ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА Том 172, № 3 сентябрь, 2012

© 2012 г.

В. П. Маслов*[†]

ОБ УЧЕТЕ ПАРАСТАТИСТИЧЕСКИХ ПОПРАВОК 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

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

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

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

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

 $^{^{\}dagger} \Gamma$ осударственный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, Россия

где D – размерность пространства. Асимптотика

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

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

В [2] вслед за Эйнштейном произведен предельный переход при $N \to \infty$, 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 $T_{\rm d}$ скапливаются лишние частицы, число которых превышает некоторое значение $N_{\rm d}\gg 1$. Теоретическое открытие этой точки предвосхитило целый ряд экспериметов, 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 $N_{\rm d} \gg 1$ (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:

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

В нашем случае $k = N_{\rm d}$, а точка конденсата $\varepsilon_0 = 0$.

470 В.П. МАСЛОВ

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 $N\to\infty,\,\mu>\delta>0$, где δ сколь угодно мало.

Разлагая (5) в точке $\varepsilon_0=0$ по малому параметру $x=\mu N_{\rm d}/T_{\rm d}$, где $N_{\rm d}$ – число частиц, отвечающее вырождению, обозначая $\xi=-\mu/T_{\rm d}$, получим

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

Так, если $x\to 0$, то $n_0=N_{\rm d}/2$ и значит, число n_0 в конденсате при $T=T_{\rm d}$ не превосходит $N_{\rm d}/2$. Если x=1.57, то $n_0\approx N_{\rm d}/10$. Это, разумеется, сказывается на температуре вырождения, поскольку она выражается только через число надконденсатных частиц $\widetilde{N}_{\rm d}$, а не через общее число частиц $N_{\rm d}$, равное сумме $\widetilde{N}_{\rm d}$ и числа частиц в конденсате.

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

Положим $M=E_{\rm d}/\varepsilon_1$, где ε_1 – коэффициент в формуле (3) при j=1. Находим $E_{\rm d}$:

$$E_{\rm d} = \int_0^\infty \frac{|p|^2 / 2m}{e^{(|p|^2 / 2m) / T_{\rm d}} - 1} d\varepsilon, \tag{7}$$

где

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

Отсюда получаем коэффициент α в формуле

$$E_{\rm d} = \alpha T_{\rm d}^{2+\gamma} \zeta \left(1 + \frac{D}{2} \right) \Gamma \left(1 + \frac{D}{2} \right), \tag{9}$$

где ζ – дзета-функция Римана.

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

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

Связь между температурой вырождения и числом надконденсатных частиц $\widetilde{N}_{\rm d}$ 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

$$\sum_{j=1}^{\infty} N_j = N, \qquad \sum_{j=1}^{\infty} j N_j = M, \tag{11}$$

согласно которой максимальное число решений этой системы достигается при выполнении соотношения

$$N_{\rm d} = c^{-1} M_{\rm d}^{1/2} \ln M_{\rm d} + a M_{\rm d}^{1/2} + o(M_{\rm d}^{1/2}), \qquad c = \pi \sqrt{\frac{2}{3}},$$
 (12)

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

Эта проблема называется "partitio numerorum": разложение числа M на N слагаемых. Разложение $M_{\rm d}$ на одно слагаемое дает только один вариант (т. е. существует только одно решение системы (11)). Разложение $M_{\rm d}$ на $M_{\rm d}$ 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,

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

то число решений не будет убывать, а будет оставаться постоянным. Постараемся объяснить этот эффект. Задача Эрдёша–Ленера [8] заключается в разложении числа $M_{\rm d}$ на $N\leqslant N_{\rm d}$ 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 $k\leqslant n$ 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 $\ln M_{\rm d}$ на $\frac{1}{2} \ln \frac{\tilde{N}_{\rm d}}{O}$. Тогда

$$\sqrt{M_{\rm d}} = \frac{2\tilde{N}_{\rm d}/Q}{c^{-1}\ln(\tilde{N}_{\rm d}/Q) + a} + o\left(\frac{\tilde{N}_{\rm d}}{Q}\right). \tag{14}$$

В нашем случае $\widetilde{N}_{\mathrm{d}}/Q$ отвечает числу надконденсатных частиц.

Согласно формуле (9) в двумерном случае мы должны положить D=2 и найти коэффициент α . Соотношение (14) дает связь $\widetilde{N}_{\rm d}$ и $T_{\rm d}$ в силу того, что число частиц в конденсате составляет $N_{\rm d}/2$.

Повторим эвристические соображения, касающиеся перехода через точку $T_{\rm d}$, которые автор привел в работе [10]. Автор обосновал и использовал бозе-статистику дробного числа степеней свободы для классической термодинамики, где значению $T_{\rm d}$ отвечает критическая температура. Автор показал их совпадение. В примере, описывающем возникновение димера, показано, что при $T=T_{\rm c}$ "замораживается степень свободы", и мы получаем не три степени свободы, а две. Для димера при $T>T_{\rm c}$ с учетом колебательных степеней свободы их число равно 6. Две степени свободы получаются в предположении, что при $T=T_{\rm c}$ у димера замораживаются и колебательные степени свободы. Если принять это эвристическое допущение для квантового случая, то при $T<T_{\rm d}$ 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,

472 В. П. МАСЛОВ

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

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

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

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 $T=T_{\rm d}$ и $N=N_{\rm d}$. При $N>N_{\rm d}$ все лишние частицы переходят в конденсатное состояние, что и определяет зависимость температуры T от N, а значит, и зависимость N от температуры при $T< T_{\rm d}$.

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 $\frac{h^2}{2m}\Delta$. 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 $T_{\rm d}$ 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 h можно найти методом комплексного ростка с точностью $O(h^k)$, 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 неквантовых 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 $Z_{\rm c}=P_{\rm c}/\rho_{\rm c}T_{\rm c}$ ($T_{\rm c},\ P_{\rm c},\ \rho_{\rm c}$ 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, определяемого таблицей Менделеева, соответствует своя формула для нового идеального газа (газа с невзаимодействующими 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 $\gamma\leqslant 0$ 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 $T\leqslant T_{\rm c}$ будет отвечать величина $N_{\rm c}=T^{1+\gamma_{\rm c}}\zeta(1+\gamma_{\rm c})$, где $\gamma_{\rm c}$ определяется из условия

$$\frac{\zeta(\gamma_{\rm c} + 2)}{\zeta(\gamma_{\rm c} + 1)} = Z_{\rm c} = \frac{P_{\rm c}V_{\rm c}}{N_{\rm c}T_{\rm c}}, \qquad D_{\rm c} = 2(\gamma_{\rm c} + 1)$$

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

$$dE = T dS - \mu dN + P dV. \tag{15}$$

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 $Z=Z_{\rm c}$ и, следовательно, при $P=T^{\gamma_{\rm c}+2}\zeta(\gamma_{\rm c}+2)$. Из условия $Z=Z_{\rm c}$ мы получаем величину $\widetilde{\mu}$ 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 деквантовании $^{2)}$ лагранжева многообразия газ—жидкость приводит к условию равенства μ и $\widetilde{\mu}$, 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 $\widetilde{\mu}=0$. Парастатистическая поправка приводит к следующей выпуклой функции:

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

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

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

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

$$\sum_{j=1}^{\infty} j^{\gamma} F(bj) = \sum_{j=1}^{\infty} f(j) \leqslant \int_{0}^{\infty} f(x) \, dx = \int_{0}^{\infty} x^{\gamma} F(bx) \, dx = b^{-\gamma - 1} \int_{0}^{\infty} x^{\gamma} F(x) \, dx \quad (17)$$

(неравенство Назайкинского).

В результате

$$N|_{\widetilde{\mu}=0} = b^{-1}\zeta(1-\gamma) + O(b^{-1-\gamma}), \qquad \gamma < 0, \qquad b = \frac{1}{T} \pmod{\widetilde{\mu}} = 0, \ T = T_c).$$
 (18)

Таким образом, при $\gamma < 0$ (т. е. при отрицательных давлениях) значение $N|_{\widetilde{\mu}=0}$ 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 $T=T_{\rm c}$ 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 $N_{\rm c}$ 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))

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

Применяя формулу Эйлера-Маклорена, получаем

$$\sum_{j=1}^{n} \left(\frac{j^{\gamma}}{e^{bj+\varkappa} - 1} - \frac{kj^{\gamma}}{e^{bkj+\varkappa}} \right) = \frac{1}{\gamma + 1} \int_{0}^{\infty} \left(\frac{1}{e^{bx+\varkappa} - 1} - \frac{k}{e^{bkx+\varkappa} - 1} \right) dx^{\gamma + 1} + R,$$

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

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

Вычисляя производную, получаем

$$f'(x) = \frac{bk^2 e^{k(bx+\varkappa)}}{(e^{k(bx+\varkappa)} - 1)^2} - \frac{be^{bx+\varkappa}}{(e^{bx+\varkappa} - 1)^2},$$

$$|R| \leqslant \frac{1}{\alpha} \int_0^\infty \left| \frac{k^2 e^{k(y+\varkappa)}}{(e^{k(y+\varkappa)} - 1)^2} - \frac{e^{y+\varkappa}}{(e^{y+\varkappa} - 1)^2} \right| dy^\alpha.$$
(20)

Имеем также

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

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

$$|R| \leqslant \frac{1}{\alpha} \int_0^\infty \left| k^2 \psi \left(k(y + \varkappa) \right) - \psi(y + \varkappa) \right| dy^\alpha \leqslant$$

$$\leqslant k^{2-\alpha} \int_{k\varkappa}^\infty |\psi(y)| \, dy^\alpha + \int_{\varkappa}^\infty |\psi(y)| \, dy \leqslant \frac{Ck^{2-\alpha}}{1 + (k\varkappa)^{2-\alpha}}$$

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 $k=N_{\rm c}$ и $T=T_{\rm c}$, 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])

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

Поскольку $k \gg 1$, получаем окончательно

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

Из сказанного выше следует, что между (18) и (21) существует щель $^3)$.

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

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

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

Теперь, чтобы изохора—изотерма несжимаемой жидкости имела место, мы должны построить ее и для плотности, меньшей чем $\rho_{\rm c}=N_{\rm c}=\zeta(\gamma_{\rm c}+1)T_{\rm c}^{\gamma_{\rm c}+1},$ 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 $T^{2+\gamma(T)} \operatorname{Li}_{2+\gamma(T)}(a_\ell) = T^{2+\gamma_c} \zeta(2+\gamma_c)$ получим значение $a_{\mathbf{r}} = a_\ell/a_0$ (a_ℓ – активность жидкости).

Поскольку N= const (в частности, на критической изотерме $N=\zeta(1+\gamma_{\rm c})T_{\rm c}^{1+\gamma_{\rm c}}),$ то при $T=T_{\rm c}$ мы не можем приравнивать γ нулю в соотношении $A(\gamma)=T_{\rm c}^{\gamma_{\rm c}}\zeta(1+\gamma_{\rm c}),$ 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 $T_{\rm c}$. 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 $a_{\rm g}=e^{-\mu/T}$ – активность газа, $a_\ell=e^{-\widetilde{\mu}/T}$ – активность жидкости. Приведем условие равенства давлений и активностей в точке фазового перехода:

$$T^{\gamma_{c}} \operatorname{Li}_{2+\gamma_{c}}(a_{g}) = T^{-|\gamma(T)|} \operatorname{Li}_{2-|\gamma(T)|} \left(\frac{a_{\ell}}{a_{0}}\right), \tag{22}$$
$$a_{g} = \frac{a_{\ell}}{a_{0}}. \tag{23}$$

$$a_{\rm g} = \frac{a_{\ell}}{a_0}. (23)$$

Эти два равенства определяют значение химического потенциала $\mu=\widetilde{\mu}=T\ln a_{
m g},$ 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: $T_{\rm r} = T/T_{\rm c}, \ P_{\rm r} = P/P_{\rm c}$. 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 $h \to 0$ и сохраняют бозе-статистическую симметрию, область перекрытия, отвечающая за обменное взаимодействие, сужается до нуля. Однако при условии $h \to 0$ совместно с $N \to \infty$, эффект притяжения может сохраниться.

Пусть $T_0 = \min_{-1 < \gamma < 0} A(\gamma)$. Тем самым для каждого $T_0 < T < T_{\rm c}$ мы найдем точку спинодали в области отрицательных давлений и для $T^{2+\gamma(T)} \operatorname{Li}_{2+\gamma(T)}(a_\ell) =$ $T^{2+\gamma_{\rm c}}\zeta(2+\gamma_{\rm c})$ получим значение $a_{\rm r}=a_{\ell}/a_0~(a_{\ell}$ – активность жидкости).

3. СМЕСИ ЧИСТЫХ НОВЫХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Приведем формулы для смеси двух газов.

Пусть $\rho_1^{\rm cr}$ и $\rho_2^{\rm cr}$ – критические концентрации (в единицах г/см³) и пусть N_1 и N_2 пропорциональны молярным концентрациям соответствующих газов:

$$\frac{N_1}{N_1+N_2}=\alpha, \qquad \frac{N_2}{N_1+N_2}=\beta, \qquad N=N_1+N_2, \qquad \alpha+\beta=1. \tag{24}$$
 Обозначим через $Z_{\rm c}=\zeta(\gamma_{\rm c}+2)/\zeta(\gamma_{\rm c}+1)$ фактор сжимаемости смеси газов, а через

 $Z_{
m 1c}$ и $Z_{
m 2c}$ – факторы сжимаемости первого и второго газов соответственно. Из аддитивности энтропии при $\mu=0$ получаем

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

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

478 В.П. МАСЛОВ

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 а).

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 ростка 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, Φ ункц. 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. Совр. 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.