взаимодействия для наноструктур. Сделав замену $bp^2 = \bar{p}^2$ и $bp'^2 = \bar{p}'^2$ мы избавляемся во всех соотношениях от малого параметра b и приходим к окончательным формулам. Эта же замена позволяет исключить малый параметр и в интегральном уравнении для $u(p, \rho)$. При этом написанные новые соотношения будут соответствовать рассмотрению физиков, которые игнорируют малый параметр $a^{d-1}/V_d^{2/3}$, что и разумно, потому что в окончательных ответах он пропадает. Однако для строгих доказательств он необходим.

В заключение отметим, что для того чтобы найти критические константы (температуру и т.д.), в силу вышеприведенных формул, достаточно исследовать критические точки решения интегрального уравнения $u(p, \rho)$ при $\rho = (V_d^{y_d})^{1/3}$.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **6**:4 (1999), 409–425. [2] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **83**:6 (2008), 864–879. [3] V. P. Maslov, *Math. Notes*, **84**:3 (2008), 446–448. [4] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, т. 5: Статистическая физика, Наука, М., 1964. [5] В. П. Маслов, В. П. Мясников, В. Г. Данилов, *Математическое моделирование аварийного блока Чернобыльской АЭС*, Наука, М., 1987. [6] В. П. Маслов, *Квантование термодинамики и ультравторичное квантование*, Ин-т компьютер. исслед., М., 2001. [7] В. П. Маслов, И. А. Молотков, *Теплофизика высоких температур*, 2008 (в печати). [8] В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский, *Матем. заметки*, **83**:6 (2008), 880–898. [9] В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский, *Матем. заметки*, **84**:1 (2008), 69–98.

В. П. Маслов

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

Поступило
24.08.2008