Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Маслов, О новых формулах распределения для классического газа, кластеров и фазовых переходов, *ТМФ*, 2008, том 157, номер 2, 250–272

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6278>

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: 54.162.85.209

26 апреля 2023 г., 13:13:04

© 2008 г.

В. П. Маслов*

О НОВЫХ ФОРМУЛАХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ КЛАССИЧЕСКОГО ГАЗА, КЛАСТЕРОВ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Получено распределение типа Бозе–Эйнштейна для классического пара. Показано, что аналогом бозе-конденсата является образование кластеров. Написана новая PV -диаграмма для взаимодействия вида потенциала Леннарда-Джонса с использованием теории рассеяния и жесткого ограничения. Проведено сравнение с экспериментом.

Ключевые слова: кластеры, фазовые переходы, парадокс Гиббса, распределение Бозе–Эйнштейна, перколяция, нуклеация, фактор сжимаемости.

Посвящается памяти дорогого друга Толи Карацубы

1. ПАРАДОКС ГИББСА КАК КОНТРИМЕР К РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ГИББСА

Каждый ученый, который опровергает теорию, устоявшуюся в течение века, рискует быть обвиненным в некомпетентности. Об этом говорит история новых открытий в физике. Таким нападкам подвергался, как известно, великий физик Больцман, который в конце концов покончил жизнь самоубийством, бросившись в пролет лестницы.

В 1900 году Планк предложил свою знаменитую формулу, описывающую излучение черного тела, которая давала результаты, совпадающие с экспериментом, но не была строго выведена. Индийский математик Бозе заметил, что фактически для вывода этой формулы необходимо использовать новую статистику, а не старую, больцмановскую. Возможно, Планк тоже знал о другой статистике, но опасался нападков или не очень верил в свой результат. Бозе, так же как и Больцман, подвергался бешеной критике, пока Эйнштейн не апробировал предложенную им статистику и философская концепция Маха ее не оправдала. В качестве аргумента против статистики Бозе физики выдвигали тот факт, что частицы, передвигаясь и меняясь местами, не могут не затрачивать энергии.

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

Различие двух статистик можно пояснить на простом примере из области финансов. Если мы хотим разместить в двух банках две копейки, то естественно считать, что у нас есть три возможности: 1) обе копейки положить в один банк; 2) обе копейки положить в другой банк; 3) одну копейку положить в один банк, другую – в другой, при этом не имеет значения, какую именно копейку мы положили в тот или другой банк и какой год выпуска этих монет. Теперь рассмотрим ситуацию, при которой в банки помещаются не две копейки, а два разных бриллианта. В этом случае у нас возникают четыре возможности, так как теперь становится существенным, какой бриллиант мы положили в какой банк, а значит, вариант размещения по одному бриллианту в каждый банк “расщепляется” на два: а) бриллиант № 1 – в банк № 1, бриллиант № 2 – в банк № 2; б) бриллиант № 1 – в банк № 2, бриллиант № 2 – в банк № 1.

Ответ на недоумения физиков дала философская концепция Маха, заключающаяся в том, что исходные понятия классической физики (пространство, время, движение) субъективны по своему происхождению, а внешний мир – это “комплекс ощущений”, и задача науки – описание этих субъективных ощущений. Поэтому (по Маху) если мы не можем различить частицы в нашем субъективном восприятии, то они и неразличимы.

Я предлагаю совершенно иную философию. Мы можем считать частицы как различимыми, так и неразличимыми. Это зависит только от того, в каком аспекте мы рассматриваем систему этих частиц, и от того, ответ на какой вопрос мы при этом пытаемся найти. Так, если вернуться к примеру с деньгами, людей интересует вопрос, сколько у них есть купюр определенного достоинства, а не вопрос о том, какие номера на этих купюрах. И даже, может быть, неважно, в каких они купюрах, а просто сколько денег.

Аналогичная ситуация возникает в физике. Пусть у нас имеется сосуд, наполненный газом, состоящим из множества частиц, находящихся в движении. Если мы сделаем замедленный снимок, то движущаяся частица оставит после себя некоторый след, длина которого соответствует скорости ее движения: чем быстрее движется частица, тем длиннее след остается на снимке. По такому снимку мы можем определить, сколько частиц движется в определенном интервале скоростей. И нам не важно, какая частица стоит на каком месте и какой из частиц соответствует данная скорость. Более того, для определения интервала энергии нам не важны размеры этих частиц, возможно, склеенных частично в димеры, тримеры и т.д.

Нужно вывести формулы, по которым можно определить, как распределено количество частиц по энергиям, например в каком количестве (числовом диапазоне) вероятнее всего встречаются частицы, двигающиеся с энергией, попадающей в заданный интервал. Полученные формулы оказываются распределениями типа распределения Бозе–Эйнштейна и приводят к удивительному математическому факту, который заключается в том, что существует некоторое максимальное число частиц, больше которого формулы существенно изменяются. Если число частиц много меньше указанного максимального числа, то формулы совпадают с распределением

Гиббса с точностью до умножения на константу. Это, тем не менее, очень существенно, потому что полученная таким образом исправленная формула Гиббса уже не приводит к так называемому парадоксу Гиббса.

Парадокс Гиббса был сформулирован в работе “О равновесии гетерогенных веществ”, опубликованной частями в 1876–1879 гг., и вызвал огромный интерес со стороны физиков, математиков и философов. Этой задачей занимались Пуанкаре, Лоренц, Ван-дер-Ваальс, Нернст, Планк, Ферми, Эйнштейн, фон Нейман, Шредингер, Тамм, Бриджмен, Бриллюэн, Ланде и др. С точки зрения математики парадокс Гиббса есть математический контрпример к формуле Гиббса, т.е. формула Гиббса в ее классической форме неверна и ее нужно изменить так, как предлагается ниже (см. также [1]). Это исправление ранее трактовалось как следствие квантовой теории, что неверно с математической точки зрения, поскольку переход от квантовой механики к классической не может изменить симметрии, а следовательно, и статистики.

2. СОХРАНЕНИЕ СИММЕТРИИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ К КЛАССИЧЕСКОЙ ПРИ $\hbar \rightarrow 0$

Переход от квантовой механики к классической при $\hbar \rightarrow 0$ не может менять симметрии.

В качестве примера рассмотрим спектр одномерного уравнения Шредингера с потенциальной ямой, содержащей два минимума и один локальный максимум, – так называемую “яму Лифшица”, симметричную относительно начала координат, в которых находится локальный максимум:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_n(x) + u_0 u \left(\frac{x}{a} \right) \Psi_n(x) = E_n \Psi_n,$$

где $\Psi_n(x)$ – собственные функции, а E_n – собственные значения:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^2(x) dx = 1, \quad u(x)|_{x=0} = 1, \quad u(x)|_{x=-1} = u(x)|_{x=1} = 0,$$

a – некоторая характерная длина, u_0 – характерный потенциал.

Как известно, $\Psi_n^2(x)$ определяет плотность вероятности пребывания частицы в точке x . В силу симметрии при $E_n < u_0$ значения плотности вероятности в точках x и $-x$ равны. Это означает, что вероятности пребывания частицы в обеих впадинах “ямы Лифшица” равны между собой. Этот результат, как нетрудно убедиться, сохраняется и при $\hbar \rightarrow 0$, что противоречит классической механике в ее старом понимании, так как классическая частица не должна проникать через барьер. Для понимания этого парадокса нужно учесть, что симметрия должна быть очень точная (наноточность) и что стационарность состояния означает, что это состояние возникает в пределе бесконечно большого времени.

Абсолютно та же ситуация с тождественностью частиц – она не может исчезнуть в пределе при $\hbar \rightarrow 0$.

Однако если задача содержит еще один параметр, по которому надо переходить к пределу, например, как в задаче рассеяния, время ухода частицы на бесконечность, то окончательный результат может зависеть от того, в какой последовательности вычисляются пределы по этим двум параметрам.

3. ПОДСЧЕТ ЧИСЛА СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ЛАПЛАСА

Задача Дирихле для уравнения Лапласа в области Ω с нулевыми граничными условиями на границе области $\delta\Omega$

$$\Delta u_n(x) + \lambda_n u_n(x) = 0, \quad x \in \mathbb{R}^3, \quad (1)$$

где $u_n(x)|_{\delta\Omega} = 0$ для области Ω , и асимптотика числа собственных значений с учетом кратностей таких, что $\lambda_n \leq \lambda$ при $\lambda \rightarrow \infty$, — давно изученная задача.

Объем области Ω обозначим через V . Главный член асимптотики, как известно, приближается к фазовому объему $\sqrt{\lambda^3} V$, где $\lambda \rightarrow \infty$. Оценка погрешности и даже следующий член асимптотики рассматривались многими математиками. Можно зафиксировать λ и устремлять объем V к бесконечности, и эта формула для числа собственных значений останется верной.

Обозначим через $\hat{H}$ оператор Лапласа Δ с граничным условием Дирихле. Это равносильно использованию уравнения Шредингера с краевым условием в виде бесконечных стенок на границе $\delta\Omega$. Рассмотрим оператор Лапласа $\hat{H}_N$ в $3N$ -мерном пространстве вида

$$(\Delta_{x_1} + \Delta_{x_2} + \dots + \Delta_{x_N})u_n(x_1, x_2, \dots, x_N) + \lambda_{n,N}u_n(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0 \quad (2)$$

с теми же краевыми условиями по каждому $x_i \in \Omega$: $u_n(x_1, \dots, x_i, \dots)_{\delta\Omega} = 0$ для симметрических по перестановкам $x_i \rightarrow x_j$ собственных функций таких, что $\lambda_{n,N} \leq M$, где $M \rightarrow \infty$.

Определим константу b из условия

$$\text{Sp} \left(\frac{\hat{H}}{e^{b\hat{H}} - 1} \right) = M.$$

Введем обозначение

$$\mathbf{N}_0 = \text{Sp} \left(\frac{1}{e^{b\hat{H}} - 1} \right).$$

Пусть N в формуле (2) равно $\mathbf{N}_0$. Выражение вида $\sum_{i=0}^{\infty} \lambda_i N_i$ для любых N_i , удовлетворяющих условию

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = \mathbf{N}_0, \quad (3)$$

есть собственное значение $\hat{H}_{N_0}$, отвечающее симметричным по (x_i, x_j) собственным функциям. Поскольку $\sum \lambda_i N_i$ является собственным значением оператора $\hat{H}_{N_0}$, отвечающим симметрическим собственным функциям, то сумма $\sum N_i$ по всевозможным N_i , удовлетворяющим соотношению (3), есть число всех собственных значений оператора $\hat{H}_{N_0}$, меньших M .

Набор чисел $\{N_i\}$ взаимно однозначно определяет собственную функцию оператора $\hat{H}_{N_0}$ через собственные функции одной частицы (1). Поэтому каждой собственной функции оператора $\hat{H}_{N_0}$ можно сопоставить набор чисел $\{N_i\}$. Эти числа называются числами заполнения, им сопоставляется число частиц на уровне энергии λ_i . Соответственно число $N_i^{(n)} = \sum_{j=i}^n N_j$ является аналогом числа заполнения для совокупности $\lambda_i, \lambda_{i+1}, \dots, \lambda_{i+n}$. Мы как бы собираем эту совокупность в одну “ячейку”. В теории вероятностей числа $N_i^{(n)}$ называются *неупорядоченной выборкой с возвращением* из ячейки (ящика) $\{\lambda_i, \dots, \lambda_{i+n}\}$. Разумеется, это свойство симметрических собственных функций несправедливо для антисимметрических собственных функций.

Пусть P_i – проектор на собственное подпространство, отвечающее собственному значению λ_i , и пусть $P_i^{(n)} = P_i + P_{i+1} + \dots + P_{i+n}$ – проектор на подпространство, порожденное $P_i L_2, P_{i+1} L_2, \dots, P_{i+n} L_2$, где $L_2 = L_2(\Omega)$ – пространство L_2 в области Ω .

Пусть $n \sim \varepsilon b^{-1}$ и P – отношение числа собственных значений гамильтониана $\hat{H}_{N_0}$, отвечающих симметричным по (x_i, x_j) собственным функциям, не превосходящих M и удовлетворяющих неравенству

$$\left| N_i^{(n)} - \text{Sp} \left(P_i^{(n)} \frac{1}{e^{b\hat{H}} - 1} \right) \right| > \sqrt{N_0} (\ln N_0)^{1/2+\varepsilon}, \quad i = n, n+1, \dots, \quad (4)$$

где $\varepsilon > 0$ – любое сколь угодно малое число, к общему числу собственных значений гамильтониана $\hat{H}_{N_0}$, не превосходящих M и отвечающих симметрическим собственным функциям. Тогда $P = O(N_0^l)$, где l – любое целое число.

Это пример теоремы о числе собственных значений и числе выборок [2].

Нетрудно убедиться, что $M/N_0 \rightarrow \infty$ и отвечает $\lambda \rightarrow \infty$ (или $V \rightarrow \infty$) в теореме Куранта.

Этот пример приведен для того, чтобы показать, что когда речь идет о числе собственных значений, то это означает их некоторую неразличимость, аналогичную неразличимости не только купюр одного достоинства, но и купюр в одну тысячу рублей относительно двух купюр по 500 рублей.

Можно, конечно, подумать, что распределение бозонного типа связано с симметрией собственных функций. Но не это главное. Главное – то, что можно использовать неупорядоченную выборку с возвращением, т.е. аддитивность N_i . В антисимметрическом случае это уже сделать невозможно.

Приведенный пример является следствием некоторых общих теорем вероятностной теории чисел [3], [4].

4. КАКИХ ТЕОРЕМ ВЕРОЯТНОСТНОЙ ТЕОРИИ ЧИСЕЛ МОЖНО ОЖИДАТЬ

Прежде всего на простейшем примере установим, какого типа теоремы мы можем получить. Дело в том, что в квантовой статистике, по-видимому, предполагается, что для идеального бозе-газа имеет место плотность распределения Бозе–Эйнштейна. Более того, некоторые физики полагают, что эта плотность распределения справедлива и для малого числа частиц [5].

Физики настолько привыкли к распределению Бозе–Эйнштейна, что считают, что его не нужно обосновывать и тем более не нужно точно определять фазовый переход из конденсатного состояния (бозе-конденсата) в нормальное. Но поскольку, как показал автор, общеизвестная модель финансовой пирамиды и ее обрушение сводится к задаче о фазовом переходе из конденсатного состояния в нормальное [6], то здесь уже точность и строгое обоснование оказываются совершенно необходимыми.

Испокон веков физики считают, что “лишние” частицы (сверх максимального их числа N_0 , т.е. при химическом потенциале, равном нулю) сосредоточиваются на нижнем уровне энергии. А где это доказано? И сколько должно быть лишних частиц, чтобы они сконденсировались на нижнем уровне? Конечно, физики понимают, что достаточно много. А что это означает по отношению к большому параметру – числу частиц?

С другой стороны, известно, что существуют процессы кластеризации и перколяции, которые моделируются с помощью метода Монте-Карло. Какова физическая подоплека этих процессов? Ни тогда ли частицы начинают склеиваться в кластеры, когда “тесно”, т.е. $N > N_0$? В социально-экономических процессах это естественное явление [7], [8]. Если считать, что N_0 – это число узлов решетки в данном объеме, то лишние частицы должны спариваться с частицами, находящимися в этих узлах, а этот процесс можно моделировать методом Монте-Карло [9], [10].

Прежде всего, чтобы понять, о каких точных математических результатах может идти речь, рассмотрим простейший пример, когда все λ_i равны между собой. Именно, пусть речь идет о поведении при больших s системы неотрицательных случайных величин N_j , $j = 1, \dots, s$, подчиненных единственному условию $\sum_{j=1}^s N_j = N$ и равномерно распределенных на множестве, задаваемом этим условием¹⁾. Интерпретируя эти векторы как ступенчатые случайные функции, получаем следующие теоремы о слабом пределе для равномерного распределения с граничными условиями.

ТЕОРЕМА 1 [11]. Пусть $f_s(t)$, $s = 1, 2, \dots$, – последовательность независимых неотрицательных ступенчатых случайных функций на интервале $(0, 1]$ таких, что $f_s(t)$ постоянна на интервалах $t \in ((j-1)/s, j/s]$, $j = 1, \dots, s$, $\int_0^1 f_s(t) dt = 1$ и для каждого фиксированного s все функции, удовлетворяющие таким условиям, равновероятны. Тогда при $s \rightarrow \infty$ последовательность $f_s(t)$ слабо сходится к

¹⁾Целочисленность N_i и N для приводимых ниже двух теорем несущественна.

детерминированной функции $f(t) = 1$ почти наверное, т.е. для любой интегрируемой по Лебегу пробной функции $\varphi(t)$

$$P\left(\lim_{s \rightarrow \infty} \int_0^1 (f_s(t) - 1)\varphi(t) dt = 0\right) = 1.$$

ТЕОРЕМА 2 [11]. Пусть $f_s(t)$, $s = 1, 2, \dots$, – последовательность независимых неубывающих ступенчатых случайных функций на отрезке $[0, 1]$ таких, что $f_s(t)$ постоянна на интервалах $t \in ((j-1)/s, j/s]$, $j = 1, \dots, s$, $f_s(t)|_{t=0} = 0$, $f_s(t)|_{t=1} = 1$ и для каждого фиксированного s все функции, удовлетворяющие таким условиям, равновероятны. Тогда при $s \rightarrow \infty$ последовательность $f_s(t)$ слабо сходится к детерминированной функции $f(t) = t$ почти наверное, т.е. для любой интегрируемой по Лебегу пробной функции $\varphi(t)$

$$P\left(\lim_{s \rightarrow \infty} \int_0^1 (f_s(t) - t)\varphi(t) dt = 0\right) = 1.$$

Возможно, что эти простейшие теоремы были известны и до нашей публикации [11]. Главное не это. Каждый на персональном компьютере может убедиться, что сильной сходимости эти последовательности не имеют. А это значит, что тем более невозможно доказать сходимость к плотности распределения Бозе–Эйнштейна. Можно лишь говорить о слабой сходимости [12], или о так называемом коммутативном распределении.

5. ТЕОРЕМЫ ВЕРОЯТНОСТНОЙ ТЕОРИИ ЧИСЕЛ

Приведем теперь теоремы вероятностной теории чисел, которые нам понадобятся.

Рассмотрим всевозможные наборы целых неотрицательных чисел N_{jk} , $j = 1, 2, \dots$, $k = 1, \dots, q_i$, удовлетворяющие условию

$$\sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{q_i} j N_{jk} \leq M, \quad (5)$$

где

$$q_i = \begin{cases} [i^{d/2}] & \text{при четном } i, \\ [i^{d/2}] + 1 & \text{при нечетном } i, \end{cases}$$

$2 < d \leq 3$, $[a]$ – целая часть числа a , d – размерность (фрактальная размерность). Число этих наборов конечно, и в каждом из них есть лишь конечное число ненулевых N_{jk} . Для заданного набора $\{N_{jk}\}$ положим

$$N_j = \sum_{k=1}^{q_j} N_{jk}, \quad j = 1, 2, \dots, \quad N_j^n = \sum_{i=j}^{j+n} N_i, \quad N = \sum_{j=1}^{\infty} N_j. \quad (6)$$

ТЕОРЕМА 3 [13]. Пусть

$$j \geq Cb^{-\gamma} \quad \text{для некоторых } \gamma \in (0, 1], \quad C > 0, \quad (7)$$

и пусть $\chi(x)$ – растущая на бесконечности положительная функция. Тогда существуют такие постоянные C_m , что выполнены оценки

$$P\left(\left|N_j^{(n)} - b^{-d/2} \int_{bj}^{b(j+n)} \frac{x^{d/2-1} dx}{e^x - 1}\right| > N_0^\alpha \sqrt{\ln N_0} \chi(N_0)\right) \leq C_m N_0^{-m}, \quad (8)$$

где $m = 0, 1, 2, \dots$,

$$\alpha = \frac{\gamma}{2} + 2 \frac{1-\gamma}{d}, \quad N_0 = M^{(d/2)/(d/2+1)} \frac{\Gamma(d/2)\zeta(d/2)}{(\Gamma(d/2+1)\zeta(d/2+1))^{(d/2)/(d/2+1)}}, \quad (9)$$

$\Gamma(x)$ – гамма-функция, $\zeta(x)$ – дзета-функция Римана.

При дополнительном условии на интервал $[j, j+n]$ (он не должен быть слишком узким) эта оценка не может быть улучшена. Этот последний факт – самый важный.

6. УЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Пусть M и N – целые положительные числа. Рассмотрим множество всевозможных наборов $\{N_j\}$ целых неотрицательных чисел N_j , $j = 1, 2, \dots$, таких, что выполнены соотношения

$$\sum_{j=1}^{\infty} N_j = N, \quad \sum_{j=1}^{\infty} j N_j \leq M. \quad (10)$$

При выполнении определенных условий, когда M и N стремятся к бесконечности, большинство (в смысле вышеприведенной вероятностной меры P) наборов $\{N_j\}$ концентрируется вблизи некоторого предельного распределения. Точнее говоря, суммы $\sum_{j=1}^{\infty} N_j$ с большой вероятностью мало отличаются от соответствующих кумулятивных интегралов для предельного распределения.

Рассмотрим систему уравнений

$$\sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^{d/2-1}}{e^{bj+\mu} - 1} = N, \quad \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^{d/2}}{e^{bj+\mu} - 1} = M. \quad (11)$$

Эта система имеет единственное вещественное решение (b, μ) такое, что $b > 0$ и $\mu > 0$, $1 \leq d \leq 3$.

ТЕОРЕМА 4 [14]. Пусть выполняется условие (7) и пусть $\chi(x)$ – растущая на бесконечности положительная функция. Тогда существуют такие постоянные C_m , что выполнены оценки

$$P\left(\left|\sum_{i=j}^{\infty} N_i - b^{-d/2} \int_{bj}^{\infty} \frac{x^{d/2-1} dx}{e^{x+\mu} - 1}\right| > N^{\gamma/2+2(1-\gamma)/d} \sqrt{\ln N} \chi(N)\right) \leq C_m N^{-m}, \quad (12)$$

где $m = 0, 1, 2, \dots$.

7. СЛЕДСТВИЯ ТЕОРЕМ 3 И 4. КЛАСТЕРИЗАЦИЯ

Выведем формулы, по которым можно определить, как распределены частицы по энергиям, например в каком количестве (числовом диапазоне) вероятнее всего встречаются частицы, двигающиеся с энергиями, попадающими в заданный интервал [15].

Пусть $N \rightarrow \infty$ – число невзаимодействующих частиц с гамильтонианом $p^2/2m$ в объеме V , $p = (p_x, p_y, p_z)$ – импульс. Разобьем пространство импульсов p на большое число областей

$$\begin{aligned} E_l &\leq \frac{p^2}{2m} \leq E_{l+1}, \quad l = 0, \dots, s-1, \quad s \rightarrow \infty, \\ \Delta E &= E_{l+1} - E_l = E_0 > 0, \quad p \in \mathbb{R}^3, \end{aligned} \quad (13)$$

где E_0 – некоторое конечное число (фиксированный интервал). Тогда $E_l = E_0(l+1)$. Пусть задано достаточно большое число M (уровень энергии). 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”)

$$V \int_{E_l}^{E_{l+1}} \frac{p^2}{2m} dp = \frac{2}{5} (2m)^{3/2} (E_{l+1}^{5/2} - E_l^{5/2}) V$$

приводит к соотношению

$$\sum_{l=1}^s N_l E_l q_l \leq M, \quad q_l = \begin{cases} [l^{3/2}] & \text{при четном } l, \\ [l^{3/2} + 1] & \text{при нечетном } l, \end{cases} \quad s \rightarrow \infty, \quad M \rightarrow \infty. \quad (14)$$

Это значит, что для кратностей вида q_l и чисел заполнения N_l , или неупорядоченной выборки с возвращением, выполняется теорема 4.

Положим $\Delta N_l = \mathbf{N}_0^{\alpha_l + \varepsilon}$, где ε – достаточно малое положительное число, $1/2 < \alpha_l < 2/3$ зависит от l и вычисляется для $d = 3$ в теореме 3, $\mathbf{N}_0$ – число частиц в перенасыщенном газе (см. ниже). В силу того, что плотность $\rho_{E_l} = \sum_{j=l}^s N_j / \mathbf{N}_0$, после применения формул Эйлера–Маклорена к ряду

$$\sum_{j=l}^s \bar{N}_j = \sum_{j=l}^s q_j \frac{1}{e^{bj} - 1},$$

получим

$$\sum_{j=l}^s q_j \frac{1}{e^{bj} - 1} \sim \int_l^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{bx} - 1} dx. \quad (15)$$

Отсюда, сделав замену $x = p^2/2m$ и поделив (14), (15) на $\mathbf{N}_0$, получим утверждение следующей теоремы, являющейся следствием теоремы 3 при $d = 3$ [13].

ТЕОРЕМА 5. *Имеет место соотношение*

$$\mathbf{P} \left(\left| \rho_{E_l} - \int_{p^2/2m \geq E_l} (e^{bp^2/2m} - 1)^{-1} dp \right| \int (e^{bp^2/2m} - 1)^{-1} dp \right| \geq \mathbf{N}_0^{\alpha_l - 1} \Big) = O(\mathbf{N}_0^{-k}), \quad (16)$$

где

$$N_0 = \frac{1}{(mE_0)^{3/2}} \int (e^{-bp^2/2m} - 1) dp,$$

k – любое целое число, $\varepsilon > 0$ – сколь угодно малое число, и при $E_l \sim E_0 N_0^{\gamma_l}$, $0 < \gamma_l \leq 2/3$, имеем $\alpha_l = 2/3 - \gamma_l/4$. Здесь P есть лебегова мера фазового объема, определенного в скобках (16), относительно всего объема (см. [1]).

Можно интерпретировать N_0 как максимальное число частиц, а именно как число частиц в максимально перенасыщенном паре. Пусть мы добавили в сосуд объема V $N - N_0$ “лишних” частиц, при этом N превышает N_0 настолько, что $N - N_0 \cong N_0^{1/2+\kappa}$, где $\kappa < 1/6$, тогда лишние частицы сосредоточатся на энергиях, не превышающих

$$E_l \sim E_0 N^{\gamma_l}, \quad \gamma_l = 4\left(\frac{1}{6} - \kappa\right). \quad (17)$$

Ниже этих энергий распределение (16) (типа Бозе–Эйнштейна) несправедливо.

Лишние частицы $N - N_0$ можно интерпретировать как число кластеров (димеров). В результате получается фазовый переход первого рода. Действительно, как уже говорилось выше, только те частицы, которые движутся с энергией, превышающей энергию лишних частиц (17), можно с уверенностью считать частицами “чистого” газа (пара), а остальные, возможно, кластеризовались или перемешались с кластеризованными.

Известно такое понятие, как сжимаемость газов. В учебнике по молекулярной физике [16] (с. 50–51) поведение фактора сжимаемости газа $Z = PV/RTN$, где P – давление, R – постоянная Больцмана, T – температура, N – число частиц, при изотермическом увеличении давления иллюстрируется с помощью усредненных диаграмм Хоугена и Ватсона, которые были построены для семи газов (H_2 , N_2 , CO , NH_3 , CH_4 , C_3H_8 , C_3H_{12}). Диаграмма показывает, что при низких температурах фактор сжимаемости сначала уменьшается, претерпевая резкий скачок вниз при значении 0.5, и лишь затем устремляется вверх, возвращается к исходному значению, а затем и превышает его. Объяснение этому явлению дается лишь для газа Ван-дер-Ваальса для вириального разложения при условии $|1 - Z| \ll 1$, а поскольку минимальный фактор сжимаемости равен 0.2, это явление с помощью обычной классической теории газа объяснить нельзя.

Пусть T – температура насыщенного пара 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 (см. [1])

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

Отсюда получаем число частиц перенасыщенного пара при температуре T_0

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

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

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

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

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

а значит, меньше, чем за вычетом лишних частиц. Таким образом, происходит скачок 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 начинают появляться кластеры, постепенно перейдет в стабильное состояние насыщенного пара со скачком числа частиц и энтропии [1]²⁾.

Средняя энергия и сжимаемость не зависят от массы частицы. Это легче всего проверить, если параметр b безразмерный.

Таким образом, если все частицы склеились в димеры, то число частиц уменьшилось в два раза. А это значит, что химический потенциал в теореме 4 увеличивается. Поскольку при уменьшении температуры, как это следует из вышесказанного, возникает явление, похожее на бозе-конденсат, которое в нашем случае соответствует возникновению кластеров, что приводит к увеличению сжимаемости, то и наоборот, при увеличении температуры число кластеров будет уменьшаться. Этот факт хорошо известен экспериментаторам.

8. ОБЩЕЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, ПЕРЕХОДЯЩЕЕ В РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

Мы будем рассматривать достаточно общую классическую функцию Гамильтона $H(p, q)$ и сделаем относительно нее три предположения.

Пусть $H(p, q)$, где $q \in \mathbb{R}^3$, $p \in \mathbb{R}^3$, – достаточно гладкая функция такая, что:

- 1) $H(p, q) \rightarrow \infty$ при $|p| + |q| \rightarrow \infty$ не медленнее, чем $(|p| + |q|)^\alpha$ при некотором $\alpha > 0$;
- 2) интеграл $\int_0^A (H(p, q))^{-1} dp dq$ сходится для любого фиксированного A , $p_i \leq A$, $q_i \leq A$; $i = 1, 2, 3$;
- 3) производная $V'(\Lambda)$ функции

$$V(\Lambda) = \int_{H(p, q) \leq \Lambda} dp dq$$

²⁾В учебнике [17] (с. 199, сноска) сказано: “Явление накапливания частиц в состоянии с $\varepsilon = 0$ часто называют “конденсацией Бозе–Эйнштейна”. Подчеркнем, что речь может идти при этом разве что о “конденсации в импульсном пространстве”; никакой реальной конденсации в газе, конечно, не происходит” (т.е. в квантовом идеальном газе, например в гелии). В то время, когда был написан этот учебник, разумеется, не были известны эксперименты по гелию [18] (см. также [19], [20]). В последней из указанных работ используется метод Монте-Карло, как в теории перколяции [21].

– достаточно гладкая функция.

Пусть E_0 – некоторое значение энергии, много меньшее средней энергии молекул газа. Пусть имеется N не взаимодействующих между собой частиц, каждая из которых описывается гамильтонианом $H(p, q)$, и пусть энергия N частиц ограничена величиной $M \gg E_0$, т.е. $M/E_0 \rightarrow \infty$. Определим величину b из соотношения

$$\int H(p, q)(e^{bH(p, q)} - 1)^{-1} dp dq = M, \quad b \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad M \rightarrow \infty.$$

Введем число

$$\mathbf{N}_0 = \frac{1}{(mE_0)^{3/2}} \int (e^{bH(p, q)} - 1)^{-1} dp dq,$$

которое мы будем называть числом частиц, насыщающих объем Ω , и предположим, что число частиц $N \leq \mathbf{N}_0$.

Подобно тому, как это было сделано выше, разобьем фазовое пространство p, q на конечное число областей:

$$\begin{aligned} E_l &\leq H(p, q) \leq E_{l+1}, & l &= 0, \dots, s-1, & s &\rightarrow \infty, \\ \Delta E &= E_{l+1} - E_l = E_0 > 0, & p &\in \mathbb{R}^3, & q &\in \mathbb{R}^3. \end{aligned} \quad (18)$$

Далее, аналогично предыдущему, произведем неупорядоченную выборку с возвращением N_l из N частиц в “ящик” $E_l \leq H(p, q) \leq E_{l+1}$ при условии

$$\sum_{l=1}^s N_l E_l q_l \leq M, \quad q_l = \begin{cases} [V'(l)] & \text{при четном } l, \\ [V'(l) + 1] & \text{при нечетном } l, \end{cases} \quad M \rightarrow \infty, \quad s \rightarrow \infty. \quad (19)$$

Обозначим через ρ_{E_l} – плотность числа частиц в интервале, большем или равном E_l , а именно $\rho_{E_l} = \sum_{j=l}^{\infty} N_j / \mathbf{N}_0$.

Приведем теорему, аналогичную теореме 5. Здесь P означает меру фазового объема, определенного в скобках (16), относительно всего объема (19) [14].

ТЕОРЕМА 6. *Имеет место соотношение*

$$P\left(\left|\rho_{E_l} - \int_{H(p, q) \geq c/b} (e^{bH(p, q)} - 1)^{-1} dp dq \right| / \int (e^{bH(p, q)} - 1)^{-1} dp dq \geq N^{-1/2+\varepsilon}\right) = O(\mathbf{N}_0^{-k}), \quad (20)$$

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

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Теорема следует из общей теоремы 3 о бозе-распределении. Выберем такое разбиение, что $E_{l+1} - E_l = E_0$ и $(E_{l+1} - E_l)/E > \mathbf{N}_0^{-1/4}$. Тогда $E_l = E_0(l+1)$.

Пусть N_l – неупорядоченная выборка с возвращением в ячейку $E_{l+1} - E_l$. Неупорядоченная выборка с возвращением из N шаров по ячейкам

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

приводит к соотношению

$$\sum_l N_l E_l q_l \leq M, \quad q_l \cong C[V'(E_0 l)], \quad (21)$$

где C – константа. Это значит, что для кратностей вида $[V'(E_0 l)]$ и чисел заполнения N_l выполняется теорема из работы [3]. А именно, положим $\Delta N = \mathbf{N}_0^{1/2+\varepsilon}$, где ε – достаточно малое положительное число. Существуют такие постоянные C_k , $k = 1, 2, \dots$, что для любого $l \in \mathbb{Z}_+$ справедлива оценка

$$\mathbf{P}\left(\left|\sum_{l=1}^s (N_l - \bar{N}_l)\right| > \Delta N\right) \leq C_k \mathbf{N}_0^{-k}, \quad (22)$$

где $\bar{N}_l = q_l/(e^{bl} - 1)$, $l = 1, 2, \dots$, и в нашем случае $q_l = [V'(E_0 l)]$.

Поскольку по определению $\rho_{E_l} = \sum_{j=1}^l N_j / \mathbf{N}_0$, то отсюда следует, что после применения формул Эйлера–Маклорена к ряду

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

мы можем перейти от ряда к интегралу, после чего, поделив (21) на $\mathbf{N}_0$, получим утверждение теоремы аналогично [1].

Вычислим константы b и c как функции от M и N исходя из следующих соотношений:

$$\begin{aligned} \int H(p, q) (ce^{bH(p, q)} - 1)^{-1} dp dq &= M, \\ \int (ce^{H(p, q)} - 1)^{-1} dp dq &= N. \end{aligned} \quad (23)$$

Справедлива следующая теорема.

ТЕОРЕМА 7. *Имеет место соотношение*

$$\begin{aligned} \mathbf{P}\left(\left|\rho_{E_l} - \int_{H(p, q) \geq E_l} (ce^{bH(p, q)} - 1)^{-1} dp dq \right| \right. \\ \left. \geq \sqrt{\frac{\ln N}{N}} \chi(N)\right) = O(N^{-k}), \end{aligned} \quad (24)$$

где k – любое целое число, $E_l \geq \varepsilon/b$, $\varepsilon > 0$ (здесь $c = e^{-\mu b}$, где $\mu \leq 0$ – химический потенциал).

Доказательство аналогично доказательству теоремы 6.

Мы обозначим распределение вероятности (24) отвечающее гамильтониану $H(p, q)$, через $\mathbf{P}(H(p, q))$.

9. УЧЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ

Рассмотрим взаимодействие частиц, описываемое потенциалом Леннарда-Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right\}, \quad (25)$$

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 [22] должно иметь вид

$$u(x) = \int \Phi(x - \xi) \text{Li}_{3/2}(e^{-bu(\xi)}) d\xi, \quad (26)$$

где $\Phi(x - \xi)$ – потенциал (25), а $\text{Li}_{3/2}$ – полилогарифм. Его можно переписать, подставив 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 (25) по r от некоторого r_0 до ∞ . Этот интеграл существенно зависит от r_0 . Как выбрать r_0 ?

Рассмотрим рассеяние одной частицы на другой [23], [24]. 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 $r = r_2 - r_1$ при $t \rightarrow -\infty$ радиус-вектор $r(t)$ асимптотически приближается к функции $r^{\text{in}} = \rho + \mathbf{v}^{\text{in}}t$, где $\rho\mathbf{v}^{\text{in}} = 0$, $\mathbf{v}^{\text{in}} = \mathbf{v}_2^{\text{in}} - \mathbf{v}_1^{\text{in}}$. Постоянный вектор ρ называют прицельным параметром. Величина ρ 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 $r(t)$ асимптотически приближается к функции $r^{\text{out}} = \mathbf{n} + \mathbf{v}^{\text{out}}t$. Траектории $r^{\text{in}}(t)$ и $r^{\text{out}}(t)$, 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 и энергия при рассеянии двух частиц равны соответственно

$$M_0 = \frac{m}{2} [\rho\mathbf{v}], \quad E = \frac{m}{4} v^2.$$

На рис. 1 изображены входящие и выходящие асимптоты в случае потенциала Леннарда-Джонса. Значению $\rho = \mathbf{b}_1$ соответствует отталкивание, а значению $\rho = \mathbf{b}_2$ – притяжение. Условие на точку поворота r_0 имеет вид

$$\frac{mv^2}{4} - \frac{m(\rho v)^2}{2r^2} - \Phi(r) = 0, \quad r = r_0. \quad (27)$$

Рис. 1. Рассеяние в случае потенциала Леннарда-Джонса.

Вычислим значение $\tilde{\Phi}(0)$ для потенциала (25), зависящее от r_0 :

$$\begin{aligned}
 \tilde{\Phi}(0) &= N \int_{r_0}^{\infty} \Phi(|r|) dr = 4\pi N \int_{r_0}^{\infty} \left(\frac{a^{12}}{r^{12}} - \frac{a^6}{r^6} \right) dx dy dz = \\
 &= \frac{16}{3} \pi \varepsilon a^3 N \int_{r/a}^{\infty} \left(\frac{1}{\xi^{10}} - \frac{1}{\xi^4} \right) d\xi = \\
 &= \frac{16\pi}{3} \varepsilon a^3 N \left\{ -\frac{1}{9} \left(\frac{a}{r_0} \right)^9 + \frac{1}{3} \left(\frac{a}{r_0} \right)^3 \right\} = \\
 &= \frac{16}{3} \pi \varepsilon a^3 N \left(-\frac{1}{3} \frac{a^3}{r_0^3} + \frac{1}{9} \frac{a^9}{r_0^9} \right), \tag{28}
 \end{aligned}$$

где $r/a = \xi$. В частности, при $r_0 = a$ $\tilde{\Phi}(0) = -8\varepsilon a^3 \alpha / 9$, $\alpha = 4\pi/3$; при $r_0 = a/\sqrt[9]{3}$ $\tilde{\Phi}(0) = 0$.

В нанотрубке прицельный параметр ρ можно считать равным нулю. В этом случае находим значение r_0 :

$$\xi^{12} - \xi^6 = \frac{p^2}{4\pi m}, \quad \xi = \frac{a}{r_0}, \quad \xi^6 = x, \quad x^2 - x - \frac{p^2}{4\pi m} = 0,$$

$$x_{1,2} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{p^2}{4\epsilon m}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{p^2}{\epsilon m}}, \quad (29)$$

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

т.е. при $p = 0$ получаем $r_0 = a$.

Следовательно, мы не можем пользоваться соотношением (26) для одетого потенциала, поскольку при таком выборе r_0 потенциал взаимодействия Леннарда-Джонса зависит от разности импульсов частиц: $\Phi(r, r_0) = \Phi(r, r_0(|p|))$. Теперь потенциал Леннарда-Джонса может быть записан в виде $\Phi(r_0, r) = \Phi(r_0(p), r)$, а следовательно, поскольку $|p| = |p_i - p_j|$, уравнение для одетого потенциала будет выглядеть следующим образом:

$$u(p, x) = N \iint \Phi(r_0(p - \eta), |x - \xi|) \frac{d\eta d\xi}{e^{b(\eta^2/2m + u(\eta, \xi))} - 1}, \quad p \in \mathbb{R}^3, \quad x \in \mathbb{R}^3. \quad (30)$$

Поскольку нет внешнего потенциала и распределение зависит от x только через одетый потенциал, то можно положить, что $u(p, x) = u(p)$, т.е. не зависит от x .

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

$$u(p) = \frac{16}{3} \pi \epsilon a^3 N \int \frac{\frac{1}{9} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{(p-\eta)^2}{\epsilon m}} \right]^{3/2} - \frac{1}{3} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{(p-\eta)^2}{\epsilon m}} \right]^{1/2}}{e^{b\{\eta^2/2m - \mu + u(\eta)\}} - 1} d\eta. \quad (31)$$

Здесь $\mu \leq 0$ – химический потенциал, он равен нулю при $T = T_{\text{кр}}$, $P = P_{\text{кр}}$, только при $T < T_{\text{кр}}$, $P < P_{\text{кр}}$ при образовании кластеров (о теории перколяции см. [21]) химический потенциал возрастает по модулю.

9.1. Общий случай. Учтем прицельный параметр ρ в общем случае.

В случае классической задачи рассеяния с потенциалом типа Леннарда-Джонса зависимость $r_0(E, \theta)$ находим из условия

$$1 - \frac{\rho^2}{r_0} - \frac{\Phi(r_0)}{E} = 0. \quad (32)$$

Через $P_\rho((p_1 - p_2)^2/2)$ при фиксированном ρ мы определим одномерное распределение разности импульсов в задаче рассеяния:

$$P_\rho\left(\frac{(p_1 - p_2)^2}{m}\right) = \frac{1}{e^{b'((p_1 - p_2)^2/m - \mu' b')} - 1} \left(\int_{p_{\min}}^{\infty} \frac{d\zeta}{e^{b'\zeta^2/m - \mu' b'} - 1} \right)^{-1}, \quad (33)$$

где $p_{\min} = p_{\min}(\rho)$ при $r_0 \sim a$ определяется через минимальную энергию задачи рассеяния при фиксированном параметре ρ , например для $\rho > 2a$, $r_0 < \rho$

$$E_{\min} = \min E = 4\epsilon a^6 \max_{r_0 < \rho} \frac{1}{r_0^6} \left(\frac{\rho^2}{r_0^2} - 1 \right)^{-1} = 27\epsilon \frac{a^6}{\rho^6}.$$

Отсюда

$$p_{\min} = \sqrt{mE_{\min}} \quad \text{и} \quad r_0 = \sqrt{\frac{2}{3}} \rho.$$

Поскольку

$$\Phi(r) \sim -4\varepsilon \frac{a^6}{r^6},$$

то мы получаем

$$\frac{\Phi(r)}{E_{\min}} \sim -\frac{4}{27} \frac{\rho^6}{r^6}.$$

Пусть E_0 – универсальная энергия (13). Находим b' из соотношения

$$\frac{1}{\sqrt{mE_0}} \int_{p_{\min}}^{\infty} \frac{dp}{e^{b'p^2/m - \mu'b} - 1} = \left(\frac{N}{2}\right)^{1/3}. \quad (34)$$

Отсюда имеем $b' \ll b$.

Полагая $p'_1 = p + 1/\sqrt{b}$, $p'_2 = p_2/\sqrt{b}$, легко видеть, что распределение $P_\rho((p_1 - p_2)^2/m)$ для больших p'_1 и p'_2 стремится к δ -функции и его максимум достигается в точке $(p_1 - p_2)_{\min}$.

9.2. Уравнение для одетого потенциала. В задаче многих тел, как правило, считается, что потенциал взаимодействия зависит только от координат. Однако в модельном потенциале Бардина и во многих задачах теории твердого тела потенциал взаимодействия зависит также от импульсов. В настоящей работе мы хотим отметить следующее важное обстоятельство. Если в квантовой теории многих тел это правило действительно можно применить, то в задачах классической механики нужно существенно изменить потенциал взаимодействия даже двух частиц. При таком взаимодействии мы сводим задачу к задаче для одной частицы во внешнем поле, образованном другой частицей, а следовательно, внешний потенциал воздействует на частицу только до точки поворота, которая зависит от величины энергии и момента в радиально-симметричном случае. Если мы учтем это обстоятельство, то “реальный” потенциал взаимодействия уже будет существенно зависеть от импульсов частиц. Во всех задачах с самосогласованным (средним) полем этот факт дает существенную коррекцию.

Когда мы говорим, что вероятность распределения для второй частицы та же, что и для первой, а это есть принцип самосогласованного поля, мы обязаны учесть, что вероятность того, что частицы находятся на расстоянии, меньшем r_0 , равна нулю. Иначе говоря, плотность распределения второй частицы должна быть умножена на тета-функцию, которая равна нулю, если вторая частица отстоит от первой на расстояние, меньшее r_0 . Только тогда мы можем сделать предположение, что вторая частица распределена так же, как первая. В квантовой теории это существенно лишь в задачах, в которых потенциал взаимодействия имеет столь большую сингулярность, что ее приходится регуляризовать с помощью задачи двух тел (задача рассеяния). Это замечание сделал Л. Д. Ландау на докладе Н. Н. Боголюбова о слабонеидеальном бозе-газе и в дальнейшем воплотил в жизнь С. Т. Беляев. Если в этой

задаче мы рассмотрим квазиклассическую асимптотику при $\hbar \rightarrow 0$, получим именно соотношение, которое учитывает r_0 .

Окончательно для одетого потенциала с учетом жесткого ограничения уравнение выглядит следующим образом:

$$u(p, \rho) = \frac{16}{3} \pi \varepsilon a^3 N \iint_0^{2\pi} \left(\frac{1}{9} \frac{a^9}{r_0^9} - \frac{1}{3} \frac{a^3}{r_0^3} \right) \frac{1}{e^{b((p')^2/2m+u(p', \rho)-\mu)}} (p')^2 dp' d\phi, \quad (35)$$

где $r_0 = r_0((p-p')^2/4m, \rho)$ определяется из второго соотношения в (32), где $E = (p-p')^2/4m$, $\rho \leq V_{\text{уд}}^{1/3}$, а ϕ лежит в плоскости рассеяния. Еще мы должны учесть ограничение, которое связано с тем, что объем, хотя и большой, но конечный. Поэтому прицельный параметр не может изменяться до бесконечности. Он ограничен для двух частиц величиной объема. В случае N частиц он ограничен удельным объемом. Поэтому мы введем ограничение по ρ вида $\rho \leq V_{\text{уд}}^{1/3}$. Фактор сжимаемости Z равен

$$Z = b \int_0^{V_{\text{уд}}^{1/3}} \left[\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{p^2/2m dp^3 d\phi}{e^{b(p^2/2m+u(p, \rho)-\mu)} - 1} \bigg/ \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{dp^3 d\phi}{e^{b(p^2/2m+u(p, \rho)-\mu)} - 1} \right] \frac{\rho d\rho}{V_{\text{уд}}^{1/3}}. \quad (36)$$

Однако, чтобы точно определить фазовые переходы газа или жидкости, необходимо существенно уточнить формулы (35), (36). Нужно отметить, что вероятность нахождения частицы в точке x_2 непостоянна на интервале от r_0 до бесконечности. Она, очевидно, пропорциональна времени пребывания частицы в некотором интервале, а это время обратно пропорционально скорости второй частицы относительно первой на этом интервале. Нетрудно убедиться в том, что эта вероятность равна

$$F(x_2) = \frac{\left| \left[\frac{(p_1-p_2)^2}{m} - \frac{\rho(p_2-p_1)^2}{m(x_2-x_1)^2} - \Phi(x_2-x_1) \right]^{-1/2} - \left(\frac{(p_1-p_2)^2}{m} \right)^{-1/2} \right|}{\int_{r_0}^\infty \left\{ \left[\frac{(p_1-p_2)^2}{m} - \frac{\rho(p_2-p_1)^2}{m(x_2-x_1)^2} - \Phi(x_2-x_1) \right]^{-1/2} - \frac{|p_1-p_2|^2}{\sqrt{m}} \right\}^{-1/2} dr}. \quad (37)$$

Поскольку в результате интегрирования выражения

$$\frac{F(x_2)}{e^{b(p_2^2/2m+u(p_2, \rho)-\mu)} - 1} \left[\iint_0^{2\pi} (e^{b(p_2^2/2m+u(p, \rho)-\mu)} - 1)^{-1} |p_2|^2 dp_2 d\phi \right]^{-1},$$

сначала по x_2 , а затем по dp получаем единицу, то распределения по x_2 и по p_2 независимы и равны произведению распределений по x_2 и по p_2 [25].

Учитывая это, мы получим поправку к (35), (36) и окончательный вид интегрального уравнения:

$$\begin{aligned} u(p, \rho) = & 2\pi N \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{\int_{r_0}^\infty \Phi(r) \left| \frac{(p-p')^2}{m} - \frac{1}{m} \frac{(p-p')^2 \rho^2}{r^2} - \Phi(r) \right|^{-1/2} r^2 dr}{\int_{r_0}^\infty \left\{ \left[\frac{(p-p')^2}{m} - \frac{1}{m} \frac{(p-p')^2 \rho^2}{r^2} - \Phi(r) \right]^{-1/2} - \frac{\sqrt{m}}{|p-p'|} \right\} dr} \times \\ & \times \frac{1}{e^{b((p')^2/2m+u(p', \rho)-\mu)} - 1} |p'|^2 d|p'| d\phi P_\rho \left(\frac{(p-p')^2}{m} \right) \times \\ & \times \left\{ \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{1}{e^{b(p^2/2m+u(p, \rho)-\mu)} - 1} p^2 dp d\phi \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (38)$$

где $b = a^2/V^{2/3}kT$. Это интегральное уравнение более точно определяет фазовый переход.

10. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Исследование кластеризации и ее уменьшения с повышением температуры, а также теория перколяции – это отдельные быстроразвивающиеся направления моделирования динамики процесса образования и разрушения кластеров [21]. Они особенно актуальны при исследовании сложных молекул. С их помощью можно получить зависимость химического потенциала μ от температуры, если учесть соотношения из раздела 6. Если заданы температура (изотермический процесс) и химический потенциал, зависящий от температуры, то $PV_{\text{уд}}$ -диаграмма, т.е. зависимость давления от объема, выражается следующим образом:

$$P = \frac{RTZ}{V_{\text{уд}}}. \quad (39)$$

Уравнение (39) является аналогом уравнения Ван-дер-Ваальса и других эмпирических соотношений. Оно определяет фазовые переходы.

Как автор 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). В соответствии с этим нужно либо ввести параметр b в потенциал Леннарда-Джонса при $\varepsilon \rightarrow \infty$, либо делить потенциал на безразмерный параметр bkT , что мы и сделаем. Тогда (32) превратится в

$$\frac{\rho^2}{r_0^2} + \frac{(m/bkT)\Phi(r_0)}{(p - p')^2} = 1, \quad (40)$$

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

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 принятым у физиков, которые игнорируют безразмерный малый параметр $\alpha \sim b$, что и разумно, потому что в окончательных ответах он пропадает. При этом надо заменить прицельный параметр ρ на $\bar{\rho}/\alpha$, тогда в (36) верхний предел $V_{\text{уд}}^{1/3}$ изменится на $\alpha V_{\text{уд}}^{1/3}$. Поэтому в окончательных формулах можно заменить b на $\beta = 1/kT$. Однако для строгих доказательств малый параметр необходим.

11. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

В задаче термодинамики есть большой параметр – число частиц. Кроме того, имеется другой большой параметр – объем V . Мы рассматриваем удельный объем $V_{\text{уд}} = V/N$. Объем V имеет размерность 3 [26]. В термодинамике также рассматриваются двумерная поверхность с большим параметром – числом частиц, и удельная поверхность. Очевидно, что между этими двумя целыми размерностями есть и другие нецелые размерности, которые получаются, когда удельный объем стремится к нулю. Иначе говоря, когда объем V есть утолщенная поверхность, толщина которой $D \approx N^{\alpha-1/3}$ при $\alpha < 1/3$ стремится к нулю при $N \rightarrow \infty$, при $\alpha = 0$ получается поверхность S . Величина α определяет промежуточную размерность между 3 и 2. Если речь идет о газе, то реально она определяется наличием нанопор в веществе и их объемом.

Этот эффект хорошо известен: пористая среда, состоящая на 30 % из нанопор, вмещает под давлением количество газа, в 150 раз большее, чем пустая емкость того же объема [27]. Простое теоретическое объяснение этому содержится в приведенных формулах, так как максимальное число частиц зависит от фрактальной размерности и увеличивается при уменьшении размерности.

Максимальное число частиц в перенасыщенном газе (паре) в трехмерном объеме определяется из распределения типа Бозе–Эйнштейна. Для двумерного случая (поверхности) оно равно бесконечности. Однако для промежуточной фрактальной размерности, определенной нанопорами, оно конечно и стремится к бесконечности при размерности, стремящейся к 2. Если газ перенасыщен при фиксированной достаточно низкой температуре, то его минимальная сжимаемость $Z = PV/k_B T N \cong 0.53$. Однако при этом может образовываться жидкость с нанопузырями, и размерность может резко упасть при увеличении давления, а следовательно, может упасть сжимаемость (сжимаемость в двумерной задаче для идеального газа с распределением типа Бозе–Эйнштейна равна нулю).

Рис. 2. Зависимость фактора сжимаемости от температуры.

На рис. 2, 3 продемонстрированы термодинамические свойства насыщенного аргона.

Рис. 3. Зависимость давления от температуры.

Если пар насыщенный, то при низкой температуре, как правило, число кластеров (димеров, тримеров) велико. Это уменьшает общее число частиц в объеме и увеличивает химический потенциал, а значит, увеличивается сжимаемость. При увеличении температуры число кластеров уменьшается и при некоторой температуре димеров становится меньше 7% (критерий Кало). Тогда сжимаемость может упасть до 0.53. Но в силу того, что насыщенный газ находится в равновесии с жидкостью, которая содержит нанопузыри, размерность может достаточно резко упасть, и сжимаемость, например, для аргона уменьшится до 0.25. Частично может играть роль и включение взаимодействия при давлениях ниже точки минимума сжимаемости. Это взаимодействие является в основном притяжением при увеличении давления и отталкиванием при уменьшении $V_{уд}$. В свою очередь, при уменьшении объема во фрактальной размерности нанопузырей возникает эффект кластеризации типа бозе-конденсата, поскольку $b \sim a^2/V^{2/3}T$, и уменьшение температуры и объема приводит к одному и тому же эффекту (см. раздел 6).

Таким образом, образование наноструктур в другой фазе (жидкости) играет существенную роль, как и образование кластеров в газе. Будем в дальнейшем называть такое образование наножидкостью размерности $2 < q < 3$, отвечающей величине сжимаемости.

Теперь перейдем к случаю постоянной температуры (см. рис. 4, где T_r и P_r – приведенные температура и давление соответственно [28]).

Пока сжимаемость $Z > 0.523$, взаимодействие можно считать несущественным. При $Z < 0.523$ включается взаимодействие (поскольку уменьшился объем), и одетый потенциал $u(p, \rho)$ отрицателен при $T = T_{кр}$ и $T = 1.1T_{кр}$, поскольку превалирует притяжение. Далее при уменьшении $V_{уд}$ потенциал $u(p, \rho)$ становится положитель-

Рис. 4. Зависимость фактора сжимаемости от давления при различных температурах. Изотермы для десяти чистых газов (метан, этан, этилен, пропан, азот и др.).

ным, начинает проявлять себя отталкивание и сжимаемость увеличивается. Аналогичная ситуация и для других изотерм.

Процесс образования кластеров, описанный выше, увеличивает сжимаемость. Там, где взаимодействие несущественно, расхождение теории с экспериментом и между изотермами различных газов оказывается порядка 1–2%. Включение взаимодействия увеличивает это расхождение.

Благодарности. Автор приносит глубокую благодарность А.К. Реброву, С.К. Гордееву и Б.В. Егорову за предоставление экспериментальных данных.

Список литературы

- [1] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **83**:5 (2008), 787–791.
- [2] В. П. Маслов, *ТМФ*, **155**:2 (2008), 312–316.
- [3] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **78**:6 (2005), 870–877.
- [4] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **14**:1 (2007), 66–95.
- [5] В. А. Алексеев, *ЖЭТФ*, **119**:4 (2001), 700–709.
- [6] В. П. Маслов, *Докл. РАН*, **392**:6 (2003), 727–732.
- [7] В. П. Маслов, *Квантовая экономика*, Наука, М., 2006.
- [8] В. П. Маслов, *Обзорение прикладной и промышленной математики*, **11**:4 (2004), 679–732; **12**:1 (2005), 3–40.
- [9] Х. Гулд, Я. Тобочник, *Компьютерное моделирование в физике*, Мир, М., 1990.

- [10] В. В. Гуньков, *Моделирование перколяционного кластера: методические указания к лабораторному практикуму*, ГОУ ОГУ, Оренбург, 2005.
- [11] В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский, *Матем. заметки*, **81**:6 (2007), 879–892.
- [12] А. М. Вершик, *Функц. анализ и его прил.*, **30**:2 (1996), 19–39.
- [13] В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский, *Матем. заметки*, **83**:6 (2008), 880–898.
- [14] В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский, *Матем. заметки*, **84**:1 (2008), 69–98.
- [15] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **84**:2 (2008), 312–317.
- [16] А. И. Бурштейн, *Молекулярная физика*, Наука, Новосибирск, 1986.
- [17] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, М., 1964.
- [18] U. Kaiser, D. A. Muller, J. L. Grazul, *Nature Materials*, **1** (2002), 102–105.
- [19] N. Lümmer, T. Kraska, *Nanotechnology*, **16** (2005), 2870–2877.
- [20] K. Ohguchi, K. Yasuoka, M. Matsumoto, *Progr. Theoret. Phys.*, **138**, Suppl. (2000), 257–258.
- [21] Ю. Ю. Тарасевич, *Перколяция: теория, приложения, алгоритмы*, Едиториал УРСС, М., 2002.
- [22] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **83**:6 (2008), 864–879.
- [23] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Т. I. Механика*, Физматлит, М., 1958.
- [24] Ю. Г. Павленко, *Лекции по теоретической механике*, Физматлит, М., 2002.
- [25] В. П. Маслов, *ТМФ*, **157**:1 (2008), 149–153.
- [26] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **84**:1 (2008), 149–152.
- [27] С. К. Гордеев, *Исследование температурной зависимости адсорбции этана и метана углеродными нанопористыми материалами*, Отчет “B.R.F. – инновации и технологии”, 2003.
- [28] Citizendium, *Compressibility factor (gases)*, http://en.citizendium.org/wiki/Compressibility_factor.

Поступила в редакцию 28.07.2008