

ОБ УТОЧНЕНИИ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОНЯТИЙ И РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ ФЛЮИДОВ ДЛЯ НАДКРИТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ

В.П. Маслов

Московский государственный университет
v.p.maslov@mail.ru

Поступила 18.12.09

Для решения старинной проблемы флюидов – состояния, при котором различие газ-жидкость исчезает (т.н. надкритические состояния), оказывается необходимо отказаться от некоторых привычных для физиков "правил игры" и уточнить их с помощью строгих математических теорем.

УДК 53:51

Посвящается памяти В.Л. Гинзбурга

1. Введение

У физиков и математиков разный язык и разная логика. Начиная с того, что математик формулирует условия, затем и теорему (формулу), а потом ее доказывает. Физик же наоборот – дает вывод формулы, достаточно убедительный, но по ходу вывода часто прячет условия как очевидные. Как правило, математики доказывают теоремы, давно «известные» физикам в том смысле, что физики давно их использовали в явном или неявном виде.

Можно указать целый ряд достаточно известных именных теорем, которые сформулированы на другом языке и по существу уже были доказаны физиками¹. Результаты математиков-переводчиков на математический язык особенно легко и быстро воспринимались математическим сообществом.

¹ Доказаны в том смысле, что ни строгая формулировка ни строгое доказательство не представляло ни малейшего труда.

Математик, который получил и новые результаты в физике и вдобавок пытался их объяснить на физическом языке, подчас не воспринимался как математик математическим сообществом, и ему приходилось это доказывать отдельно.

Автору приходилось получить ряд результатов, относящихся к области интересов сомневающихся², см [1], [2], а также работу [3], продолженную в [4] (как Левше приходилось «подковывать блоху»), чтобы математическое сообщество признало его.

Точно так же и физиков трудно убедить в том, что математики, следуя своей строгой логике, могут получить парадоксальные с точки зрения привычного понимания результаты. Физиков не убеждает даже то, что математические результаты отвечают известным экспериментам и предсказывают новые эксперименты, которые дают достаточно точное совпадение с теоретическими вычислениями. Приведу фразу моего друга известного физика: «Своими леммами ты меня не убедишь».

Во второй части известной книги Фейнмана и Хиббса о континуальных интегралах повторены строгие результаты двадцатилетней давности Нормана Винера (без ссылки) на нестрогой логике фейнмановских континуальных интегралов. Эта логика была полезна для физиков.

Автору пришлось квазиклассическую асимптотику фейнмановских континуальных интегралов (косвенное доказательство им было строго проведено ранее) «доказать» по фейнмановской логике (В. Гийемин и С. Стернберг в [5] приведя его, справедливо взяли в кавычки слово «доказательство»).

Те «правила игры», которые выработаны физиками, очень полезны, поскольку позволяют им «перескочить» математические трудности и двигаться из-за этого значительно быстрее. Выработанная физическая интуиция, связанная с экспериментами в различных областях физики, помогает им эмпирически чувствовать результат, особенно помогает знание цифровых значений. Последнее дает возможность избежать применения сложных асимптотик по нескольким малым параметрам и нестандартного анализа. В первом (в интуиции) меня всегда поражал В.Л.Гинзбург, во втором (знании цифр) – Я.Б. Зельдович, который, даже говоря по телефону, мог в уме подсчитать, отвечает или не отвечает физике данная теорема.

Если у математика отсутствует физическая интуиция (например, как у автора³), то он может испытать большое разочарование, рассматривая общеизвестный физический закон как аксиому и получив ответ, противоречащий экспериментальным данным. Поэтому прежде чем приводить математические строгие результаты, отвечающие неразгаданным проблемам химии (и даже алхимии, т.к. термин «флюиды» ввели алхимики⁴), мы покажем, какие известные, даже приевшиеся физические и математические «истины» при строгой математической проверке оказываются требующими существенного уточнения.

²В том, что он строгий математик и ошибок в его работах найти невозможно.

³В частности, моя модель остывания Чернобыльского завала оказалась ошибочной (см. [6]).

⁴Алхимики были недалеко от истины, например, добавление 1% метанола к флюиду углекислого газа приводит к тому, что CO_2 на критической изотерме в ряде процессов экстракции ведет себя как 100% метанол. В технике надкритический пар воды в турбинах используется во всех тепловых и атомных электростанциях.

Замечание 1. Для того, чтобы отличить классическую теорию в современном ее понимании от квантовой нужно несколько изменить привычную для физиков идеологию, которая заключалась в том, что под классической теорией понимается вся та теория, которая существовала в XIX веке до появления квантовой. На самом же деле эта та теория, которая получается из квантовой в пределе при $\hbar \rightarrow 0$.

Так, Фейнман правильно заметил, что спин – это явление классической механики. Действительно так получается при строгом переходе из квантовой механики в классическую. Точно так же, как поляризация лучей не исчезает при увеличении частоты и, следовательно, является свойством геометрической, а не волновой оптики, как принято думать в силу того, что открытие поляризации света произошло в результате открытия волновой оптики.

Рассмотрим «яму Лифшица» – одномерное уравнение Шредингера с потенциалом симметричным относительно начала координат с двумя впадинами. Его собственные функции симметричны или антисимметричны относительно начала координат. При $\hbar \rightarrow 0$ эта симметрия остается, а т.к. квадрат модуля собственной функции отвечает вероятности пребывания частицы во впадинах, то в пределе при $\hbar \rightarrow 0$, т.е. «в классике», частица оказывается для энергий меньших, чем высота барьера между впадинами, сразу в двух впадинах, хотя классическая частица не должна проникать через барьер. Тем не менее этот простой пример показывает изменение идеологии «классической теории».

Для понимания этого парадокса нужно учесть, что симметрия должна быть очень точная и что стационарность состояния означает, что это состояние возникает в пределе «бесконечно большого» времени. Иначе говоря это означает, что «большой» параметр время, умноженный на «малый» параметр \hbar , остается большим⁵. Как мы покажем ниже, это же относится и к бозе-распределению в классической теории газов.

Теперь мы покажем, как наличие дополнительного параметра меняет представление в классическом пределе. Мы коснемся понятия, которое называется «коллективные колебания» в классической физике и «квазичастицы» в квантовой физике. В классической физике уравнение Власова самосогласованного (или среднего) поля, а в квантовой – это уравнение Хартри (или Хартри–Фока).

Итак, мы хотим отметить следующий парадоксальный на первый взгляд момент. Решения уравнения в вариациях для уравнения Власова *не совпадают* с классическим пределом для уравнений в вариациях для уравнений среднего поля в квантовой теории. Это происходит из-за того, что вариации связаны с рассмотрением другого малого параметра – параметра вариации. А это уже область нестандартного анализа.

Н.Н. Боголюбов, например, в работе [7] рассматривал задачу без внешнего поля, и полученная им асимптотика совпала с квазиклассической во внешнем поле [8], [9]. Более того это по существу и классический предел, т.к. параметр \hbar^2 в этой работе Боголюбова может быть скомпенсирован большим параметром – волновым числом k . Нужно говорить о стремлении к нулю параметра \hbar , равномерного по другим параметрам. Это становится особенно очевидно, если положить взаимодействие равным нулю. Тогда получится идеальный газ, а он в данном случае может рассматриваться как

⁵ Эти соотношения между бесконечно большими и бесконечно малыми составляют суть нестандартного анализа. Физическая интуиция в большой степени основывается на интуитивном понимании этих соотношений. В частности, это относится к знанию конкретных цифр.

классический. Именно поэтому автором доказано, что классические жидкости в нанотрубках обладают сверхтекучестью (см. [12], [13]), что и подтвердилось серией экспериментов (см. литературу к [12]).

Путаница происходит еще из-за того, что константа h имеет размерность действия и часто даже в классическом пределе для того, чтобы правильно соблюдались размерности, участвует даже в распределении Максвелла [14]. Например, уравнения Томаса–Ферми (в том числе и температурные) есть классические уравнения с вышеприведенной точки зрения, однако наличие в них константы h запутывает этот факт. Поэтому очень важен закон соответственных состояний Ван дер Ваальса, благодаря которому мы рассматриваем приведенные температуры $T_r = T / T_{cr}$ и давления $P_r = P / P_{cr}$ как безразмерные величины. Размерности важны для получения групповых свойств, но они мешают в концепции градуировки бесконечно малых величин.

Замечание 2. Рассмотрим теперь N -частичное распределение Гиббса

$$\mathcal{P} = e^{-\frac{H(q,p)}{kT}}, \quad H(q,p) = \frac{p^2}{2m} + U(q), \quad q \in R^{3N}, \quad p \in R^{3N} \quad (1)$$

где $H(q,p)$ – гамильтониан. Предполагается, что поверхности уровня $H(p,q) = \text{const}$ односвязаны

Теорема об этом распределении по существу доказана в [15]. Его нужно рассматривать в смысле колмогоровской сложности. Это распределение является распределением по числу различных опытов, число которых L не зависит от N , над системами N частиц при одной и той же температуре (средней по числу опытов энергии), и оно является распределением по энергетическим поверхностям $H(p,q) = \text{const}$, $p \in R^{3N}$, $q \in R^{3N}$:

$$E_1 \leq H(p,q) \leq E_2,$$

где E_1 и E_2 меньше некоторой средней энергии E , $\Delta E = E_1 - E_2 \ll E$ и фазовый объем $\Delta\omega = \int dpdq$, $E_1 \leq H(p,q) \leq E_2$.

Разобьем фазовое пространство $(p,q) \in R^{6N}$ на конечное число областей

$$E_l \leq H(p,q) \leq E_{l+1}, \quad (2)$$

где $l = 0, \dots, s-1$, $E_0 = 0$, $E_s = E$, $p \in R^{3N}$, $q \in R^{3N}$, и соответственно фазовое пространство R^{2NL} с координатами $p_1, q_1, p_2, q_2, \dots, p_N, q_N$. Произведем упорядоченную выборку с возвращением L_l из разбиения областей пространства R^{2NL} в «ящик» $E_l \leq H(p,q) \leq E_{l+1}$, при условии

$$\sum_{i=1}^L \frac{1}{\Delta\omega} \int_{L_i \leq H(p,q) \leq L_{i+1}} H(p,q) dpdq. \quad (3)$$

Упорядоченная выборка с физической точки зрения означает, что рассматривается L различных $3N$ мерных частиц. Пусть $\rho_{E_l}^\Delta$ обозначает число $3N$ мерных «частиц» в интервале энергии $E_l \leq H(p,q) \leq E_{l+\Delta}$, деленное на $\Delta\Omega$.

Пусть выполнены вышеприведенные условия на функцию $H(p,q)$. Определим L из условия⁶

⁶Если температура kT рассматривается как средняя по числу частиц, тогда $b = \frac{1}{kNT}$. Здесь kNT – средняя энергия по числу опытов.

$$\frac{1}{\Delta\omega} \int_0^\infty e^{-bH(p,q)} dpdq = L \quad b = \frac{1}{kT}, \quad p, q \in R^{6N}, \quad (4)$$

k – константа Больцмана. Определим E в (3) как $\int_0^\infty H(p,q)e^{-bH(p,q)} dpdq$. Тогда будет иметь место следующая теорема.

Теорема 1. *Имеет место соотношение*

$$\mathcal{P}\left(\left|L\rho_{E_l}^\Delta - \frac{1}{\Delta\omega} \int_{E_l \leq H(p,q) \leq E_{l+1}} e^{-bH(p,q)} dpdq \right| \geq \sqrt{L \ln L}\right) \leq L^{-m}, \quad (5)$$

где m – любое целое.

Вероятность \mathcal{P} здесь есть лебегова мера фазового объема, определенного в скобках (5), относительно всего фазового объема R^{6NL} , ограниченного (3).

Таким образом, распределение Гиббса не есть распределение по импульсам и координатам, а является распределением по уровням энергии.

В случае, когда область (2) многосвязана, задача может быть решена только квазиклассическими переходами. Если $N = 1$, то формально мы получаем распределение Максвелла-Больцмана. Между тем последнее рассматривается, как правило, как среднее распределение для N частиц. Об этой трактовке мы будем говорить в Замечании 5.

Больцман получил свое распределение, проинтегрировав это распределение по p . Но это можно сделать лишь при следующих условиях.

Зависимость от общего потенциального поля для большого числа частиц, как правило, нужно считать медленно меняющейся. Действительно, если частицы находятся в объеме V (или площади S), то термодинамическая асимптотика требует, чтобы объем V (площадь S) стремились бы к бесконечности. А это означает, что потенциальное поле меняется очень медленно, и нужно считать, что функция от координат имеет вид

$$H(p, \frac{q}{\sqrt[3]{V}}).$$

В противном случае мы не имеем права перейти от распределения Максвелла-Больцмана $e^{-\beta(p^2+U(q))}$, проинтегрировав его по импульсам, к распределению Больцмана вида

$$e^{-\beta U(x)}, \quad (6)$$

поскольку распределение Максвелла-Больцмана не является распределением плотности числа частиц по импульсам и координатам. Оно может давать лишь число частиц между уровнями энергии

$$\frac{p^2}{2m} + U(x) = \text{const.}$$

Однако если $U(q)$ имеет вид

$$U(q) = F\left(\frac{q}{\sqrt[3]{V}}\right),$$

то в асимптотике при $V \rightarrow \infty$ это сделать можно.

При этом нужно не забывать, что распределение Больцмана также отнюдь не является распределением по координатам q , а лишь по поверхностям уровня функции $U(q)$.

Замечание 3. *Математическая некорректность содержится в самом определении термодинамического предела как предела при $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, такого, что $N/V = \rho$, где ρ – плотность – конечна.*

Пусть давление $P \sim 1/23$ атм. Такое давление не приводит к слишком разреженному газу (допускается критерием Кнудсена).

Очевидно, что вышеуказанное определение некорректно, поскольку число частиц ограничено числом Авогадро. Если $N \rightarrow \infty$, то и $\ln N \rightarrow \infty$. Но $\ln N \sim 23$, и при указанном выше давлении $\ln N$ не велико. Корректно было бы ставить задачу, как было сказано выше, пренебрегая $(\ln^2 N)^{-1}$. Тогда будет получена математически точная асимптотика статистической физики.

Замечание 4. *Перенесение распределения Бозе для фотонов на газ – распределение Бозе-Эйнштейна – некорректно. Поскольку $\sum N_i = N$, где N_i – число частиц на уровне энергии ε_i , не может изменяться до бесконечности ($N_i \leq N$), следовательно, химпотенциал μ может принимать положительные значения, которыми нельзя пренебрегать [16]. Это ограничение означает, что нужно рассматривать парастатистику.*

Замечание 5. *Наиболее существенно замечание о том, что приведенное в замечании 4 распределение с учетом свойства конечности N и $\ln N$ позволяет сохранить парастатистическое распределение типа Бозе-Эйнштейна при $\hbar \rightarrow 0$, что мы и будем использовать в дальнейшем. То, что оно справедливо в классическом пределе, особенно непривычно для физиков (ср. Замечание 1.).*

Поэтому помимо того, что я отсылаю к точным теоремам, я приведу еще ряд других аргументов. Например, физики вполне восприняли соображения, связанные с финансами, изложенные в работе [17].

«Общим важным свойством денежных купюр является то, что замена одной купюры на другую того же достоинства не играет никакой роли. Это свойство, которое можно назвать «деньги не пахнут», позволяет однозначно определить формулу для нелинейного сложения. Предположим, что мы хотим положить две копейки в два равноценных банка. Сколько у нас возможностей? Мы можем положить обе копейки в первый банк, или обе копейки во второй банк, или по одной копейке в каждый из банков. Итого три возможности. Если же мы хотим положить в банк два бриллианта, то возможностей будет четыре, т.к. решив положить два бриллианта в два банка, мы можем поменять бриллианты местами. В то же время менять местами копейки бессмысленно. Свойство тождественности купюр одного достоинства позволяет изменить число вариантов. Эта статистика, как статистика тождественных бозе-частиц, называется квантовой статистикой (бозе-статистикой), а статистика бриллиантов (если они не абсолютно тождественны) – классической статистикой. Но как мы видим, бозе-статистику можно применить к деньгам, к купюрам.» [17], с.5. И это несмотря на то, что на копейках могут быть отмечены разные годы их выпуска, а на купюрах стоят индивидуальные номера. Объективно они различимы, но для наших задач это различие несущественно, поскольку нам важно знать лишь количество купюр.

Далее, физики не протестовали, когда Шенберг использовал операторы рождения и уничтожения в классической механике [11]. А это возможно лишь при рассмотрении пространств Фока для тождественных частиц.

Мы остановимся подробнее еще на одном аспекте этой проблемы, поскольку применение молекулярной динамики классических частиц в настоящее время общепринято.

В учебнике Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [18] объясняется принцип тождественности частиц. Там сказано: «В классической механике одинаковые частицы (скажем, электроны), несмотря на тождественность их физических свойств, не теряют все же своей «индивидуальности». Именно, можно представить себе частицы, входящие в состав данной физической системы, в некоторый момент времени «перенумерованными» и в дальнейшем следить за движением каждой из них по своей траектории; тогда в любой момент времени частицы можно будет идентифицировать. ... В квантовой механике принципиально не существует никакой возможности следить в отдельности за каждой из одинаковых частиц и тем самым различать их. Можно сказать, что в квантовой механике одинаковые частицы полностью теряют свою «индивидуальность» (с.252).

Аналогичным образом принцип тождественности частиц объясняется и в других учебниках.

На самом же деле, если начальные данные для задачи Коши не обладают никаким свойством симметрии относительно перестановки частиц, то ситуация в квантовой механике не отличается от ситуации в классической механике.

Действительно, предположим, что функция гамильтона

$$H(x_1, p_1; x_2, p_2; \dots; x_n, p_n)$$

симметрична относительно перестановок на (x_i, p_i) и (x_j, p_j) , $i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, n$. Обозначим через $\hat{H} = H(x_1, \hat{p}_1; \dots; x_n, \hat{p}_n)$ самосопряженный оператор в пространстве $L_2(R^{3n})$, отвечающий гамильтониану $H(x_1, p_1; x_2, p_2; \dots; x_n, p_n)$ (проквантованный по Вейлю или по Иордану).

Рассмотрим соответствующее уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(x), \quad \Psi(x) \in L_2(R^{3n}), \quad (7)$$

удовлетворяющее начальным условиям

$$\Psi|_{t=0} = \Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2)\dots\Psi_n(x_n)\exp\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^n p_j x_j, \quad (8)$$

где $\Psi_i(x) \neq \Psi_j(x), p_i \neq p_j$, и даже можно полагать, что $\Psi_i(x) = f(x - x^{(i)})$, где $x^{(i)} \neq x^{(j)}$, а $f(x)$ колоколообразная функция, обращающаяся в ноль вне окрестности точки $x^{(i)}$, и окрестности столь малы, что и они не пересекаются. Возвращаясь назад по времени в начальную точку, мы можем пронумеровать все колоколообразные функции.

Однако в проекции на реальное пространство R^3 , в котором все n частиц реально находятся, экспериментатор их не может различить без учета всего детерминированного процесса по времени от нуля до данного t .

Точно так же, если в классической механике две точечные частицы пересеклись и экспериментатор не знает, с какими они были скоростями (мгновенная фотография), то он также не может их различить. Он должен знать, с какими скоростями они пришли, т.е. сделать замедленную съемку. А это значит, обратиться к их «происхождению».

Если же нужно определить, какая из исходных частиц с данной скоростью пришла в данную точку, то он должен проследить за всем процессом, вплоть до точки $t = 0$.

Перейдем, наконец, к философскому пониманию тождественности частиц.

При статистических подсчетах числа людей в городе, перестановка между ребенком и стариком не меняет общего числа людей. Значит, с точки зрения статистики данного подсчета они неразличимы. С точки зрения экспериментатора, который смотрит в

атомный микроскоп на молекулы однородного газа, они неразличимы. Он считает, сколько в объеме содержится молекул (мономеров) и сколько, например, димеров. В случае критерия Коло димеры составляют 7% в общем объеме газа. Значит, экспериментатор не различает мономеры между собой и димеры между собой, а считает количество тех и других. От того, как их нумеровать, его ответ не зависит.

Эти очевидные соображения приходится приводить для тех физиков, которые связывают неразличимость квантовых частиц с непознаваемостью внешнего мира. Я не собираюсь спорить со сторонниками этого философского направления, а говорю лишь о математике и статистике и распределениях, связанных с числом объектов.

Обратимся к статистике Больцмана, как она трактуется в Математической энциклопедии [20]. В статье «Больцмана статистика», написанной известным специалистом по математической физике Д. Зубаревым, ближайшим учеником Н.Н.Боголюбова, сказано, что в статистике Больцмана «... учитывается, что частицы ... различимы». Однако чуть ниже написано, что «При подсчете статистического веса учитывается, что перестановка тождественных частиц не меняет состояния, и поэтому фазовый объем следует уменьшить в $N!$ раз».

Понятно, разумеется, что нельзя одновременно учитывать и то и другое. Но для решения парадокса Гиббса это необходимо. С математической точки зрения парадокс Гиббса, как я уже неоднократно писал, есть контрпример к распределению Максвелла–Больцмана как статистическому распределению для газа, в котором нельзя повернуть молекулы назад, но парадокс Гиббса не является контрпримером к динамическому распределению [21]. Что касается известного спора между Больцманом и математиками [22], то, разумеется, если частицы газа различимы и их можно пронумеровать, то можно их мысленно и повернуть назад, и они обязаны прийти в состояние, близкое к своему начальному, по теореме Пуанкаре о возвращаемости.

Как связано число частиц с погрешностью компьютера и его способностью восстанавливать их начальные условия?

Рассмотрим в качестве примера бильярд с одноцветными непронумерованными шарами единичной массы.

Вначале рассмотрим один бильярдный шар, и выпустим его из некоторой (любой) точки со скоростью (с энергией), не превосходящей заданной достаточно большой скорости v , т.е. с энергией, не превосходящей $v^2/2$. Однако поскольку компьютер имеет определенную точность, то мы можем сказать, что энергия шара будет принимать значение в заданном интервале энергий $[0, v^2/2]$ лишь некоторое целое число s : $\lambda_i = iE_0, i = 1, \dots, s$, где E_0 – отвечает этой точности.

Таким образом мы получаем спектр значений энергии, который можно трактовать как самосопряженную диагональную матрицу s -того порядка, где $s \gg 1$. Сопоставив такой дискретный набор энергий одному шару, мы получаем соответствие волна-частица в классической механике, поскольку полученная матрица унитарно-эквивалентна любому оператору \hat{L} с таким спектром в гильбертовом пространстве H .

Сколько шаров нужно выпустить, чтобы компьютер не был способен восстановить их начальные значения?

Спектр, отвечающий N шарам, получается, если рассмотреть тензорное произведение N гильбертовых пространств и отвечающий им спектр оператора $\hat{L}_N = \hat{L} \times \hat{L} \times \dots \times \hat{L}_{(N \text{ раз})}$.

Собственные значения этого оператора имеют вид

$$E = \sum_{i=1}^s N_i \lambda_i.$$

Если рассматривать лишь симметричные по перестановке частиц собственные функции этого оператора, что отвечает идентичности шаров, то собственное значение $E = \sum_{i=1}^s N_i \lambda_i$ будет иметь кратность, равную числу всевозможных вариантов решения задачи

$$E = \sum_{i=1}^s N_i \lambda_i; \quad \sum_{i=1}^s N_i = N. \quad (9)$$

Поскольку начальный набор энергий «без предпочтений», т.е. находится в общем положении, то все кратности, отвечающие (9), равновероятны. Время, которое может считать компьютер, связано с его точностью E_0 по энергиям. Как определить N , при котором ЭВМ не сможет в этот момент времени восстановить начальные данные с учетом неточностей классической картины или более точной, но зато более сложной для счета квантово-механической картины, которая, в свою очередь, не вполне точно описывается взаимодействием типа Леннарда-Джонса.

Итак, мы пришли к следующему выводу. Начальные данные в классической и квантово-механической задаче забываются из-за внешнего шума. В результате задача сводится к распределению $\{N_i\}$ (9). В этой задаче априори предполагается, что начальные данные забыты, а следовательно забыта и нумерация классических частиц. Учебник [18] хотя и неверно трактовал отличие квантово-механической картины от классической, зато верно трактовал нумерацию идентичных шаров. Поэтому мы и смогли взять симметрические собственные функции для \hat{L}_N .

Таким образом, нам остается лишь получить распределение числа частиц N_i согласно соотношениям (9). Если $s \gg N$, то соотношение (9) можно представить в виде

$$E_0 \sum_{i=1}^{\infty} i N_i = E; \quad \sum_{i=1}^{\infty} N_i = N, \quad (10)$$

а эти соотношения совпадают с соотношениями в классической задаче теории чисел при условии, что E/E_0 – целое, что, разумеется, в асимптотике по $s \rightarrow \infty$ и $N \rightarrow \infty$ не имеет значения.

Итак, поскольку шумовая компонента не дала нам возможности возвратиться к начальным данным, и сохранилась (или по крайней мере не увеличилась) только общая энергия E и число частиц N , то не отдавая предпочтения⁷ каким-либо вариантам из (9), будем полагать все варианты, удовлетворяющие соотношению

$$\sum i N_i \leq \frac{E}{E_0}, \quad \sum N_i = N \quad (11)$$

равновероятными.

При этом подходе мы можем учитывать и столкновение бильярдных шаров. Действительно, начальная энергия всех шаров может только уменьшаться за счет трения и перехода кинетической энергии в тепловую при столкновении. Число шаров будет оставаться прежним, а общая энергия не будет превосходить начальную энергию E .

Этот же подход мы применим и к турбулентности, если рассматривать такой существенный инвариант как спектр Колмогорова.

⁷ модель рынка «без предпочтения», см. [17]

Отметим еще одно важнейшее отличие статистического подхода от динамического. Если экспериментатор выдал определенные данные, то, как правило, это означает, что он провел много экспериментов и привел те данные, которые совпали во всех экспериментах. Кроме того эти данные были проверены и другими экспериментаторами и только после этого были общепризнаны. А это означает в известной мере, что все варианты соотношений (11) равновероятны. Если неравенство (11) заменить на равенство, то получим известное микроканоническое распределение. Но как показано в [23], окончательные результаты для неравенства и равенства совпадают. Поэтому мы пришли в конечном счете к известному микроканоническому распределению для числа частиц, перестановка между которыми не влияет на результат счета.

Тот факт, что в микроканоническом распределении мы переходим к суммам, весьма существенен. По существу это квантование, близкое к квантованию Гайзенберга. Но так как число s велико, то с другой стороны, оно близко к квазиклассике. Поэтому математически это квантование, но без параметра \hbar , квантование чисто классических объектов, близкое к квазиклассическому случаю квантовой механики по ряду свойств. Микроканоническое распределение, с другой стороны, определяет характер хаоса, поэтому так близки некоторые соотношения для стохастических величин (например, возникают одни и те же инстантоны при переходе через барьер [32] и другие величины). Но это классика – параметр \hbar там равен нулю. Это приводит к соотношению Бозе-Эйнштейна для классических объектов вида

$$\frac{dpdq}{e^{(H(p,q)-\mu)/T} - 1}, \quad (1)$$

где $H(p,q)$ – функция Гамильтона, а не оператор⁸.

Таким образом, понятие различимых частиц некорректно, если речь идет об их плотности. С точки зрения плотности рассматриваемого множества объектов, эти объекты неразличимы: перемена местами этих объектов не влияет на плотность. Поэтому распределение Больцмана применять для микроканонического распределения нельзя. А в силу того, что N – большое число, а величина $\ln N$ невелика, нужно применять парастатистику (см. [16], [19], [24] и ниже формулу (21)).

Итак, мы пришли к некоторым несоответствиям в основных законах термодинамики и статистической физики. Одно из важнейших отличий между ними заключается в наличии положительного химпотенциала в распределении для «бозе газа» конечного числа частиц N . Это, разумеется, связано и со знаменитым понятием бозе-конденсата. Как говорится в [14], существует такая температура вырождения, что при $T = T_{\text{а.д.}}$ имеется максимальное число частиц N_{max} и если $N > N_{\text{max}}$, то $N - N_{\text{max}}$ частиц попадает в бозе-конденсат с энергией равной нулю (или минимальной). Приведем пример такого конденсата в теории чисел.

Чтобы проиллюстрировать бозе-конденсат на классическом примере, мы рассмотрим «фокус» Коровьева-Фагота в варьете, описанный в романе М.А. Булгакова «Мастер и Маргарита». Суть фокуса поняли даже журналисты и экономисты. Понимают и студенты, если они еще не выучили учебник Ландау и Лифшица [14] и не боятся получить двойку на экзамене по статфизике.

⁸ Я привожу эту формулу, чтобы опровергнуть мнение о том, что бозе-конденсат – это «конденсат импульсов» (см. [14]).

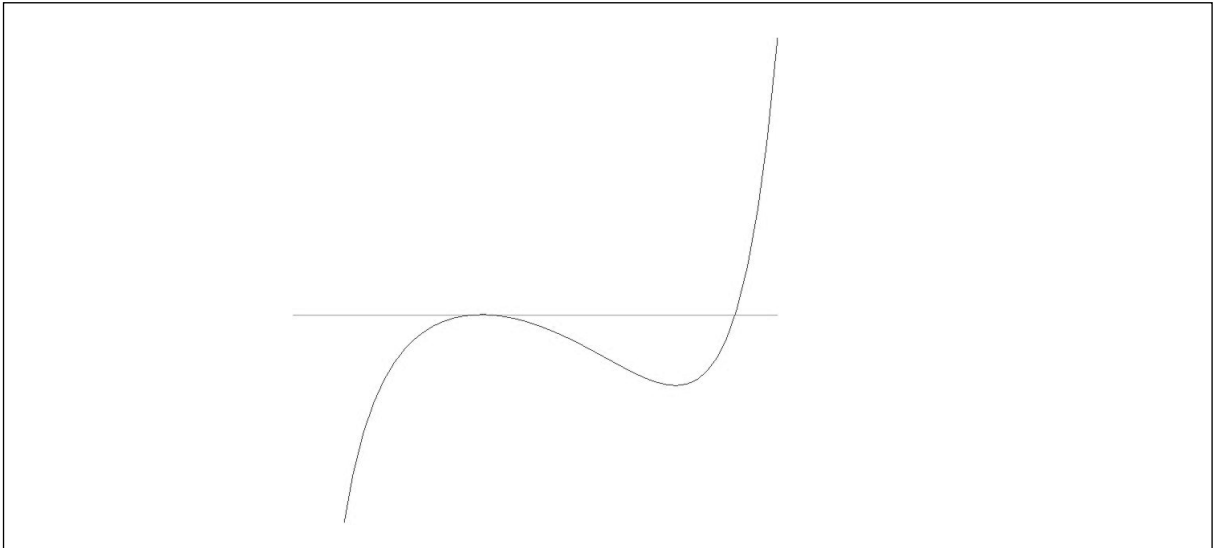


Рис. 1. Ловушка для фиктивной частицы в системе центра масс (СЦМ). r -радиус-вектор μ -точки отмечен по оси абсцисс. Частица падает слева из точки $r = \rho$, где ρ – прицельный параметр.

Этот пример рассматривался в наших предыдущих работах [24, 25]. В варьете над зрителями были рассыпаны купюры достоинством в 1 червонец. Считаем, что все варианты разложения n купюр по k зрителям равновозможны (условие хаотичности). Это равносильно разложению целого числа n на k слагаемых. Логарифм от числа возможных вариантов $p_k(n)$ есть энтропия. Рассмотрим два примера, связанных с фокусом Фагота.

Пусть n купюр распределено по k_0 зрителям, где k_0 такое, что

$$p_{k_0}(n) = \sup_k p_k(n).$$

(Ясно, что при $k=1$ и при $k=n$ число вариантов равно 1, а значит, существует такой супремум.) Тогда k_0 зрителей с большой вероятностью получают некоторое количество купюр. Если при $k > k_0$ число вариантов, а значит, энтропия убывает, то максимальной энтропия будет, когда оставшиеся зрители не получают ни одной купюры, т.е. попадут в бозе-конденсат⁹.

Теперь предположим, что число зрителей $2k_0$. Тогда грубо говоря, k_0 (т.е. половина) зрителей получают по сколько-то купюр, а k_0 останутся ни с чем. В силу того, что k_0 зрителей получили с большой вероятностью (см.[16]) ноль купюр, число вариантов распределения купюр по зрителям также равно $p_{k_0}(n)$.

Объединим зрителей в пары с условием, что если кто-то из пары не получит ни одной купюры, то та сумма, которую получил другой, например, делится пополам. Так как теперь образовалось k_0 пар, то число всех вариантов будет равно числу вариантов в первом примере.

Значит, колмогоровская сложность (энтропия) в обоих примерах одна и та же и равна $\log_2 p_{k_0}(n)$, где k_0 – это число пар. Следовательно, оба случая равновероятны, т.е. если зрителей было $2k_0$, то k_0 из них ничего не получили, и если зрители объединились в пары, то все пары получили купюры, но число вариантов распределения все равно

⁹Это не только демонстрация бозе-конденсата на классических объектах. Как следует из соотношения (11), известного в этой задаче, эта ситуация отвечает двумерному случаю и демонстрирует бозе-конденсат в двумерном случае при учете замечания 3.

осталось равным $p_{k_0}(n)$, и предпочесть один из примеров мы не можем. И та и другая реализация равновозможна. Иначе говоря, может быть, зрители объединились в пары, а может быть, k_0 зрителей осталось без купюр.

Если говорить о социально-экономической выгодности, то лучше бы зрители объединились в пары.

Таким образом, априори неизвестно, что возникнет при фазовом переходе идеального бозе-газа в конденсат: пары или, как ранее предполагалось в физике, частицы на нижнем уровне. Если рассматривать отталкивающий потенциал, как это делал Н.Н.Боголюбов в знаменитой работе 1947 года, то этот вопрос остается нерешенным. Но если рассматривать потенциал Леннарда-Джонса, то как показал автор в работе [26], возникают пары. При этом существенно использовалась теорема Андронова-Понтрягина-Витта [27], в силу которой время пребывания частицы внутри барьера, имеющего место для потенциала Леннарда-Джонса, зависит от уровня шума или температуры газа.

Каждому ясно, что переход в конденсатное состояние должен произойти с большой вероятностью, которую математик должен оценить. Эти оценки провел впервые автор в работе [16].

2. Проблема флюидов

Для того чтобы термины димеры, мономеры, кластеры, домены не сбивали с толку физиков, которые представляют их себе вполне реально, отметим, что приводимая ниже теория является чисто статистической, вероятностной. Применяемая в ней концепция отличается от корпускулярного подхода для указанных выше частиц, как волновая теория от корпускулярной. И если вышеупомянутые термины употребляются, то только в некотором переносном смысле.

Например, закон перераспределения энергии понимается в том смысле, что состав флюида изменился в сторону увеличения числа кластеров, у которых вращательные и колебательные компоненты увеличиваются по сравнению с поступательной. А это можно трактовать как «увеличение числа вращающихся димеров». Но это лишь жаргон, отвечающий статистике, к реальным кластерам имеющий лишь косвенное отношение. Подобно тому, как если бы в одноатомный газ мы добавили многоатомный, у смеси получился бы другой закон равнораспределения. Затем формально разделили бы смесь по энергиям и сказали бы, что поступательная энергия существует только у одноатомных молекул (значит, одноатомных молекул прибавилось), а многоатомные лишь вращаются и колеблются. При этом статистическое распределение не изменилось.

Другое осреднение по кластерам, которое в новой термодинамике будет существенно участвовать, это фрактальная размерность, которая зависит от образующихся кластеров. Тогда во всех рассуждениях у нас будут участвовать только термодинамические средние величины, хотя слова «мономеры» и «димеры» мы будем употреблять в некотором переносном смысле.

Отметим следующий сложный момент для понимания физиков, работающих в области молекулярной динамики. Здесь используется аналогия с теорией α -распада Гамова и с полюсами Реджи. Поскольку, как уже говорилось, микроканоническое распределение с математической точки зрения дает гайзенберговскую картину в диагональном представлении (без параметра h – константы Планка), то аналогично для многих частиц можно рассмотреть задачу рассеяния для одной (фиктивной) частицы.

Как и в квантовой теории, основные, грубые величины для системы многих частиц, подобно многим α -частицам, будут определены. В настоящее время с помощью метода функции Грина оценка одночастичной задачи рассеяния об α -распаде многих частиц проведена, и это автоматически переносится на рассеяние μ -частицы, т.е. пары частиц (мономеров), сведенных к одночастичной задаче.

Рассеяние из трехмерной ямки, как и захват в трехмерную ямку, рассматривается как задача многих тел, и поэтому энергии третьей частицы ни для захвата ни для рассеяния не требуется. Этот факт будет неожиданным для ученых, не знающих концепции Гамова-Реджи.

Когда некоторое число частиц образовали пары (димеры), то свободные частицы (мономеры) оказались во фрактальной ситуации. По формуле Хаусдорфа можно, вообще говоря, сосчитать эту фрактальную размерность.

Как известно, при увеличении температуры число димеров уменьшается, а следовательно, фрактальная размерность увеличивается. А это означает, что в термодинамике должна быть введена еще одна пара величин: экстенсивная (размерность) величина и отвечающая ей интенсивная величина, которую мы назовем «пресс». Это достаточно легко сделать, поскольку термодинамический потенциал Ω известен для парастатистик любой размерности. Ее производная по размерности и есть искомая интенсивная величина [14].

Относительно задачи, рассмотренной на рисунке 1, ясно, что при величине $E \leq E_{\min}$ существуют только мономеры, а между E_{\min} и E_{\max} , дном и высотой барьера, – и мономеры и димеры. Значит, между E_{\min} и E_{\max} фрактальная размерность меньше 3.

Перейдем к следующему естественному изменению понятия бозе-конденсата для классического парастатистического газа. В силу того, что парастатистический конденсат приводит к возникновению пар (димеров), число свободных степеней свободы увеличивается, а значит, можно говорить не об исчезновении энергии при парастатистическом конденсате, а о сохранении энергии путем ее перераспределения. Ведь если возникли димеры, т.е. ассоциация молекул, то добавились вращательная и колебательная составляющие. Это уменьшило полную энергию мономеров, а следовательно, уменьшилось и N_{\max} , в результате чего пошел лавинообразный процесс до тех пор (с большой вероятностью), пока поступательная энергия мономеров не исчезла. А следовательно, возник фазовый переход перераспределения энергий и, естественно, фазовый переход во фрактальной размерности, которая уменьшилась.

Фазовый переход такого типа не следует искать в той области, где осуществляется переход газ–жидкость по схеме Ван дер Ваальса–Максвелла, схеме, которой придерживаются и специалисты в области термодинамики и специалисты в области молекулярной физики старой школы. Современные же матфизики предпочитают прибегать к теории перколяции и ренорм-группе, а также возможностям, связанным с компьютерными вычислениями.

Специалисты по теории нуклеации, особенно экспериментаторы, пытаются придумать новые теории и говорят, что классические теории не годятся¹⁰.

Как в теории перколяции, так и в теории нуклеации, равно как и в теории Ван дер Ваальса–Максвелла, существенную роль играет поверхностное натяжение, как некото-

¹⁰Ср. высказывание известных экспериментаторов R. Strey and H. Reiss: «Present-day experiments in the homogeneous formation of droplets in argon display a dramatic discrepancy between the experimental data and the theoretical prediction based on the widely used old classical theory».

рая дополнительная энергия. Если же отвлечься от этой дополнительной компоненты, то описанный чисто математический подход и фазовый переход следует искать в области критической температуры, т.е. в той области, где поверхностное натяжение исчезает. Эта структура, в которой нельзя отличить газ от жидкости, со времен алхимиков называется флюидами.

Совершенно аналогично Замечанию 2, можно написать микроканоническое распределение, но при условии, что перестановки в N_i исключены. В результате мы получаем парастатистическое распределение, весьма близкое к бозевскому.

Как уже было сказано, трудности возникают, когда области (2) многозначны. Кроме того особым случаем является случай непрерывного спектра.

Как правило, в физике в этом случае ставятся правильные условия излучения Зоммерфельда, которые превращают задачу в несамосопряженную. Если рассматривать выход в комплексную область за разрез, она сводится к полюсам типа полюсов Реджи для самосопряженной задачи.

Математиками рассматривается пример потенциала на конечном отрезке в полуплоскости для одномерного волнового уравнения, имеющего конечную ямку с условиями излучения на границе финитности (области значения $[0, l]$ потенциала).

Пусть l_1 значение x на максимуме барьера. Но «собственные функции», отвечающие полюсам Реджи (полюса резольвенты, продолженной за разрез в комплексную область) экспоненциально растут при $x \rightarrow \infty$. Однако те «собственные функции» Реджи, у которых реальные части полюсов близки к квазиуровням ямки, в области ямки достаточно велики.

Доказывается, что решение задачи Коши для волнового уравнения, такое, начальные условия которого согласованы с условиями излучения (т.е. производная по t при $t = 0$ зависит от начальной функции), стремится к нулю в каждой точке x носителя финитного потенциала.

Переход в квазиклассику при $h \rightarrow 0$, с одной стороны, упрощает задачу, с другой стороны, взаимодействуют два параметра $h \rightarrow 0$ и $t \rightarrow \infty$.

В задаче, которую мы будем рассматривать, дополнительно участвует энергия, которая равна средней энергии $E_{n_0} = kT$ (k – константа Больцмана, T – температура), умноженной на число частиц N (еще один большой параметр).

Таким образом, мы должны сравнивать величину h/t с величиной NE_{n_0} . На самом деле в газе еще имеется диссипация – вязкость, которой при математических расчетах также нельзя пренебрегать и которая обуславливает несамосопряженность исходной задачи (параметр, отвечающий трению). Задача определения предельной ситуации существенно упрощается при применении языка нестандартного анализа. Строгие теоремы даже при этом упрощении громоздки. Приведем основные соображения.

В квазиклассическом пределе можно считать, что ямка вплоть до максимума барьера и область от этой точки до краевого условия никак не связаны между собой. Только в точке E , равной максимуму барьера за бесконечное время классическая частица может «переползти» через барьер (см. рис. 1).

У математиков рассматривается одномерное волновое уравнение

$$h^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = h^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + u(x)\Psi$$

в полупространстве $x \geq 0$, $u(x) = 0$ при $x > l$. Потенциал $u(x)$ имеет гладкий барьер с максимумом в точке $x = l_1$. Стационарная задача имеет вид

$$h^2 \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + u(x)\varphi = k^2 \varphi.$$

Условия излучения вне отрезка $[0, l]$ имеет вид $\text{const} e^{(-ikx)/h}$. Начальное условие

$$\Psi|_{t=0} = \Psi_0(x) \in L_2[0, l],$$

а $\Psi'|_{t=0}$ выбирается так, чтобы оно отвечало бегущей волне вне интервала при $x \rightarrow \infty$. Вычеты в полюсах Реджи являются базисом на данном отрезке $[0, l]$.

Пусть Ξ – линейная оболочка, отвечающая при $h \ll 1$ всем квазисобственным функциям, собственные значения которых меньше E_{\max} , а $P_{E_{\max}}$ – проектор на это подпространство.

Пусть начальная функция равна $\Psi(x) \in L_2[0, l]$. Тогда ее часть, отвечающая ямке, равна $P_{E_{\max}} \Psi_0(x)$, и эта часть при $t \rightarrow \infty$ будет стремиться к нулю внутри области ямки.

Теперь рассмотрим противоположную задачу – задачу «облучения». Иначе говоря, мы поставим условия комплексно сопряженные условиям Зоммерфельда. Решение этой задачи будет существовать не всегда. Ямка будет заполняться пока

$$P_{E_{\max}} \Psi(x, t)\theta(x - l_1) = \Psi(x, t)\theta(x - l_1).$$

Если

$$P_{E_{\max}} \Psi(x, t)\theta(x - l_1) \neq \Psi(x, t)\theta(x - l_1),$$

то решения не будет существовать, поскольку часть

$$(1 - P_{E_{\max}})[\Psi(x, t)\theta(x - l_1)]$$

отразится от точки $x = 0$, и условие «облучения» не будет выполнено.

Это явление аналогично следующему. Пусть отрицательно заряженное тело «облучается» положительными ионами. Только когда определенное число ионов налипнет на это тело (заполнит ямку) и нейтрализует его, тогда остальные будут лететь свободно, отразятся и процесс «облучения» остановится. Условия, сопряженные условию Зоммерфельда, выполняться не будут, т.к. параллельно возникнет процесс излучения. В нашем случае роль притягивающих зарядов играют полюса Реджи.

Условия Зоммерфельда являются частным случаем условия черного тела. Эта проблема была поставлена еще в обзоре Франка и Мизеса как одна из фундаментальных. Меры в интеграле Фейнмана нет потому, что поставить граничные условия для фейнмановской трубки невозможно: граница фейнмановской трубки есть черное тело. По определению, если траектория попала на эту границу, она выходит из рассмотрения.

В виннеровском интеграле трубок это тоже черное тело, но в отличие от волновой задачи в задаче диффузии черное тело понимается как ситуация, когда частицы налипли на стенку, а это есть нулевые краевые условия для уравнения теплопроводности. После перехода к p -представлениям, как показано в нашей работе с А.М.Чеботаревым [28], нулевые краевые условия дают фейнмановскую трубку в p -представлении и меру для финитного потенциала можно определить.

Временный захват энергии при подсветке в лазерах и затем ее преобразование в направленный пучок также характеризует поглощательную ловушку «облучения», переходящую далее в излучение. Вероятно, проблема черных дыр в астрономии относится к проблемам того же типа. В одномерном случае на конечном отрезке современный математический аппарат может эту проблему полностью решить. При этом если $E_{\text{полн}} = E_{\text{ср}} N$, N – число частиц, то можно определить (с большой

вероятностью), сколько частиц будет находиться внутри ямки, а сколько вне. Между тем это следует и непосредственно из концепции микроканонического распределения.

Действительно, кратность (или как она называется в [14], «ячейка») собственного значения $E_{\text{сп}}$ внутри и вне ямки различная: она зависит от плотности собственных значений при $h \rightarrow 0$ на малом интервале $(E_{\text{сп}} - \delta, E_{\text{сп}})$. Эта величина, очевидно, пропорциональна ширине каждой из впадин интервала $[0, l]$, т.е. длинам $[0, l_1]$ и $[l_1, l]$.

Пусть N_1 – число частиц в ямке $[0, l_1]$ и N_2 – число частиц в ямке $[l_1, l]$, d_1 – длина интервала $[0, l_1]$, а d_2 – длина интервала $[l_1, l]$. Тогда $(d_2 / (d_1 + d_2))N$ частиц будет отражаться.

Если $d_1 > d_2$, то ямка–ловушка не переполнена, и облученные частицы остаются в ямке–ловушке. Если же $d_2 > d_1$, то $(1 - d_2 / (d_1 + d_2))N$ частиц из ловушки выпадут и отразятся.

Автором в многочисленных работах строго доказано, что в одномерном и двумерном случае, а также в случае фрактальной размерности, большей нуля, существует парастатистический конденсат, подобный бозе-конденсату. Причем это имеет место отнюдь не для тождественных объектов (частиц), а для объектов (частиц), которые мы условились считать неразличимыми, например, при подсчете «числа» тинейджеров, «числа» женщин, «числа» мужчин, «числа» особей одного вида, «числа» купюр одного достоинства, «числа» городов с населением более 1000 человек и т.д.. Это имеет место также всегда, когда мы говорим о плотности. В этом последнем случае различие с термодинамикой состоит лишь в том, что конечный термодинамический предел (как сказано в статье [29]) может и не существовать, т.е. отношение N/V , где N – число объектов, V – их объем, площадь или длина, может стремиться к бесконечности.

В этом случае, однако, возможно существование других малых параметров, которые «уравновешивают» это стремление к бесконечности, например, как показано в предыдущей статье [29], наличие наноразмеров (нанотрубки).

Кроме этого автором было доказано, что парастатистический конденсат, близкий к бозе-эйнштейновскому, не обязательно приводит к скоплению частиц на нижнем уровне энергии (грубо говоря, на их «остановке»), но может приводить к их объединению в пары (димеры), появлению кластеров и сохранению энергии, т.е. переходу поступательной энергии во вращательную или колебательную.

В настоящей работе мы покажем, что эта точка зрения для термодинамики реальных газов в той части, которая отвечает изменению температур от критической до температуры Бойля, хорошо согласуется с экспериментом, если рассматривать в качестве потенциала взаимодействия между частицами потенциал Леннарда-Джонса вида

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

где ε – энергия, отвечающая глубине ямы, a – эффективный радиус. Полученное совпадение в цифрах не может быть случайным.

Соотношения микроканонического распределения не учитывают парного взаимодействия. Однако в новой аксиоматике новой идеальной термодинамики мы учтем вид этого взаимодействия – потенциал Леннарда-Джонса и свойства этого потенциала.

Парная энергия в задаче рассеяния с потенциалом Леннарда-Джонса имеет вид

$$E = 4\varepsilon \left(\frac{a^6}{r^6} - \frac{a^{12}}{r^{12}} \right) \left(\frac{\rho^2}{r^2} - 1 \right)^{-1}, \quad (13)$$

ε – глубина ямы, a – эффективный радиус, ρ – прицельный параметр. Отсюда $r_0 = \Phi(E, \rho)$. Заменой

$$\frac{r}{a} = r' \quad \frac{\rho}{a} = \tilde{\rho}$$

избавимся от a .

Минимум r_1 и максимум r_2 при заданном ρ на графике 1 определяются из условия

$$\frac{dE}{dr} = 0. \quad (14)$$

В некоторой точке $\rho = \rho^0$ они совпадают, и следовательно,

$$\frac{d^2E}{dr^2} = 0 \quad (15)$$

в некоторой точке r^0 . На графике $E(r)$ (рисунок 1) при $\rho = \rho_0$ точке перегиба отвечает $E = E_0$. Вообще мы будем ставить в соответствие точке ρ значение E_{\max} – максимальную касательную к ямке и E_{\min} – минимальные значения. Пара частиц «падает из бесконечности», т.е. из точки $r = \rho$, касается значения E_{\min} и проскальзывает в ямку глубиной $E_{\max} - E_{\min}$. Таким образом реальная ямка рассеяния перевернута относительно оси возрастания энергии. Это связано с тем, что притягивающая часть в потенциале Лен-нарда-Джонса отрицательна. Подсчет дает $E^0 = 0.8\varepsilon$. При $E > E^0$ ямка (ловушка) исчезает.

Этот критерий относится лишь к двум сталкивающимся частицам. Обычное рассуждение в молекулярной физике заключается в 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 молекул¹¹. Их средняя энергия

$$kT_B = \frac{16}{5}\varepsilon,$$

где k – константа Больцмана. Соответствующая ей температура, по-видимому, по физическому смыслу соответствует так называемой температуре Бойля¹².

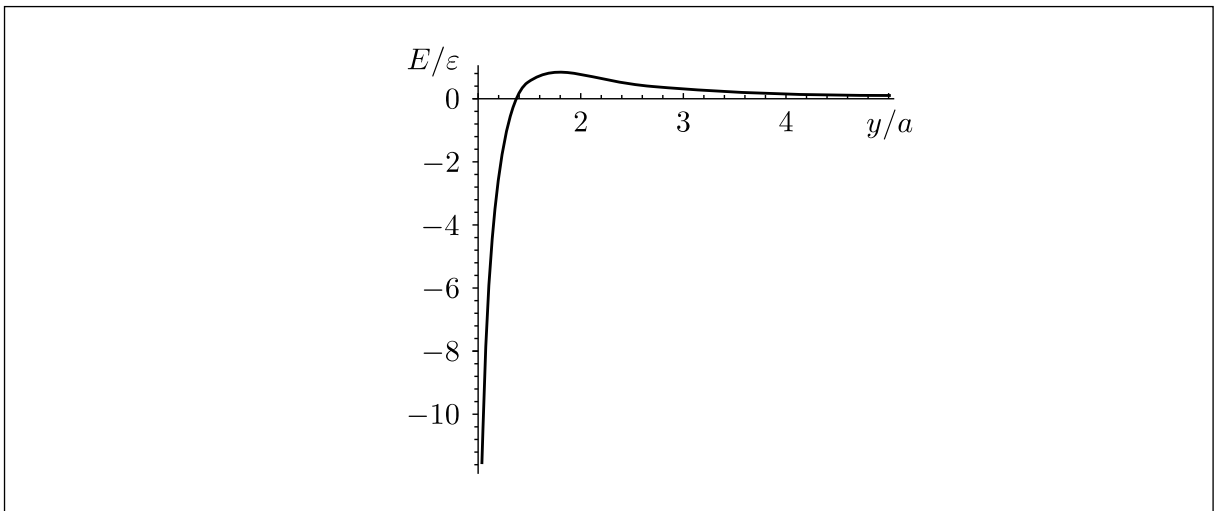


Рис. 2. Зависимость энергии E от y

¹¹Принцип изотропии (симметрии по всем направлениям) является одним из ключевых принципов молекулярной физики. Он также должен быть строго сформулирован математически, как принцип изотропии в теории турбулентности Колмогорова, условия Борна-Кармана в теории кристалла (проблема конечности объема кристалла), особенно в связи с бурным развитием компьютерной молекулярной динамики, подобной компьютерной анизотропной турбулентности [30], [31].

¹²Как мы увидим ниже, «ямка» переполняется при более низкой температуре.

На рисунке 1, который описывает поведение центра масс, проникновение за барьер падающих из бесконечности центра масс рассеивающихся друг на друга частиц возможно лишь в квантовом случае. Однако по теореме Понтрягина–Андронов–Вита, если присутствует шум, то такое проникновение возможно и для классических частиц (см. [32]). В нашем случае по условию все варианты микроканонического распределения равновероятны. Это условие дает существенно большие амплитуды размаха, чем в белом шуме. Поэтому можно полагать, что если число частиц N превышает некоторое значение N_{cr} , то частицы проникают через барьер при условии, что температура ниже T_B , и превращаются в колеблющиеся или вращающиеся пары.

Полагая $\frac{r}{a} = x$, $\frac{\rho}{a} = \tilde{\rho}$, получим

$$E(x) = 4\varepsilon \left(\frac{1}{x^6} - \frac{1}{x^{12}} \right) \left(\frac{\tilde{\rho}^2}{x^2} - 1 \right)^{-1}. \quad (16)$$

Производная от функции $E(x)$ равна

$$E'(x) = 8\varepsilon \frac{3x^8 - 2\rho^2 x^6 - 6x^2 + 5\tilde{\rho}^2}{x^{11}(-\rho + x)^2(x + \rho)^2}.$$

После замены $y = x^2$ уравнение на точки возможного экстремума имеет вид

$$3y^4 - 2\rho^2 y^3 - 6y + 5\tilde{\rho}^2 = 0.$$

Отсюда

$$\tilde{\rho}^2 = 3y \frac{y^3 - 2}{2y^3 - 5},$$

а зависимость

$$E(y) = 4\varepsilon \left(\frac{1}{y^3} - \frac{1}{y^6} \right) \left(\frac{\rho^2}{y} - 1 \right)^{-1}$$

имеет вид

$$E(y) = 4\varepsilon \left(\frac{1}{y^3} - \frac{1}{y^6} \right) \left(3 \frac{y^3 - 2}{2y^3 - 5} - 1 \right)^{-1}. \quad (17)$$

Максимальное значение $E_{max} = 0.8$ достигается в точке $y = \sqrt[3]{5}$.

Соответствующие значения $\tilde{\rho}$

$$\tilde{\rho} = \frac{3}{\sqrt[3]{5}}. \quad (18)$$

Функция $E(y) = E$, где $E < 0$, дает две точки на графике рис. 2 при $y = y_1(E) < \sqrt[3]{5}$ и при $y = y_2(E) > \sqrt[3]{5}$. Эти точки отвечают минимуму и максимуму ловушки рисунка 1.

Отметим, что прохождение классической частицы через точку y_2 , когда энергия частицы отвечает в силу графика 2 точке y_2 , не является прохождением через обычный барьер. При переходе из квантовой механики в классическую эта точка не является обычной точкой поворота, и классическая частица в пределе проскальзывает за бесконечно большое время в яму.

В работе [33] мы уже рассматривали фокус Коровьева в варьете, когда он разбрасывает n купюр над k зрителями, и показали, что если число зрителей вдвое

больше некоторого критического числа k_0 , то с большой вероятностью половина зрителей не получит ни одной купюры. Однако если они объединятся в пары с тем, чтобы хоть кто-то из двоих получил купюры и поделил их с партнером, то с большой вероятностью все что-нибудь получат.

Оба сценария с точки зрения колмогоровской сложности равновероятны: ни одному из них нельзя отдать предпочтения. Как мы доказали, при таком каноническом распределении также имеется критическое число N_{cr} , как в случае бозе-конденсата.

Аксиомы бозе-распределения о том, что $N - N_{cr}$ частиц переходят на нулевой уровень (останавливаются), в силу изложенного выше мы заменяем на следующую. $N - N_{cr}$ частиц образуют димеры, тримеры и другие кластеры, которые не влияют на давление, а образуют в газе броуновские частицы¹³.

Точка E_{cr} , для которой глубина ямы (ловушки) максимальна, равна $E_{cr} = 0.286\varepsilon$. Эта точка по нашей концепции отвечает критической температуре $T_{cr} = 4 \frac{E_{cr}}{k}$, где k – константа Больцмана.

Приведем таблицу для $0.286 \frac{\varepsilon}{k} = \frac{T_{cr}}{4}$ для различных газов, для которых формула газа приведена в соответствие с 4ε – глубиной ямы потенциала Леннарда-Джонса (не путать с глубиной ловушки в задаче рассеяния).

Вещество	ε , К	$T_{cr} / 4$	$E_{cr} \cdot \varepsilon / k$
<i>Ne</i>	36.3	11	10.5
<i>Ar</i>	119.3	37	35
<i>Kr</i>	171	52	50
<i>N₂</i>	95,9	31	28
<i>CH₄</i>	148.2	47	43
<i>C₂H₆</i>	243.0	76	70
<i>C₃H₈</i>	242.0	92	70
<i>C₄H₁₀</i>	313.0	106	98
<i>CO₂</i>	213	76	52
<i>AsH₃</i>	281	93	82
<i>GeH₄</i>	237	77	59
<i>H₂S</i>	301	93	87
<i>H₂Se</i>	320	102	93
<i>NH₃</i>	300	101	87
<i>PH₃</i>	251.5	81	73
<i>SiH₄</i>	207.6	67	50

¹³Здесь автор попытался дать физическую интерпретацию. В математических теоремах автора поведение димеров и кластеров как физических объектов не рассматривается. Определяется только фрактальная размерность, а также ниже приводится разбиение кластеров на два класса.

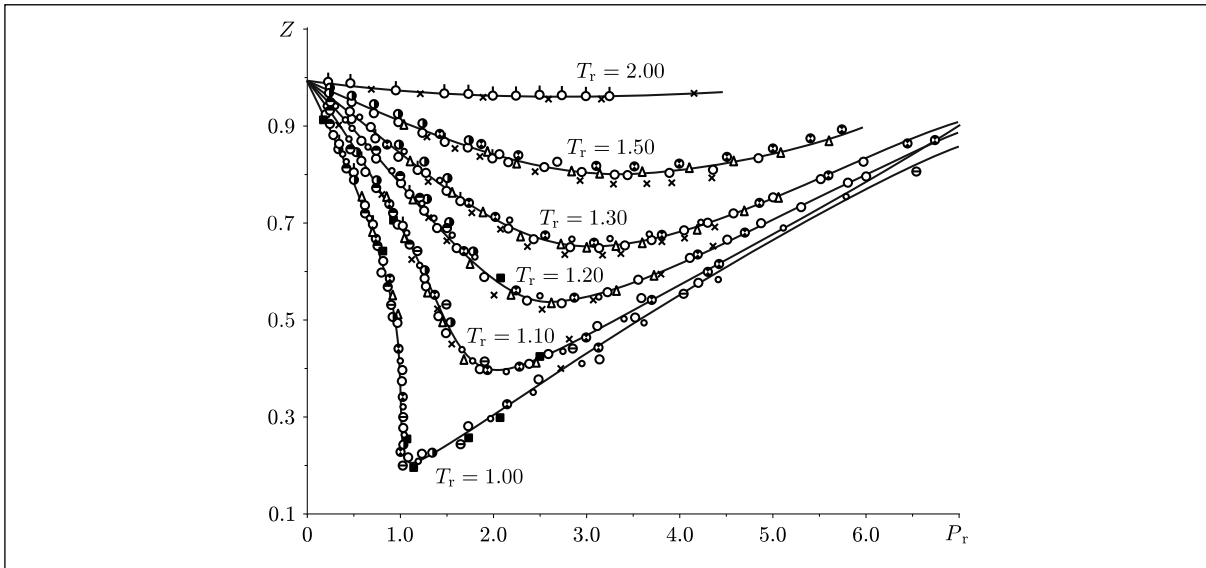


Рис. 3. Экспериментальные данные при разных значениях $T_r = T / T_{cr}$ для разных газов: (×) метан, (○) этилен, (Δ) этан, (⊙) азот, (■) изопентан, (⊖) n-гептан. Остальные условные обозначения: маленький кружок – n-бутан, кружок, заштрихованный сверху – углекислый газ, кружок, заштрихованный справа – вода. Сплошная линия проведена по данным для гидрокарбоната.

В силу нашей идеологии зависимость $\frac{E_{min}}{E_{max}}$ от E_{max} , отвечает изохоре при постоянном объеме. Общая энергия, равная E_{max} , отвечает температуре, а E_{min} отвечает энергии мономеров. В силу того, что по нашей схеме только мономеры создают хаотическое давление на стенки сосуда,

$$4E_{min} = \frac{PV}{R}$$

(объем измеряется в $\text{см}^3 / \text{моль}$).

Следовательно,

$$\frac{4E_{min}}{4E_{max}} = \frac{PV}{RT} = Z,$$

где Z – фактор сжимаемости. Изохора $Z(P)$ и есть функция $\frac{E_{min}}{E_{max}}(E_{max})$.

Мы исследуем область температур от T_{cr} до T_{Boyle} , т.е. ту область, которая называется флюидами, когда давление превышает P_{cr} и поверхностное натяжение, отличающее жидкость от газа, исчезает.

Мы видим по приведенной таблице, что совпадение для благородных газов получается с точностью до нескольких градусов, а для более сложных молекул с точностью до 20 градусов Кельвина. Тем не менее этот процент не столь высок, поскольку разница температур, например, для воды H_2O и N_2 составляет много сотен градусов.

Мы приведем график 3 для нескольких наиболее близких газов, согласно закону соответственных состояний. Мы видим, что неплохое совпадение имеет место только для изотермы, отвечающей критической температуре, т.е. для $T_r = \frac{T}{T_{cr}}$. Остальные

изотермы дают разброс в среднем 5%. Поэтому можно надеяться получить лучшее совпадение для первой изотермы при $T = T_{cr}$.

Для нас главное – это то, что идеология парастатистического конденсата и возникновения димеров, а не точек, находящихся на нижнем уровне, как это постулировалось в случае бозе-газа, получает неопровержимое подтверждение на экспериментах.

На графике 3 критической точке $E = 0.286\epsilon$ отвечает $Z = \frac{E_{\min}}{E_{\max}} = 0.444$. Именно в этой точке возникает лавинообразный процесс парастатистического конденсата, который усиливается, поскольку образование димеров отнимает часть энергии, увеличит конденсат и доходит вплоть до точки, в которой все мономеры, отвечающие E_{\min} , переходят во вращающиеся димеры.

Это означает, что поскольку число степеней свободы у мономеров равно 3, а у вращающихся димеров равно 2, то этот переход будет осуществляться вплоть до точки $Z = \frac{2}{3} \cdot 0.444$, равной 0.296. В Википедии [34] приводится средний ответ для аргона, криптона, азота, углекислого газа и метана, равный 0.292. Как видим, это достаточно точно совпадает с графиком 3 и нашей концепцией конденсата и димеров.

Но по нашей схеме димеры не только вращаются. Имеется и небольшая колебательная компонента (жидкость почти не сжимаемая). При увеличении давления исчезает и эта компонента, и далее флюиды ведут себя как несжимаемая жидкость, а $Z(P)$ является линейной функцией.

Задача рассеяния для потенциала Леннарда-Джонса разбивает проблему перехода мономеров в димеры на две области. Первая область относится к случаю, когда высота барьера между димерами и мономерами возрастает и рассматривается вплоть до максимальной высоты. Мы говорим, что эту область задачи рассеяния можно сопоставить с проблемой возникновения димеров в абстрактной термодинамике [35].

При уменьшении барьера с понижением температуры для сохранения равновесия «мономеры–димеры» необходимо возникновение дополнительного энергетического барьера. Это следует из энергетических соображений. Когда мы говорим «мономеры» и «димеры», то имеем в виду более общее понятие, поскольку могут образовываться и тримеры и другие кластеры. Кроме того димеры могут совершать и поступательное движение и, таким образом, участвовать в давлении на стенки.

Мы полагаем, что закон равнораспределения, известный в молекулярной физике при достаточно низких давлениях и связанный с числом атомов в молекуле, с появлением ассоциации молекул нарушается в сторону увеличения вращательной и колебательной составляющих. В 1906 году на сессии Амстердамской академии наук Ван дер Ваальс сказал, что нарушение уравнения состояний, открытого им, связано с ассоциацией молекул. На современном языке «ассоциация молекул» обозначает образование димеров, тримеров и других кластеров.

Мы разобьем кластеры на два вида: 1) те, которые содержат хотя бы одну внутреннюю молекулу (трехмерные кластеры), и 2) те, которые такой молекулы не имеют. Первые по аналогии с математическим термином назовем «доменами». Домены, таким образом, являются нанокапельками – у них есть молекулы, которые образуют оболочку. Среди газов, которые отмечены на рисунке 2 в первой части работы [36], имеется углекислый газ. В нем образуются и мицеллы, отталкивающие мономеры. У димеров и мицелл, таким образом, возникает дополнительный барьер.

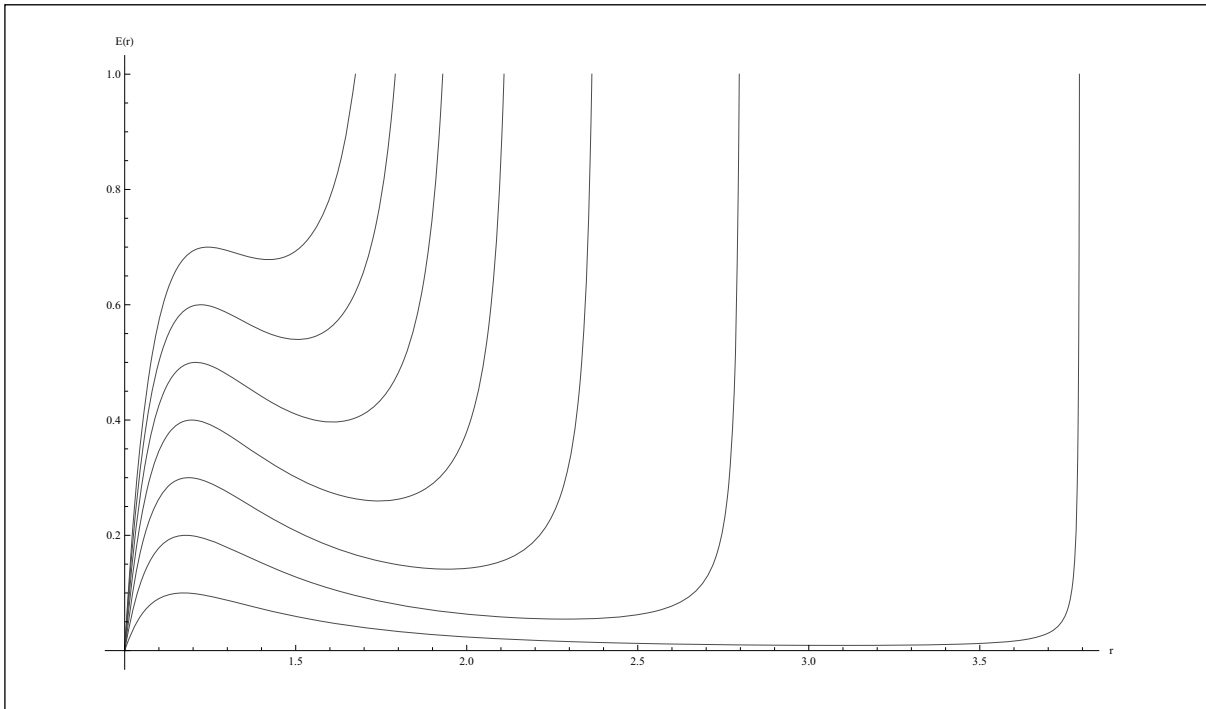


Рис. 4. Ямки и барьеры в задаче рассеяния двух частиц с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса.

Та часть задачи рассеяния, которая отвечает уменьшению барьера при уменьшении температуры, исходя из энергетических соображений, для сохранения кластеров будет соответствовать появлению доменов и мицелл, и следовательно, в абстрактной термодинамике должна появиться еще одна структура, которая нами еще не была рассмотрена. Мы рассмотрим эту ситуацию в другой работе. Однако трудно ожидать, что рассмотрение этой ситуации приведет к новым открытиям в термодинамике, - возможно, лишь к уточнению уравнения состояний Ван дер Ваальса и других.

В настоящей работе мы говорим о новом фазовом переходе на критической изотерме $T=1$ и при критическом давлении $P=1$. Объем V_{cr}/R совершает фазовый переход от значения $V_{cr}/R=0.444$ до значения $V_{cr}/R=0.296$. Мы тут имеем дело с фазовым переходом нового типа, не зафиксированным физиками, несмотря на то, что его можно наблюдать на экспериментальных графиках - это вертикальный отрезок (см. рисунок 3 и рисунок 5 настоящей статьи). Тем не менее специалисты в этой области говорят лишь о том, что эта вертикаль есть результат неточного эксперимента, забывая, что и в обычных фазовых переходах первого рода Максвелла-Ван дер Ваальса точные экспериментальные данные никогда не совпадают с теоретическими, и горизонтального отрезка Максвелла вообще не существует, поскольку число Авогадро конечно. Этот отрезок имеет место в теоретических построениях в асимптотическом пределе.

Фазовый переход $0.444 \rightarrow 0.296$ отвечает *закону перераспределения энергии*, и именно такого рода эффект автор обнаружил в экономике¹⁴.

Роль точек E_{min} и E_{max} в задаче рассеяния (рисунок 4) легко раскрывается в общей концепции микроканонических распределений, построенной автором. Задача рассеяния

¹⁴Как я уже писал, первоначально я обнаружил фазовый переход такого типа, исследуя экономические кризисы, а затем попытался обнаружить подобный эффект в физике.

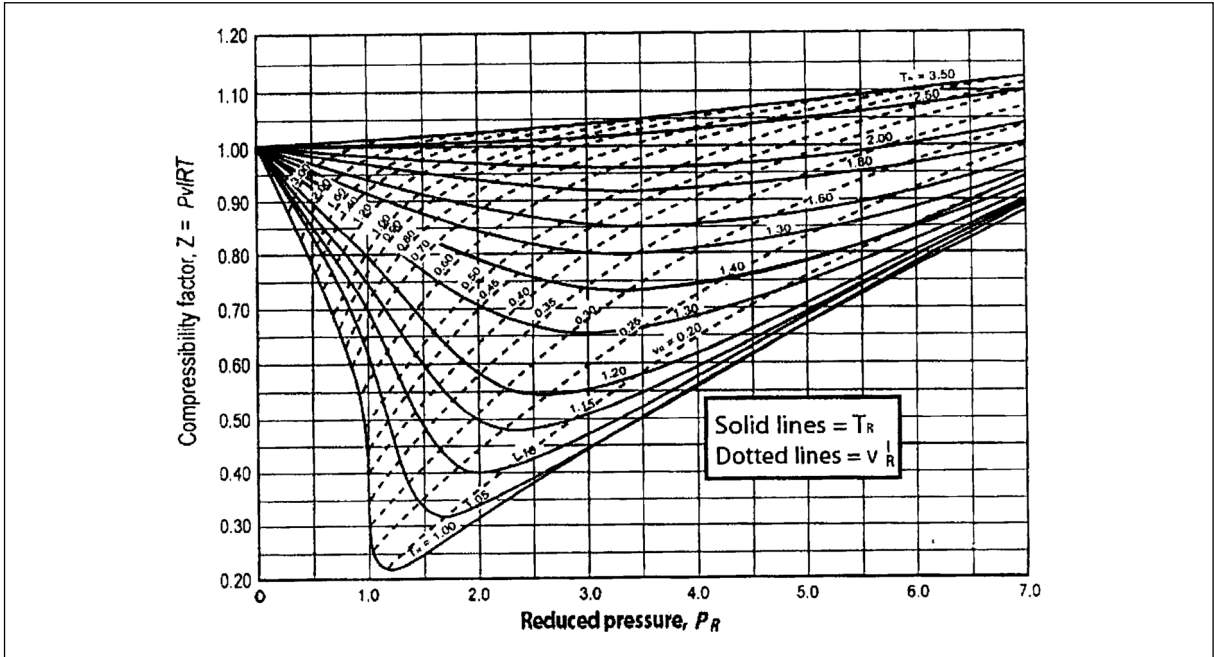


Рис. 5. Экспериментальный график. $P_r = P_{\text{adi}} / P_{\text{cr}}$, $T_r = T / T_{\text{cr}}$, T в градусах по Кельвину, V / R – объем в $\text{cm}^3 / \text{mole}$, R – газовая постоянная, $Z = PV / (KT)$ – фактор сжимаемости. Пунктиром изображены изоchoры $V / R = \text{const}$.

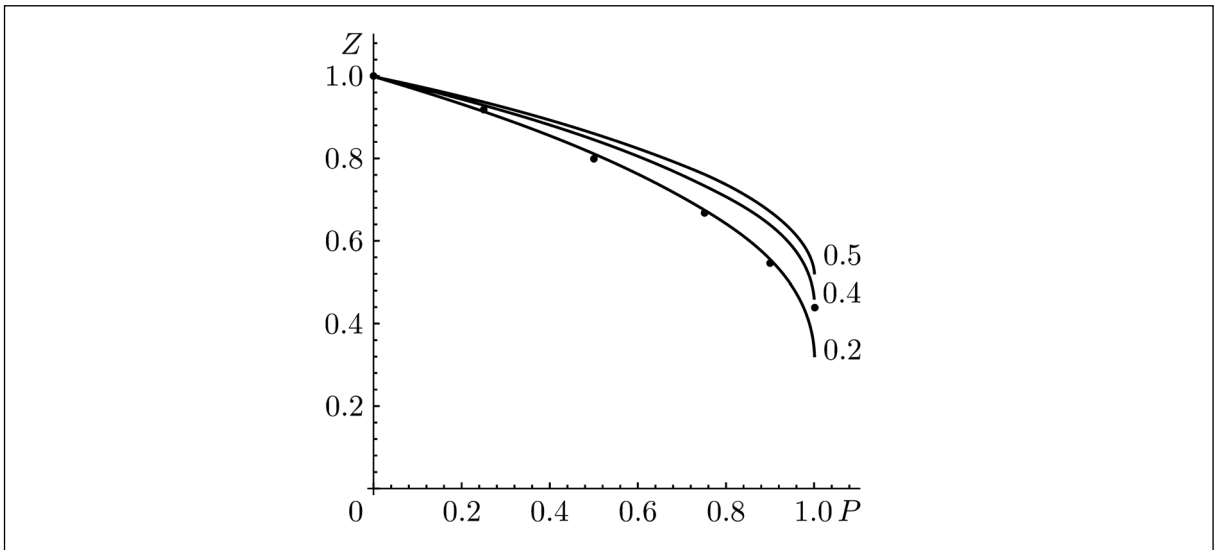


Рис. 6. Критическая изотерма $Z(P)$ для размерностей 3 (кривая 0.5), 2.8 (кривая 0.4) и 2.4 (кривая 0.2). Точки отвечают экспериментальной изотерме.

рассматривается в фазовом пространстве: (r, φ, θ) (радиус и два угла) – координаты, $(p_r, p_\varphi, p_\theta)$ – импульсы. Она сводится к двумерной, (p_φ) – свободный импульс. Кроме того она имеет два инварианта: энергию и момент, а значит, приводится к одномерной. Наибольший вклад в разбиение микроканонического вида дают именно точки E_{max} [37] и момент, равный $E_{\text{max}} \rho^2(E_{\text{max}})$, где ρ соответствующий максимуму ямки прицельный параметр.

Подробно связь с общей концепцией мы проследим в другой работе. Здесь приведем лишь аргументы физического характера.

Димер в классической области может образовываться, если рассеивающаяся пара частиц имеет энергию, равную высоте барьера. Проскальзывая за «бесконечное» время в ямку и в силу явления вязкости, а следовательно, небольшой потери энергии, застревая в ней, на обратном пути эта пара частиц из-за потери энергии наткнется на барьер. Если же пара частиц проходит выше максимума барьера, то неизвестно, хватит ли вязкости, чтобы эта пара частиц после отражения наткнулась на барьер. Поэтому основной вклад дает именно точка скольжения¹⁵.

В силу наличия вязкости фиктивная частица за очень большое время окажется на дне ямки, что означает, что останется только вращательное движение димера. Мы уже говорили о влиянии времени релаксации, объясняя отклонение от теоретических значений в таблице сравнения критических температур. Точно так же время релаксации влияет и на колебательную компоненту. Поэтому естественно, что чем больше отклонение реальных критических температур от их теоретических значений, тем ниже будет опускаться нижнее значение фазового перехода, т.е. тем больше будут отклоняться от $Z = 0.296$ значения газов из приводимой ниже таблицы.

Газ	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	N_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CO_2	H_2S	H_2Se	NH_3	PH_3
$\frac{PV}{RT}$	0.307	0.292	0.291	0.292	0.290	0.288	0.278	0.273	0.274	0.283	0.293	0.242	0.275

Показатели для пропана C_3H_8 , аммиака NH_3 и углекислого газа CO_2 отклоняются в большей степени от теоретических и в той и другой таблице. По-видимому, на дно ямки аммиак и углекислый газ не попадают из-за эффекта полярности.

Из абстрактной термодинамики следует, что если размерность димеров и мономеров одинаковая, то полная энергия внутри ямки и вне ямки одна и та же. Поэтому когда мы вычитаем энергию димеров в ямке из общей энергии мономеров, как это следует из нашей общей концепции, то для мономеров энергия остается равной $E_{\min} = 1/4PV$. Физические, термодинамические соотношения говорят, что такое выравнивание наступает за бесконечное время. Особенно наглядно это проявляется в случае плазмы, когда достаточно легко воспроизвести картину с ямкой и барьером.

Поскольку точке 0.444 отвечает фрактальная размерность 2.8, а точке 0.296 фрактальная размерность 2.45, то согласно абстрактной термодинамике [38] можно сравнить соответствующие значения $Z(P)$ при $P < 1$ с экспериментальной кривой рисунка 3 и рисунка 5. Как видно из рисунка 3 для разных газов экспериментальные кривые несколько отличаются. Поэтому мы отметим черными точками значения средней экспериментальной изотермы $T = 1$ на рисунке 6.

На рисунке 5 продемонстрирован закон соответственных состояний Ван дер Ваальса и использованы следующие обозначения: $T_r = \frac{T}{T_{cr}}$, $P_r = \frac{P}{P_{cr}}$. Тогда безразмерная

величина – фактор сжимаемости $Z = \frac{PV}{RT}$ становится размерной в единицах $см^3 / моль$.

¹⁵Поскольку эта картина имеет место в отрицательной полуплоскости энергии, правильнее говорить вместо «выше максимума» – «ниже минимума». Смысл тот же, но приведенная картина более наглядна.

Чтобы этого избежать, мы положим объем V также безразмерным, взяв отношение $\frac{V}{R}$ см³ / моль, деленное на единичный объем, равный 1 см³ / моль на рис. 5. Это объем изображен на рисунке пунктирной линией с отметкой 1.00. Тогда все величины будут безразмерными, в том числе и химпотенциал. Будем полагать $\mu_{cr} = T_{cr}$ и $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_{cr}}$. Ниже индекс r будем опускать.

Прежде всего нужно найти $Z(P)$.

Для определения изотермы $T = T_{cr} = 1$ мы применим известную в термодинамике общую формулу для $T = \text{const}$, $d\mu = VdP$, V – объем, P – давление, μ – безразмерный химпотенциал.

Обозначим

$$y = e^\mu, \quad 0 \geq \mu > -\infty$$

при $\mu \rightarrow -\infty$, $y \rightarrow 0$.

Тогда для идеального газа (см. [24])

$$Z(y) = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma+1)} \times \frac{\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\gamma+1} d\varepsilon}{e^\varepsilon - y}}{\int_0^\infty \frac{\varepsilon^\gamma d\varepsilon}{e^\varepsilon - y}}. \quad (19)$$

Отсюда

$$d\mu = d \ln y = Z(y) d \ln P,$$

а значит,

$$\frac{d \ln y}{Z(y)} = d \ln P, \quad y = y(P).$$

Обозначим $\ln P = \xi$, $\ln y = \mu$, $T \equiv 1$. Тогда

$$\frac{d\mu}{Z(\mu)} = d\xi, \quad \xi = \int_0^\mu \frac{d\mu}{Z(\mu)}, \quad P = e^{\int_0^\mu \frac{d\mu}{Z(\mu)}} = e^\xi \quad (20)$$

и $\mu = \mu(Z)$ согласно формуле (19).

Как известно, в парастатистике k -того порядка фрактальной размерности γ распределение по энергии имеет вид

$$Z_\gamma = \frac{\int_0^\infty p^{2+\gamma} \left\{ \frac{1}{e^{[(p^2/2m)-\mu]/\theta} - 1} - \frac{k}{e^{[(p^2/2m)-\mu]k/\theta} - 1} \right\} dp}{\int_0^\infty p^\gamma \left\{ \frac{1}{e^{[(p^2/2m)-\mu]/\theta} - 1} - \frac{k}{e^{[(p^2/2m)-\mu]k/\theta} - 1} \right\} dp}. \quad (21)$$

Для Бозе-статистики $k = \infty$, для Ферми-статистики $k = 1$. Парастатистика характеризуется конечным числом k . При этом число частиц считается большим. Мы увязываем это число k с числом частиц и получаем новое распределение: $k = N$ при $T < 1$ и $k = NT$ при $T > 1$. В нашем случае $k = N$, где N – число частиц. Хотя $N \rightarrow \infty$, не менее химпотенциал μ может быть и положительным, зависящим от N .

Рассмотрим парастатистическое распределение для энергии при $k = N$ в случае, когда $\mu \geq 1$, а размерность равна $2 + 2\gamma$ при $T = 1$

$$\int_0^\infty \varepsilon^{1+\gamma} \left\{ \frac{1}{e^{-\mu} e^\varepsilon - 1} - \frac{N}{e^{-\mu N} e^{\varepsilon N} - 1} \right\} d\varepsilon. \quad (22)$$

Вблизи точки $\varepsilon = \mu$ разложим выражение в фигурных скобках в ряд с точностью до $O((\varepsilon - \mu)N)^2$. Имеем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(\varepsilon - \mu)\left\{1 + \frac{\varepsilon - \mu}{2}\right\}} - \frac{1}{(\varepsilon - \mu)\left\{1 + \frac{N(\varepsilon - \mu)}{2}\right\}} \\ &= \frac{1}{\varepsilon - \mu} - \frac{1}{2 + \varepsilon - \mu} - \frac{1}{\varepsilon - \mu} + \frac{N}{2 + (\varepsilon - \mu)N} \\ &= \frac{N}{2 + (\varepsilon - \mu)N} - \frac{1}{2 + \varepsilon - \mu}. \end{aligned}$$

При $\varepsilon = \mu$ это выражение стремится к бесконечности как $N/2$.

Оба члена выражения в фигурных скобках (22) стремятся к нулю. Очевидно, что интеграл

$$\int_{-a/N}^{a/N} \frac{N}{1 + xN} dx = \int_{-a/N}^{a/N} \frac{N dx}{1 + \xi} = \ln(1 + \xi) \Big|_{-a}^a = \ln(1 + a) - \ln(1 - a) = \ln\left(\frac{1 + a}{1 - a}\right) \quad (23)$$

конечен при $a < 1$.

В нуле подинтегральное выражение экспоненциально стремится к нулю, если $\gamma > -1$ интегрируемо при $\varepsilon \rightarrow \infty$. Отсюда следует, что при $N \rightarrow \infty$ выражение в фигурных скобках стремится к $\delta(\varepsilon - \mu)$, а интеграл (22) стремится к $\mu^{\gamma+1}$. Отсюда следует, что

$$Z = \mu.$$

А поскольку

$$d\mu = VdP = \frac{Z}{P}dP = \frac{\mu}{P}dP,$$

то при $P > 1.5P_{cr}$ мы получаем с точностью до $1/\ln N$ (т.е. с точностью до 4%) диагональную прямую на графике Z, P для изотермы $T_{cr} = 1$. Это отвечает строгой несжимаемости флюида при увеличении давления, что, как мы видим, совпадает с экспериментальным графиком 5. При $\mu = \frac{\alpha \ln N}{N}$ ($\alpha = \text{const}$) график критической изотермы убывает, и только при $\mu = \text{const}$ переходит в диагональ.

Пресс \mathbb{P} – интенсивная величина, сопряженная фрактальной размерности γ при величине δ , $\mu > \delta > 0$, не зависящей от N .

$$\mathbb{P} = \frac{\partial \Omega}{\partial \gamma} = -\frac{V}{\gamma + 1} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\gamma+1}}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1} \left(\ln \varepsilon - \frac{1}{\gamma + 1}\right) d\varepsilon = \frac{VT}{\gamma + 1} \mu^{\gamma+1} \left(\ln \mu - \frac{1}{\gamma + 1}\right).$$

Отметим, что критический объем флюида в момент фазового перехода – скачка фрактальной размерности – равен $V_{cr} = 0.444$. Эта величина четко определена. Она слабо зависит и от степени отталкивания потенциала Леннарда-Джонса. Поэтому именно она является основной характеристикой критического объема. Экспериментально наблюдать эту величину, как уже было сказано, сложно. Значительно легче наблюдать нижний конец вертикального отрезка.

Если траектория вращения пары молекул вокруг центральной точки близка к круговой, то перераспределение энергий от поступательной к вращательной составляет $2/3V_{cr} = 0.296$. Для благородных газов эллиптичность траектории небольшая, поэтому перераспределение энергий доходит до 0.292–0.290. Однако для углекислого газа она

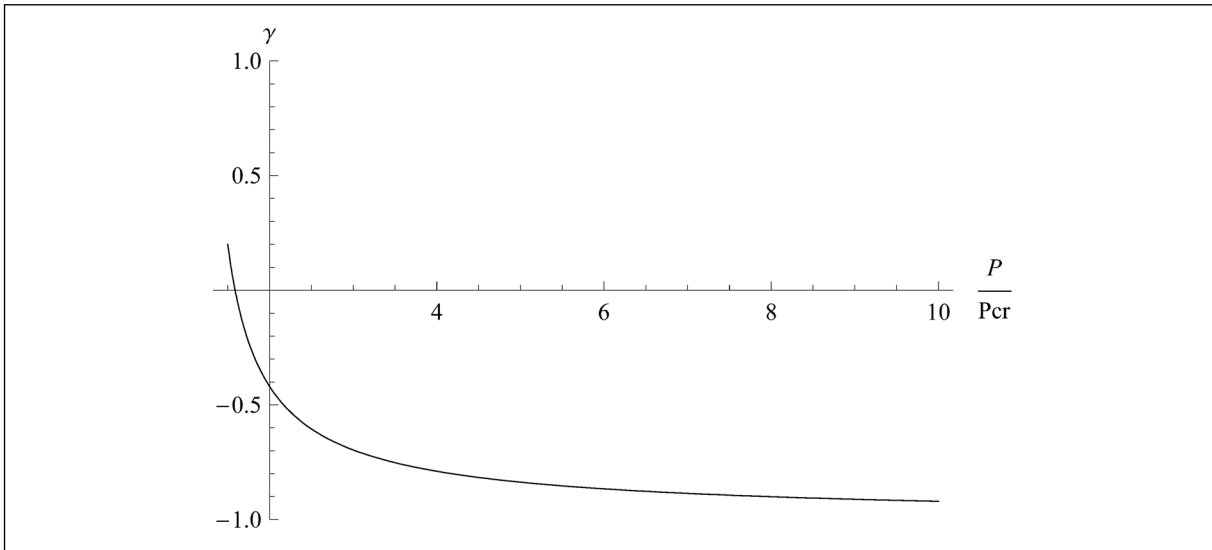


Рис. 7. График убывания фрактальной размерности $2(\gamma + 1)$

более «эллиптическая», поэтому падение может достигать до 2.7, но исходный критический объем остается 0.444.

Закон перераспределения энергий дает фазовый переход – вертикальный отрезок на рисунке 5. Далее, конденсат образуется также, когда в конце концов флюид становится несжимаемым, фрактальной размерности 2.4. Хотя распределение (21) и похоже на бозе-распределение, но окончательный конденсат – это несжимаемый флюид, состоящий из кластеров размерности меньшей трех, т.е. не состоящий ни из доменов, ни из мицелл.

При более высоких давлениях возникают кластеры – зародыши кристалла. Этот факт также укладывается в общую концепцию автора [38].

Отметим, что для газа-димеров фрактальная размерность равна 2.8. Отсюда, как нетрудно убедиться, согласно рассуждениям [14], если для трехмерного случая адиабата Пуассона $PV^{5/3} = \text{const}$, то для размерности 2.8 адиабата будет $PV^{12/7} = \text{const}$, а для «жидких» флюидов размерности 2.4 адиабата имеет вид $PV^{11/6} = \text{const}$.

Осредненный график рисунка 3 сам по себе имеет малую степень точности, но примерно с той же степенью точности аппроксимируется размерностью 2.8 достаточно хорошо.

Дело в том, что сам эксперимент даже с аргоном весьма неустойчив вблизи критической изотермы. Его, грубо говоря, проводят следующим образом. Цилиндр со свободно скользящим поршнем на его крышке вначале закрепляется так, чтобы объем был равен каждому значению V_{cr} для аргона $V/R = 0.3 \text{ см}^3/\text{моль}$. При этом часть аргона находится в жидком состоянии, а часть в парообразном (см. [39]). Далее цилиндр нагревается от 86K до $T = T_{cr} \approx 159K$, пока не исчезнет пленка поверхностного натяжения и не образуется флюид. Мы приходим к нижней точке вертикального отрезка на рисунке 5. Далее медленно оттягивая поршень и подогревая так, чтобы температура все время оставалась равной T_{cr} , мы должны прийти к точке $P = 0.25P_{cr}$.

Если в результате опыта температура опустилась ниже T_{cr} , то мы перескочили на размерность 2.4, как это следует из графика 6. Поэтому равновесную термодинамику здесь соблюсти трудно, а теоретические расчеты дают размерность 2.8¹⁶.

¹⁶Автор полагает, что если вначале немного повышать температуру выше T_{cr} , а затем увеличивать объем, пока температура не опустится до T_{cr} , то размерность 2.8 в эксперименте будет сохраняться вплоть до $Z = 0.9$, а далее будет переходить с фазовым переходом 2-го рода в размерность 3 (см. ниже).

По существу после перераспределения энергий от значения 0.444 к значению 0.296 мы приходим к некоторому «жидкому» флюиду для всех газов, для которых экспериментальный график справедлив.

Несжимаемая часть критического флюида получается при любой размерности. А это изменение размерности – весьма существенное новое явление. Перестройка размерности в этой части представляет отдельный вопрос. Это явление, по-видимому, объясняет известный эффект «jamming» для стекла (ср. [43]). Таким образом, хотя при увеличении давления объем не меняется, но при этом «пережевываются» димеры–кластеры с постепенной перестройкой кластеров в направлении более строгой (идеальной) архитектуры. О нулевой размерности и «самоорганизации» архитектуры см. [44].

Эффект «пережевывания» – изменения размерности с изменением P на изотерме происходит по следующему закону

$$\frac{d\gamma}{dP} = - \frac{\left[\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right]_{\mu=P}}{\frac{\partial \Omega}{\partial \gamma}}, \quad \Omega = - \int_0^{\infty} \varepsilon^\gamma \ln(1 - e^{(\mu-\varepsilon)/T}) d\varepsilon, \quad \gamma|_{P=1.5P_{cr}} = 0.2. \quad (24)$$

Убывание фрактальной размерности $2(\gamma+1)$ («пережевывание») происходит по закону (рис. 7)

$$\frac{d\gamma}{dP} = (\gamma+1) \left(\ln P - \frac{1}{\gamma+1} \right)^{-1}.$$

Как мы помним, $\gamma=0.2$ отвечает фрактальной размерности 2.4. Соответственно фрактальная размерность имеет вид $2+2\gamma$, $\gamma > -2$. При $-1 < \gamma \leq 0$ нужно учесть в Ω парастатистический член (21), где $k = N$.

Мы описали критическую изотерму $T=1$. Переход к другим изотермам описан в работах [41], [42] с помощью последовательных шагов T -отображения. В данной статье мы не будем касаться этой процедуры, требующей большого компьютерного счета.

Мы рассмотрим изохору

$$\frac{E_{\min}^{(1)}(E_{\min})}{E_{\max}} \quad (25)$$

для задачи рассеяния. Она при фиксированном ρ означает притяжение, т.е. $|r_1 - r_2| < \rho$, где r_1 и r_2 – координаты двух частиц, участвующих в рассеянии и обозначаемых буквой $r = r_1 - r_2$. таким образом, это есть задача «облучения» потоком мономеров. Как говорилось выше, если l_1 ширина ямки, $l_2 = \rho - l_1 < l_1$, то мономеры застревают в ямке, а если $l_2 = \rho - l_1 > l_1$, то часть мономеров возвращаются (отражаются).

В нашем случае величина $E_{\min}^{(1)}$ в этой «точке перехода» равна 0.536, а $E_{\max}^{(1)} = 0.597$, следовательно, $Z \sim 0.9$. На рисунке 5 видно, что изохора $V/R = 0.444 \text{ см}^3 / \text{моль}$ выше этой точки начинает вытягиваться. Это означает, что изохора испытывает фазовый переход второго рода. Это происходит за счет изменения размерности и, соответственно, энтропии [38]. Этот вопрос так же, как связь пресса с давлением P , требует отдельного рассмотрения, поскольку связан с некоторым расширением основных понятий термодинамики [36].

В задаче рассеяния объем считается равным бесконечности. Согласно нестандартному анализу, бесконечности можно градуировать. В данном случае можно рассматривать приведенную изохору (25) в разных масштабах, растягивая или укорачивая

одновременно обе оси координат. Необходимо только вычислить, под каким углом к изотерме $T_r = 1$ их следует выпускать. Проведем эти вычисления.

Для изохоры

$$Z = \frac{E_{\min}}{E_{\max}}(E_{\min})$$

в точке $V/R = 0.444$ можно найти производную в точке $E_{\max} = E_{\max}^{\text{cr}} = 0.286$.

Получаем

$$\left. \frac{dZ(E_{\min})}{dE_{\min}} \right|_{E_{\max} = E_{\max}^{\text{cr}}} = a = 1.951$$

С другой стороны, $Z = \frac{PV}{RT}$ и при $T_r = 1$

$$\frac{dZ}{dE_{\min}} = \frac{dZ}{d(PV)}$$

Значит,

$$\frac{1}{a} = \frac{dPV}{dZ} = V \frac{dP}{dZ} + P \frac{dV}{dZ}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{dV}{dZ} \right|_{T=1} &= \frac{1}{aP} - \frac{V}{P} \left(\frac{dZ(P)}{dP} \right)^{-1} = \frac{1}{aP} - \frac{Z}{P^2} \cdot \frac{1}{(dZ(P))/dP} = \\ &= \frac{1}{P} \left(\frac{1}{a} - \frac{Z}{P(dZ/dP)} \right) = \frac{1}{P} \left(\frac{1}{a} - \left(\frac{d \ln Z(P)}{d \ln P} \right)^{-1} \right). \end{aligned}$$

Значение $Z(P)$ уже было найдено выше (19)–(20).

Теорема 2. Фрактальная размерность γ не меняется вдоль изохоры вплоть до точки, в которой ширина ловушки задачи рассеяния для потенциала взаимодействия будет совпадать с расстоянием от точки максимума барьера до прицельного параметра ρ (рис. 1).

В нашем случае это совпадение будет возникать в точке $Z = \frac{0.536}{0.597} \sim 0.9$. Отметим,

что для других потенциалов Леннарда-Джонса с другой степенью отталкивания точка фазового перехода критического объема будет меняться лишь в тысячных значениях. Z_{cr} в критической точке T_{cr} , P_{cr} остается всегда равным 0.44.

Таким образом, вплоть до значения $Z = 0.9$ мы можем восстановить семейство изохор, а следовательно, и изотерм, поскольку в каждой точке изохоры определено Z и P , а следовательно и T .

Поскольку для трехмерного случая (фрактальная размерность 3) Z_{cr} при $\mu = 0$ достигается в точке $Z_{\text{cr}} = 0.523$, а выше точки $Z = 0.9$ размерности начинают увеличиваться вплоть до 3-х мерной, т.е. когда димеры отсутствуют при температуре Бойля и выше, то согласно вышеприведенным рассуждениям добавок к исходному числу частиц-мономеров равен

$$\alpha \frac{l_2 - l_1}{l_2 + l_1} \quad (26)$$

с некоторой константой, которую мы определим из условия: при $\mu = 0$ размерность должна быть равна 3, т.е. $\gamma = 1/2$. Значит, $\alpha = \frac{0.523}{0.444} - 1 = 0.19$ для потенциала

Леннарда-Джонса вида (12).

Находим γ из преобразования

$$Z_\gamma |_{T=1, \mu=0} = 0.444 + 0.19 \frac{l_2 - l_1}{l_2 + l_1} \cdot 0.444.$$

Теперь γ у нас будет меняться от 0.4 до 0.5 и будет зависеть от E_{\min} , т.е. от $\frac{PV}{4}$, где $V = 0.444$. Но

$$-PV = T^{2+\gamma(PV)} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1+\gamma} d\epsilon}{e^{\epsilon-\mu(T)} - 1},$$

где $\mu(T)$ определяется изохорой $\frac{E_{\max}}{E_{\min}}(E_{\min})$, продленной выше $Z = 0.9$. Теперь определена зависимость $Z(P)$ для новой изохоры, размерность которой меняется от 2.8 до 3, а объем остается неизменным.

Величина $l_2 - l_1$ как функция температуры при приближении к температуре Бойля растет почти экспоненциально. Чтобы удержать столь быстро возрастающее число мономеров в объеме 0.444, нужно чтобы столь же быстро увеличивалось давление. Поэтому давление увеличивается существенно быстрее, чем увеличивается Z , что и сказывается на удлинении изохоры при $Z > 0.9$. Значение Z увеличивается на 0.19 единиц и доходит до $Z = 1.19$, а давление увеличивается более чем в 2 раза.

Остальные изохоры подобны построенным, т.к. их абсциссы и ординаты увеличиваются и уменьшаются в одинаковое число раз. Угол, под которым они пересекаются с критической изотермой $T = 1$, вычислен. Каждой точке семейства изохор отвечает пара точек $Z = \frac{PV}{RT}$ и P . Отсюда для данного V находится температура T и строится геометрическое место точек, отвечающих изотерме $T = \text{const}$.

В заключение замечу, что строгое математическое доказательство всех предъявленных утверждений весьма громоздко. В нем используется поправка к вариациям самосогласованного поля в задаче рассеяния и метод комплексного роста (топологи используют термин «Maslov gerbe», матфизики «комплексный росток»), а также ультравторичное квантование, где есть операторы рождения пар.

Другой косвенный метод доказательства (метод T -отображений) изложен в работах [38], [42].

Автор выражает глубокую благодарность А.Р.Хохлову, А.А.Куликовскому, А.И.Осипову, И.В.Мелехову, Л.Р.Фокину, Е.Е.Тареевой, Ю.А.Рыжову, А.Е.Гехману, А.В.Уварову, П.Н.Николаеву, М.В.Карасеву и А.М.Чеботареву за плодотворные острые дискуссии, а также А.В.Чуркину, Д.С.Голикову и Д.С.Миненкову за помощь в компьютерных вычислениях.

Литература

1. *Маслов В.П.* Замечание к докладу И.М. Гельфанда // УМН, 1968, **23** (2).
2. *Маслов В.П.* О критерии дискретности спектра уравнения Штурма-Лиувилля с операторным коэффициентом (по поводу статьи Б.М. Левитана, Г.А. Суворченковой) // Функци. анализ и прим., 1968, **2** (2), 63-67.
3. *Маслов В.П.* Об асимптотике обобщенных собственных функций уравнения Шредингера // УМН, 1961, **14** (4).
4. *Maslov V.P., Molchanov S.A., Gordon A.Ya.* Behavior of generalized eigenfunctions at infinity and the Schrodinger conjecture // Russ. J. Math. Phys., 1993, **1**(1), 71-104.
5. *Гийемин В., Стернберг С.* Геометрические асимптотики // Мир, М., 1981.
6. *Маслов В.П., Молотков И.А.* Высокотемпературные процессы в пористой среде // Теплофизика высоких температур, 2009, **47** (2), 242-246.
7. *Боголюбов Н.Н.* К теории сверхтекучести. Избранные труды в трех томах, т. 2 // Наукова Думка, Киев, 1970, 210-224.
8. *Maslov V.P.* Quasi-Particles Associated with Lagrangian Manifolds and Corresponding to Classical Self-Consistent Fields. I // Russian J. Math. Phys., 1994, **2** (4), 528-534.
9. *Maslov V.P.* Quasi-Particles Associated with Lagrangian Manifolds and Corresponding to Classical Self-Consistent Fields. II // Russian J. Math. Phys., 1995, **3** (1), 123-132.
10. *Маслов В.П.* Комплексный метод ВКБ в нелинейных уравнениях // Наука, М., 1977.
11. *Маслов В.П., Шведов О.Ю.* Метод комплексного роста в многочастичных задачах и задачах квантовой теории поля // УРСС, М., 2000.
12. *Maslov V.P.* On the Superfluidity of Classical Liquid in Nanotubes, I - IV // Russian J. Math. Phys., 2007, **14** (3), 304-318; 2007, **14** (4), 401-412; 2008, **15** (1), 61-65; 2008, **15** (2), 280-290.
13. *Маслов В.П.* О сверхтекучести классической жидкости в нанотрубке для четного и нечетного числа нейтронов в молекуле // ТМФ, 2007, **153** (3), 388-408.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика // Наука, М., 1964.
15. *Маслов В.П.* Распределения Гиббса и Бозе-Эйнштейна для ансамбля самосопряженных операторов в классической механике // ТМФ, 2008, **155** (2), 312-316.
16. *Maslov V.P.* Threshold levels in Economics // arXiv:0903.4783v2 q-fin.STJ 3 Apr 2009.
17. *Маслов В.П.* Квантовая экономика // Наука, М., 2006.
18. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика: нерелятивистская теория // Наука, М., 1964.
19. *Maslov V.P.* On the Appearance of the l-Point in a Weakly Nonideal Bose Gas and the Two-Liquid Thies-Landau Model // Russ. J. Math. Phys., 2009, **16** (2), 201-210.
20. Математическая энциклопедия, т.1 // Сов. энциклопедия, М., 1977.
21. *Козлов В.В.* Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре // Институт компьютерных исследований, Ижевск, 2002.
22. *Больцман Л.А.* Статьи и речи // Наука, М., 1970.
23. *Maslov V.P.* Об одной общей теореме теории множеств, приводящей к распределению Гиббса, Бозе-Эйнштейна, Парето и закону Ципфа-Мандельброта для фондового рынка // Мат. заметки, 2005, **78** (6), 870-877.
24. *Maslov V.P.* Theory of chaos and its application to the crisis of debts and the origin of the inflation // Russ. J. Math. Phys., 2009, **16** (1), 103-120.
25. *Maslov V.P.* Threshold levels in economics and time series // Math.Notes, 2009, **85** (3), 305-321.
26. *Maslov V.P.* Mathematical conception of the gas theory // arXiv:0812.4669, 29 Dec. 2008.
27. *Pontryagin L.S., Andronov A.A. and Vitt A.A.* On statistical consideration of dynamical systems. // Zh. Éxper. Teoret. Fiz., 1933, **3**, 165-180 [In German].
28. *Маслов В.П., Чеботарев А.М.* Определение континуального интеграла Фейнмана в Р-представлении // ДАН СССР, 1976, **229** (1).
29. *Maslov V.P.* On the λ -point for Classical Gases and Superfluidity in Nanotubes // Math. Notes, 2009, **86** (3), 1-4.
30. *Kaneda Y., Ishihara T., Yokokawa M., et al.* Energy dissipation rate and energy spectrum in high resolution direct numerical simulations of turbulence in a periodic box // Physics of fluids, 2009, **15** (2), L21-L24.
31. *Ishihara T., Gotoh T., Kaneda Y.* Study of high-Reynolds number isotropic turbulence by direct numerical simulation // Annu. Rev. Fluid Mech., 2009, **41**, 165-180.
32. *Dykman M., Pryadko L.* Lectures of theory of dissipative tunneling // http://www.pa.msu.edu/dykman/PHY972/instanton_lectures.pdf.

33. *Маслов В.П.* О Бозе-конденсате в двумерном случае, λ -точке и двухжидкостной модели Тиса-Ландау // ТМФ, 2009, **159** (1), 174-176.
34. Википедия, <http://en.wikipedia.org>.
35. *Maslov V.P.* Thermodynamics of fluids as a consequence of distribution theory for Diophantine equations // Math.Notes, 2009, **86** (1), 3-9.
36. *Maslov V.P.* Thermodynamics of Fluids for Imperfect Gases with Lennard-Jones Interaction Potential. I // Math.Notes, 2009, **86** (4), 522-529.
37. *Maslov V.P.* Dequantization, Statistical Mechanics and Econophysics // Contemporary mathematics, 2009, **495**, 239-279.
38. *Маслов В.П.* Термодинамика флюидов. Качественное рассмотрение // ТМФ, 2009, **161** (2), 224-242.
39. *Штрауф Е.А.* Молекулярная физика // Гостехиздат, М.-Л., 1949.
40. *Ламб Г.* Гидродинамика // ОГИЗ, М.-Л., 1947.
41. *Maslov V.P.* Thermodynamics of Fluids for Imperfect Gases with Lennard-Jones Interaction Potential. II // Math. Notes, 2009, **86** (5), 605-611.
42. *Маслов В.П.* Термодинамика флюидов, закон перераспределения энергий, двумерный конденсат и T-отображение // ТМФ, 2009, **161** (3), 422-456.
43. *Parisi G., Zamponi F.* A replica approach to glassy hard spheres // Journ. of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, 2009, **3**, P03026, 15 pp.
44. *Maslov V.P., Maslova T.V.* Synergetics and Architecture // Russ. J. Math. Phys., 2008, **15** (1), 51-60.

ON REFINEMENT OF SEVERAL PHYSICAL NOTIONS AND SOLUTION OF THE PROBLEM OF FLUIDS FOR SUPERCRITICAL STATES

V.P. Maslov

Moscow State University
v.p.maslov@mail.ru

Received 18.12.09

To solve the ancient problem of fluids, i.e., of states in which there is no difference between gas and liquid (the so-called supercritical states), it is necessary to abandon several «rules of the game», which are customary to physicists and to refine them by using rigorous mathematical theorems.