Математические заметки

Том 89 выпуск 2 февраль 2011

УДК 519.2

Математическое разрешение парадокса Гиббса

В. П. Маслов

В работе построено новое распределение, отвечающее реальному благородному газу, а также уравнение состояний для него.

Библиография: 11 названий.

Поскольку все работы автора по этой проблеме[1] были опубликованы по-английски, в данной работе дается их краткий обзор на русском языке.

Парадокс Гиббса был камнем преткновения для многих физиков, в том числе для таких как Эйнштейн, Гиббс, Планк, Ферми и др. (15 физиков-нобелевских лауреатов занимались этой проблемой), а также для двух великих математиков – фон Неймана и Пуанкаре. Не получив математического решения, Пуанкаре пришел к попытке решить проблему на общефилософском уровне[2].

Свою философию Пуанкаре строит так, чтобы оправдать противоречие двух физических теорий. Он пишет, в частности: "Если физик констатирует противоречие между двумя теориями, одинаково дорогими ему, он иногда говорит: не станем об этом беспокоиться; пусть промежуточные звенья цепи скрыты от нас – мы будем крепко держать ее концы ... . Может случиться, что и та и другая теория выражают действительные отношения, а противоречие лежит лишь в символах, в которые мы обрядили реальность" [2; с. 104].

Подобно тому, как правила арифметики используются в математике, феноменологическая термодинамика используется в гидродинамике, химии, биологии. Чтобы понять математикам, что означает парадокс Гиббса, нужно представить себе ситуацию, когда в результате строгих математических вычислений получилось бы, что $5 = 2$. Поэтому это противоречие в вычислении энтропии, которое получил Гиббс, являлось столь существенным, что сам Пуанкаре "впал в ересь" с точки зрения идеологии материализма В. И. Ленина.

Если не искать символы, в которые мы обрядили реальность, то для того, чтобы дать окончательное решение этой проблемы, необходимо привести новое одночастичное распределение вместо распределения Максвелла–Больцмана, такое, чтобы оно совпадало с распределением Максвелла–Больцмана при некоторых значениях параметров и давало бы не только те результаты натурных экспериментов, которые

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-01-12063-офи_м).

[1]Эти работы были опубликованы в английской версии журнала "Математические заметки" в номерах **85**:5–**88**:6.

[2]Существование парадокса Гиббса в модели идеального газа Пуанкаре доказал Козлов [1].

проводились во времена Пуанкаре, но и соответствовали новейшим наблюдениям, тем более что сегодня все эксперименты можно провести в состоянии невесомости.

В действительности, новое распределение, приводимое автором в данной работе, дает не только все феноменологические законы, которые были открыты великими физиками, но и перекликается с современными попытками объяснить некоторые фрагменты фазовых переходов: фрактальной размерностью, перколяцией, димерами, кластерами. До сих пор эти новые теоретические соображения не очень увязывались со старыми концепциями классиков. Новое распределение полностью устраняет эти расхождения: в нем присутствуют и дробные (фрактальные) размерности, и димеры, и, самое главное, присутствуют метастабильные состояния, которые принципиально отвергались старой термодинамической концепцией, хотя в эмпирической формуле Ван-дер-Ваальса они присутствовали, правда, были далеки от натурных данных. Впоследствие были предприняты многочисленные попытки эмпирического улучшения этих формул (подгонки под отдельные эксперименты).

Как говорил Дирак, надо понять решение центральной – основной проблемы данной науки, а остальные проблемы решатся сами собой – это общее свойство физики.

Приводимое ниже распределение зависит от заданного заранее потенциала взаимодействия между частицами. Численные результаты, которые мы приводим, относятся к самому распространенному взаимодействию, отвечающему потенциалу Леннарда–Джонса. Но если брать другой потенциал взаимодействия, то все равно и схема определения критических констант (T_{cr}, Z_{cr}, ρ_{cr} и T_B, ρ_B) останется прежней, и основные положения теории распределения целых чисел не изменятся.

Все данные, которые приводит автор, совпадают с данными для благородных газов настолько, насколько благородные газы согласно закону соответственных состояний совпадают между собой.

Конструкция распределения состоит из двух частей. Первая – это теория чисел и распределения теории чисел для дробных (“фрактальных”) размерностей[3], меняющихся между 3 и 2. Эта часть общая для любого взаимодействия. Она разбивается на две альтернативы (немедленный останов – аналог бозе-конденсата и медленный спуск как альтернатива бозе-конденсата). Вторая – это классическая статистика для рассеяния пар частиц, отвечающего потенциалу Леннарда–Джонса. Эта часть разбивается еще на две части: 2a) без учета “одетого” взаимодействия, т.е. учитывается взаимодействие только двух частиц, когда взаимодействие с остальными частицами пренебрежимо мало (находится T_{cr} и T_B); 2b) с учетом взаимодействия всех частиц. Последнее позволяет найти константы Z_{cr}, T_B, ρ_B и так называемую Zeno line. Из 1) следует, что в этих точках фокус столь велик, что эти величины сохранятся и в статистике теории чисел дробной размерности. А линия $Z = 1$ (Zeno line) уже означает переход в классическую статистику Больцмана.

1. Теория чисел

1.1. Знаменитая задача теории чисел. Задача разбиения целых чисел на слагаемые восходит к древности. Уже в обзоре Л. Эйлера “Введение в анализ бесконечных” (Introductio in analysin infinitorum), опубликованной в 1748 г., есть целая глава, посвященная partitio numerorum (разбиению чисел на слагаемые).

[3]Мы не доказываем здесь совпадение дробных размерностей, приведенных автором, с размерностями Хаусдорфа, а следуем определению Вершика [3] и Манина [4].

Автор неоднократно разбирал пример “фокуса” Коровьева – одного из героев романа М. А. Булгакова “Мастер и Маргарита”. Коровьев разбрасывал купюры над зрителями в варьете. Число зрителей в этом примере соответствует числу частиц N, а количество купюр $\mathscr{E}$ с точностью до некоторой единичной энергии соответствует энергии.

Коровьев раскидывал $\mathscr{E}$ купюр-червонцев по N зрителям, и он должен был определить вероятность того, сколько зрителей получат хотя бы по одному червонцу, а сколько не получат ни одного, если бы все было по-честному. Вопрос о вероятности с точки зрения философии и математической логики в принципе достаточно сложный. Великий математик Пуанкаре, который с 32-х летнего возраста заведовал кафедрой теории вероятностей и матфизики в Парижском университете, посвятил гл. XI книги “О науке” [2] исчислению вероятностей. Он дает стандартное определение вероятности как отношения числа случаев, благоприятствующих данному событию, к полному числу возможных случаев и приводит контрпример к такому определению вероятности. Это определение нужно дополнить, пишет Пуанкаре, фразой “при условии, чтобы эти случаи были равновероятны” [2; с. 116], и отмечает, что мы вернулись на круги своя: определили вероятность через вероятность.

Так что задача прежде всего состоит в том, чтобы определить, какие случаи наиболее естественно считать равновероятными. “Нам надо искать” – пишет Пуанкаре – “математическую мысль там, где она осталась чистой, т.е. в арифметике” [2; с. 13]. Мы так и поступили.

Знаменитая задача арифметики (теории чисел) “partitio numerorum” – это разложение целого числа $\mathscr{E}$ на сумму слагаемых, например,

$$5 = 1+1+1+1+1 = 2+1+1+1 = 2+2+1 = 2+3 = 3+1+1 = 4+1 = 5, \quad (1)$$

всего 7 возможностей, если от перестановки слагаемых сумма не зависит. Если разложение случайно (см. [2; гл. IV “Случайность”]), то все варианты равновозможны, и естественно именно их и считать равновероятными: вероятность любого варианта равна 1/7.

Мы возвращаемся к самым “чистым” истокам.

Общеизвестное исходное тождество для приведенной задачи в теории чисел имеет вид диофантова уравнения для неизвестных целых N_i:

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N, \qquad \sum_{i=0}^{\infty} iN_i = \mathscr{E}. \quad (2)$$

Если зрителей не более N (у нас в варьете имеется N кресел, но возможно, не на всех сидят зрители), то в зависимости от соотношения $\mathscr{E}$ и N в вероятности происходит скачок – фазовый переход.

Действительно, при $N = 1$ и $N = \mathscr{E}$, каковы бы ни были N и $\mathscr{E}$, случай (вариант) только один – его вероятность при большом $\mathscr{E}$ очень мала. Значит, существует такое N_{cr} (необязательно единственное), при котором число случаев (вариантов) разложения $\mathscr{E}$ на N_{cr} слагаемых максимальны.

Это число N_{cr} было вычислено Эрдешем в работе [5]. Оно равно

$$N_{\mathrm{cr}} = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{\mathscr{E}}}{\sqrt{\pi^2/6}} \ln\mathscr{E}(1+o(1)). \quad (3)$$

Мы ставим исходную математическую задачу по-другому. Заданы $\mathscr{E}$, и $N \leqslant \widetilde{N}$, где $\widetilde{N}$ – некоторое наперед заданное число. Нужно найти $N < \widetilde{N}$, при котором число решений диофантова неравенства

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i \leqslant \widetilde{N}, \qquad \sum_{i=0}^{\infty} iN_i = \mathscr{E}$$

максимально (а значит, более вероятно, чем любые другие). Если обозначить число решений через L, то это значит, что энтропия Хартли $S = \log_2 L$ должна быть максимальной.

Ответ в этой постановке следующий. Если $\widetilde{N} < N_{\mathrm{cr}}$, то наибольшей будет энтропия, когда имеет место равенство

$$\sum N_i = \widetilde{N} \tag{4}$$

(все кресла заняты зрителями).

Если же число $\widetilde{N} > N_{\mathrm{cr}}$, то максимальной энтропия будет в том случае, когда

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N_{\mathrm{cr}}, \qquad \sum_{i=0}^{\infty} iN_i = \mathscr{E}. \tag{5}$$

Иначе говоря, происходит скачок энтропии при переходе через N_{cr}.

Итак, если $N < N_{\mathrm{cr}}$, то максимальная вероятность получения зрителем хотя бы одной купюры при честном распределении теории чисел будет в том случае, когда все N кресел в варьете заполнены зрителями. При $N > N_{\mathrm{cr}}$ максимальная вероятность будет равна N_{cr}.

Значит, более вероятно, что зрители сверх числа N_{cr} получат ноль купюр. Заметим, что нуль отсутствовал в исходном разложении (1).

Поскольку число купюр $\mathscr{E}$ у Коровьева осталось прежним, то если N превышает N_{cr}, но не влияет на $\mathscr{E}$, $N - N_{\mathrm{cr}}$ может сохранить равенства в (2) за счет увеличения N_0 на величину $N - N_{\mathrm{cr}}$, поскольку значение N_0 не сказывается на величине $\mathscr{E}$.

Пример 1. Предположим, что у Коровьева есть $\mathscr{E} = 1000000$ купюр и в зале находятся $N = 10000$ зрителей. Согласно теории чисел и вышеприведенным соотношениям, только 1 тысяча зрителей получит купюры в том или ином количестве. Остальные 9 тысяч зрителей не получат ни одной купюры и допустим, умрут от голода. И это в лучшем случае честного разложения, когда все варианты разложения равновероятны.

Мы получили аналог бозе-конденсата, потому что энергия $\mathscr{E}$ в соотношении (2) не меняется, а число частиц увеличивается за счет увеличения числа N_0, которое не влияет на $\mathscr{E}$, так как в формуле (2) умножается на $i = 0$.

1.2. Переход к дробной размерности. Следующее замечание позволяет перенести результаты на дробные размерности[4]. Это является важнейшим обобщением для всей последующей концепции.

Рассмотрим прямую и плоскость. На прямой мы отложим точки $i = 0, 1, 2, \dots$, на осях координат x, y плоскости точки $x = i = 0, 1, 2, \dots$, $y = j = 0, 1, 2, \dots$.

[4]Впервые дробные размерности в бозе-газе рассмотрел А. М. Вершик.

Мы сопоставим этому множеству точек (i, j) точки на прямой – натуральный ряд $l = 1, 2 \ldots$.

Сопоставим каждой точке пару точек i и j по правилу $i + j = l$. Число таких точек n_l равно $l + 1$. Это двумерный случай.

Рассмотрим 3-х мерный случай. Положим на оси $z = k = 0, 1, 2, \ldots$, т.е. положим $i + j + k = l$. В этом случае число точек n_l будет равно

$$n_l = \frac{(l+1)(l+2)}{2}\,.$$

Нетрудно проверить для $d-$мерного случая, что последовательность весов (кратностей) числа вариантов $i = \sum_{k=1}^{d} m_k$, где m_k любые натуральные числа, имеет вид:

$$q_i(d) = \frac{(i+d-2)!}{(i-1)!\,(d-1)!}\,. \tag{6}$$

(Здесь d – топологическая размерность). Следовательно,

$$\sum_{i=0}^{\infty} q_i(d) N_i = \mathscr{E}, \qquad \sum_{i=0}^{\infty} N_i = N. \tag{7}$$

В той теории, которую мы строим, разность энтропий этих двух задач отличается не более, чем на $\sqrt{N \ln N}$, а это и означает, что разность "удельных" энтропий этих двух задач мала при $N \to \infty$.

Естественно вместо числа вариантов (решений) соотношений (2) и (7) рассматривать их логарифм по основанию 2 (энтропия Хартли). Тогда оказывается, что логарифмы числа решений задач (2) и (7) и соответственно задач

$$\begin{aligned} &\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N, \qquad \sum_{i=0}^{\infty} N_i q_i(d) = \mathscr{E}, \\ &\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N, \qquad \sum_{i=0}^{\infty} N_i q_i(d) \leqslant \mathscr{E}, \end{aligned} \tag{8}$$

совпадают по модулю указанной точности.

Это соображение позволяет обобщить приведенную теорию чисел на нецелые размерности. Мы рассмотрим выражения вида

$$\sum_{0}^{\infty} \frac{\Gamma(d+i-1)}{\Gamma(i+1)\Gamma(d)}\, N_i \leqslant \mathscr{E}, \tag{9}$$

$$\sum_{0}^{\infty} N_i = N \tag{10}$$

и число решений, удовлетворяющих неравенству (9) и равенству (10) при нецелом d ("фрактальная размерность"), $\Gamma(d)$ – гамма-функция.

Совпадение неразличимых вариантов типа $(4+1,\ 1+4)$ с полностью различимыми, таких как в статистике Больцмана, теории информации Шеннона, теории колмогоровской сложности и в гиббсовском ансамбле, имеет место лишь при $N = 1$ и $N = \mathscr{E}$.

1.3. Альтернатива бозе-конденсата, объединение и уменьшение степеней свободы. В примере 1, отвечающем бозе-конденсату, 9 тысяч зрителей умерло. Однако, если бы они объединились в группы по 10 человек, то каждой группе с огромной вероятностью достались бы купюры, и поделив их между собой, они не умерли бы с голода. Это, правда, уменьшило бы "число их степеней свободы", т.е. уменьшило бы "фрактальную размерность". Но никто бы не умер. Это и есть альтернатива бозе-конденсата. Как объединиться наиболее выгодным способом – об этом данный пункт.

Определим параметры β и $\mu < 0$ из системы уравнений ($\beta = 1/T$)

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{q_j}{e^{\beta j-\mu} - 1} = N, \qquad \sum_{j=0}^{\infty} \frac{j q_j}{e^{\beta j-\mu} - 1} = M. \tag{11}$$

Теорема 1. *Для произвольного целого числа $l \geqslant 0$ имеет место неравенство*

$$\mathbf{P}_M\left(\left|\sum_{j=l}^{\infty} N_j - \sum_{j=l}^{\infty} \frac{q_j}{e^{\beta j-\mu} - 1}\right| > \Delta\right) \leqslant C_s N^{-s}, \qquad s = 1, 2, \dots, \tag{12}$$

где $\Delta = N^{2/d} \ln^2 N$, а $\mathbf{P}_M$ есть отношение числа вариантов, удовлетворяющих условию (12), к общему числу решений диофантовых неравенств (9) и (10)[5].

Переходя от сумм во втором члене под знаком модуля к интегралам, согласно формулам Эйлера–Маклорена, получим выражение через полилогарифмы.

Если считать, что параметры β, μ, $\kappa = \mu\beta$, $\beta = 1/T$, и γ связаны между собой таким условием, чтобы число вариантов L решения диофантовых уравнений для $\mathscr{E}$ и N максимально возрастало, то это значит, что "удельная энтропия" S, т.е. энтропия теории чисел [6], [7], принимает максимальные значения

$$S_\gamma = N(\mathrm{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa) - \kappa \,\mathrm{Li}\, \gamma + 1(e^\kappa)) \to \max, \tag{13}$$

где Li – полилогарифм, $\kappa < 0$, при условии[6] [9]

$$\mu \, dN = 0. \tag{14}$$

Напишем уравнение согласно методу максимального градиентного спуска.

Имеем

$$\dot\gamma = \frac{\partial S}{\partial \gamma} = \frac{\partial \,\mathrm{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa)}{\partial \gamma} - \kappa \frac{\partial \,\mathrm{Li}_{\gamma+1}(e^\kappa)}{\partial \gamma}, \qquad \dot\kappa = \frac{\partial S}{\partial \kappa} = -\kappa \,\mathrm{Li}_\gamma(e^\kappa). \tag{15}$$

Это приводит в пределе к соотношению $\mathrm{Li}_{\gamma+1}(\xi) = \mathrm{const}$, т.е. $dN = 0$.

Здесь возникает затруднение вблизи точки $\kappa = 0$, так как производная по κ от $\mathrm{Li}_{\gamma+1}(e^\kappa)$ понижает размерность на единицу, а в точке $\kappa = 0$ существует особенность, регуляризация которой проделана автором в работе [8]. Окрестность этой точки при $T < T_{\mathrm{cr}}$ не столь важна, так как она находится в "далекой" метастабильной области.

После того, как мы построили Zeno line, каждая точка которой выше $\gamma = \gamma_0$ соответствует своему γ, и в силу уравнений, которые определяют Zeno line, каждому γ отвечает свое значение $\kappa(\gamma)$. Мы можем поставить начальные условия для

[5] Более точные оценки см. в [6].

[6] Условие химического равновесия.

приведенного уравнения на той точке Zeno line, которая отвечает данной изотерме $T > T_1$, согласно формуле

$$P_1 = \rho_B T_1 \left(1 - \frac{T_1}{T_B}\right), \tag{16}$$

найдя γ и $\kappa(\gamma)$ для этой точки.

Однако интересно остаться в рамках теории чисел без учета взаимодействия. Решение этой задачи позволит производить сравнение с экспериментальными кривыми в более широкой области исключительно в рамках теории чисел (см. [9]).

2. Статистика и ловушки сталкивающихся молекул. Образование димеров

2.1. Критическая температура и температура Бойля. Итак, альтернативой бозе-конденсата является объединение частиц. Оно начинается с образования димера – ассоциации в пару частиц.

В газе навстречу друг другу с бесконечно большого расстояния с начальной энергией, равной разности начальных скоростей в квадрате, деленной на $2m$, летят пары частиц. Потенциал взаимодействия между ними обозначим $\Phi(r_1 - r_2)$. В случае, если малой вязкости нет, они разлетятся по законам стандартной задачи рассеяния. Если же есть притягивающая часть взаимодействия и малая вязкость, то именно она может способствовать образованию димера.

Чтобы увязать образование димера с задачей рассеяния, необходимо задачу вращения двух частиц друг относительно друга по эллипсу увязать с начальными данными рассеивающихся частиц. Прежде всего мы рассмотрим, как это принято в молекулярной физике, изотропию газа: сколько частиц газа летят друг на друга.

Обычное рассуждение в молекулярной физике заключается в предположении симметрии среднего движения молекул по всем шести направлениям. Следовательно, друг другу навстречу движется $1/12$ часть всех частиц. Таких осей три, поэтому сталкивается $1/4$ часть всех молекул.

Как известно, в радиально-симметричном случае

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{M^2}{2mr^2} + \Phi(r) = E. \tag{17}$$

В исходных рассеивающихся частицах задается энергия E и прицельный параметр B. Момент M, как и энергия E, сохраняется. Как известно, в задаче рассеяния

$$M^2 = B^2 E. \tag{18}$$

Выразив энергию E, получим для притяжения

$$E = \frac{(mv^2)/2 + \Phi(r)}{1 - B^2/2mr^2} \tag{19}$$

в области, где $r \leqslant B$.

Мы ниже получим аналитические формулы для Zeno line и бинодали в зависимости от потенциала.

В задаче рассеяния в качестве потенциала взаимодействия рассматривают потенциал Леннарда-Джонса

$$\Phi(r', r'') = 4\varepsilon\left(\frac{a^{12}}{\|r' - r''\|^{12}} - \frac{a^6}{\|r' - r''\|^6}\right), \qquad r = r' - r'', \tag{20}$$

где ε – энергия глубины ямы, a – эффективный радиус, $\|r' - r''\|$ – расстояние между двумя частицами с радиус-векторами r', r''. В двухчастичной задаче при отсутствии внешнего потенциала задача приводится к одномерной радиально-симметричной.

В задаче (19) при различных значениях B возникают другие барьеры и ямки. В точках покоя $E_{\min}$ и $E_{\max}$ скорость равна нулю, поэтому они могут быть рассчитаны только по потенциальному члену.

Речь теперь идет не об одной частице, а о паре частиц с центром масс, который попадает в ловушку. Поэтому разность $E_{\max} - E_{\min}$ – та энергия, с которой можно выбить эту пару (димер) из ловушки.

На эксперименте может быть подсчитан процент димеров в газе. Видно, как димеры рождаются и разбиваются мономерами. Затем подсчитывается их среднее число. Чем выше температура, тем больше средняя энергия мономеров и тем меньше число димеров.

Главное, что при таком подходе у нас остается в скелете задачи рассеяния только две величины $E_{\max}$ и $E_{\min}$. Когда $E_{\max} = E_{\min}$, то ямка исчезает. Для притягивающей части потенциала Леннарда–Джонса эта энергия равна 0.8ε. С учетом вышеприведенной изотропии получаем, что средняя энергия частиц равна $(16/5)\varepsilon$. Средняя энергия – это температура $T = (16/5)(\varepsilon/k)$. Выше этой температуры ямка отсутствует. В термодинамике по физическому смыслу это так называемая температура Бойля T_B. Согласно таблице для ε по этой формуле температура Бойля для аргона (Ar) $T_B = 382$, для криптона (Kr) $T_B = 547$; по экспериментальным таблицам работы [10] для аргона $T_B = 392$, для криптона $T_B = 538$. Расхождение теоретических значений с экспериментальными составляет 2–3%.

Критическая температура $E_{\max}$ должна отвечать самой глубокой ямке – максимальному значению разности $E_{\max} - E_{\min}$ для всех прицельных параметров B. Эта разность определяет, насколько упала энергия димера после его захвата "ловушкой", и тем самым, какую энергию нужно иметь мономеру, чтобы димер выскочил из ямы (т.е. распался).

Высота барьера "защищает" возникшую пару, приведенная масса которой попала в ловушку "димера" и кластеров, от "ударов" мономеров. При уменьшении температуры $T < T_{\mathrm{cr}}$ высота барьера уменьшается, и кластеры, чтобы выжить, должны создать собственный барьер в виде микроаналога поверхностной пленки. Значит, должен появиться "домен" – трехмерный кластер (так называемый элементарный кластер), у которого существует хотя бы одна частица, защищенная другими частицами.

Вычисления дают $E_{\max} = 0.286\varepsilon/k$ в точке $\max_B(E_{\max} - E_{\min})$. Прицельный параметр в этой точке равен $B = 2.436$. В таблице приведем сравнительные данные.

Замечание 1. Определение критической температуры и температуры Бойля через глубину ямы потенциала взаимодействия ε носит весьма неточный характер, и в разных справочниках приводятся разные данные. Поэтому мы в дальнейшем бу-

Таблица

Вещество	ε, K	$T_{\text{cr}}/4$	$E_{\text{cr}} \cdot \varepsilon/k$
Ne	36.3	11	10.5
Ar	119.3	37	35
Kr	171	52	50
N_2	95,9	31	28
CH_4	148.2	47	43
C_2H_6	243.0	76	70
C_4H_{10}	313.0	106	98
AsH_3	281	93	82
GeH_4	237	77	59
H_2S	301	93	87
H_2Se	320	102	93
NH_3	300	101	87
PH_3	251.5	81	73

дем рассматривать безразмерную величину

$$\frac{T_B}{T_{\text{cr}}} = 2.79,$$

что лучше согласуется с экспериментальными данными (для аргона это значение равно 2.73).

Единственная безразмерная величина в нашей усушенной до скелета задаче является $E_{\min}/E_{\max}$, т.е. задача, в которой мы оставили только ее скелет – две точки покоя.

Поскольку $E_{\min}/E_{\max}$ – безразмерная величина, а $E_{\max}$ как среднюю энергию мы связываем с температурой (умноженной на плотность ρ), то безразмерной величиной в термодинамике является так называемый фактор сжимаемости, обозначаемый буквой Z: $Z = PV/T$, если T измеряется в энергетических величинах [7].

2.2. Определение Z_{cr} и Zeno line. Одетый или “термический” потенциал $\Psi(r)$ является притягивающим. Кроме того, поскольку объем V является большим параметром, то если

$$\Psi(r) = \Psi\left(\frac{ar^2}{V}\right),$$

где a – эффективный радиус, разложить по $1/V$, то

$$\Psi\left(\frac{ar^2}{V}\right) = C_1 + \frac{C_2 ar^2}{V} + O\left(\frac{1}{V^2}\right). \tag{21}$$

Разлагая

$$r^2 = r_1^2 + r_2^2 = \frac{(r_1 - r_2)^2}{2} + \frac{(r_1 + r_2)^2}{2}, \tag{22}$$

мы можем произвести разделение переменных в двухчастичной задаче к задаче рассеяния для пары частиц и к задаче их совместного для $r_1 + r_2$ движения.

Тогда в задаче рассеяния к потенциалу взаимодействия Леннарда–Джонса добавится притягивающий квадратичный потенциал (перевернутая парабола), т.е.

$$E = \frac{(mv^2)/2 + \Phi(r) - \rho r^2}{1 - B^2/2mr^2}, \tag{23}$$

где $\rho = C_2 a/2V$ (константу при $1/V$ мы не будем учитывать, поскольку перейдем в дальнейшем к безразмерной величине). Эта добавка отвечает идеологии добавления третьего вириального коэффициента.

Минимальное значение фактора сжимаемости Z для данного ρ равно

$$Z_{\min}(\rho) = \frac{E_{\min}}{E_{\max}}\bigg|_{B\to\infty}. \tag{24}$$

Очевидно, что включение термического потенциала должно быть согласовано с тем, что сказано выше о максимальном прицельном параметре до его включения. В этом включении содержится некоторая “негладкость” перехода от формулы (19) к формуле (23).

Кривая $E_{\min} = E_{\max}$ называется Zeno line. Она оказывается отрезком наклонной на графике T, ρ, соединяющей точку $T = T_B$ с точкой $\rho = \rho_B$.

Исследуем кривую $1 - Z_{\min}$ на ее критические точки. Первая критическая точка – это точка, в которой производная вдоль направления прямой, соединяющей точки начала и конца этой кривой, обращается в нуль. Значение Z в этой точке обозначим через Z_{cr}. Значение ρ в этой точке обозначим ρ_{cr}. Окончание этой кривой на оси ρ обозначим ρ_B. В работе [11] эту точку назвали гипотетической точкой ρ_B (Бойля).

Вычисляя значение Z_{cr} получаем $Z_{\mathrm{cr}} = 0.296$, что с точностью до тысячных совпадает со значениями Z_{cr} для благородных газов. Отношение $\rho_{\mathrm{cr}}/\rho_B$ также совпадает со значениями этой величины для благородных газов.

Значение Z_{cr} очень точно считается на эксперименте, и оно равно 0.29 для благородных газов, азота, кислорода, пропана.

Значение $\rho_{\mathrm{cr}}/\rho_B$ (отношение ρ критического к ρ_B, т.е. ко всей длине отрезка по ρ, где Zeno–line “отрезает” ось абсцисс в приведенных автором формулах (24)) совпадает с соответствующими значениями для воды, аргона, ксенона, криптона, этилена и ряда других газов.

3. Распределение для неидеального газа

Прежде всего опишем распределение для $Z \leqslant Z_{\mathrm{cr}}$.

Аналог потенциала Ω_γ для распределения теории чисел при $\gamma = (d/2-1)/2$, где d – “фрактальная” нецелая размерность, имеет вид

$$\Omega_\gamma^{\mathrm{id}} = \left(\frac{\pi^{1+\gamma}T^{2+\gamma}}{\Gamma(2+\gamma)}\int_0^\infty \xi^{1+\gamma}\left\{\frac{1}{e^{(\xi-\kappa)}-1}\right\}d\xi\right), \qquad \kappa = \frac{\mu}{T}, \quad T = \frac{1}{\beta}. \tag{25}$$

Если значение $\gamma = \gamma_0$ отвечает Z_{cr}, в нашем распределении происходит умножение на функцию от V, т.е. замена в распределении Бозе–Эйнштейна:

$$V \to \varphi_\gamma(V), \qquad \frac{\varphi_\gamma(V)}{V} \to \mathrm{const} \quad \text{при} \quad V \to \infty. \tag{26}$$

Константа определена в [9] и согласована с решением уравнений (13)–(14). Эта функция постоянна при $\gamma \geqslant \gamma_0$, где $\gamma_0 = 0.2$ есть критическая размерность, отвечающая $Z_{\mathrm{cr}} = 0.29$. Поэтому $Z_{\min}$, получаемое при $\mu = 0$, имеет вид

$$\widetilde{Z}_{\min} = \frac{V\varphi'_{\gamma_0}(V)}{\varphi_{\gamma_0}(V)} \cdot \frac{\zeta(\gamma_0+2)}{\zeta(\gamma_0+1)} = 0.29, \tag{27}$$

где ζ – функция Римана.

Для любого $Z < 1$ имеем

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V\varphi'_{\gamma_0}(V)}{\varphi_{\gamma_0}(V)} \cdot \frac{\Gamma(\gamma_0+1)}{\Gamma(\gamma_0+2)} \cdot \left(\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\gamma_0+1}\,d\varepsilon}{e^{\xi-\kappa}-1}\right)\left(\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\gamma_0}\,d\varepsilon}{e^{\xi-\kappa}-1}\right)^{-1} \\ &= \frac{V\varphi'_{\gamma_0}(V)}{\varphi_{\gamma_0}(V)}\,\Psi(\kappa), \qquad \kappa = \frac{\mu}{T}, \quad \varphi'_{\gamma_0}(V) = \frac{\partial\varphi}{\partial V}, \end{aligned} \tag{28}$$

где $\Gamma(\,\cdot\,)$ – гамма-функция. При $\kappa = 0$ получаем (27). Далее мы находим $\mu(T,V)$ как функцию от V из условия $Z = 1$:

$$\frac{V\varphi'_{\gamma_0}(V)}{\varphi_{\gamma_0}(V)}\,\Psi(\kappa) = 1, \qquad \kappa = \kappa(V). \tag{29}$$

С другой стороны, на $Z = 1$ выполняется условие на Zeno line, следующее из ее наклона,

$$P = \rho_B T\left(1 - \frac{T}{T_B}\right) \tag{30}$$

или

$$P = T_B\rho\left(1 - \frac{\rho}{\rho_B}\right), \tag{31}$$

а также

$$T = T_B\left(1 - \frac{\rho}{\rho_B}\right). \tag{32}$$

Следовательно, зависимости $P(T)$, $T(\rho)$, $P(\rho)$ известны: $P(T)$ – парабола Бачинского, $T(\rho)$ – прямая, $P(\rho)$ – парабола.

Найдем P согласно распределению Бозе–Эйнштейна, где V заменено на $\varphi_{\gamma_0}(V)$

$$\begin{gathered} P = \frac{\varphi'_{\gamma_0}(V)T^{\gamma_0+2}}{\Gamma(\gamma_0+2)} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\gamma_0+1}\,d\varepsilon}{e^{-\kappa}e^{\varepsilon}-1} = 1, \\ \varphi'_{\gamma_0}(V)\,\mathrm{Li}_{\gamma_0+2}(y) = \frac{\rho}{T_B^{\gamma_0+1}(1-\rho/\rho_B)^{\gamma_0+1}}, \qquad \rho = \frac{1}{V}, \\ \frac{V\varphi'_{\gamma_0}(V)}{\varphi_{\gamma_0}(V)} \frac{\mathrm{Li}_{\gamma_0+2}(y)}{\mathrm{Li}_{\gamma_0+1}(y)} = 1. \end{gathered} \tag{33}$$

Пример 2. Кривая $T_r = 1$ для идеального и неидеального бозе-газа в Z, P координатах.

Формула идеального газа

$$\frac{Z}{P}\,\mathrm{Li}_{\gamma_0+1}(a) = \zeta(\gamma_0+2),$$

где $a = a(P)$ находится из уравнения

$$\frac{\mathrm{Li}_{\gamma_0+2}(a(P))}{\zeta(\gamma_0+2)} = P.$$

Формула неидеального газа

$$f\left(\frac{Z}{P}\right)\mathrm{Li}_{\gamma_0+1}(a) = \zeta(\gamma_0+2),$$

где $a = a(Z, P)$ находится из уравнения

$$\frac{\mathrm{Li}_{\gamma_0+2}(a)}{\varphi'_{\gamma_0}(V_{\mathrm{cr}})\zeta(\gamma_0+2)} = \frac{P}{\varphi'_{\gamma_0}(Z/P)}.$$

Вычисления по последней формуле совпадают с экспериментальным графиком для $T_r = 1$ вплоть до точки $Z = 0.29$.

Фактор сжимаемости Z в этом распределении определяется как следующее соотношение:

$$Z = \frac{P_r V}{T_r}, \tag{34}$$

где $P_r = P/P_{\mathrm{cr}}$, $T_r = T/T_{\mathrm{cr}}$. Таким образом, фрактальная размерность d однозначно определена для $Z = Z_{\mathrm{cr}} = V_{\mathrm{cr}}$.

Уравнение для $\varphi_\gamma(V)$ при $\gamma < \gamma_0$ имеет вид

$$\frac{\varphi'_\gamma(V)\,\mathrm{Li}_{\gamma+2}(y)}{P_{\mathrm{cr}}} = \frac{\rho}{T_B^{\gamma+1}(1-\rho/\rho_B)^{\gamma+1}}, \qquad \rho = \frac{1}{V}, \quad \gamma \leqslant 0.2, \tag{35}$$

$$\frac{V\varphi'_\gamma(V)}{\varphi_\gamma(V)}\frac{\mathrm{Li}_{\gamma+2}(y)}{\mathrm{Li}_{\gamma+1}(y)} = 1.$$

Переменная y исключается из этих уравнений.

Начальное условие при $V = V_{\mathrm{cr}}$ равно значению $\varphi_{\gamma_0}(V_{\mathrm{cr}})$ (при $\gamma_0 = 0.2$).

Уравнение для $\gamma(\mu)$ при $\mu \leqslant 0$ [9] следует из (13) с начальными условиями на Zeno line, отвечающей (35).

Можно получить в Z, P координатах кривую $T = \mathrm{const}$ (см. [6], [8]), если

$$P = \frac{\varphi'_\gamma(V)T^{(\gamma+2)/(\gamma+1)}\,\mathrm{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa)}{\varphi'_{\gamma_0}(V_{\mathrm{cr}})\zeta(\gamma+2)}, \qquad V = \frac{ZT_r}{P_r},$$

где $\zeta(\gamma+2) = \mathrm{Li}_{\gamma+2}(1)$, $V_{\mathrm{cr}} = 0.29$, $\gamma = \gamma(\mu)$ при $\gamma < 0.2$ в силу условия $\mu \to \min$, и

$$Z = \frac{V\varphi'_\gamma(V)\,\mathrm{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa)}{\varphi'_\gamma(V)\,\mathrm{Li}_{\gamma+1}(e^\kappa)}, \qquad V = \frac{ZT_r}{P_r}.$$

Здесь T_{cr} выбирается таким, чтобы при $\gamma < \gamma_0$ и при $T = T_{\mathrm{cr}}$ точка спинодали[7] отсутствовала, а при $T < T_{\mathrm{cr}}$ появлялась.

Условие связи (13) между μ и γ полностью дает кривую $T_r = 1$, совпадающую с экспериментальными данными. Аналогично для кривых $T_r = \mathrm{const} > 1$. При

[7]То есть точка, ограничивающая область неустойчивости.

$T < T_{\mathrm{cr}}$ получаются также неустойчивые отрезки кривых, которые на эксперименте не наблюдаются.

Соединив изотермы $T < T_{\mathrm{cr}}$, $T = \mathrm{const}$, газовой фазы при $\gamma \geqslant \gamma_0$ согласно условию (13) и жидкой фазы при $\gamma \leqslant \gamma_0$ согласно формулам (35) при одном и том же значении $\mu \to \min$, мы получим диаграмму фазового перехода "газ–жидкость" на плоскости P, Z ($P - Z$ – бинодаль), которой при пересчете отвечает бинодаль в ρ, T плоскости.

В теории чисел величина T_{cr} очень велика. Поэтому значение P очень велико. После нормировки T/T_{cr} изменяется и P. Для того, чтобы использовать новое значение P на плоскости P, Z, нужно точке T/T_{cr} сопоставить на Zeno line точку P и согласно соотношению (13) перенести ее значение вдоль кривой $\gamma(\mu)$.

Автор выражает глубокую благодарность члену-корреспонденту И. В. Мелихову, проф. В. С. Воробьеву и проф. Г. А. Мартынову за ценные дискуссии.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] В. В. Козлов, "Кинетика бесстолкновительного газа: выравнивание температуры, возрастание грубой энтропии и парадокс Гиббса", *Нелинейная динамика*, **5**:3 (2009), 377–383.

[2] А. Пуакаре, *О науке*, М., Наука, 1983.

[3] А. М. Вершик, "Статистическая механика комбинаторных разбиений и их предельные конфигурации", *Функц. анализ и его прил.*, **30**:2 (1996), 19–39.

[4] Yu. I. Manin, *The notion of dimension in geometry and algebra*, arXiv: `math.AG/0502016`.

[5] P. Erdős, "On some asymptotic formulas in the theory of partitions", *Bull. Amer. Math. Soc.*, **52** (1946), 185–188.

[6] В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский, "О распределении целочисленных случайных величин, связанных двумя линейными соотношениями", *Матем. заметки*, **84**:1 (2008), 69–98.

[7] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика.* т. 5: *Статистическая физика*, Наука, М., 1964.

[8] V. P. Maslov, "Threshold levels in economics and time series", *Math. Notes*, **85**:3-4 (2009), 305–321.

[9] V. P. Maslov, "Bose distribution without Bose condensate. Dependence of the chemical potential on the fractal dimension", *Math. Notes*, **89**:1 (2011), 93–97.

[10] E. M. Apfelbaum, V. S. Vorob'ev, "Correspindence between the critical and the Zeno-line parameters for classical and quantum liquids", *J. Phys. Chem. B*, **113**:11 (2009), 3521–3526.

[11] E. M. Apfelbaum, V. S. Vorob'ev, G. A. Martynov, "Triangle of liquid-gas states", *J. Phys. Chem. B*, **110**:16 (2006), 8474–8480.

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

Поступило
11.10.2010