Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Маслов, Поправка к распределению Максвелла и распределению типа Бозе–Эйнштейна в классической физике, *ТМФ*, 2008, том 157, номер 1, 149–153

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6270>

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: 54.84.234.179

26 апреля 2023 г., 10:44:41

© 2008 г.

В. П. Маслов*

ПОПРАВКА К РАСПРЕДЕЛЕНИЮ МАКСВЕЛЛА И РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ТИПА БОЗЕ–ЭЙНШТЕЙНА В КЛАССИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Получены новые распределения в классической статистической физике, объясняющие старые и новые эксперименты.

Ключевые слова: распределение Бозе–Эйнштейна, нуклеация, фазовые переходы.

1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА БОЗЕ–ЭЙНШТЕЙНА В КЛАССИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ ПРИ ЖЕСТКОМ ОГРАНИЧЕНИИ

Предположим, что задано ограничение на гамильтониан $H(p, q)$, которое мы будем называть жестким. Пусть, например, частицы находятся в сосуде с объемом Ω и стенками $\delta\Omega$. Тогда жесткое ограничение на координаты q будет заключаться в том, что вероятность нахождения частицы вне объема Ω равна нулю. В общем случае пусть задана функция $\phi(p, q)$, фиксирующая жесткое ограничение вида $\phi(p, q) \geq 0$, которое означает, что при $\phi(p, q) < 0$ вероятность нахождения частицы в точке (p, q) равна нулю.

Рассмотрим произведение

$$H_1(p, q) = H(p, q)\theta(\phi(p, q)), \quad (1)$$

где $\theta(\phi(p, q))$ – θ -функция, и сформулируем теоремы для этого случая. Пусть $H_1(p, q)$ – достаточно гладкая функция переменных $q \in \mathbb{R}^3$, $p \in \mathbb{R}^3$ такая, что

- 1) $H_1(p, q) \rightarrow \infty$ при $|p| + |q| \rightarrow \infty$ не медленнее, чем $(|p| + |q|)^\alpha$, $\alpha > 0$;
- 2) интеграл $\int_0^A H^{-1}(p, q) dp dq$ сходится для любого фиксированного A , здесь область интегрирования задается неравенствами $p_i \leq A$, $q_i \leq A$, $i = 1, 2, 3$;
- 3) если $V(\Lambda) = \int_{H_1(p, q) \leq \Lambda} dp dq$, то $V'(\Lambda)$ – достаточно гладкая функция.

Положим, что E_0 – энергия, много меньшая средней энергии молекул газа. Рассмотрим систему из N частиц с гамильтонианом $H_1(p, q)$; пусть энергия N частиц ограничена константой $\mathcal{E}_N \gg E_0$, т.е. $\mathcal{E}_N/E_0 \rightarrow \infty$. Найдем величину b из соотношения

$$\int H_1(p, q)(e^{bH_1(p, q)} - 1)^{-1} dp dq = \mathcal{E}_N, \quad b \rightarrow 0 \text{ при } \mathcal{E}_N \rightarrow \infty.$$

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

Пусть $\mathbf{N} = (mE_0)^{-3/2} \int \theta(\phi(p, q))(e^{bH_1(p, q)} - 1)^{-1} dp dq$ – число частиц, “насыщающих” объем Ω . Будем считать, что $N \leq \mathbf{N}$. Разобьем пространство переменных p, q на конечное число областей в соответствии с неравенствами

$$E_l \leq H_1(p, q) \leq E_{l+1}, \quad l = 0, 1, \dots, s-1, \quad E_0 > 0, \quad E_s = E; \quad p, q \in \mathbb{R}^3. \quad (2)$$

Пусть N_l – число частиц в “ящике” $E_l \leq H_1(p, q) \leq E_{l+1}$, полученное в результате неупорядоченной выборки с возвращением из N частиц (шаров) при условии

$$\sum_{i=1}^N H_1(p, q) \leq E = \frac{\mathcal{E}_N}{N}, \quad (3)$$

а ρ_{E_l} – плотность числа частиц со значениями p, q в интервале $H_1 \geq E_l$: $\rho_{E_l} = \sum_{j=l}^{s-1} N_j / \mathbf{N}$, $l = 0, 1, \dots, s-1$.

В приведенной ниже теореме P есть лебегова мера фазового объема по отношению к мере всего объема (3).

ТЕОРЕМА 1. *Имеет место соотношение*

$$P\left(\left|\rho_{E_l} - \frac{\int_{H_1(p, q) \geq c/b} \theta(\phi(p, q))(e^{bH_1(p, q)} - 1)^{-1} dp dq}{\int \theta(\phi(p, q))(e^{bH_1(p, q)} - 1)^{-1} dp dq}\right| \geq N^{-\frac{1}{2} + \varepsilon}\right) = O(\mathbf{N}^{-k}), \quad (4)$$

где k – любое целое число, $c > \varepsilon$, ε – сколь угодно малое, не зависящее от b число.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО следует из общей теоремы о бозе-распределении [1]. Уточнение оценок приводится в [2]. Выберем такое разбиение, что $E_{l+1} - E_l = E_0$ и $(E_{l+1} - E_l)/E > \mathbf{N}^{-1/4}$, $l = 0, 1, \dots, s-1$. Тогда $E_l = E_0(l+1)$. Для неупорядоченной выборки с возвращением из N шаров в ячейки (“энергетические ящики”) имеем

$$\int_{E_l}^{E_{l+1}} H_1(p, q) dp dq = \int_{E_0 l}^{E_0(l+1)} \lambda V'(\lambda) d\lambda, \quad (5)$$

что приводит к соотношению

$$\sum_l N_l E_l q_l \leq \mathcal{E}_N, \quad q_l \cong C[V'(E_0 l)], \quad (6)$$

где C – константа. Это означает, что для “кратностей вида $[V'(E_0 l)]$ ” для “чисел заполнения” N_l выполняется теорема 1 работы [2], а именно, положив $\Delta N = \mathbf{N}^{1/2 + \varepsilon}$, где ε – достаточно малое положительное число, найдем такие постоянные C_k , $k = 1, 2, \dots$, что для любого $l \in \mathbb{Z}_+$ справедлива оценка

$$P\left(\left|\sum_{l=1}^s (N_l - \bar{N}_l)\right| > \Delta N\right) \leq C_k \mathbf{N}^{-k}, \quad (7)$$

где $\bar{N}_l = q_l(e^{bl} - 1)^{-1}$, $l = 0, 1, \dots, s-1$ (в нашем случае $q_l = [V'(E_0 l)]$).

Так как $\rho_{E_l} = \sum_{j=l}^{s-1} N_j / \mathbf{N}$, после применения формул Эйлера–Маклорена к сумме $\sum_{l=l_0}^{s-1} \bar{N}_l = \sum_{l=l_0}^{s-1} q_l(e^{bl} - 1)^{-1}$, поделив (6) на $\mathbf{N}$, получим утверждение теоремы аналогично тому, как это сделано в [3].

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

$$\int \frac{H_1(p, q) dp dq}{ce^{bH_1(p, q)} - 1} = \mathcal{E}_N, \quad \int \frac{\theta(\phi(p, q)) dp dq}{ce^{H_1(p, q)} - 1} = N. \quad (8)$$

Справедлива следующая теорема.

ТЕОРЕМА 2. *Имеет место соотношение*

$$\mathbb{P} \left(\left| \rho_{E_l} - \frac{\int_{H_1(p, q) \geq E_l} \theta(\phi(p, q)) (ce^{bH_1(p, q)} - 1)^{-1} dp dq}{\int \theta(\phi(p, q)) (ce^{bH_1(p, q)} - 1)^{-1} dp dq} \right| \geq \sqrt{\frac{\ln N}{N}} \psi(N) \right) = O(N^{-k}), \quad (9)$$

где k – любое целое число, $E_l = \varepsilon/b$, $\varepsilon > 0$.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО аналогично доказательству теоремы 1.

Отсюда получаем, что $c \rightarrow \infty$ при $N/\mathbf{N} \rightarrow 0$, что приводит к существенной поправке за счет жесткого ограничения на распределение Гиббса.

2. УЧЕТ ЖЕСТКОГО ОГРАНИЧЕНИЯ В НАНОТРУБКЕ

Рассмотрим взаимодействие частиц вида потенциала Леннарда-Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right\}, \quad (10)$$

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 радиус 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 [4] должно иметь вид

$$u(x) = \int \Phi(x - \xi) \text{Li}_{3/2}(e^{-bu(\xi)}) d\xi. \quad (11)$$

Здесь $\Phi(x - \xi)$ – потенциал (10), а $\text{Li}_{3/2}$ – полилогарифм. Данное уравнение можно переписать, поставив вместо ядра интегрального оператора псевдодифференциальный оператор $\tilde{\Phi}(ia \partial/\partial x)$, где $\tilde{\Phi}$ – преобразование Фурье от потенциала взаимодействия. В нулевом приближении (при $a \rightarrow 0$) получается, что $\tilde{\Phi}(0)$ есть интеграл от потенциала (10) по r от некоторого r_0 до бесконечности. Этот интеграл существенно зависит от r_0 . Как выбрать r_0 ?

Рассмотрим рассеяние одной частицы на другой. Предположим, что при $t \rightarrow -\infty$ скорости двух сталкивающихся частиц равны $\mathbf{v}_1^{\text{in}}$, $\mathbf{v}_2^{\text{in}}$. Это означает, что при $t = -\infty$ траектории частиц приближаются к прямым линиям. В терминах переменной $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ при $t \rightarrow -\infty$ радиус-вектор $\mathbf{r}$ асимптотически приближается к функции $\mathbf{r}^{\text{in}}(t) = \rho + \mathbf{v}^{\text{in}}t$, где $\mathbf{v}^{\text{in}} = \mathbf{v}_2^{\text{in}} - \mathbf{v}_1^{\text{in}}$. Постоянный вектор ρ называют прицельным параметром; его величина равна расстоянию между прямыми линиями, по которым двигались бы частицы в отсутствие взаимодействия. После столкновения при $t \rightarrow \infty$ скорости частиц равны $\mathbf{v}_1^{\text{out}}$, $\mathbf{v}_2^{\text{out}}$. Это означает, что радиус-вектор

$\mathbf{r}(t)$ асимптотически приближается к функции $\mathbf{r}^{\text{out}}(t) = c + \mathbf{v}^{\text{out}}t$. Траектории $\mathbf{r}^{\text{in}}(t)$ и $\mathbf{r}^{\text{out}}(t)$, являющиеся прямыми линиями, называются входящими и выходящими асимптотами. Величина относительной скорости в in- и out-состояниях сохраняется: $|\mathbf{v}^{\text{in}}| = |\mathbf{v}^{\text{out}}| = v$.

Момент M_0 и энергия при рассеянии двух частиц равны соответственно $M_0 = \frac{m}{2}[\rho\mathbf{v}]$, $E = \frac{m}{4}v^2$. Условие на точку поворота r_0 имеет вид

$$\left[\frac{v^2}{4} - \frac{(pv)^2}{2r^2} - \Phi(r) \right] \Big|_{r=r_0} = 0. \quad (12)$$

В нанотрубке прицельный параметр $\rho \leq \sigma \ll 1$ можно считать равным нулю. В этом случае

$$\frac{a}{r_0} = \left[\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{p^2}{\varepsilon m}} \right) \right]^{1/6}, \quad (13)$$

причем $r_0 = a$ при $p = 0$. Следовательно, мы не можем пользоваться соотношением (11) для одетого потенциала, поскольку при таком выборе r_0 потенциал взаимодействия Леннарда-Джонса зависит от разности импульса частиц: $\Phi = \Phi(r, p)$. Поскольку нет внешнего потенциала и распределение зависит от x только через одетый потенциал, можно положить, что $u(p, x) = u(p)$ не зависит от x .

Сделав замену $x - \xi = y$ и проинтегрировав по y от r_0 до бесконечности, получим

$$u(p) = \frac{16}{3} \pi \varepsilon a^3 \int \frac{\frac{1}{9} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{(p-\eta)^2}{\varepsilon m}} \right]^{3/2} - \frac{1}{3} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{(p-\eta)^2}{\varepsilon m}} \right]^{1/2}}{e^{b\{\eta^2/2m - \mu + u(\eta)\}} - 1} d\eta, \quad (14)$$

где $\mu \leq 0$ – химический потенциал; $\mu = 0$ при $T = T_{\text{кр}}$, $P = P_{\text{кр}}$, и только при $T < T_{\text{кр}}$ при образовании кластеров (теория перколяции) $|\mu|$ возрастает.

Нужно отметить, что плотность вероятности нахождения второй частицы в точке x_2 непостоянна на интервале от r_0 до бесконечности: она, очевидно, пропорциональна времени пребывания частицы в интервале (x'_2, x''_2) , а это время обратно пропорционально скорости второй частицы относительно первой. Нетрудно убедиться в том, что эта вероятность равна

$$F(x_2) = \frac{\left| [(p_1 - p_2)^2/m - \Phi(x_2 - x_1)]^{-1/2} - [(p_1 - p_2)^2/m]^{-1/2} \right|}{\int_{r_0}^{\infty} \left| [(p_1 - p_2)^2/m - \Phi(x_2 - x_1)]^{-1/2} - [(|p_1 - p_2|)^2/\sqrt{m}]^{-1/2} \right| dr}. \quad (15)$$

Если проинтегрировать выражение

$$\frac{F(x_2)}{e^{b(p_2^2/2m + u(p_2))} - 1} \left[\int (e^{b(p_2^2/2m + u(p_2))} - 1)^{-1} |p_2|^{1+\delta} dp_2 \right]^{-1}$$

(здесь $\delta > 0$ зависит от толщины нанотрубки) сначала по x_2 , а затем по p_2 с весом $|p_2|^{1+\delta}$, получим единицу. Поэтому распределение по x_2 и по p_2 равно произведению распределений по x_2 и по p_2 . Учитывая это и жесткое ограничение, выпишем

поправку к (14) и окончательный вид интегрального уравнения в нанотрубке:

$$u(p) = \int_{r_0}^{\infty} \Phi(r) ((p-p')^2/m - \Phi(r))^{-1/2} dr \times \\ \times \left\{ \iint dp dp' (e^{b(p^2/2m+u(p))} - 1)^{-1} (e^{b((p')^2/2m+u(p'))} - 1)^{-1} |p|^{1+\delta} |p'|^{1+\delta} \times \right. \\ \left. \times \int \left| ((p-p')^2/m - \Phi(r))^{-1/2} - |p-p'|^{-1}/\sqrt{m} \right| dr \right\}^{-1}. \quad (16)$$

3. УРАВНЕНИЕ В ОБЩЕМ СЛУЧАЕ

Учтем прицельный параметр ρ в общем случае. В случае классической задачи рассеяния с потенциалом $\Phi(r)$ типа Леннарда-Джонса находим $r_0 = r_0(E, \theta)$ из условия

$$1 - \frac{\rho^2}{r_0} - \frac{\Phi(r_0)}{E} = 0, \quad \rho \leq V_{\text{sp}}^{1/3}, \quad (17)$$

где $V_{\text{sp}}^{1/3}$ – удельный вес. Жесткое ограничение для частицы с координатой x_2 и импульсом p_2 при фиксированных значениях x_1, p_1 координаты и импульса первой частицы имеет следующий вид:

$$|x_2 - x_1| - r_0 \left(\frac{(p_2 - p_1)^2}{m}, \rho \right) \geq 0. \quad (18)$$

Окончательно с учетом жесткого ограничения и распределения вероятности для x_2 уравнение для одетого потенциала будет выглядеть следующим образом:

$$u(p, \rho) = 2\pi \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{|p'|^2 d|p'| d\phi}{e^{b((p')^2/2m+u(p',\rho)-\mu)} - 1} \times \\ \times \frac{\int_{r_0}^{\infty} \Phi(r) [(p-p')^2/m - (p-p')^2\rho^2/(mr^2) - \Phi(r)]^{-1/2} r^2 dr}{\int_{r_0}^{\infty} \left\{ |[(p-p')^2/m - (p-p')^2\rho^2/(mr^2) - \Phi(r)]^{-1/2} - \sqrt{m}/|p-p'| \right\} dr} \times \\ \times \left\{ \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{p^2 dp d\phi}{e^{b(p^2/2m+u(p,\rho)-\mu)} - 1} \right\}^{-1}, \quad (19)$$

где $r_0((p-p')^2/m, \rho)$ определяется из (17), интегрирование по ϕ ведется в плоскости рассеяния. Множитель сжимаемости Z равен

$$Z = b \int_0^{V_{\text{sp}}^{1/3}} \frac{\int_0^{2\pi} (e^{b(p^2/2m+u(p,\rho)-\mu)} - 1)^{-1} (p^2/2m) p^2 dp d\phi}{\int_0^{2\pi} (e^{b(p^2/2m+u(p,\rho)-\mu)} - 1)^{-1} p^2 dp d\phi} \cdot \frac{\rho d\rho}{V_{\text{sp}}^{2/3}}. \quad (20)$$

Итак, можно выразить давление как $P = kT Z/V_{\text{sp}}$.

Список литературы

- [1] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **14**:1 (2007), 66–95.
- [2] В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский, *Матем. заметки*, **83**:3 (2008), 381–401.
- [3] В. П. Маслов, *ТМФ*, **145**:3 (2005), 433–436.
- [4] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **83**:6 (2008), 864–879.