Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Маслов, Об учете парастатистических поправок к распределению Бозе–Эйнштейна в квантовом и классическом случаях, *ТМФ*, 2012, том 172, номер 3, 468–478

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf8381>

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: 54.166.219.16

26 апреля 2023 г., 17:16:10

© 2012 г.

В. П. Маслов^{*†}

ОБ УЧЕТЕ ПАРАСТАТИСТИЧЕСКИХ ПОПРАВК К РАСПРЕДЕЛЕНИЮ БОЗЕ–ЭЙНШТЕЙНА В КВАНТОВОМ И КЛАССИЧЕСКОМ СЛУЧАЯХ

Исследуется проблема бозе-конденсации частиц в нулевую энергию с привлечением методов теории чисел. Парастатистическая поправка к распределению Бозе–Эйнштейна устанавливает связь между квантово-механическим и статистическим определениями бозе-газа и позволяет корректно определить точку конденсата как щель в спектре в одномерном случае, доказать существование бозе-конденсата в двумерном случае, а также трактовать отрицательное давление в классической теории жидкостей как давление нанопор (дырок).

Ключевые слова: двумерный бозе-конденсат, λ -точка в бозе-газе, двухжидкостная модель Тисса–Ландау, новый классический идеальный газ, дробное число степеней свободы, дырки в несжимаемой жидкости, отрицательное давление, смеси газов.

1. ИДЕАЛЬНЫЙ И СЛАБО НЕИДЕАЛЬНЫЙ КВАНТОВЫЙ БОЗЕ-ГАЗ

В книгах [1] и [2] приводятся разные определения бозе-газа. Оба эти определения имеют непосредственное отношение к так называемой формуле Вейля: $2D$ -мерное фазовое пространство разбивается на решетку, и число состояний G_j (иными словами, собственных значений) определяется из формулы

$$G_i = \frac{\Delta p_j \Delta q_j}{(2\pi h)^D}. \quad (1)$$

Эта же формула справедлива для числа собственных значений, меньших или равных заданному λ , для оператора Лапласа с условиями Дирихле на границе D -мерного объема. В математической литературе это число называется спектральной плотностью и удовлетворяет так называемой формуле Куранта

$$\rho(\lambda) = \frac{Vm^{D/2}\lambda^{D/2}}{\Gamma(D/2+1)(2\pi)^{D/2}h^D}(1+o(1)) \quad \text{при } \lambda \rightarrow \infty, \quad (2)$$

---

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

[†]Государственный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

где D – размерность пространства. Асимптотика

$$\lambda_j \sim \frac{2h^2}{m} \left(\frac{\pi^{D/2} \Gamma(D/2 + 1)}{V} \right)^{2/D} j^{2/D} \quad \text{при } j \rightarrow \infty \quad (3)$$

является естественным следствием формулы (2).

Для того чтобы увязать понятие бозе-статистики, приведенное в [2], с симметрическими решениями N -частичного уравнения Шредингера, т.е. прямой суммы N невзаимодействующих гамильтонианов, соответствующих уравнению Шредингера, и с симметрическими решениями для их спектра, удобнее сопоставить ячейкам кратности спектра уравнения Шредингера с помощью способа, описанного в [3].

Мы рассмотрим нерелятивистский случай, в котором гамильтониан системы $H = p^2/2m$, где p – импульс.

Сопоставление G_i с ячейками кратности спектра уравнения Шредингера дает соответствие между симметрическими по перестановке частиц собственными функциями N -частичного уравнения Шредингера и комбинаторными выкладками бозе-статистики, приведенными в книге [2]. Одночастичная ψ -функция удовлетворяет свободному уравнению Шредингера с условиями Дирихле на стенках сосуда. Именно с помощью этого соответствия мы устанавливали связь между комбинаторикой Бозе–Эйнштейна [2] и кратностью спектра одночастичного уравнения Шредингера, отвечающего N -частичному оператору невзаимодействующих бозе-частиц [4].

Полная энергия E для N -частичной задачи задается формулами

$$\sum_{j=1}^{\infty} N_j = N, \quad \sum_{j=1}^{\infty} \lambda_j N_j = E. \quad (4)$$

В [2] вслед за Эйнштейном произведен предельный переход при $N \rightarrow \infty$, который позволяет перейти от сумм к интегралам. Затем в параграфе “Вырожденный бозе-газ” выделяется точка, которая отвечает нулевой энергии. Эта точка и является точкой бозе-конденсата, на которой при температуре ниже так называемой температуры вырождения T_d скапливаются лишние частицы, число которых превышает некоторое значение $N_d \gg 1$. Теоретическое открытие этой точки предвосхитило целый ряд экспериментов, которые это подтвердили не только для жидкого гелия, но и для ряда металлов и даже для водорода. С математической точки зрения выделение точки в интеграле некорректно, если в этой точке не сосредоточена δ -функция. В частности, для двумерного случая эта некорректность приводит к сформулированной в различных учебниках “теореме” о том, что в двумерном случае бозе-конденсата не существует.

В настоящей работе мы избавимся от этой математической некорректности и покажем, что в двумерном случае бозе-конденсат существует, если такая точка определена корректно. Автор уточнил распределение Бозе–Эйнштейна для конечных значений $N_d \gg 1$ (см., например, [5]).

Итак, мы рассмотрим случай, когда величина $N \gg 1$, но не равна бесконечности, на физическом уровне строгости [4]. В учебнике Квасникова [6] в параграфе “Идеальный газ в случае парастатистики” приводится задача (33), отвечающая конечной парастатистике:

$$n_j = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/T} - 1} - \frac{k+1}{e^{(k+1)(\varepsilon_j - \mu)/T} - 1}, \quad n_j = \frac{N_j}{G_j}. \quad (5)$$

В нашем случае $k = N_d$, а точка конденсата $\varepsilon_0 = 0$.

Из соотношения (1) очевидно, что G_j связано с D -мерной мерой Лебега и по координатам Δq_j в пределе в пространстве размерности $D = 3$ дает объем V , а в пространстве размерности $D = 2$ – площадь Q . Переход по импульсам Δp_j также справедлив при $N \rightarrow \infty$, $\mu > \delta > 0$, где δ сколь угодно мало.

Разлагая (5) в точке $\varepsilon_0 = 0$ по малому параметру $x = \mu N_d / T_d$, где N_d – число частиц, отвечающее вырождению, обозначая $\xi = -\mu / T_d$, получим

$$n_0 = \frac{1}{e^{-\mu/T} - 1} - \frac{N_d + 1}{e^{(N_d+1)-\mu/T} - 1} = \frac{N_d}{2} \frac{1 + x/6 + x^2/4! + x^3/5! + \dots}{1 + x/2 + x^2/6 + x^3/4! + \dots}. \quad (6)$$

Так, если $x \rightarrow 0$, то $n_0 = N_d/2$ и значит, число n_0 в конденсате при $T = T_d$ не превосходит $N_d/2$. Если $x = 1.57$, то $n_0 \approx N_d/10$. Это, разумеется, сказывается на температуре вырождения, поскольку она выражается только через число надконденсатных частиц $\tilde{N}_d$, а не через общее число частиц N_d , равное сумме $\tilde{N}_d$ и числа частиц в конденсате.

Согласно формулам Эйнштейна [1] при $T = T_d$ в конденсате находится $o(N_d)$ частиц. Но даже такое скопление дает дельта-функцию, правда, с малым коэффициентом (например, это $N_d / \ln N_d$, т. е. $o(N_d)$).

Положим $M = E_d / \varepsilon_1$, где ε_1 – коэффициент в формуле (3) при $j = 1$. Находим E_d :

$$E_d = \int_0^\infty \frac{|p|^2 / 2m}{e^{(|p|^2 / 2m) / T_d} - 1} d\varepsilon, \quad (7)$$

где

$$d\varepsilon = \frac{|p|^2}{2m} \frac{dp_1 \dots dp_D dV_D}{(2\pi\hbar)^D}. \quad (8)$$

Отсюда получаем коэффициент α в формуле

$$E_d = \alpha T_d^{2+\gamma} \zeta \left(1 + \frac{D}{2} \right) \Gamma \left(1 + \frac{D}{2} \right), \quad (9)$$

где ζ – дзета-функция Римана.

Чтобы суммирование в (4) вести от нуля (от нулевой энергии), нужно переписать суммы (4) в виде

$$\sum_{j=0}^\infty N_j = N, \quad \sum_{j=0}^\infty (\lambda_j - \varepsilon) N_j = E - \varepsilon N, \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2}{2mV^{2/D}}. \quad (10)$$

Связь между температурой вырождения и числом надконденсатных частиц $\tilde{N}_d$ при $\mu > \delta > 0$ (δ сколь угодно мало) для $D > 2$ находится стандартным образом.

Итак, мы установили связь величин G_i в формуле (1) (комбинаторно-статистической) с кратностью спектра для одночастичного уравнения Шредингера, т. е. между статистическим [2] и квантово-механическим определениями бозе-частиц [1].

Остановимся более подробно на двумерном случае. При $D = 2$ задача описывается теорией чисел. Имеет место теорема Эрдёша для системы двух диофантовых уравнений

$$\sum_{j=1}^\infty N_j = N, \quad \sum_{j=1}^\infty j N_j = M, \quad (11)$$

согласно которой максимальное число решений этой системы достигается при выполнении соотношения

$$N_d = c^{-1} M_d^{1/2} \ln M_d + a M_d^{1/2} + o(M_d^{1/2}), \quad c = \pi \sqrt{\frac{2}{3}}, \quad (12)$$

а коэффициент a определяется формулой $c/2 = e^{-ca/2}$.

Эта проблема называется “*partitio numerorum*”: разложение числа M на N слагаемых. Разложение M_d на одно слагаемое дает только один вариант (т. е. существует только одно решение системы (11)). Разложение M_d на M_d слагаемых тоже дает только один вариант – в виде суммы единиц. Значит, где-то в промежутке должен быть хотя бы один максимум вариантов. Эрдёш его вычислил (см. [7]).

Если в задаче (11) число N увеличивать, а M оставлять постоянным, то число решений будет убывать. Если суммы (11) отсчитывать от нуля, а не от единицы,

$$\sum_{j=0}^{\infty} jN_j = M - N, \quad \sum_{j=0}^{\infty} N_j = N, \quad (13)$$

то число решений не будет убывать, а будет оставаться постоянным. Постараемся объяснить этот эффект. Задача Эрдёша–Ленера [8] заключается в разложении числа M_d на $N \leq N_d$ слагаемых.

Рассмотрим пример. Разложим число 5 на два слагаемых, получим $3 + 2 = 4 + 1$, итого два варианта. Если мы включим также ноль, то получим три варианта: $5 + 0 = 3 + 2 = 4 + 1$. Таким образом, включение нуля дает возможность сказать, что мы разлагаем число на $k \leq n$ слагаемых. Действительно, разложение числа 5 на три слагаемых включает все предыдущие варианты ($5 + 0 + 0$, $3 + 2 + 0$, $4 + 1 + 0$) и добавляет новые варианты, уже без нуля. Максимум при этом не сильно изменится [8], зато число вариантов не будет изменяться: нули, т. е. бозе-конденсат позволяет максимуму числа вариантов решений задачи (13) оставаться постоянным, и энтропия (логарифм числа вариантов) никогда не будет убывать – выйдет после достижения максимума на константу. Это замечательное свойство энтропии и позволяет построить в общем случае неограниченную теорию вероятностей [9].

Перейдем к физическому определению. Отметим прежде всего, что, не изменяя точности под знаком логарифма, можно заменить $\ln M_d$ на $\frac{1}{2} \ln \frac{\tilde{N}_d}{Q}$. Тогда

$$\sqrt{M_d} = \frac{2\tilde{N}_d/Q}{c^{-1} \ln(\tilde{N}_d/Q) + a} + o\left(\frac{\tilde{N}_d}{Q}\right). \quad (14)$$

В нашем случае $\tilde{N}_d/Q$ отвечает числу надконденсатных частиц.

Согласно формуле (9) в двумерном случае мы должны положить $D = 2$ и найти коэффициент α . Соотношение (14) дает связь $\tilde{N}_d$ и T_d в силу того, что число частиц в конденсате составляет $N_d/2$.

Повторим эвристические соображения, касающиеся перехода через точку T_d , которые автор привел в работе [10]. Автор обосновал и использовал бозе-статистику дробного числа степеней свободы для классической термодинамики, где значению T_d отвечает критическая температура. Автор показал их совпадение. В примере, описывающем возникновение димера, показано, что при $T = T_c$ “замораживается степень свободы”, и мы получаем не три степени свободы, а две. Для димера при $T > T_c$ с учетом колебательных степеней свободы их число равно 6. Две степени свободы получаются в предположении, что при $T = T_c$ у димера замораживаются и колебательные степени свободы. Если принять это эвристическое допущение для квантового случая, то при $T < T_d$ возникают димеры с двумя степенями свободы и димеры с шестью степенями свободы. Это отвечает двухжидкостной модели Тисса–Ландау. В этом случае димеры с двумя степенями свободы дают λ -точку,

а димеры с шестью степенями свободы – сверхтекучесть. Действительно, в двумерном случае

$$c_p \cong \frac{2T}{T_d} \int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} + \frac{T}{T_d} \int_0^\infty \frac{e^\xi \xi d\xi}{(e^\xi - \mu/T - 1)^2} + O\left(\frac{T - T_d}{T_d}\right),$$

и мы получаем логарифмическую расходимость в точке $\xi = 0$ при $\mu \rightarrow 0$.

Итак, если мы рассматриваем N -частичное уравнение Шредингера, собственные функции которого симметричны относительно перестановки частиц, то парастатистическая поправка приводит к тому, что в конденсате оказываются $o(N)$ частиц, когда $T = T_d$ и $N = N_d$. При $N > N_d$ все лишние частицы переходят в конденсатное состояние, что и определяет зависимость температуры T от N , а значит, и зависимость N от температуры при $T < T_d$.

Нас может интересовать также случай, когда N не столь велико, как в статистической физике, т.е. состояние, которое называется мезоскопическим (см. [10]). В этом случае мы воспользуемся идеей В. А. Фока для уравнений Хартри, которые приводят к уравнениям Хартри–Фока, хорошо описывающим эксперимент для не столь большого числа электронов атома.

Именно, рассмотрим одночастичное уравнение среднего поля (самосогласованного поля) и применим для полученного одетого потенциала процедуру перехода к N -частичному уравнению Шредингера с одетым потенциалом аналогично тому, как мы это сделали выше для оператора $\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$. Здесь можно рассмотреть два пути. Первый путь – это путь, который избрал В. А. Фок и который в квазиклассическом пределе приводит к уравнениям Томаса–Ферми для одетого потенциала. Второй путь – это путь, когда мы рассматриваем температурные уравнения Хартри (см. [11]) и в классическом пределе приходим к температурным уравнениям Томаса–Ферми.

Поскольку величина T_d мала, проще применить первый способ и найти одетый потенциал.

Пусть $V(q - q')$ – потенциал парного взаимодействия такой, что $\int |V(r)| dr < \infty$. Одетый потенциал $W(q)$ выражается формулой

$$W(q) = U(q) + \int V(q - q') |\psi(q')|^2 dq',$$

где $U(q)$ – внешний потенциал, а $\psi(q')$ – собственная функция уравнения Шредингера. Данное уравнение зависит от одетого потенциала и является, таким образом, уравнением с “унитарной” нелинейностью. Его разложение по степеням $\hbar$ можно найти методом комплексного роста с точностью $O(\hbar^k)$, где k – любое сколь угодно большое число¹⁾ (см. [19], где система (63) определяет комплексный росток; см. также [20]–[25]).

2. БОЗЕ-СТАТИСТИКА ДЛЯ КЛАССИЧЕСКОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА И ЖИДКОСТИ. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ИЗ НОВОГО КЛАССИЧЕСКОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА В НОВУЮ КЛАССИЧЕСКУЮ ИДЕАЛЬНУЮ ЖИДКОСТЬ

2.1. Новый идеальный газ. Для классических некантовых объектов статистика Больцмана объективно верна. Однако денежные купюры *по закону* неразличимы. Различимость предметов обихода, которые заказываются on-line, нужно доказывать в суде.

¹⁾При $U(q) \equiv 0$ получается знаменитое уравнение Боголюбова [12]. Возникновение димеров приводит к ультравторичному квантованию, т.е. к операторам рождения и уничтожения пар. Это позволяет удовлетворить краевым условиям в капилляре [13]–[18].

Студенту легко объяснить, что перестановка классических объектов приводит к новому состоянию, но судье или прибору, который не различает перестановку, это объяснить невозможно. Прибор, измеряющий плотность внутри сосуда с классическим газом в состоянии равновесия, не различает перестановку частиц газа. Прибор определяет их суммарное число, а сумма от перестановки слагаемых не меняется.

Действительно, физик считает, что, переставив частицы газа, согласно Больцману мы получим новое состояние. Но прибор, измеряющий плотность (это делается, как правило, фокусировкой лучей, причем в фокусе находится более миллиона частиц газа) по интерферометру Релея или с помощью коэффициента преломления, который пропорционален плотности, этого не знает. Он даст то же значение плотности, что и до изменения нумерации двух частиц. Преподаватель по термодинамике может втолковать это студентам. Но прибору это втолковать невозможно. Он это состояние не чувствует.

“Нужно применить более чувствительный прибор”, – говорит физик-теоретик. Но физик-экспериментатор отказывает ему. Такой прибор очень трудно применить для столь плотного газа, да это и не нужно.

Это соображение приводит к отказу от статистики Больцмана в случае равновесной термодинамики в пользу статистики Бозе–Эйнштейна.

Автором введено понятие дробного числа степеней свободы (см., например, [29]). Это среднее число степеней свободы по всем молекулам, обладающим различными энергиями при средней энергии, равной kT , где k – постоянная Больцмана, а T – температура. Среднее число степеней свободы D_0 определяется при $\mu = 0$ для критического фактора сжимаемости $Z_c = P_c/\rho_c T_c$ (T_c , P_c , ρ_c обозначают соответственно критическую температуру, критическое давление, критическую плотность; $\rho = N/V$). Совпадение с экспериментом продемонстрировано на рис. 1 в работе [29].

Таким образом, каждому газу, отвечающему чистому веществу, т.е. молекулам одного вида, определяемой таблицей Менделеева, соответствует своя формула для нового идеального газа (газа с не взаимодействующими частицами). Случай смеси газов мы обсудим в разделе 3.

2.2. Новая идеальная жидкость. Автор ввел понятие классической несжимаемой идеальной жидкости, отвечающей распределению Бозе–Эйнштейна (при $\gamma \leq 0$ с парастатистической поправкой автора), полагая, что это некоторая модель. Но оказалось, как это следует из теории вероятностей, разработанной автором для неограниченно растущих значений случайной величины, что это ровно та жидкость, в которую должен переходить новый идеальный газ. Иными словами, как старый больцмановский идеальный газ не является моделью, а точно выводится из распределения Больцмана, так и новая идеальная жидкость точно выводится в случае, когда известно осредненное число степеней свободы D для данной молекулы. То же самое верно и для смесей чистых новых идеальных газов и чистых (т.е. состоящих из молекул одного вида) идеальных жидкостей. Для дробных значений D удобнее ввести параметр $\gamma = D/2 - 1$.

Рассмотрим несжимаемую идеальную жидкость. Каждому значению $T \leq T_c$ будет отвечать величина $N_c = T^{1+\gamma_c} \zeta(1+\gamma_c)$, где γ_c определяется из условия

$$\frac{\zeta(\gamma_c + 2)}{\zeta(\gamma_c + 1)} = Z_c = \frac{P_c V_c}{N_c T_c}, \quad D_c = 2(\gamma_c + 1)$$

при $\tilde{\mu} = 0$, где $\tilde{\mu}$ – химический потенциал жидкости. Мы имеем

$$dE = T dS - \mu dN + P dV. \quad (15)$$

Поскольку для несжимаемой жидкости $dN = 0$, $dV = 0$, максимум по γ энтропии

$$S = T^{\gamma+1} \frac{\zeta(\gamma+2)}{\zeta(\gamma_c+2)}$$

достигается при $\gamma = 0$.

Конечная точка жидкой фазы получается при $Z = Z_c$ и, следовательно, при $P = T^{\gamma_c+2} \zeta(\gamma_c+2)$. Из условия $Z = Z_c$ мы получаем величину $\tilde{\mu}$ в конечной точке. На плоскости $\{Z, P\}$ изотерма для жидкости – это прямая линия, приходящая из точки $Z = 0$, $P = 0$ в указанную выше конечную точку.

Равенство действий при деквантовании²⁾ лагранжева многообразия газ–жидкость приводит к условию равенства μ и $\tilde{\mu}$, которое и определяет фазовый переход из газа в жидкость, совпадающее с правилом Максвелла.

2.3. Отрицательное давление для несжимаемой жидкости ($-1 < \gamma < 0$).

В качестве модели для “растяжения” жидкости можно рассматривать толстую резину с множеством мелких прорезей (см. приложение в работе [31]), которая почти несжимаема, а при растяжении из-за дырок-прорезей имеет небольшой модуль Юнга. Растяжение жидкости естественно рассматривать как появление нанодырок – отрицательной энергии PV , которую можно трактовать как отрицательное давление (давление дырок).

Точка спинодали – это точка $\tilde{\mu} = 0$. Парастатистическая поправка приводит к следующей выпуклой функции:

$$F(\xi) = \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{e^\xi - 1} \right).$$

При $\gamma < 0$ и $\tilde{\mu} = 0$ имеем

$$N_c = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^\gamma}{e^{bj} - 1} = \sum_{j=1}^{\infty} j^\gamma \frac{1}{bj} - \sum_{j=1}^{\infty} j^\gamma F(bj). \quad (16)$$

Поскольку функция $f(x) = x^\gamma F(bx)$ монотонно убывает,

$$\sum_{j=1}^{\infty} j^\gamma F(bj) = \sum_{j=1}^{\infty} f(j) \leq \int_0^{\infty} f(x) dx = \int_0^{\infty} x^\gamma F(bx) dx = b^{-\gamma-1} \int_0^{\infty} x^\gamma F(x) dx \quad (17)$$

(неравенство Назайкинского).

В результате

$$N|_{\tilde{\mu}=0} = b^{-1} \zeta(1-\gamma) + O(b^{-1-\gamma}), \quad \gamma < 0, \quad b = \frac{1}{T} \quad (\text{при } \tilde{\mu} = 0, T = T_c). \quad (18)$$

Таким образом, при $\gamma < 0$ (т.е. при отрицательных давлениях) значение $N|_{\tilde{\mu}=0}$ пропорционально значению T .

2.4. Фазовый переход нового идеального газа в новую идеальную жидкость. Выше мы привели способ определения значения химического потенциала газовой ветви, при котором осуществляется фазовый переход в жидкую фазу. Он основан на выборе $\tilde{\mu}_0$ из условия, что при $T = T_c$ фазовый переход отсутствует. Мы видели, что если выбрать значение жидкой спинодали из формулы (18)

²⁾ Деквантование означает введение малой вязкости, которая впоследствии стремится к нулю, аналогично такой же процедуре для ударных волн [30].

(см. также (21)), то возникает щель как для давления и плотности, так и для фактора сжимаемости Z . При переходе к точке бозе-конденсата имеет место щель и для химического потенциала жидкой фазы в области отрицательных энергий. В настоящем пункте мы найдем точку изотермы–изобары жидкости при медленном стремлении величины $\varkappa = -\mu/T$ к нулю.

Отметим, что окончательный ответ не зависит от скорости стремления $\varkappa$ к нулю. Прежде всего мы учтем, что N_c хотя и велико, но конечно, следовательно, нужно использовать парастатистическую поправку. Напомним соотношение

$$\Omega = -T \sum_k \ln \left(\frac{1 - e^{N(\mu - \varepsilon_k)/T}}{1 - e^{(\mu - \varepsilon_k)/T}} \right)$$

для Ω -потенциала при нормировке (см. (9))

$$\alpha = \frac{1}{\Gamma(1 + D/2)}. \quad (19)$$

Применяя формулу Эйлера–Маклорена, получаем

$$\sum_{j=1}^n \left(\frac{j^\gamma}{e^{bj+\varkappa} - 1} - \frac{kj^\gamma}{e^{b kj+\varkappa} - 1} \right) = \frac{1}{\gamma + 1} \int_0^\infty \left(\frac{1}{e^{bx+\varkappa} - 1} - \frac{k}{e^{b kx+\varkappa} - 1} \right) dx^{\gamma+1} + R,$$

где $k = N$ и $b = 1/T$. Положим $\alpha = \gamma + 1$. Здесь остаток R удовлетворяет оценке

$$|R| \leq \frac{1}{\alpha} \int_0^\infty |f'(x)| dx^\alpha, \quad \text{где} \quad f(x) = \frac{1}{e^{bx+\varkappa} - 1} - \frac{k}{e^{b kx+\varkappa} - 1}.$$

Вычисляя производную, получаем

$$\begin{aligned} f'(x) &= \frac{bk^2 e^{k(bx+\varkappa)}}{(e^{k(bx+\varkappa)} - 1)^2} - \frac{be^{bx+\varkappa}}{(e^{bx+\varkappa} - 1)^2}, \\ |R| &\leq \frac{1}{\alpha} \int_0^\infty \left| \frac{k^2 e^{k(y+\varkappa)}}{(e^{k(y+\varkappa)} - 1)^2} - \frac{e^{y+\varkappa}}{(e^{y+\varkappa} - 1)^2} \right| dy^\alpha. \end{aligned} \quad (20)$$

Имеем также

$$\frac{e^y}{(e^y - 1)^2} = \frac{1}{y^2} + \psi(y),$$

где функция $\psi(y)$ гладкая и $|\psi(y)| \leq C(1 + |y|)^{-2}$. Подставляя эту формулу в (20), получаем

$$\begin{aligned} |R| &\leq \frac{1}{\alpha} \int_0^\infty |k^2 \psi(k(y + \varkappa)) - \psi(y + \varkappa)| dy^\alpha \leq \\ &\leq k^{2-\alpha} \int_{k\varkappa}^\infty |\psi(y)| dy^\alpha + \int_{\varkappa}^\infty |\psi(y)| dy \leq \frac{Ck^{2-\alpha}}{1 + (k\varkappa)^{2-\alpha}} \end{aligned}$$

с некоторой постоянной C . Например, если $\varkappa \sim \ln^{-1/4} k$, то мы имеем оценку $|R| \sim O((\ln k)^{(2-\alpha)/4})$. Следовательно, для $k = N_c$ и $T = T_c$, и мы получаем следующую формулу для интеграла при $\mu = 0$:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{\alpha \Gamma(\gamma + 2)} \int \frac{\xi d\xi^\alpha}{e^{b\xi} - 1} = \frac{1}{b^{1+\alpha}} \int_0^\infty \frac{\eta d\eta^\alpha}{e^\eta - 1},$$

где $\alpha = \gamma + 1$. Следовательно,

$$b = \frac{1}{\mathcal{E}^{1/(1+\alpha)}} \left(\frac{1}{\alpha \Gamma(\gamma + 2)} \int_0^\infty \frac{\xi d\xi^\alpha}{e^\xi - 1} \right)^{1/(1+\alpha)}.$$

Мы получаем (см. [32])

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{e^{b\xi} - 1} - \frac{k}{e^{kb\xi} - 1} \right\} d\xi^\alpha &= \\ &= \frac{1}{b^\alpha} \int_0^\infty \left(\frac{1}{e^\xi - 1} - \frac{1}{\xi} \right) d\xi^\alpha + \frac{1}{b^\alpha} \int_0^\infty \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{\xi(1 + (k/2)\xi)} \right) d\xi^\alpha - \\ &- \frac{k^{1-\alpha}}{b^\alpha} \int_0^\infty \left\{ \frac{k^\alpha}{e^{k\xi} - 1} - \frac{k^\alpha}{k\xi(1 + (k/2)\xi)} \right\} d\xi^\alpha = \frac{c(\gamma)}{b^\alpha} (k^{1-\alpha} - 1). \end{aligned}$$

Поскольку $k \gg 1$, получаем окончательно

$$N|_{\tilde{\mu} \rightarrow 0} = c(\gamma)^{1/(1+\gamma)} T, \quad \text{где} \quad c(\gamma) = \int_0^\infty \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{e^\xi - 1} \right) \xi^\gamma d\xi. \quad (21)$$

Из сказанного выше следует, что между (18) и (21) существует щель³⁾.

Мы видели, что соотношение $N = T^{\gamma+1} \text{Li}_{\gamma+1}(a)$, где $a = e^{-\tilde{\mu}/T}$ – активность, сопрягается с линейным соотношением $N = A(\gamma)T$, где $A(\gamma) = c(\gamma)^{1/(1+\gamma)}$, при $P < 0$, $\gamma = 0$ (а значит, $\text{Li}_{\gamma+1}(a) = -\ln(1 - a)$).

Мы можем произвести нормировку активности a в точке $T = T_c$ и найти a_0 из соотношения $-\ln(1 - a_0) = T_c^{\gamma_c} \zeta(\gamma_c + 1)$, сопрягая жидкую и газовую ветви при $T = T_c$.

Далее будем нормировать активности при $T < T_c$ на вычисленное выше значение a_0 . Тогда химические потенциалы (термодинамические потенциалы Гиббса для жидкой и газовой ветвей) будут совпадать, следовательно, при $T = T_c$ фазового перехода газ–жидкость не будет.

Теперь, чтобы изохора–изотерма несжимаемой жидкости имела место, мы должны построить ее и для плотности, меньшей чем $\rho_c = N_c = \zeta(\gamma_c + 1)T_c^{\gamma_c+1}$, а именно для

$$T^{\gamma_c} \zeta(\gamma_c + 1) = A(\gamma).$$

Пусть $T_0 = \min_{-1 < \gamma < 0} A(\gamma)$. Тем самым для каждого $T_0 < T < T_c$ мы найдем точку спинодали в области отрицательных давлений и для $T^{2+\gamma(T)} \text{Li}_{2+\gamma(T)}(a_\ell) = T^{2+\gamma_c} \zeta(2 + \gamma_c)$ получим значение $a_\tau = a_\ell/a_0$ (a_ℓ – активность жидкости).

Поскольку $N = \text{const}$ (в частности, на критической изотерме $N = \zeta(1 + \gamma_c)T_c^{1+\gamma_c}$), то при $T = T_c$ мы не можем приравнять γ нулю в соотношении $A(\gamma) = T_c^{\gamma_c} \zeta(1 + \gamma_c)$, так как $A(0) = \infty$. От того, в какой точке $\gamma^0 = 0.0001$ или $\gamma^0 = 0.1$ мы берем это значение, зависит, до какого значения T_0 мы сможем протянуть бинодаль, поскольку T_0 будет приближаться к нулю относительно значения T_c . Точку γ^0 можно определить однозначно, если известна “критическая точка” перехода жидкости в пену [28].

Отметим, что достаточно дойти до температуры тройной точки. Поэтому выбор $\gamma^0 < 0$ для конструкции бинодали не существен. Разумеется, математически проход через точку $\gamma = 0$ ($D = 2$) осуществляется, но ответ зависит от того, как химический потенциал стремится к нулю по сравнению с $b = 1/T$ (ср. формулу (7)).

Таким образом, мы получаем бинодаль с точностью до сравнительно широкой ее окрестности, что связано с существованием щели для $D < 2$ в окрестности точки, где энергия равна нулю.

Соотношение

$$P = \frac{T^{\gamma_c+2}}{Z_c} \cdot \frac{\zeta(2 - |\gamma(T)|)}{A(-|\gamma(T)|)}$$

³⁾Последнее не доказано строго. Однако это несущественно для фазового перехода.

позволяет найти значение отрицательных $P(T)$ и $\min_T P(T) < 0$ по крайней мере при T , большей или равной температуре тройной точки.

Пусть $a_g = e^{-\mu/T}$ – активность газа, $a_\ell = e^{-\tilde{\mu}/T}$ – активность жидкости. Приведем условие равенства давлений и активностей в точке фазового перехода:

$$T^{\gamma_c} \text{Li}_{2+\gamma_c}(a_g) = T^{-|\gamma(T)|} \text{Li}_{2-|\gamma(T)|}\left(\frac{a_\ell}{a_0}\right), \quad (22)$$

$$a_g = \frac{a_\ell}{a_0}. \quad (23)$$

Эти два равенства определяют значение химического потенциала $\mu = \tilde{\mu} = T \ln a_g$, при котором происходит фазовый переход газа в жидкость.

Отсюда получаем точку μ на газовой ветви в которой происходит фазовый переход нового идеального газа в новую идеальную жидкость. Лишь в случае учета взаимодействия и, следовательно, наличия Zeno line, получается хорошее совпадение с экспериментальными данными.

ЗАМЕЧАНИЕ 1. Нормировка (19) несколько упрощает выкладки (подобно, например, нормировке Ван-дер-Ваальса). Нетрудно провести все выкладки (19)–(21) без нормировки (19), а затем перейти для определенного γ^0 к нормировке Ван-дер-Ваальса: $T_r = T/T_c$, $P_r = P/P_c$. В действительности точка минимума отрицательного давления и температура в этой точке должны быть определены из эксперимента (вторая “критическая точка” перехода жидкости в пену). Ее значение однозначно определяет как α в (9), так и значение γ^0 , что очень существенно.

Очевидно, что без притяжения переход в жидкость и растяжение жидкости невозможны. Получается, что прибор, измеряющий плотность внутри сосуда, так изменяет наше представление о реальном (внешнем, объективном) мире, что эффект “обменного” притяжения, к которому привыкли в квантовой физике, сохраняется и в классической физике для классических реально различимых между собой частиц, но только в том случае, когда их достаточно много (парадокс “кучи”).

Отметим, что хотя квантовые, реально не различимые между собой бозоны при $\hbar \rightarrow 0$ и сохраняют бозе-статистическую симметрию, область перекрытия, отвечающая за обменное взаимодействие, сужается до нуля. Однако при условии $\hbar \rightarrow 0$ совместно с $N \rightarrow \infty$, эффект притяжения может сохраниться.

Пусть $T_0 = \min_{-1 < \gamma < 0} A(\gamma)$. Тем самым для каждого $T_0 < T < T_c$ мы найдем точку спинодали в области отрицательных давлений и для $T^{2+\gamma(T)} \text{Li}_{2+\gamma(T)}(a_\ell) = T^{2+\gamma_c} \zeta(2+\gamma_c)$ получим значение $a_r = a_\ell/a_0$ (a_ℓ – активность жидкости).

3. СМЕСИ ЧИСТЫХ НОВЫХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Приведем формулы для смеси двух газов.

Пусть ρ_1^{cr} и ρ_2^{cr} – критические концентрации (в единицах г/см³) и пусть N_1 и N_2 пропорциональны молярным концентрациям соответствующих газов:

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2} = \alpha, \quad \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \beta, \quad N = N_1 + N_2, \quad \alpha + \beta = 1. \quad (24)$$

Обозначим через $Z_c = \zeta(\gamma_c + 2)/\zeta(\gamma_c + 1)$ фактор сжимаемости смеси газов, а через Z_{1c} и Z_{2c} – факторы сжимаемости первого и второго газов соответственно. Из аддитивности энтропии при $\mu = 0$ получаем

$$Z_c(\gamma_c + 2) = \alpha(\gamma_{1c} + 2)Z_{1c} + \beta(\gamma_{2c} + 2)Z_{2c}. \quad (25)$$

Аналогичное соотношение имеет место для смеси нескольких новых идеальных газов, когда заданы их молярные концентрации, в силу аддитивности энтропий.

Благодарности. Автор выражает благодарность профессорам Г. И. Архипову, В. С. Воробьеву и В. Н. Чубарикову за постоянные дискуссии. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 11-01-12058-офи_м, РФФИ-CNRS № 11-01-93106_a).

Список литературы

- [1] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики*, т. 3: *Квантовая механика (нерелятивистская теория)*, Наука, М., 1974.
- [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики*, т. 5: *Статистическая физика*, Наука, М., 1976.
- [3] В. П. Маслов, *Функц. анализ и его прил.*, **37**:2 (2003), 16–27.
- [4] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **19**:2 (2012), 203–215.
- [5] I. A. Molotkov, *Russ. J. Math. Phys.*, **17**:4 (2010), 476–485.
- [6] И. А. Квасников, *Термодинамика и статистическая физика: Теория равновесных систем*, т. 2, УРСС, М., 2002.
- [7] P. Erdős, *Bull. Amer. Math. Soc.*, **52** (1946), 185–188.
- [8] P. Erdős, J. Lehner, *Duke Math. J.*, **8**:2 (1941), 335–345.
- [9] V. P. Maslov, *Math. Notes*, **91**:5–6 (2012), 697–703.
- [10] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **17**:4 (2010), 454–467.
- [11] В. П. Маслов, *Комплексные марковские цепи и континуальный интеграл Фейнмана для нелинейных уравнений*, Наука, М., 1976.
- [12] Н. Н. Боголюбов, “К теории сверхтекучести”, *Избранные труды*, т. 2, Наукова Думка, Киев, 1970, 210–224.
- [13] В. П. Маслов, *ТМФ*, **143**:3 (2005), 307–327.
- [14] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **12**:3 (2005), 369–378.
- [15] В. П. Маслов, *ТМФ*, **153**:3 (2007), 388–408.
- [16] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **14**:3 (2007), 304–318.
- [17] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **14**:4 (2007), 453–464.
- [18] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **15**:1 (2008), 98–101.
- [19] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **3**:2 (1995), 271–276.
- [20] В. П. Маслов, О. Ю. Шведов, *Метод комплексного роста в задаче многих частиц и в квантовой теории поля*, Эдиториал УРСС, М., 2000.
- [21] В. П. Маслов, *Комплексный метод ВКБ в нелинейных уравнениях*, Наука, М., 1977.
- [22] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **55**:3 (1994), 96–108.
- [23] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **58**:6 (1995), 933–936.
- [24] В. П. Маслов, О. Ю. Шведов, *Матем. заметки*, **61**:5 (1997), 790–792.
- [25] В. П. Маслов, *Функц. анализ и его прил.*, **33**:4 (1999), 50–64.
- [26] V. P. Maslov, *Math. Notes*, **85**:1 (2009), 146–150.
- [27] E. M. Apfelbaum, V. S. Vorob'ev, *J. Phys. Chem. B*, **113**:11 (2009), 3521–3526.
- [28] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **18**:4 (2011), 440–464.
- [29] В. П. Маслов, *ТМФ*, **170**:3 (2012), 457–467.
- [30] В. П. Маслов, *Итоги науки и техн. Совер. пробл. матем.*, **8** (1977), 199–271.
- [31] V. P. Maslov, P. P. Mosolov, *Nonlinear wave equations perturbed by viscous terms*, De Gruyter Expositions in Mathematics, **31**, Walter de Gruyter, Berlin–New York, 2000.
- [32] V. P. Maslov, *Threshold levels in economics*, arXiv:0903.4783.