

УСТРАНЕНИЕ УСТОЯВШИХСЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ОШИБОК В ТЕРМОДИНАМИКЕ И КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКЕ. НОВАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

В.П. Маслов

МГУ им. М.В. Ломоносова

v.p.maslov@mail.ru

Поступила 10.01.2014

В работе обсуждаются следующие вопросы квантовой статистики: 1) отсутствие бозе-конденсата идеального бозе-газа в двумерном и одномерном случае, 2) сосредоточенность бозе-конденсата идеального бозе-газа лишь на одном нижнем уровне спектра оператора Шредингера. В классической статистике обсуждается неувязка понятия идеального газа Больцмана–Максвелла с понятием разреженного насыщенного пара. Возникновение кластеров приводит к полному пересмотру уравнения Клайперона, как уравнения, зависящему от числа степеней свободы. Показывается, что число степеней свободы идеального газа, как правило, дробное. Для нового идеального газа и идеальной виртуальной жидкости описывается фазовый переход 1-го рода при уточнении концепции отрицательного давления для идеальной виртуальной жидкости.

УДК 53:51

1 Введение

Я уже неоднократно писал о различии языков физиков и математиков и о том, как трудно физикам объяснить их недочеты. Переводом с одного языка на другой занимается лингвистика. Для лингвистов, тем не менее, это очень сложная задача.

Опишу свой разговор с одним известным лингвистом, который изучал курс теории множеств. Он мне сказал: «Я всё понял. Не понял только, как это множество

может быть пусто? Например, множество мух - как же пусто? Их же множество?» Точно так же физики привыкли к бозе-конденсату и говорят: «А если это ферми-молекулы, как же там может быть бозе-конденсат?»

В свое время, когда автор строил асимптотическое разложение решения уравнения Шредингера по степеням малого параметра \hbar (\hbar - константа Планка), один из известнейших ныне физиков ему сказал по поводу асимптотики в окрестности точек поворота, что это не квазиклассика, поскольку там нарушается критерий квазиклассичности Ландау. Автор же, как математик, полагал, что это ограничение искусственное, как искусственные условия в формулировке теоремы, облегчающие доказательство, а асимптотика даже в области глубокой тени и “инстантоны,” которые получаются при мнимом значении \hbar , - это квазиклассическая асимптотика.

Недавно акад. Ю.М.Каган очень четко разъяснил автору, что физики под распределением Бозе-Эйнштейна понимают только случай $\mu \leq 0$. Автор же, как математик, полагал, что это ограничение искусственное и рассматривал общий случай без указанного ограничения. Но естественное ограничение $0 \leq N_i \leq N$, следующее из равенства $\sum N_i = N$, существует, и оно должно быть учтено. Конденсат Бозе-Эйнштейна в этом общем случае есть, но не в одной точке, а в малой окрестности нулевого уровня энергии (малой сравнительно с N). Мы не будем называть ниже полученное распределение и явление конденсата бозе-эйнштейновским, чтобы не было ненужных ассоциаций, а будем говорить о “распределениях типа распределения Бозе-Эйнштейна,” а математический аналог бозе-конденсата в *классической термодинамике* (т.е. когда константа Планка \hbar равна нулю) называть “конденсатом плотности” в виртуальную жидкость. Мы строим асимптотику в общем случае при $N \gg \ln N$.

2 Ошибки в квантовой статистике

1. В квантовой статистике не учтено, что из равенства

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N \quad (1)$$

следует, что $N_i \leq N$.

Это приводит к ошибке, повторяющейся во множестве учебников и статей, которая формулируется следующим образом: в двумерном случае бозе-конденсат возможен только при температуре, равной нулю, т.е. температуре вырождения $T_0 = 0$.

В действительности “температура вырождения” T_0 имеет вид

$$T_0 = \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}m} \left(\frac{N}{\mathfrak{S}} \right) \frac{1}{\ln N}, \quad (2)$$

где \mathfrak{S} площадь, \hbar - постоянная Планка, m - масса. В двумерном случае $N < 10^{15}$, и пренебрегать величиной $1/15$ не следует (см. ниже параграф 6.2, следствие 1; не путать со случаем мезаскопической физики).

2. Вторая обычно повторяющаяся ошибка состоит в том, что квантовый бозе-конденсат возникает на нижнем (нулевом) уровне энергии и, следовательно, не сказывается на общей энергии. Это легко объясняется в дискретном случае из равенств (см. [3])

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N, \quad \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i N_i = \mathcal{E}, \quad (3)$$

поскольку если $\varepsilon_0 = 0$, то число N_0 не участвует в определении энергии \mathcal{E} .

Предварительно процитируем определение макроскопического состояния, приведенное в [3, 143].

«Всякое макроскопическое состояние идеального газа можно характеризовать следующим образом. Распределим все квантовые состояния отдельной частицы газа по группам, каждая из которых содержит близкие состояния (обладающие, в частности, близкими энергиями), причем как число состояний в каждой группе, так и число находящихся в них частиц все же очень велики. Перенумеруем эти группы состояний номерами $j = 1, 2, \dots$, и пусть G_j есть число состояний в j -ой группе, а N_j - число частиц в этих состояниях. Тогда набор чисел N_j будет полностью характеризовать макроскопическое состояние газа».

Однако спектр ε_i сгущается, что непосредственно следует из соотношений для идеального газа (см. [3, §40])

$$\sum_{j=0}^{\infty} N_j = \sum_{j=0}^{\infty} G_j \bar{n}_j = N, \quad \sum_{j=0}^{\infty} \varepsilon_j N_j = \sum_{j=0}^{\infty} \varepsilon_j G_j \bar{n}_j = E, \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j} (S + \alpha N + \beta E) = 0, \quad (5)$$

где \bar{n}_j – среднее число частиц в каждом из G_j состояний j -ой группы, α, β – некоторые постоянные (см. [3], сноска на стр. 184, а также [1], [2]).

Энтропия S имеет следующий вид

$$S = \sum_j \{(G_j + N_j) \ln(G_j + N_j) - N_j \ln N_j - G_j \ln G_j\}, \quad (6)$$

$$S = \sum_j G_j [(1 + \bar{n}_j) \ln(1 + \bar{n}_j) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j]. \quad (7)$$

Заметим, что условие $G_i \rightarrow \infty$ фактически используется в работе [3], поскольку для $G_i!$ применяется формула Стирлинга. Это означает, что спектр сгущается, и поскольку речь идет об асимптотической формуле, то только максимум скопления частиц бозе-конденсата будет в точке $i = 0$. Чем больше значение i , тем меньше скапливается частиц бозе-конденсата. Тогда бозе-конденсат асимптотически не скажется на значении энергии \mathcal{E} . Заметим, что тот факт, что спектр сгущается, отражен в работе [3] при переходе от сумм к интегралам. В интеграле отделить одну точку нельзя. Можно только отделить ее малую окрестность, если вблизи нее сосредотачивается колоколообразная δ -функция или же в пределе между точкой $\varepsilon_0 = 0$ и $\varepsilon_1 \neq 0$ при переходе от сумм к интегралу образуется щель. Однако можно строго доказать, что для размерности, большей двух, в квантовом распределении Бозе–Эйнштейна щели нет. Следовательно, конденсат образуется в окрестности точки $\varepsilon_0 = 0$ и асимптотически стремится при $N \rightarrow \infty, G_j \rightarrow \infty$ к δ -функции.

Замечание 1. В математической литературе в разных областях математики подобная конструкция приводит к разным терминам, типа “расстояние Кульбака–Лейблера,” “ближайшая мартингальная мера” и т.п. (см. [8]). Мы приведем наиболее простую трактовку, связанную с теорией чисел и интегралом Римана. Пусть $\varepsilon_i = i\Delta x$ - собственные значения осциллятора, $\Delta x = h\omega \rightarrow 0$, а G_i - кратность (вырождение)

точки спектра ε_i , которая зависит от размерности. Тогда на каждый собственный вектор приходится $\bar{n}_i = N_i/G_i$ “частиц” (это число уже не целое). Если обобщить на дробную (фрактальную) размерность, тогда G_i также будет нецелым. Более того, можно рассматривать также и $G_j = 0$ (дырки). Это значит, что соответствующее собственное значение $\varepsilon_j = j\Delta x$ выпадает.

Для каждого фиксированного x имеем $i\Delta x \rightarrow x$ при $\Delta x \rightarrow 0$, $i \rightarrow \infty$, т.е.

$$i \sim \frac{x}{\Delta x} \rightarrow \frac{x}{h\omega} \rightarrow \infty. \quad (8)$$

В дальнейшем будем обозначать $h\omega = E_0$.

3 Ошибки в классической статфизике

Одно из устоявшихся ошибочных положений физиков состоит в том, что считается, что число степеней свободы является целым числом, зависящим от числа атомов в молекуле.

Однако исключением из числа физиков, разделяющих эту ошибку, являются академики Л.В.Келдыш и Ю.М.Каган, которые в частной беседе сообщили мне, что число степеней свободы, вообще говоря, дробное и даже необязательно рациональное. Фактически это утверждение неявно содержится в работе [3]. Там указывается, в частности, что колебательные степени свободы зависят от температуры, которая является, как известно, средней энергией.

Скорости молекулы идеального газа разные, следовательно, и энергии у них разные. Из этого следует, что для данной фиксированной температуры, как средней энергии, мы должны рассматривать усредненное число степеней свободы по всем молекулам газа, а это, вообще говоря, не целое число.

Почему же число степеней свободы в старых учебниках по термодинамике считается целым для двухатомных и многоатомных молекул? Дело в том, что если связи (расстояния между атомами этих молекул) очень жесткие, то при повышении температуры новые степени свободы не возникают. Вообще говоря, число степеней свободы в принципе зависит от энергии молекул, а энергия у различных молекул одного и того же газа разная, и, казалось бы, средней энергии – температуре – должно соответствовать среднее, а значит, нецелое число степеней свободы. Но жесткие связи позволяют при достаточно высокой (комнатной) температуре, с одной стороны, возбудить почти все молекулы и, с другой стороны, не дают возможности возбудиться новым степеням свободы (например, колебательным). Если связи не столь жесткие, то число степеней свободы зависит от температуры, а значит, от энергии и, вообще говоря, является нецелым. Это очевидно из сравнения значений теплоемкости C_V с экспериментом: для сероводорода с 3 атомами теория дает 5.96, а эксперимент дает 6.08, для углекислого газа эксперимент дает большее значение $C_V = 6.75$ ($T = 15^\circ C$, $P = 1$ атм), для сероуглерода почти вдвое больше: 9.77. В случае двухатомных молекул для азота старая теория дает 4.967, эксперимент показывает 4.93; а для хлора на 20% большее значение: 5.93 и т.д.

Обидно отказываться от такого замечательного совпадения между числом атомов и значениями теплоемкости для большого числа молекул, но к сожалению, именно этот факт связан со спецификой жестких связей между атомами для отдельных молекул. Между тем, есть абсолютная связь между числом степеней свободы и раз-

мерностью квантового распределения типа Бозе–Эйнштейна. Эту связь заметили авторы [3], но посчитали это случайным совпадением.

Ландау и Лившиц замечают этот факт для 3-мерного (по импульсам) бозе-газа. Они пишут, что эти равенства ($PV^{5/3} = \text{const}$) совпадают с уравнениями адиабаты для обычного одноатомного газа. «Подчеркнем, однако, - пишут они далее, - что показатели степени в формулах $VT^{3/2} = \text{const}$ и $PV^{5/3} = \text{const}$ не связаны теперь с отношением теплоемкостей (поскольку несправедливы соотношения $c_p/c_v = 5/3$ и $c_p - c_v = 1$)» [3, 187].

Совершенно аналогично можно показать, что для 5-мерного и 6-мерного (по импульсам) бозе-газа “адиабата Пуассона” совпадает с адиабатой Пуассона для 2-атомной и 3-атомной молекулы (см. [3], §47 Двухатомный газ с молекулами из различных атомов. Вращение молекул). Что касается вышеприведенной оговорки, то при $\mu \rightarrow -\infty$ (т.е. при переходе к классическому идеальному газу Больцмана–Максвелла) мы получим в точности как условие $c_p - c_v = 1$, так и совпадающее с известными в старой термодинамике соотношение c_p/c_v .

Замечание 2. 3-мерный случай относительно энергии (6-мерный относительно им пульса) распределения Бозе–Эйнштейна можно представить в следующем виде:

$$N_j = \sum_{i+k+m=j} N_{i,k,m},$$

$$M = \sum_{i,k,m} (i+k+m)N_{i,k,m} = \sum_j \sum_{i+k+m=j} (i+k+m)N_{i,k,m} =$$

$$\sum_j \sum_{i+k+m=j} jN_{i,k,m} = \sum_j j \sum_{i+k+m=j} N_{i,k,m} = \sum_j jN_j.$$

Бозе-эйнштейновские “средние” значения $\bar{n}_{i,k,m}$ чисел заполнения $N_{i,k,m}$ зависят только от энергии, т.е. от суммы $i+k+m$, причем

$$\bar{n}_{i,k,m} = \frac{1}{e^{\beta(i+k+m-\mu)} - 1},$$

так что

$$\bar{n}_j = \sum_{i+k+m=j} \bar{n}_{i,k,m} = \frac{q_j}{e^{\beta(i+k+m-\mu)} - 1}, \quad q_j = \frac{(j+2)!}{j!2}.$$

Аналогично происходит переход к целым размерностям; дробные размерности получаются переходом от факториалов к Γ -функциям. Строгий математический вывод был получен в замечательной работе А.М.Вершика¹ [4]. См. также работы [5], [6], [7].

В общем случае размерности D относительно энергии

$$q_j = \frac{(j+D-1)!}{j!(D-1)!}. \quad (9)$$

Для “дробной” размерности D получаем

$$g_j = \frac{\Gamma(j+D)}{\Gamma(j+1)\Gamma(D)}. \quad (10)$$

¹Эта работа связывает теорию чисел, теорию меры и квантовую статистику и во все эти дисциплины вносит революционный момент.

4 Основная ошибка в классической равновесной термодинамике

Понятие энтропии, следующее из распределения Больцмана, это глубокое и важное понятие в теории информации (по существу, оно же энтропия Шеннона), см. [8]. В статистической физике Гиббс предъявил парадокс, который математики назвали бы контрпримером. Этим контрпримером занимались такие великие математики, как Дж. фон Нейман и А. Пуанкаре.

“Чтобы говорить именно о математической ошибке, которая была в физических учебниках и попала даже в математический словарь, приведу цитату из *Математической энциклопедии* (статья “Больцмана статистика”) [9]:

Число различных способов, которыми можно распределить N частиц по M ячейкам размера G_i по N_i частиц в каждой, равно

$$W_B(\dots N \dots) = N! \prod_{1 \leq i \leq M} \frac{G_i^{N_i}}{N_i!}, \quad N = \sum_i N_i,$$

где учитывается, что частицы полностью независимы, различимы и перестановки частиц в пределах каждой ячейки не меняют состояния. В статистике Больцмана эта величина определяет статистический вес или термодинамическую вероятность состояния (в отличие от обычной вероятности она не нормирована на единицу). При подсчете статистического веса учитывается, что перестановка *тождественных частиц* (курсив мой - ВМ) не меняет состояния и поэтому фазовый объем W_B следует уменьшить в $N!$:

$$W(\dots N \dots) = \frac{W_B}{N!}.$$

(Зубарев)”

Энтропия Хартли - это логарифм от числа возможных вариантов. Таким образом, новая поправленная энтропия S записывается в виде

$$S = \log W(\dots N \dots) = \log \frac{W_B}{N!}. \quad (11)$$

После применения формулы Стирлинга получаем, что из энтропии Больцмана S_B нужно вычесть член $N \ln N + O(\ln N)$. Непосредственно парадокс Гиббса применительно к такой энтропии уже не имеет места.

Однако энтропия одинаковых шариков, разложенных по ячейкам-ящикам, подсчитана в работе Ландау и Лившица [3] в примечании к §54 (см. также [1]). И для этой энтропии очевидно, что парадокс Гиббса также не имеет места. Априори ясно, что раз энтропия для квантовых частиц и для классических одинаковых шариков оказывается одной и той же, то именно эта последняя (а не (11)) будет квазиклассическим пределом из квантовой статистики Бозе-Эйнштейна. Строгое доказательство этого факта при том, что $h \rightarrow 0$, а $N \rightarrow \infty$, $G_i \rightarrow \infty$, проведено автором [10]. Таким образом, в математической энциклопедии содержится ошибка. Она же повторяется и в физических учебниках и именно из них перекочевала в математический словарь.

Обычно принцип соответствия перехода из квантовой механики в классическую в качестве привычных величин рассматривает классические величины. Но в данном случае, поскольку в классической статфизике рассматривалось распределение с на-

личием парадокса (контрпримера), то более естественно за привычные принимать квантовые понятия.

Имеет место следующий *принцип соответствия*:

1) Температуре вырождения в квантовом случае T_0 соответствует в классике критическая температура T_c .

2) Бозе конденсату соответствует конденсат газа (пара) в *виртуальную* жидкость без притяжения, т.е. в плотный несжимаемый идеальный газ, который и ранее рассматривался некоторыми физиками как модель жидкости [11], [12].

Хотя я убежден, что для начинающих (студентов) более естественно отталкиваться от классической термодинамики, в которую в работе [13] я внес поправки.

Фраза относительно “тождественности” классических частиц правильная. Но ее нужно разъяснить.

Неразличимость каких-либо объектов зависит от нашего соглашения. Простейший пример - денежные купюры. На каждой купюре есть номер, но, с точки зрения общепринятого соглашения и даже государственного закона, купюры одного достоинства взаимозаменяемы в том смысле, например, что если зарплата гражданина фиксирована в рублях, то в каких купюрах она ему выдана, несущественно. Он не будет судиться с банком или с держателем банкомата за то, что тот выдал ему деньги не в тех купюрах или в купюрах не с теми номерами, в которых ему бы хотелось.

Когда мы говорим о плотности населения, в самом понятии “плотность населения” заложено свойство неразличимости людей ни по половому, ни по возрастному, ни по национальному признакам. Понятие плотности таких-то объектов инвариантно относительно перестановки этих объектов.

С другой стороны, возникает такая постановка вопроса: а если наши глаза, приборы, действительно, недостаточно точные и не могут отличить некоторые объекты друг от друга, то это равносильно вышеуказанному соглашению о неразличимости объектов.

Приведем пример из равновесной термодинамики как некоего процесса.

Если вводить понятие наблюдаемой величины в равновесной термодинамике, то нужно иметь в виду, что само наблюдение должно вестись в дискретные далеко отстоящие друг от друга промежутки времени. Если стоять на чисто математической точке зрения, то процессы установления равновесия требуют бесконечного времени. В математике, впрочем, есть понятия, подобные понятию “периода полураспада” в физике. Например, вводится время, в течение которого разность между текущим состоянием и состоянием равновесия в процессе релаксации уменьшается в e раз.

В теории приближения и численных методов, особенно после известной работы Л.И.Мандельштама и М.А.Леонтовича [14], стал использоваться такой процесс релаксации: реагирующую систему первоначально приводят в состояние равновесия. Затем быстро меняют одно из условий (например, температуру или давление) и следят за эволюцией системы в сторону нового равновесия (см., например, статью “среднее время релаксации” в Большой энциклопедии нефти и газа <http://www.ngpedia.ru>).

Поскольку промежутки наблюдения должны быть “равны” времени релаксации, то они достаточно велики, и такой процесс можно назвать *многошаговым релаксационным процессом* (МРП). Экономические и исторические процессы и биологические процессы в живых организмах также относятся к такого рода явлениям, и поэтому периодически появляются термодинамические модели этих процессов.

Дискретные промежутки времени наблюдения - это первое, что нужно учитывать, когда мы говорим о приборах наблюдения.

Различие показаний макро- и микроприбора в термодинамике заключается в следующих аспектах.

1. Макроприбор не различает движений ядер, электронов и даже атомов внутри молекулы и видит молекулу как отдельную частицу. Математически это соответствует наложению жестких связей на элементы, из которых состоит молекула.

2. Макроприбор, измеряющий плотность, считает число частиц во фрагменте объема, но в дискретные конечные промежутки времени не может уследить за перемещением частиц с разными номерами. В каждый дискретный момент времени он считает число частиц в единице того же фрагмента, но не в состоянии заметить, какая именно частица, пронумерованная в предыдущий момент времени, на каком именно месте находится и находится ли вообще в фиксированном фрагменте объема. Математически это означает выполнение арифметического закона перестановки слагаемых. Сумма не зависит от того, как мы пронумеровали частицы.

Приведем цитату из учебника [15] по квантовой механике, где авторы определяют основное свойство классической механики: «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).

Макроприбор это основное свойство также не сохраняет. Математически это означает, что для того, чтобы учесть это свойство прибора, мы должны учесть перестановочность частиц в определении плотности: *от перестановки частиц плотность не меняется.*

В классической термодинамике измеряется плотность молекул газа. Хотя молекулы газа отличаются друг от друга и подход Больцмана к исследованию молекул отвечает объективному миру, однако для определения плотности молекул отличие молекул друг от друга не играет роли. Если рассматривать плотность в маленьком фрагменте объема сосуда, содержащем порядка 1 миллиона частиц, то оказывается, что плотность в этом фрагменте с точностью до тысячи частиц (до 0.1 %) совпадает со средней плотностью в сосуде и не зависит от нумерации частиц.

Микроприбор определяет число атомов, из которых состоит молекула, а отсюда число ее степеней свободы.

Итак, итог:

Распределение для "идеального газа" (т.е. газа без взаимодействий), вообще говоря, отличается от распределения Максвелла для температур, близких к критическим. Оно формально совпадает с распределением Бозе–Эйнштейна.

Для каждого чистого газа, т.е. газа, состоящего из одинаковых молекул из таблицы Менделеева, распределение типа Бозе–Эйнштейна специфично, оно зависит от конструкции данной молекулы - читай: от числа степеней свободы.

Число степеней свободы D определяется через значение безразмерного параметра – фактора сжимаемости (не путать с термином "сжимаемость")

$$Z = \frac{PV}{NT} \quad (12)$$

в критической точке T_c, P_c, ρ_c (ρ – плотность) согласно соотношению

$$Z_c = \frac{\zeta(\gamma_c + 2)}{\zeta(\gamma_c + 1)}, \quad (13)$$

$D = \gamma_c + 1$, $\zeta(\cdot)$ – дзета-функция Римана.

Иначе говоря, значение D находится для каждого газа из равенства

$$\zeta(D + 1)/\zeta(D) = Z_c. \quad (14)$$

Таким образом, мы используем и макро и микро картину старой доброй термодинамики, но эти картины оказываются не отделенными друг от друга, а тесно связанными: само распределение, которое в старой термодинамике было общим для различных теплоемкостей, теперь связано с теплоемкостями C_V и числом степеней свободы.

Сравнение с экспериментом теоретически вычисленных по предложенной схеме значений для $\{P, V\}$ -диаграммы провели Е.М.Апфельбаум и В.С.Воробьев [16], а для ряда молекул сопоставление с экспериментальными данными провел В.С.Воробьев. Отмечу, что я, как автор этой концепции, не сомневался в совпадении с экспериментальными данными, однако совершенно не ожидал, что получится совпадение и с моделью Ван-дер-Ваальса и с “молекулами Леннарда–Джонса”. Это открытие принадлежит В.С.Воробьеву.

Зависимость размерности бозе, ферми и больцмановского идеального газа от числа степеней свободы является обобщением такого красивого факта, как зависимость C_V и C_P от числа атомов в молекуле.

5 Фазовый переход 3-го рода: идеальный газ Больцмана-Максвелла – разреженный насыщенный пар

В работе [3] нестыковка прежде всего заключается в трактовке понятия идеального газа Больцмана–Максвелла. Идеальный газ Больцмана–Максвелла – это, в частности, насыщенный пар [3, §84]. В упомянутой работе про насыщенный пар говорится, как будто это понятие отличается от понятия “газ”. Не только студенты, но и некоторые преподаватели термодинамики считают, что пар – это не газ, а вспоминая паровоз, считают, что пар это что-то вроде дыма. «Почему паровоз паром прёт, а баня не прёт?», – вопрос, который задает обыватель в рассказе И.Ф.Горбунова (“Сцены из народного быта”, 1861), глубоко укоренился.

В [3, 314–315] говорится: «Рассматривая пар как идеальный газ, выразим его объем через давление и температуру согласно формуле $v_2 = T/P$ ».

В математике, если мы вводим какое-то понятие, то потом добавлять в него новые свойства, как бы между прочим, не полагается. Если это модель идеального газа, то несмотря на промежуток в книге [3] в 40 параграфов, модель должна оставаться той же самой. Пар-газ остался разреженным, как и был при комнатной температуре и давлении в 1 атм. Переход “идеальный газ–насыщенный пар” это, что, фазовый переход? Если так, то его нужно предъявить.

Известно утверждение: “жидкость не может существовать без притяжения”. Как известно, притяжение - это чисто квантовый эффект, в котором не малую роль играет обменное взаимодействие, исчезающее в классическом пределе.

Молекула тоже не может существовать без притяжения. Идеальный газ не может существовать без молекул. Следовательно, ... Но не будем продолжать, потому что идеальный газ – газ без притяжения – это замечательная модель.

Переход в бозе-конденсат в квантовой статистике – это фазовый переход 3-го рода. Возникновение конденсата плотности при температуре “бинодали” (ее называют также “точкой росы,” хотя “роса” - капля еще не достигла критического радиуса) – это классический аналог квантового бозе-кондесата, а значит, фазовый переход “идеальный газ – насыщенный пар” – это фазовый переход 3-го рода. Но при этом фазовом переходе насыщенный пар остается старым идеальным газом Больцмана–Максвелла.

В силу вышеуказанного принципа соответствия, появляется “покоящаяся” флуктуация плотности как аналог покоящегося бозе-конденсата. Эта флуктуация покоится лишь в том смысле, как покоится плотность металлической пыли столь большой хаотической скорости над магнитом, что пыль не оседает на магнит, но создает вблизи него большую “покоящуюся” плотность, которая может давать густую тень. Тень стоит на месте, а пылинки движутся. Однако эта плотность является *пусковым механизмом* включения квантовых сил притяжения и в результате образуется флуктуация капли, а затем при уменьшении температуры и достижения радиуса капли критического радиуса образуется и реальная капля.

Однако сама природа не дает нам ликвидировать исходную математическую модель идеального газа. Дело в том, что нарушается закон равновесия “газ–жидкость,” поскольку давление в капле больше давления насыщенного пара. Если мы хотим остаться в рамках исходной математической модели перехода газ-жидкость, то должны рассматривать жидкость без поверхностного натяжения, а значит, без притяжения. К счастью для автора, некоторые физики рассматривают модель жидкости как модель плотного газа [11], [12], и значит, автор не совсем одинок в опровержении постулата, что жидкость не бывает без притяжения.

Таким образом, можно считать, что между температурой бинодали и температурой образования капли критического радиуса образуется флуктуация плотности. Если рассматривается сосуд в форме шара и присутствует земное притяжение, то вблизи точки дна шара будет образовываться виртуальная жидкость. При этом, если произвести мечение нескольких молекул, запустив малое число изотопов, за которыми можно следить, то они будут свободно проходить через виртуальную жидкость в пар и обратно и образовывать более плотную структуру вблизи дна шара настолько, что при освещении параллельными лучами она будет давать тень. Однако вытащить эту каплю из газовой среды невозможно. Виртуальную жидкость можно видеть, но нельзя осязать. Она будет давать тень, но выпить ее будет невозможно. В этом смысле я согласен с утверждением, что “жидкость без притяжения – это не жидкость, а жульнический обман зрения.”

Если пытаться продать ее в качестве жидкости, как это делает автор, то получишь, согласно Понургу, только звон монет, а не сами монеты, и боюсь, что этот звон повредит репутации автора. Автор оказывается здесь в роли мальчика, который сказал: «А король-то голый!» К сожалению, Андерсен не написал, что стало с этим мальчиком, и поэтому автору придется дописать эту сказку.

Такой фазовый переход 3-го рода, по крайней мере для метана (CH_4) и тетрафторметана (CF_4), на эксперименте (А.Е.Гехман, В.В.Бражкин) происходит за

счет увеличивающейся при уменьшении температуры ассоциации части молекул в димеры, тримеры и другие кластеры.

Димер, с одной стороны, образуется в силу наличия притяжения между молекулами. Однако живет недолго 10^{-5} сек. (разбивается мономером). Для наблюдателя, наблюдающего за газом в большие промежутки времени, он является виртуальным, как виртуальная жидкость, - наблюдатель может отметить лишь процент димеров в газе. Как показано в [17], статистически это явление отвечает разбросанному по сосуду конденсату плотности. Увеличение плотности димеров сопровождается флуктуации плотности как виртуальной жидкости.

Как флуктуация виртуальной плотности приходит на помощь условиям возникновения квантового притяжения, так и рассеянная по сосуду виртуальная плотность является пусковым механизмом включения квантовых сил притяжения для образования димера. Виртуальная жидкость - это модель, и она достаточно точно описывает ситуацию сосуществования системы газ-“жидкость”.

В старой модели идеального газа Больцмана-Максвелла условие идеальности Клаузиуса

$$Z = \frac{PV}{NT} = 1$$

не связано с числом степеней свободы D молекулы. В получающейся из свойства “тождественности” частиц, процитированного выше из Математической энциклопедии, концепции оно связывается некоторым соотношением (вблизи критической точки соотношением (13)). Переход “газ-насыщенный пар” гладко изменяет число степеней свободы из-за появления процента димеров и других кластеров. Очевидно, что в старой формуле Клаузиуса меняется число частиц N , поскольку при подсчете с помощью приборов, существовавших в те времена, молекулы и димеры не различались.

Но, как говорилось, образование молекулы из атомов также возникает в результате квантовых взаимодействий. Это не противоречит концепции классического идеального газа Больцмана-Максвелла при учете числа степеней свободы, зависящего от числа атомов в молекуле. Четкое отделение асимптотического предела по малому параметру h плюс достаточная разреженность является одним из важнейших инструментов в современной статистической физике. Мы избегаем в работе [13] от дополнительного условия разреженности, заменяя его связью фактора сжимаемости Z с числом степеней свободы.

6 Дырки в виртуальной жидкости и отрицательное давление

По существу переход к интегралу

$$\Omega(\mu, T) = (Cm)^{1+\gamma} V \frac{T^{2+\gamma}}{\Gamma(2+\gamma)} \int_0^\infty \frac{t^{1+\gamma} dt}{(e^t/a) - 1} = -T^{2+\gamma} (Cm)^{1+\gamma} V \text{Li}_{2+\gamma}(a), \quad (15)$$

где T - температура, m - масса, C - константа, $a = \exp(\mu/T)$ - активность, μ - химический потенциал, Γ - гамма функция, от интеграла по импульсам в [3] заменой $p^2/2m = \varepsilon$ соответствует переходу к энергетическому осцилляторному “представлению” [18] или, что то же самое, к натуральному ряду. Мера $d\varepsilon$ в этом случае отвечает

дискретным разбиениям одинакового шага, т.е. натурального ряда, умноженного на малый параметр². Исторически такое представление присутствовало уже в исходном распределении Планка. Переход от такого дискретного представления натурального ряда к интегральному представлению будет описан в этом разделе. Это представление связывает распределение Бозе-Эйнштейна с теорией чисел, рассмотренной в примере 1 работы [13]. С другой стороны, оно подчеркивает зависимость дискретного распределения Бозе-Эйнштейна-Планка только от числа степеней свободы и независимость его от 3-мерного объема V .

Очевидно, что дискретные разбиения, приводящие к интегралу (15) неоднозначны. Обычно физики приводят дискретные разбиения к интегралу по импульсам, пытаясь увязать их с объемом V (и соответственно с фазовым объемом). Приходя к натуральному ряду $\varepsilon_i = E_0 i$ и параметру γ , мы подчеркиваем разницу в этих подходах.

Итак, наша процедура перехода к отрицательным значениям γ состоит в том, что мы сначала переходим, аналогично работе [3], к интегралам по импульсам, а затем после замены $p^2/2m = \varepsilon$, опять аналогично [3], к интегралам по энергии ε . После этого интеграл по энергии аппроксимируем интегральной суммой с учетом того, что число N конечно³.

Далее, как говорилось выше, необходимо брать “вариационную производную по набору \bar{n}_i ” в (4), (5), (7). Проще воспользоваться следующим соображением.

Определим, как обычно, *свободную энергию* рассмотренного идеального газа как

$$\min_{\bar{n}} \left\{ \sum N_i \varepsilon_i - \theta \ln \Gamma_{\{N_j\}\{G_i\}} \right\}, \quad (16)$$

где θ - температура, а $S = \ln \Gamma_{\{N_j\}\{G_i\}}$ - энтропия, (см. (4)–(7)). Тем самым мы получим распределение нового идеального газа в случае конечного числа частиц N .

Имеем [25] согласно (10)

$$\Gamma(1+x) = \sqrt{2\pi} x^{x+\frac{1}{2}} e^{-x+\frac{1}{12(x+\theta)}}, \quad 0 < \theta < \frac{1}{2}. \quad (17)$$

$$\Gamma(1+x+\gamma) = \sqrt{2\pi} (x+\gamma)^{x+\gamma+\frac{1}{2}} e^{-x-\gamma+\frac{1}{12(x+\gamma+\theta)}}, \quad 0 < \theta < \frac{1}{2}. \quad (18)$$

$$\left(\frac{x+\gamma}{x}\right)^x (x+\gamma)^\gamma e^{-\gamma} + o\left(\frac{1}{x}\right),$$

$$\left(1 + \frac{\gamma}{x}\right)^x \rightarrow_{x \rightarrow \infty} e^\gamma,$$

$$(x+\gamma)^\gamma = x^\gamma + o\left(\frac{1}{x}\right).$$

Отсюда

$$g_i = \frac{\Gamma(1+i+\gamma)}{\Gamma(1+i)\Gamma(\gamma+1)} = i^\gamma + O\left(\frac{1}{i}\right), \quad D = \gamma + 1 \quad (19)$$

(см. (9)).

²Математически мы переходим от “меры” к весу с помощью производной Радона-Никодима.

³Согласно теореме Радона-Никодима эту процедуру можно упростить, точнее сократить.

Построим термодинамику типа идеального Бозе-газа с ограниченным числом состояний на данном квантовом уровне. Поскольку в силу левого равенства формулы (4) имеем $N_i \leq N$, то это условие не является дополнительным ограничением. Суммируя конечную геометрическую прогрессию, получаем

$$\Omega_i(N) = \frac{-T}{\Lambda^{2(1+\gamma)}} \ln \sum_{n=0}^N \tilde{g}_i \left(\exp \left(\frac{\mu - E_0 i}{T} \right) \right)^n = \frac{1}{\Lambda^{2(1+\gamma)}} \ln \tilde{g}_i \left(\frac{1 - \exp \left(\frac{\mu - E_0 i}{T} \right) (N + 1)}{1 - \exp \left(\frac{\mu - E_0 i}{T} \right)} \right), \quad (20)$$

где $\tilde{g}_i = i g_i = i^{\gamma+1}$, $\Lambda = 1/Cm$.

Потенциал Ω равен сумме Ω_i по i :

$$\Omega = \sum \Omega_i. \quad (21)$$

При предельном переходе (9) к интегралу Римана из (16) получаем, что вариационная производная свободной энергии по $\{\tilde{n}_i\}$ равна нулю. Строго говоря, в равенстве (5) символ $\frac{\partial}{\partial \tilde{n}_j}$ нужно понимать также в смысле вариационной производной.

6.1 Зависимость E_0 от N

Итак, в предположении, что при $T_r = 1$ переход в виртуальную жидкую фазу не осуществляется, мы приравниваем химпотенциалы μ и $\tilde{\mu}$ для виртуальной “жидкой” и “газовой” фазы на изотерме $T_r = 1$.

Затем мы находим точку μ – точку перехода в виртуальную “жидкую” фазу при $T_r < 1$, приравнявая химпотенциалы виртуальной “жидкой” и “газовой” фазы.

Замечание 3. Рассмотрим случай $\gamma < 0$ и $\tilde{\mu} = 0$.

Введем обозначение

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

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

$$N_c = \Lambda^{\gamma-\gamma_c} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^\gamma}{e^{bj} - 1} = \Lambda^{\gamma-\gamma_c} \left\{ \sum_{j=1}^{\infty} j^\gamma \frac{1}{bj} - \sum_{j=1}^{\infty} j^\gamma F(bj) \right\}, \quad b = \frac{E_0}{T}. \quad (22)$$

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

$$\sum_{j=1}^{\infty} j^\gamma F(bj) = \sum_{j=1}^{\infty} f(j) \leq \int_0^{\infty} f(x) dx = \int_0^{\infty} x^\gamma F(bx) dx = b^{-\gamma-1} \int_0^{\infty} x^\gamma F(x) dx \quad (23)$$

(неравенство Назайкинского).

Таким образом,

$$N|_{\tilde{\mu}=0} = \Lambda^{\gamma-\gamma_c} b^{-1} \zeta(1-\gamma) + O(b^{-1-\gamma}), \quad \gamma < 0, \quad (24)$$

где ζ – дзета функция Римана.

В настоящем параграфе мы найдем точку изотермы-изобары виртуальной жидкости при медленном стремлении величины $\varkappa = -\mu/T$ к нулю.

Итак, мы учтем, что N_c хотя и велико, но конечно, и следовательно, нужно использовать парастатистическую поправку. Напомним соотношение

$$\Omega = -\Lambda^{\gamma-\gamma_c} T \sum_k \ln k^{\gamma+1} \left(\frac{1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon_k N}{T}}{1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right), \quad \varepsilon_k = E_0 k, \quad (25)$$

для Ω -потенциала.

Регуляризация расходящихся при $x \rightarrow \infty$ интегралов делается, например, с помощью сходимости по Чезаро при изменении порядка перехода к пределу. Когда рассматривается задача об асимптотическом разложении по малому параметру (например, по $\varepsilon = 1/N$, $N \rightarrow \infty$), то регуляризация может проводиться с учетом оценок этого разложения.

В нашем случае сумма $\sum G_i$ при уменьшении расстояния между значениями $i - 1, i, i + 1$ имеет особенность при малых i (т.е. в пределе интеграла - в нуле), а также при $G_i \rightarrow \infty$ на бесконечности. Поэтому естественной регуляризацией является фотонный вес $\frac{1}{e^{bj} - 1}$, поскольку он одновременно регуляризует $\sum_i G_i$ и при малых i и при $i \rightarrow \infty$.

Регуляризуя $\sum G_i$ фотонным статистическим весом $\frac{1}{e^{bj} - 1}$, получаем

$$\sum \frac{G_i}{e^{bj} - 1} = N \Lambda^{\gamma_c - \gamma}.$$

Положив

$$E_0 = \frac{T_c}{N} \zeta(1 - \gamma) \Lambda^{\gamma - \gamma_c}, \quad -1 < \gamma < 0$$

($E_0 \rightarrow 0$ as $N \rightarrow \infty$), мы получаем

$$\frac{\Lambda^{\gamma - \gamma_c} \sum (G_i) / (e^{bj} - 1)}{\sum N_i} = \rho = 1.$$

Для числа частиц имеем формулу $N = -\partial\Omega/\partial\mu$. Опуская объем V , получим⁴

$$N = \frac{1}{\Lambda^{2(1+\gamma)}} \sum_i \left(\frac{i^\gamma}{\exp(-\frac{\mu}{T} + \frac{E_0 i}{T}) - 1} - \frac{(N+1)i^\gamma}{\exp[(N+1)(-\frac{\mu}{T} + \frac{E_0 i}{T})] - 1} \right). \quad (26)$$

Объем V в соотношениях (20)-(21) был необходим только ради нормировки - перехода от числа N к плотности. При $\gamma > 0$ он не мешает асимптотике $N \rightarrow \infty$, поскольку член, содержащий в правой части величину $N + 1$, мал. Вместе с тем он согласуется с давлением, поскольку $P = -\partial\Omega/\partial V$. При $\gamma \leq 0$ мы опускаем объем V .

6.2 Оценки при переходе к интегралам

Учитывая параметр γ , мы используем формулу Эйлера-Маклорена и получаем

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

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

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

⁴Математически строго уменьшение на единицу степени g_i следует непосредственно из (4), поскольку уровни "энергии" ε_i в нашем случае равны $E_0 i$. После взятия производной по μ степень T уменьшается на единицу.

Вычисляем производную и получаем

$$f'(x) = \frac{bk^2 e^{k(bx+\varkappa)}}{(e^{k(bx+\varkappa)} - 1)^2} - \frac{be^{bx+\varkappa}}{(e^{bx+\varkappa} - 1)^2}, \quad (27)$$

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

Имеем также

$$\frac{e^z}{(e^z - 1)^2} = \frac{1}{z^2} + \psi(z), \quad \text{где } \psi(z) \text{ гладкая функция и } |\psi(z)| \leq C(1 + |z|)^{-2}.$$

Полагая $z = y$ и $z = ky$, мы получаем оценку для R

$$\begin{aligned} |R| &\leq \frac{1}{\alpha b^\alpha} \int_0^\infty |\psi(k(y + \varkappa)) - \psi(y + \varkappa)| dy^\alpha \\ &\leq \frac{k^{-\alpha}}{b^\alpha} \int_{k\varkappa}^\infty |\psi(y)| dy^\alpha + \frac{1}{b^\alpha} \int_\varkappa^\infty |\psi(y)| dy \leq Cb^{-\alpha} \end{aligned} \quad (28)$$

с некоторой константой C . Например, если $\varkappa \sim (\ln k)^{-1/4}$, то $|R|$ сохраняет оценку $|R| \sim O(b^{-\alpha})$.

Энергию будем обозначать буквой M , поскольку без умножения на объем V это не совсем привычная термодинамика, а скорее, некоторый аналог теории чисел (см. пример 1 работы [13]).

Учитывая, что для значения M поправкой в (20) можно пренебречь, получаем

$$M = \frac{\Lambda^{\gamma_c - \gamma}}{\alpha \Gamma(\gamma + 2)} \int \frac{\xi d\xi^\alpha}{e^{b\xi} - 1} = \frac{\Lambda^{\gamma_c - \gamma}}{b^{1+\alpha}} \int_0^\infty \frac{\eta d\eta^\alpha}{e^\eta - 1}, \quad (29)$$

где $\alpha = \gamma + 1$, $b = 1/T_r$. Следовательно,

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

Получаем (см. [19])

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

Положив $k = N|_{\bar{\mu}/T=0} \gg 1$, получаем окончательно

$$N|_{\bar{\mu}/T=0} \cong (\Lambda^{\gamma_c - \gamma} c(\gamma))^{1/(1+\gamma)} T_r, \quad \text{где } c(\gamma) = \int_0^\infty \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{e^\xi - 1} \right) \xi^\gamma d\xi. \quad (30)$$

Следствие 1 (Формула Эрдёша). Мы получили, что $\varkappa \rightarrow 0$ дает число N с точностью до $O(b^{-1})$. Таким образом,

$$N_c = \int_0^\infty \left(\frac{1}{e^{bx} - 1} - \frac{N_c}{e^{bN_c x} - 1} \right) dx + O(b^{-1}).$$

Рассмотрим значение интеграла (с тем же подынтегральным выражением), взятого от ε до ∞ , а затем перейдем к пределу при $\varepsilon \rightarrow 0$.

После замены $bx = \xi$ в первом члене и $bN_c x = \xi$ во втором члене получим

$$N_c = \frac{1}{b} \int_{\varepsilon b}^\infty \frac{d\xi}{e^\xi - 1} - \int_{\varepsilon b N_c}^\infty \frac{d\xi}{e^\xi - 1} + O(b^{-1}) = \frac{1}{b} \int_{\varepsilon b}^{\varepsilon b N_c} \frac{d\xi}{e^\xi - 1} + O(b^{-1}) \quad (31)$$

$$\sim \frac{1}{b} \int_{\varepsilon b}^{\varepsilon b N_c} \frac{d\xi}{\xi} + O(b^{-1}) = \frac{1}{b} \{ \ln(\varepsilon b N_c) - \ln(\varepsilon b) \} + O(b^{-1}) = \frac{1}{b} \ln N_c + O(b^{-1}). \quad (32)$$

С другой стороны, произведя замену $bx = \xi$ в уравнении (29), мы получаем

$$\frac{1}{b^2} \int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} \cong M.$$

Это дает

$$b = \left(\sqrt{M} / \sqrt{\int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1}} \right)^{-1}, \quad N_c = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{\pi^2/6}} \ln M(1 + o(1)) + O(b^{-1}). \quad (33)$$

Теперь найдем следующий член асимптотики, положив

$$N_c = c^{-1} M^{1/2} \ln c^{-1} M^{1/2} + \alpha M^{1/2} + o(M^{1/2}), \quad \text{где } c = \frac{2\pi}{\sqrt{6}}. \quad (34)$$

Кроме того, подставляя выражение для N_c вида

$$N_c = c^{-1} M^{1/2} \ln N_c + O(b^{-1})$$

в логарифм $\ln N_c$, получаем для второго приближения

$$\alpha = -2 \ln \frac{c}{2}.$$

Тем самым мы получаем формулу Эрдёша (34); см. [20].

Соотношение $N = T_r^{\gamma_c+1} \zeta(\gamma_c + 1)$ сопрягается с линейным соотношением $N = A(\gamma) T_r$, где $A(\gamma) = (\Lambda^{\gamma_c-\gamma} c(\gamma))^{1/(1+\gamma)}$, при $P_r < 0$.

Мы можем произвести нормировку активности a в точке T_c и можем найти a_0 , сопрягая жидкую и газовую ветку при T_c для давления $P_r = 1$, чтобы фазового перехода на критической изотерме при $T_r = 1$ не было.

6.3 Дырки в бозе–конденсате как наблюдаемые величины.

Максимальная плотность дырок

Молекулы идеального газа можно представить себе как крохотные шарики. Представим себе дырки, экситоны в стекле так же, как шарики, но пустые без вещества -

молекулы. Очевидно, что если перемешать в стекле такие шарики хаотическим образом, то хаос в стекле еще увеличится. А это значит, что при наличии дырок энтропия увеличится. Поэтому чтобы достичь максимума энтропии, надо еще “намешать” туда дырок.

В нашей концепции дырки возникают при $\gamma < 0$.

В модели идеального газа мы игнорируем притяжение, а это значит, что при “растяжении” жидкости, приводящем к дыркам, жидкость не сопротивляется (как песок на сжатие - он несжимаем, а на “растяжение” не сопротивляется; ср. аппендикс в книге [22]).

Раз нет притяжения, то нет и отрицательного давления при “растяжении”, т.е. образования дырок. Если $\gamma < 0$, то плоскость (Z, P) снова положительна, а значит, покрывается другим листом. Нетрудно убедиться, что прямые, проходящие в точку $Z = 0, P = 0$ (т.е. в точку $\gamma = 0$), отражаются на этом втором листе обратно по той же прямой. Это значит, что геометрически удобно устроить отражение векторов на втором листе с помощью матрицы $-I$, где I – двумерная единичная матрица, т.е. зеркально отразить лист $\gamma < 0$ в отрицательный квадрант.

Отметим, что эта процедура соответствует концепции дырок Дирака, только наоборот – дыркам мы ставим в соответствие отрицательное давление, т.е. отрицательную энергию. Теперь прямые будут продолжаться через точку начала координат в отрицательный квадрант, хотя давление реально не меняет знак. Это лишь удобная геометрическая “униформизация”.

Отметим также, что ввиду отсутствия притяжения виртуальная жидкость полностью пластична: она не стремится возвратиться в исходное (до растяжения) состояние. В этом смысле бозе–конденсат при $\gamma < 0$, приводящий к этому “виду” жидкости, также более наглядно может быть воспринят как стекло или аморфное тело⁵. Это состояние жидкости при $\gamma < 0$ более наглядно.

Замечание 4. Автор пришел к пересмотру термодинамики от экономики, в которой деньги – это частицы согласно принципу соответствия, выведенному Ирвингом Фишером. Фишер сам не назвал свое наблюдение принципом соответствия. Но поскольку он был учеником Гиббса, то соотношение основного закона экономики

$$PQ = Mv, \quad (35)$$

где Q – объем товаров, M – число денег, v – скорость оборота, а P – цена товаров, очевидным образом связано с соответствием экономических и термодинамических величин: объем V – объем товаров Q , число денег M – число частиц N , скорость v – температура T . Цена товаров P не в такой степени связана с давлением, зато обозначается той же буквой.

В этом принципе соответствия естественно сопоставить дырки долгам, погашение долгов – аннигиляции.

Как было сказано выше, геометрическое место точек, в котором химпотенциал равен нулю, это точки максимальной энтропии. Мы их назвали “новой спинодалью”.

⁵Физики знают, что стекло – это жидкость, а аморфный металл – это стекло. Следовательно, аморфный металл – это жидкость. Возможно, экситоны - дырки в аморфных металлах и стеклах (void) будут легче восприниматься читателем, чем дырки в жидкости, поскольку для металла кристаллического это понятие достаточно привычно. Гирер и Вирц считают, что образование дырок может быть описано как разрыв “связей” между двумя соседними молекулами (аналогично диссоциации двухатомной молекулы).

В экономике эта новая спиноподаль означает некий предел долгов [19], [23].

Итак, согласно полученным соотношениям мы получаем двулистное покрытие плоскости $\{Z, P\}$ при $\gamma \geq 0$ и $-1 \leq \gamma < 0$. Смысл второго листа заключается в том, что при $-1 \leq \gamma < 0$ хаотическое состояние жидкости, как явления, связанного с бозе–конденсатом, увеличивается, когда число дырок типа экситонов Френкеля увеличивается, располагаясь в жидкости, как флуктуационно сосредоточенной на сравнительно малоподвижной, с точки зрения вышеуказанного прибора⁶, области возникает хаотические нанодырки – структура жидкости хаотически растягивается.

Дырки–экситоны при этом не могут быть пронумерованы нашим прибором так, чтобы уследить за номерами в дискретные моменты времени шагового процесса. Мы можем говорить лишь о плотности дырок. Этот второй лист для удобства, как говорилось выше, лучше расположить в квадранте $[-Z, -P]$, продолжая прямые за особую точку $Z = 0, P = 0$ в отрицательный квадрант. Иначе говоря, совершить отражение с помощью матрицы $-I$, где I – единичная матрица.

Тем самым оказывается удобно говорить об “отрицательном давлении”, хотя притяжением частиц мы пренебрегаем и значит, никакого отрицательного давления быть не может. Давление, как и температура, обычно считаются положительными. Мы растягиваем жидкость, а она пластически застывает в этом растянутом состоянии и не стремится сжаться обратно.

Объясним с точки зрения физики, почему естественно продолжить на отрицательный квадрант. Мы сравниваем виртуальную жидкость с мелким песком (пылинками), который “на сжатие” несжимаем, а на растяжение “не сопротивляется,” поскольку между пылинками нет притяжения. Для этого рассмотрим пример.

Пример 1. Рассмотрим цилиндрический сосуд, наполненный песком, крышка которого прикреплена к поршню, в помещении космической станции. Увеличение объема сосуда с помощью поршня приводит лишь к перегруппировке песка и превращению его в “плавающую пыль” в новом объеме (при учете теплового движения и столкновения–отталкивания песчаных пылинок; ср. [24]).

Если принять во внимание гравитационное притяжение между песчинками, то оттягивание поршня – есть отрицательное давление, и значит, естественно перейти к отрицательному квадранту на (P, Z) диаграмме, а затем пренебречь гравитационным притяжением.

Пренебрежение наличием притяжения здесь столь же “законно”, как в теории равновесия пар–жидкость, где условие равенства давлений возможно лишь при пренебрежении поверхностным натяжением, т.е. при рассмотрении виртуальной жидкости.

7 Новое термодинамическое распределение и парастатистики

"Закон экономической выгоды" заключается в том, что при той же температуре $T_r < 1$, меньшей T_c , частицы газа стремятся увеличить число степеней свободы с исходного $\gamma = \gamma_0$ вплоть до $\gamma(T_r)$, критического для данного T_r .

⁶В реальности они могут быстро и незаметно для глаз и прибора меняться между собой и окружающим газом.

Это предпочтение в экономике означает предпочтение объединения перед взятием в долг. В термодинамике это означает предпочтение объединения в кластеры перед переходом в жидкое состояние.

Нетрудно показать, что поправка к распределению Бозе-Эйнштейна, связанная с этим законом, улучшает совпадение с изотермами по уравнению Ван-дер-Ваальса, настолько, что на графике они практически неразличимы.

Геометрическое место точек, в которых происходит переход “газ-жидкость”, называется *бинодалью*. Геометрическое место точек, в которых касательная к изотерме перпендикулярна оси P на Z, P диаграмме, называется *спинодалью*.

Пусть γ_0 отвечает критической изотерме для данного газа, т.е.

$$Z = \frac{P_c V_c}{N_c T_c} = \frac{\zeta(\gamma_c + 2)}{\zeta(\gamma_c + 1)}.$$

Точка T_{tr} , которая лежит на бинодали и в которой одновременно могут существовать три фазы: жидкая, газообразная и твердая, называется тройной точкой. Таким образом, эта точка определяется на бинодали, и изотермы при температуре ниже этой точки экспериментально не наблюдаются.

На графике 1 изображена часть рисунка 8 из работы [21].

Хорошее согласование с последними экспериментальными значениями для азота имеет место для изотерм от $Z = 1.0$ вплоть до точки ($Z = 0.29, P = 1$). Спинодаль – нижняя жирная линия следует из эмпирической модели авторов работы [21].

Определим адиабату Пуассона для дробной размерности. Для этого рассмотрим предельный случай $a \rightarrow 0$, т.е. случай старого идеального газа. Имеем

$$\begin{aligned} \text{Li}_{\gamma+2}(a) &= a + \frac{a^2}{2^{2+\gamma}} + O(a^3), \\ \text{Li}_{\gamma+1}(a) &= a + \frac{a^2}{2^{1+\gamma}} + O(a^3). \end{aligned} \quad (36)$$

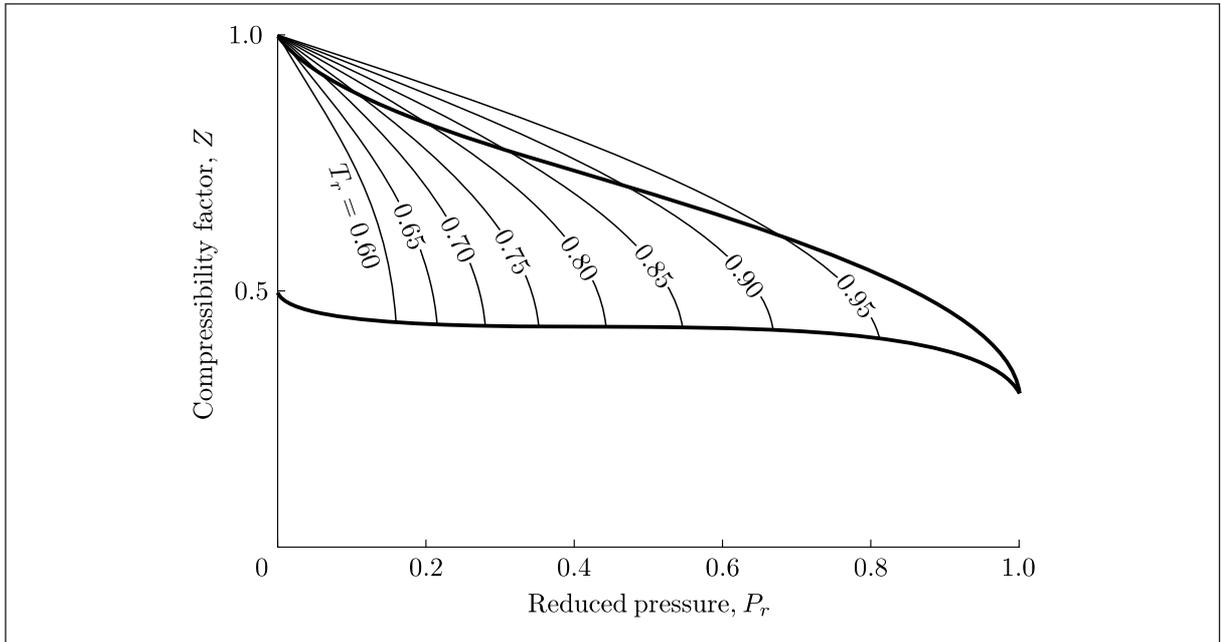


Рис. 1: Верхняя жирная линия – бинодаль, нижняя – спинодаль. Тонкие линии – изотермы. $T_r = \frac{T}{T_c}$.

$$Z(a) = \frac{1 + a/2^{\gamma+2}}{1 + a/2^{\gamma+1}} = 1 - \frac{a}{2^{\gamma+2}}. \quad (37)$$

На (Z, P_r) -диаграмме, на которой $P_r = P/P_c$ при $a \rightarrow 0$, имеем

$$\frac{dP}{da} = \frac{T^{\gamma_0+2}}{\zeta(\gamma_0 + 2)}. \quad (38)$$

Поэтому

$$\frac{dP}{dZ} = -\frac{(2T)^{\gamma_0+2}}{\zeta(\gamma_0 + 2)}. \quad (39)$$

Мы вычислили угол, под которым из точки $P = 0, Z = 1$ выходят изотермы газа, критическое значение фактора сжимаемости которого равно

$$Z_c = \frac{\zeta(2 + \gamma_0)}{\zeta(1 + \gamma_0)}. \quad (40)$$

Мы получили обобщение адиабаты Пуассона для случая дробного числа степеней свободы.

Уравнение изотермы для фиксированного $\gamma = \gamma(T)$ имеет вид

$$Z = \frac{\text{Li}_{\gamma+2}(a)}{\text{Li}_{\gamma+1}(a)}, \quad P = C(\gamma) \frac{\text{Li}_{\gamma+2}(a)}{\zeta(\gamma_0 + 2)}, \quad \gamma = \gamma(T), \quad (41)$$

где a - активность, $\infty > a \geq 0$, а $\text{Li}(a)$ - полилогарифм, а $C(\gamma)$ определяется из совпадения соотношения

$$\begin{cases} Z = \frac{\zeta(2+\gamma)}{\zeta(1+\gamma)}, & P = C(\gamma) \frac{\zeta(2+\gamma)}{\zeta(2+\gamma_0)}; \\ \gamma_0 = 0.222; \\ 2 > \gamma \geq 0.222 \end{cases} \quad (42)$$

с построенной выше спинойдалью. При этом $C(\gamma)$ определяется однозначно.

Действительно, пусть при $0 \leq P \leq 1$ уравнение четверти эллипса имеет вид $P = f(Z)$.

Тогда

$$C(\gamma) = f\left(\frac{\zeta(\gamma + 2)}{\zeta(\gamma + 1)}\right) \frac{\zeta(\gamma_0 + 2)}{\zeta(\gamma + 2)}.$$

Если $\gamma = \gamma_c, T_{r,\gamma_c} = 1$, то

$$-\frac{dP}{dZ} = \frac{C(\gamma(T))2^{(\gamma_c+2)}}{\zeta(\gamma_c + 2)} = \frac{(2T)^{(\gamma_0+2)}}{\zeta(\gamma_c + 2)}.$$

Окончательно получаем

$$\frac{C(\gamma(T_r))2^{\gamma(T_r)}}{\zeta(\gamma(T_r) + 2)} = \frac{2^{\gamma_0} T_r^{(2+\gamma_0)}}{\zeta(\gamma_0 + 2)}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}. \quad (43)$$

Теперь соотношение для определения $\gamma(T)$ принимает вид

$$\frac{2^{\gamma(T)}}{\zeta^2(\gamma(T) + 2)} f\left(\frac{\zeta(\gamma(T) + 2)}{\zeta(\gamma(T) + 1)}\right) = \frac{2^{\gamma_0} T^{2+\gamma_0}}{\zeta^2(\gamma_0 + 2)}. \quad (44)$$

Окончательные основные уравнения “критических” изотерм чистого газа, отвечающего значению Z_c (40), имеют вид

$$\begin{cases} Z = \frac{\text{Li}_{\gamma(T)+2}(a)}{\text{Li}_{\gamma(T)+1}(a)}, \\ P = \text{Li}_{\gamma(T)+2}(a) \frac{T^{(2+\gamma_0) \cdot 2(\gamma_0 - \gamma(T)) \zeta(\gamma(T)+2)}}{\zeta^2(\gamma_0+2)}. \end{cases} \quad (45)$$

Для уравнения ВдВ, которому соответствует эллипс, проходящий через точки $(Z = 3/8, P = 1)$ и $(Z = 1/2, P = 0)$, совпадение изотерм настолько точное (см. рисунок 3), что на графике они неразличимы в отличие от рисунка 2. Как показал В.С.Воробьев, без учета закона предпочтения, сформулированного выше, расхождение с экспериментальными данными для азота более значительны.

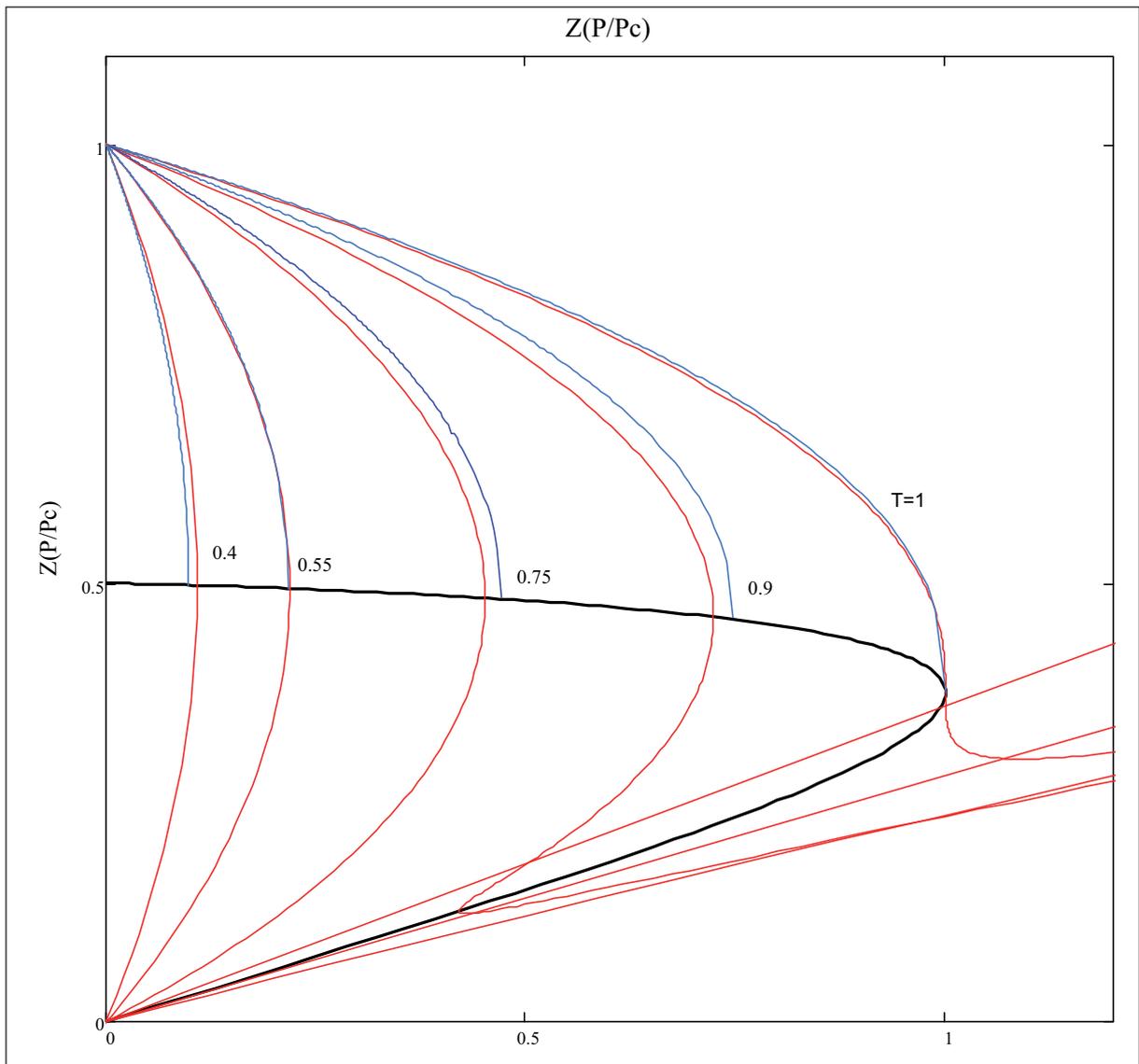


Рис. 2. Красные линии – изотермы по ВдВ, синие линии – изотермы по Бозе-Эйнштейну. Черная линия – спинодаль.

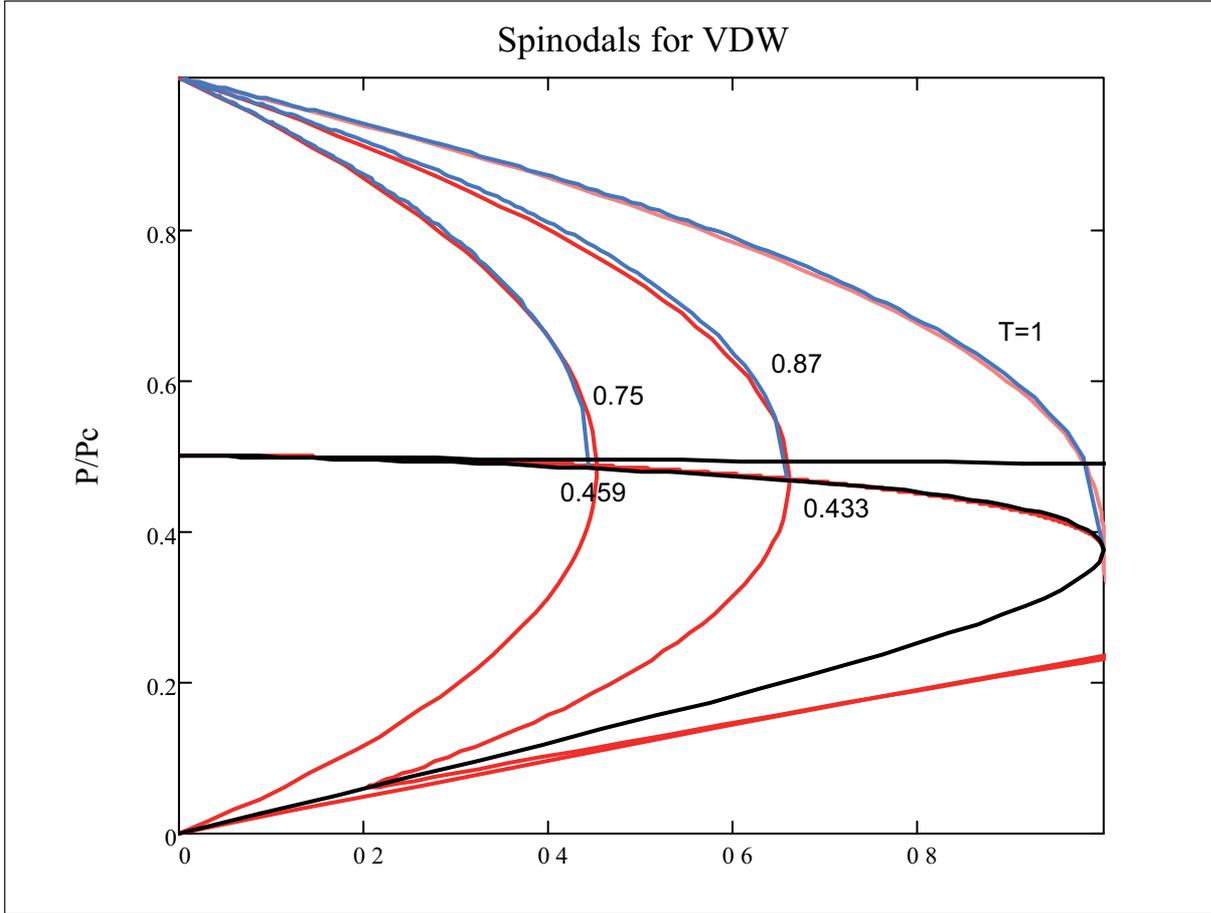


Рис. 3. Красные линии – изотермы по ВДВ, синие линии – изотермы по Бозе-Эйнштейну с учетом закона предпочтения объединения в кластеры. Черная линия – спинопаль

Поскольку при $T_r \rightarrow T_{tr}^0$, где T_{tr}^0 – тройная точка, отвечающая газу с заданным значением

$$Z_c = \frac{\zeta(\gamma_0 + 2)}{\zeta(\gamma_0 + 1)},$$

изотермы сгущаются, то в этой точке производная спинодали по P на (P, Z) диаграмме равна нулю. Следовательно, четверть эллипса заканчивается не на прямой $P = 0$, а в точке $\gamma = \gamma_{tr}$ и отвечающем этой точке значению P_{tr} ($\mu \rightarrow 0$). Этим однозначно определяется эллиптическая спинопаль газовой ветки.

Обозначим через $\tilde{T}_c = T_{tr}^0$ критическую температуру виртуального газа, которая совпадает с температурой тройной точки исходного газа. Мы рассматриваем две изотермы: критическую изотерму виртуального газа и изотерму исходного газа при $T = T_{tr}$.

Из уравнения (43) для фиксированного $C(\gamma)$ с $T_p = T_{tr}$, мы можем найти значение γ_{tr} (значение γ в тройной точке). Для известных значений Z_{tr} и P_{tr} , используя формулу (41), мы получаем значение $C(\gamma_{tr})$. Тем самым мы находим на (P, Z) диаграмме конечную точку спинодали (42), в которой производная четверти эллипса исчезает. Мы находим эту точку, используя экспериментальные значения двух крайних точек четверти эллипса, которые являются нашей газовой спинопалью. Таким образом, положение критической точки и тройной точки (хорошо известной из стандартных таблиц) полностью определяет изотерму данного газа.

7.1 Надкритические флюиды

При $T_r > 1$ и $\kappa \leq 0$ определим парастатистические константы $K(T_r)$ на Zeno line, т.е. при $Z = 1$, $P = \rho T$, из условия Бачинского:

$$\begin{aligned} P_r &= T_r^{\gamma(T_r)+2} C(\gamma(T_r)) \left\{ \text{Li}_{\gamma(T_r)+2}(a) - \frac{1}{(K(T_r) + 1)^{\gamma(T_r)+1}} \left\{ \text{Li}_{\gamma(T_r)+2}(a^{K(T_r)+1}) \right\} \right\}, \\ \rho &= T_r^{\gamma(T_r)+1} C(\gamma(T_r)) \left\{ \text{Li}_{\gamma(T_r)+1}(a) - \frac{1}{(K(T_r) + 1)^{\gamma(T_r)}} \left\{ \text{Li}_{\gamma(T_r)+1}(a^{K(T_r)+1}) \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (46)$$

$$Z = \frac{P_r}{\rho T_r} = \frac{\text{Li}_{\gamma(T_r)+2}(e^{-\mu/T_r}) - \frac{1}{(K(T_r)+1)^{\gamma(T_r)+1}} \text{Li}_{\gamma(T_r)+2}(e^{-(\mu/T_r)(K(T_r)+1)})}{\text{Li}_{\gamma(T_r)+1}(e^{-\mu/T_r}) - \frac{1}{(K(T_r)+1)^{\gamma(T_r)}} \text{Li}_{\gamma(T_r)+1}(e^{-(\mu/T_r)(K(T_r)+1)})} = 1, \quad (47)$$

$$\frac{T_r}{T_{B,r}} + \frac{\rho}{\rho_B} = 1. \quad (48)$$

Из этой системы мы определяем $\mu = \mu(T)$ и $K = K(T)$.

Находим кривую $\mu = 0$ на графике (Z, P) . На этой кривой плотность $\rho = \frac{N}{V}|_{\mu=0}$ имеет вид

$$\rho|_{\mu=0} = C(\gamma) T_r^{\gamma(T_r)+1} \left\{ 1 - \frac{1}{(K(T_r) + 1)^{\gamma(T_r)}} \right\} \zeta(\gamma(T_r) + 1). \quad (49)$$

Выбор $\gamma(T_r)$ таков, что $T_r = T_r(\gamma)$, и мы переходим к нормировке, полагая, что $\gamma(T_r)$ есть критическое значение γ , т.е. $T_r(\gamma) = 1$. Поэтому

$$\rho|_{\mu=0} = \left\{ 1 - \frac{1}{(K(T_r) + 1)^{\gamma(T_r)}} \right\} \zeta(\gamma(T_r) + 1). \quad (50)$$

Точке $(Z = Z_c = \frac{\zeta(\gamma_c+2)}{\zeta(\gamma_c+1)}, P = P_c = 1)$ на плоскости Z, P отвечают два значения плотности, соответствующих $\gamma = \gamma_c$ и $\gamma = -\gamma_c$, для распределения при $T_r \leq 1$, $P_r \leq 1$, отвечающего

$$\Omega = -VC(\gamma) \frac{\text{Li}_{\gamma+2}(a)}{\zeta(\gamma+2)} \left(\frac{T}{T_r(\gamma)} \right)^{\gamma+2}, \quad \gamma = \gamma(T_r), \quad a = e^{-\mu/T}, \quad (51)$$

т.е. две степени свободы $D_1 = 2 + 2\gamma_c$ и $D_2 = 2 - 2\gamma_c$.

Действительно, в дискретном случае для $\gamma < 0$ мы имеем закон отражения (22)–(25)

$$N_c = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^\gamma}{e^{bj} - 1} = \sum_{j=1}^{\infty} j^\gamma \frac{1}{bj} + O(b^{-\gamma-1}) = \zeta(1 + |\gamma|). \quad (52)$$

Вычислим значение $\mu > 0$, при котором изотерма достигает прямой $Z = 1$. Имеем $N \rightarrow \infty$, $K \rightarrow \infty$, $N/K > 1$. Как известно [36],

$$P = C(\gamma) \left(\int \frac{\varepsilon^\gamma d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} - 1} - (K+1) \int \frac{\varepsilon^\gamma d\varepsilon}{e^{(K+1)(\varepsilon-\mu)/T} - 1} \right). \quad (53)$$

Обозначим $\mu/T = \nu$, $\varepsilon/T = \xi$. Получаем

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \left[\frac{1}{e^{\xi-\nu} - 1} - \frac{K+1}{e^{(K+1)(\xi-\nu)} - 1} \right] \xi^\gamma d\xi = \\ &= \int_{-\nu}^\infty \left[\frac{1}{e^y - 1} - \frac{K+1}{e^{(K+1)y} - 1} \right] (y + \nu)^\gamma dy = I, \end{aligned} \quad (54)$$

где $\xi - \nu = y$.

Разобьем интеграл I на три

$$I_1 + I_2 + I_3 = \int_{-\delta}^{\delta} + \int_{-\nu}^{-\delta} + \int_{\delta}^{\infty}.$$

Первый интеграл I_1 имеет порядок не больший, чем $\ln N$. Второй интеграл принимает вид

$$I_2 = \int_{\delta}^{\nu} \left[\frac{1}{e^{-y} - 1} - \frac{K+1}{e^{-(K+1)y} - 1} \right] (\nu - y)^{\gamma} dy = \quad (55)$$

$$\int_{\delta}^{\nu} \left[K+1 - \frac{1}{1 - e^{-y}} \right] (\nu - y)^{\gamma} dy + O(K e^{-(K+1)\delta}) \approx \int_{\delta}^{\nu} (\nu - y)^{\gamma} dy \cdot K + O(\ln K). \quad (56)$$

Оценим третий интеграл. Второй подынтегральный член при $K \rightarrow \infty$ экспоненциально стремится к нулю, а первый имеет вид

$$I_3 \sim \int_{\delta}^{\infty} \frac{1}{e^y - 1} (y + \nu)^{\gamma} dy. \quad (57)$$

Сравним его с

$$I_2 \cong (K+1) \int_0^{\nu} (\nu - y)^{\gamma} dy.$$

Для любого конечного ν справедливо $I_2 \gg I_3$.

Нас интересует область $Z \leq 1$. Отсюда определяем область изменения параметра $0 < \nu < \nu_0(T)$ при $T_r > 1$.

На значение $K(T_r, \gamma)$ накладывается условие

$$P = T_r^{2+\gamma} C(\gamma) \left[1 - \left(\frac{1}{1+K} \right)^{\gamma} \right] \zeta(2+\gamma). \quad (58)$$

Оно приводит к соотношению для $K(T_r, \gamma)$ при $\mu = 0$.

При изменении знака химпотенциала совершается переход от D_1 к D_2 . По существу это соответствует математическому эквиваленту бозе-конденсата как явлению замораживания или остановки частиц в состоянии бозе-конденсата.

Как уже говорилось, процесс замораживания части частиц соответствует изменению среднего числа степеней свободы.

Замечание 5. Физики привыкли к комплексным накрытиям 2-ым листом. В асимптотических формулах переход ко второму листу известен, например, в многомерном методе перевала при наличии нескольких точек перевала. Известен также в гидродинамических асимптотиках переход через линии Стокса. И лишь недавно А.И.Шафаревичу удалось найти существенно более общий способ выбора правильного листа в случае асимптотического перехода на двулистную область. Эта работа дает существенное продвижение в теории асимптотических решений.

Чтобы получить асимптотические формулы для плотности вблизи $\kappa = 0$ при $\kappa < 0$ и $\kappa > 0$ рассмотрим интегральные формулы для плотности N с учетом конечности N_i . Обобщим оценки (29)–(30) в виде леммы, применимой для парастатистики (46)–(50).

Лемма 1. Пусть

$$I = \int_{A_1}^A \left(\frac{1}{e^{b(x-\kappa)} - 1} - \frac{k_0}{e^{k_0 b(x-\kappa)} - 1} \right) dx^\alpha \quad (59)$$

где $\alpha = 1 + \gamma$, $-1 < \gamma < 0$, A, A_1 - константы, много большие единицы.

Тогда

$$I = -\frac{1}{b^\alpha} c_{b\kappa, \gamma}^{(Ab)} + \frac{k_0^{1-\alpha}}{b^\alpha} c_{k_0 b\kappa, \gamma}^{(k_0 Ab, k_0 A_1 b)}, \quad (60)$$

где

$$c_{\kappa, \gamma}^{(A, A_1)} = \int_{A_1}^A \left(\frac{1}{\xi - \kappa} - \frac{1}{e^{\xi - \kappa} - 1} \right) d\xi^\alpha. \quad (61)$$

Доказательство. Сделаем в рассматриваемом интеграле (59) замену $\xi = bx$. Тогда

$$b(x - \kappa) = \xi - b\kappa, \quad d\xi = b dx,$$

$$d\xi^\alpha = \alpha \xi^{\alpha-1} d\xi = \alpha (\xi/x)^{\alpha-1} x^{\alpha-1} b dx = b (\xi/x)^{\alpha-1} dx^\alpha = b^\alpha dx^\alpha$$

и получаем

$$I = \frac{B}{b^\alpha} \int_{A_1 b}^{Ab} \left(\frac{1}{e^{\xi - b\kappa} - 1} - \frac{k_0}{e^{k_0(\xi - b\kappa)} - 1} \right) d\xi^\alpha.$$

Добавляя и вычитая слагаемые, представим рассматриваемый интеграл в виде суммы трех следующих интегралов

$$\begin{aligned} & \frac{1}{b^\alpha} \int_{A_1 b}^{Ab} \left(\frac{1}{e^{\xi - b\kappa} - 1} - \frac{1}{\xi - b\kappa} \right) d\xi^\alpha + \frac{1}{b^\alpha} \int_{A_1 b}^{Ab} \left(\frac{1}{\xi - b\kappa} - \frac{1}{(\xi - b\kappa)(1 + \frac{k_0}{2}(\xi - b\kappa))} \right) d\xi^\alpha - \\ & - \frac{k_0^{1-\alpha}}{b^\alpha} \int_{A_1 b}^{Ab} \left(\frac{k_0^\alpha}{e^{k_0(\xi - b\kappa)} - 1} - \frac{k_0^\alpha}{k_0(\xi - b\kappa)(1 + \frac{k_0}{2}(\xi - b\kappa))} \right) d\xi^\alpha. \end{aligned} \quad (62)$$

Введя обозначение (61), заключаем, что первый интеграл из (62) равен

$$-\frac{1}{b^\alpha} c_{b\kappa, \gamma}^{(Ab, A_1 b)}.$$

Во втором интеграле (62) вычитаем дроби, а затем делаем замену $\eta = k_0 \xi$. Тогда

$$k_0(\xi - b\kappa) = \eta - k_0 b\kappa, \quad d\eta = k_0 d\xi,$$

$$d\eta^\alpha = \alpha \eta^{\alpha-1} d\eta = \alpha \left(\frac{\eta}{\xi} \right)^{\alpha-1} \xi^{\alpha-1} k_0 d\xi = k_0^\alpha d\xi^\alpha.$$

Итак, второй интеграл из (62) приводится к виду

$$\begin{aligned} & \frac{1}{b^\alpha} \int_{A_1 b}^{Ab} \left(\frac{1}{\xi - b\kappa} - \frac{1}{(\xi - b\kappa)(1 + \frac{k_0}{2}(\xi - b\kappa))} \right) d\xi^\alpha = \frac{1}{b^\alpha} \int_{A_1 b}^{Ab} \frac{1 + \frac{k_0}{2}(\xi - b\kappa) - 1}{(\xi - b\kappa)(1 + \frac{k_0}{2}(\xi - b\kappa))} d\xi^\alpha = \\ & = \frac{1}{b^\alpha} \frac{k_0}{2} \int_{A_1 b}^{Ab} \frac{1}{(1 + \frac{k_0}{2}(\xi - b\kappa))} d\xi^\alpha = \frac{1}{b^\alpha} \frac{(k_0)^{1-\alpha}}{2} \int_{A_1 b}^{Ab k_0} \frac{1}{1 + \frac{\eta - k_0 b\kappa}{2}} d\eta^\alpha = \frac{k_0^{1-\alpha} c_1}{b^\alpha}, \end{aligned} \quad (63)$$

где мы ввели обозначение

$$c_1 = \int_{A_1 b k_0}^{A b k_0} \frac{1}{2(1 + \frac{\eta - k_0 b \kappa}{2})} d\eta^\alpha.$$

В третьем интеграле из (62) делаем ту же самую замену и получаем

$$\begin{aligned} & \frac{k_0^{1-\alpha}}{b^\alpha} \int_{A_1 b k_0}^{A b k_0} \left(\frac{k_0^\alpha}{e^{k_0(\xi - b\kappa)} - 1} - \frac{k_0^\alpha}{k_0(\xi - b\kappa)(1 + \frac{k_0}{2}(\xi - b\kappa))} \right) d\xi^\alpha = \\ &= \frac{k_0^{1-\alpha}}{b^\alpha} \int_{A_1 b k_0}^{A b k_0} \left(\frac{1}{e^{\eta - k_0 b \kappa} - 1} - \frac{1}{(\eta - k_0 b \kappa)(1 + \frac{\eta - k_0 b \kappa}{2})} \right) d\eta^\alpha = \\ &= \frac{k_0^{1-\alpha}}{b^\alpha} \int_{A_1 b k_0}^{A b k_0} \left(\frac{1}{e^{\eta - k_0 b \kappa} - 1} - \frac{1}{\eta - k_0 b \kappa} + \frac{1}{2(1 + \frac{\eta - k_0 b \kappa}{2})} \right) d\eta^\alpha = \\ &= \frac{k_0^{1-\alpha}}{b^\alpha} \left(\int_{A_1 b k_0}^{A b k_0} \left(\frac{1}{e^{\eta - k_0 b \kappa} - 1} - \frac{1}{\eta - k_0 b \kappa} \right) d\eta^\alpha + \int_{A_1 b k_0}^{A b k_0} \frac{1}{2(1 + \frac{\eta - k_0 b \kappa}{2})} d\eta^\alpha \right) = \\ &= \frac{-k_0^{1-\alpha} c_{k_0 b \kappa, \gamma}^{(A b k_0, A_1 b k_0)}}{b^\alpha} + \frac{k_0^{1-\alpha} c_1}{b^\alpha}. \end{aligned} \quad (64)$$

Собирая все вместе, получаем что сумма трех рассматриваемых интегралов (62) равна

$$-\frac{1}{b^\alpha} c_{b \kappa, \gamma}^{(A b)} + \frac{k_0^{1-\alpha}}{b^\alpha} c_1 + \frac{k_0^{1-\alpha}}{b^\alpha} c_{k_0 b \kappa, \gamma}^{(A b k_0, A_1 b k_0)} - \frac{k_0^{1-\alpha}}{b^\alpha} c_1 = -\frac{1}{b^\alpha} c_{b \kappa, \gamma}^{(A b)} + \frac{k_0^{1-\alpha}}{b^\alpha} c_{k_0 b \kappa, \gamma}^{(A b k_0, A_1 b k_0)}, \quad (65)$$

т.е. интеграл c_1 в итоге сократился.

Подберем значение Λ таким образом, чтобы при $\gamma = \gamma_c$ и $\mu = 0$ отрицательное γ совпадало бы с $-\gamma_c$.

Поскольку мы переходим к такой системе $\gamma(T_r)$, где каждое γ критическое (согласно принципу предпочтения), то каждому значению $\gamma(T_r)$ будет соответствовать свое значение $\Lambda(\gamma)$, так чтобы плотность, отвечающая $\gamma(T_r)$, отвечала бы

$$\zeta(1 + |\gamma|) \left(1 - \frac{1}{(K(T_r) + 1)^{|\gamma|}} \right).$$

Тогда на “спинодали” $\kappa = 0$ плотность, отвечающая отрицательным значениям γ , будет сшиваться с плотностью при $\kappa < 0$. Отрезок положительного химпотенциала μ , при котором $Z(\mu) = 1$, оказывается столь коротким, что при $T = T_c$ он почти прямой. Совпадение при $\kappa < 0$ показано на рисунке 4. При $\kappa > 0$ расхождение резкое, пока мы не перешли на другой лист по принципу отражения. В этом последнем случае, хотя давление при больших $K(T_r)$ растет приблизительно как $K(T_r)$, но Zeno line достигается при столь малом положительном κ , что рост $P(\mu)$ и $Z(\mu)$ оказывается примерно одинаковым, поскольку для плотности N при химпотенциале, умноженном на $k_0 = K$, плотность почти постоянна.

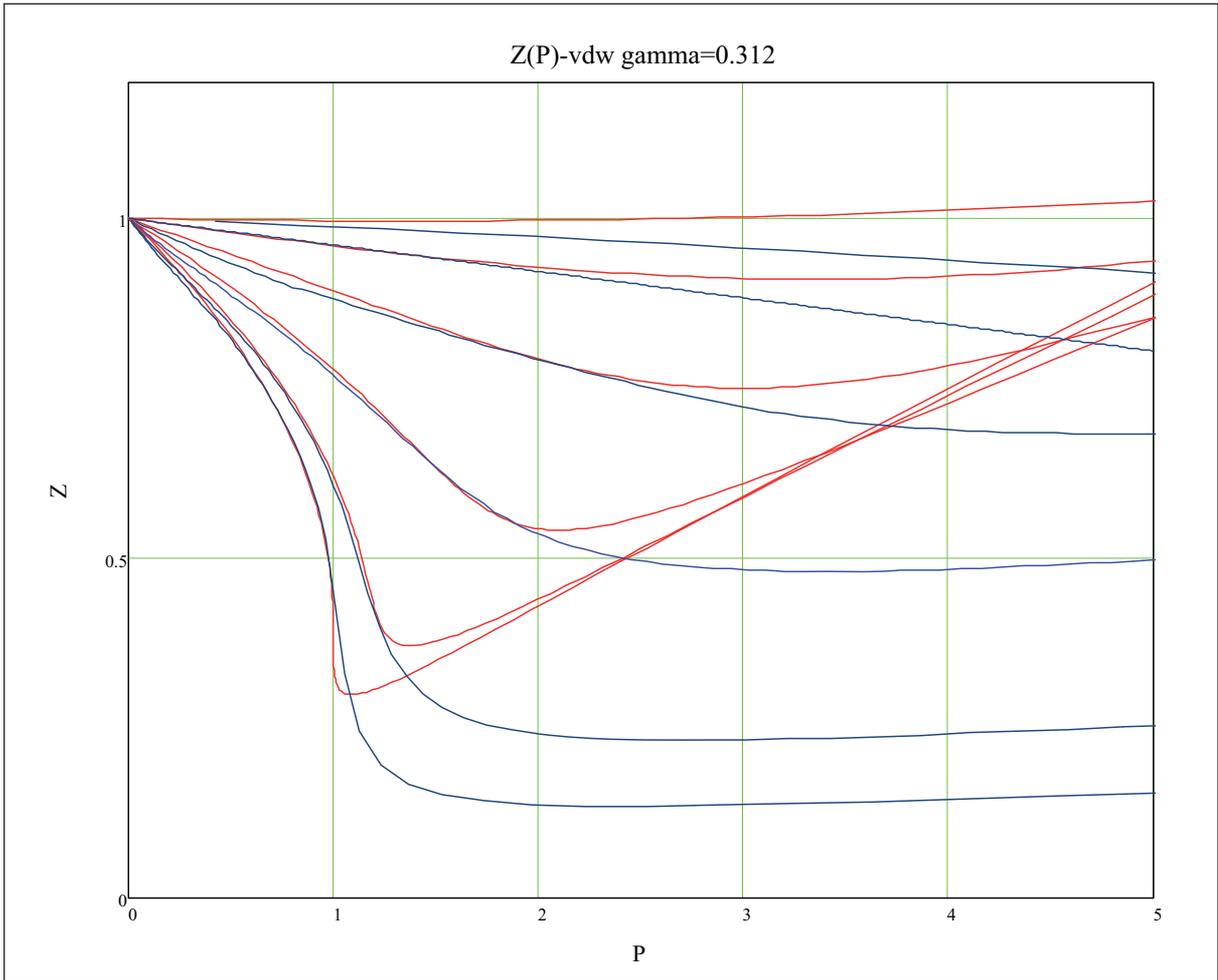


Рис. 4. Изотермы при $\gamma=0.312$. Красные линии – изотермы по ВдВ, синие линии - парастатистические изотермы, отвечающие разным значениям k .

Поскольку плотность $\rho(T_r)$ в точке $T_r > 1$, $\gamma(T_r)$ мы продолжаем на “другой лист”, т.е. в силу принципа отражения (22)–(25) на значение $-\gamma(T_r)$, то согласно лемме, разбивая интеграл, отвечающий значению $-\gamma(T_r)$, мы получаем, что $\rho(T_r)$ в главном члене растет как $K^{+\gamma(T_r)}$. Кроме того, поскольку химпотенциал, отвечающий плотности, умножается на K , то изменение химпотенциала плотности $K\mu$ отвечает столь малому изменению μ для давления, что 1) Zero line $Z = 1$ достигается на достаточно малом химпотенциале μ , и 2) Z вначале падает, а затем растет одновременно с P .

7.2 Переход к обобщениям на неидеальный газ

Нетрудно убедиться, что все рассуждения справедливы для общего гамильтониана, в частности, для

$$\frac{p^2}{2m} + V(x).$$

Можно рассмотреть и оператор Гамильтона в квазиклассическом приближении.

Можно также обобщить задачу на случай самосогласованного гамильтониана, т.е. когда

$$V = V \left(x, \int U(x - \xi) \rho(\xi) d\xi \right), \quad (66)$$

где $U(x - \xi)$ - потенциал парного взаимодействия Леннарда-Джонса (см. [26]) и $\rho(\xi)$ - плотность в уравнении Власова.

Квазиклассическая асимптотика такой квантовой задачи при $\hbar \rightarrow 0$ уже не совпадает с исходным классическим самосогласованным уравнением типа уравнения Власова, а содержит при применении метода комплексного роста квазиклассическую поправку, которая впервые была обнаружена в работе Боголюбова о слабо неидеальном бозе-газе и которой нельзя пренебречь при $\hbar \rightarrow 0$ (см. статью автора "Уравнение Власова" в [27]).

Согласно статье [28], в случае потенциала отталкивания (т.е. в области надкритической температуры $T > T_c$) возникает два типа частиц: "сверхтекучие" и нормальные.

Таким образом, в области $T > T_c$ возникает двухжидкостная ситуация, причем, частицы одной жидкости проходят без столкновения через частицы другой.

Вероятно, это кластеры и мономеры: надкритическая "жидкость-газ" мутна от кластеров, мономеры проходят через них практически без торможения.

Метод комплексного роста, разработанный подробно автором [29], заключается, грубо говоря, в том же, что и так называемое $u - v$ -преобразование Боголюбова: собственные функции, отвечающие собственным значениям, лежащим вблизи точек, где производная потенциала обращается в ноль, имеют вид

$$\Psi(x) = A(x)e^{-\bar{x}^2/\hbar} + O(\hbar), \quad (67)$$

где $\bar{x}^2 = \sum_{i=1}^3 \alpha_i (x_i - x_i^0)^2$, при чем $A(x)$ и α_i вычисляются из уравнения в вариациях вблизи соответствующей критической точки.

Замечание 6. Комплексным метод называется потому, что он вписывается в общую квазиклассику вида $\sqrt{\rho(x)}e^{(i/n)S(x)}$, где действие $S(x)$ чисто мнимое, а ростком он называется потому, что в силу (67) вне точки $\bar{x} = 0$ функция $\Psi(x) = O(\hbar)$. А следовательно, комплексное (мнимое) действие от $S(x)$ может быть вычислено лишь вблизи точки $\bar{x} = 0$.

Замечание 7. В работе Боголюбова парадоксальный факт 3 не так бросается в глаза, поскольку в отсутствие внешнего поля квазиклассика всегда совпадает с точным решением.

Метод комплексного роста [30] есть обобщение $u - v$ -преобразования Боголюбова на случай, например, фокальных точек и других особенностей. В частности, автору удалось распространить известное соотношение Боголюбова [26] на случай, когда присутствует внешнее поле $v(x)$. При этом оказалось, что переход при $\hbar \rightarrow 0$, т.е. переход в классическую механику, содержит дополнительный член, обобщающий формулу Боголюбова (6'), приведенную в работе [26], и он остается в классическом пределе, поскольку несмотря на то, что значение \hbar бесконечно мало, оно умножается на константу, вообще говоря, неограниченную. Таким образом, параметр \hbar в этом случае включается в предельную классическую картину (см. также [29], [30]).

Лагранжево многообразие $\Lambda^n = \{x = X(\alpha), p = P(\alpha)\}$ инвариантно относительно гамильтоновой системы

$$\dot{x} = \frac{\partial H(x, p)}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H(x, p)}{\partial x}, \quad (68)$$

где

$$H(x, p) = H_0(x, p) + \int d\mu_\alpha H_1(x, p; X(\alpha), P(\alpha)).$$

Здесь $H_0(x, p_x) = p_x^2/2 + V(x)$ и $H_1(x, p_x; y, p_y) = U(x, y)$, $\alpha \in \Lambda^n$, $d\mu_\alpha$ - инвариантная мера на Λ^n . Лагранжево многообразие лежит на поверхности $H(x, p) = \Omega$. Если Λ^n диффеоморфно проектируется на x -плоскость, то канонический оператор действует как умножение на $\exp\{(i/h)S(x)\}/\sqrt{J}$, где $S(x) = \int p dx$ на Λ^n и $J = Dx/D\mu_\alpha$.

Главный член формулы в случае отсутствия внешнего поля дает следующую систему относительно функций \tilde{g} и \tilde{c} [31]

$$\begin{aligned} (i\nabla S \nabla - \tilde{\beta})\tilde{g} + \int U(x, X(\alpha'))\tilde{c}(X(\alpha')) d\mu_{\alpha'} + \frac{h}{2}(-\Delta\tilde{g} + \nabla \ln J \nabla \tilde{g}) &= 0, \\ (i\nabla S \nabla - \tilde{\beta})\tilde{c} - \Delta\tilde{g} + \nabla \ln J \nabla \tilde{g} - \frac{h}{2}(-\Delta\tilde{c} + \nabla \ln J \nabla \tilde{c}) &= 0, \end{aligned} \quad (69)$$

Мы кратко описали математическую подоплеку получающегося физического результата. Возвращаемся к тем обобщениям идеального газа, которые мы производим для того, чтобы получить неидеальный газ, включив парное взаимодействие.

Математическая трактовка первого обобщения нашей задачи - это переход от гамильтониана, который равен кинетической энергии, к общему гамильтониану. Но здесь возникает трудность, которая связана с тем фактом, который мы называли вязкостью, т.е. торможением, и использовали его подспудно в задаче рассеяния. Здесь мы прежде всего обратимся к точке зрения Ландау на квантово-механическое уравнение Шредингера, которое очень красиво и математически безупречно применил Боголюбов в работе [26].

Как известно [28], *вероятностью перехода частицы из состояния λ_k (отвечающего собственному значению λ_k) в состояние $\lambda_{k'}$ (отвечающее собственному значению $\lambda_{k'}$) оператора H_N под действием оператора V_N называется* (в квантовой механике) *квадрат модуля скалярного произведения* $(\Psi_{\lambda_k}, V_N \Psi_{\lambda_{k'}})$.

Это выражение называется "матричным элементом". Это важное физическое понятие существенно меняет представление о стандартных понятиях спектра оператора в функциональном анализе, разбивая спектр оператора на *спектральные серии* [31], [10].

В физике имеет место закон, который Боголюбов называет "энергетически выгодное состояние". Частица с течением времени теряет энергию и переходит на более низкий уровень под влиянием возмущений типа "трения". Сразу из "состояния" уровня λ_i на уровень λ_{i-k} она перейти не может, однако она может сначала перейти на уровень λ_{i-1} , затем на уровень λ_{i-2} и т.д. пока не спустится на уровень λ_{i-k} , а затем в конце концов на нижний уровень λ_1 , который и называется в физике "основным состоянием".

Для того чтобы описать математически возмущения типа трения, мы должны все матричные элементы перехода на более высокие уровни энергии (на большие собственные значения) положить равными нулю. Такой оператор возмущения $\tilde{V}_N^{(s)}$ не будет уже самосопряженным.

Этот подход в простейшем случае, когда гамильтониан равен кинетической энергии, в результате процедуры торможения в конечном счете приводит нас к наименьшему собственному значению. Однако этот подход возможен отнюдь не для всех

потенциальных энергий. Здесь мы должны принять во внимание понятие серии собственных значений, определенное автором в работах [32], [33].

Приведем определения спектральной серии.

В физической энциклопедии [34] дается следующее определение спектральной серии: “Спектральные серии - группы спектральных линий, возникающие при разрешенных переходах с различных уровней на один и тот же конечный уровень. Линии спектральных серий сходятся к пределу, или границе спектральных серий. Наблюдаемая совокупность спектральных линий наиболее отчетливо разбивается на спектральные серии в спектрах элементов первых подгрупп периодической системы Менделеева: водорода, гелия, щелочных и щелочно земельных металлов”.

Приведем теперь точное математическое определение асимптотических спектральных серий [32].

Определение 1. Пусть L_h – однопараметрическое семейство самосопряжённых операторов в $L_2(\mathbb{R}^n)$, $h \in \mathbb{R}_+$. Фиксируем бесконечно малое число h .

Пусть выбрано стандартное число $A > 1$. Рассмотрим класс таких стандартных гладких функций $f(x)$, что

$$|f(x)| \leq A, \quad |\nabla f(x)| \leq A. \quad (70)$$

Пусть ψ - нормированная собственная функция оператора L_h с конечным собственным значением λ .

Если ψ' - другая такая собственная функция, то скажем, что она входит в A -серии относительно (ψ, λ) , если

$$(\psi', f\psi) > \frac{1}{A}$$

для некоторого f из класса (70).

Пусть μ таково, что существует собственная функция ψ' с собственным значением μ , входящим в A -серии. Это равносильно тому, что

$$\|E_\mu f\psi\| > \frac{1}{A}$$

для f из класса (70), где E_μ - проектор на собственное подпространство, отвечающее собственному значению μ .

Пусть E_μ^α - проектор на подпространство, такое, что $E_\mu^\alpha L_2 \subset E_\mu L_2$. Назовем собственным подпространством A -серии, отвечающим собственному значению μ , пересечение всех таких подпространств $E_\mu^\alpha L_2 \subset E_\mu L_2$, что

$$\|E_\mu f\psi\| - \|E_\mu^\alpha f\psi\| \leq \frac{1}{2A}.$$

Таким образом у нас задача разбивается на различные спектральные серии, которые можно трактовать как смеси различных газов или различных жидкостей. В частности, если серий только две, то по аналогии с двухжидкостной моделью Тиса-Ландау, можно говорить о двухжидкостной или двухгазовой модели. Однако автор не стал бы употреблять слово “модель”, потому что результаты получаются математически строго обоснованными.

Замечание 8. Как видно из формулы (69), замечательный эффект присутствия параметра h в классическом пределе возможен только в случае, грубо говоря, отталкивающего потенциала. Поэтому согласно общей концепции Zeno line, “двухжидкостная” картина возможна только для надкритических состояний.

Мы, таким образом, приходим для надкритического состояния к ситуации, когда у нас имеются две серии:

1. нормальная - кластерная, в которую, вообще говоря, входят и мономеры;
2. сверхтекучая, состоящая исключительно из мономеров.

Минимальные значения второй серии выше, чем нормальной - кластерной. В этом смысле она сверхтекуча, т.е. скорости молекул, отвечающие этой серии, выше некоторой положительной величины. Поскольку мономеры могут принадлежать как одной, так и другой серии, то барьер, разделяющий эти серии не столь высок, как в случае квантового гелия 4. Тем не менее сверхтекучие мономеры без столкновений проходят через кластерные флюиды. Как показано в работе [35], при переходе в надкритическое состояние вязкость резко падает. Возможно, что это следствие наличия сверхтекучей серии.

Автор выражает глубокую благодарность В.С.Воробьеву, Ю.М.Кагану, А.Б.Сосинскому и Д.Широкову и за подробные плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] *Ширяев А.Н.* Вероятность. Том 1 // МССМЕ, Москва, 2004.
- [2] *Маслов В.П., Маслова Т.В.* Неограниченная теория вероятностей и ее приложения // Теория вероятностей и ее применения, 2012, **57** (3), 471–498.
- [3] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика // Наука, Москва, 1964.
- [4] *Вершик А.М.* Статистическая механика комбинаторных разбиений и их предельные конфигурации // Функц. анализ и его прил., 1996, **30** (2), 19–39.
- [5] *Nazaikinskii V.E.* On the Asymptotics of the Number of States for the Bose-Maslov Gas // Math. Notes, 2012 **91** (6), 816–823.
- [6] *Maslov V.P. and Nazaikinskii V.E.* On the distribution of integer random variables related by a certain linear inequality: I // Math. Notes, 2008, **83** (2), 211–237.
- [7] *Maslov V.P. and Nazaikinskii V.E.* On the distribution of integer random variables related by a certain linear inequality: II // Math. Notes, 2008, **83** (3), 345–363.
- [8] *Маслов В.П., Черный А.С.* О минимизации и максимизации энтропии в различных дисциплинах // Теория вероятностей и ее применения, 2003, **48** (3), 466–486.
- [9] Математическая энциклопедия, т.1 // Советская энциклопедия, Москва, 1977.
- [10] *Маслов В.П.* Квантование термодинамики и ультравторичное квантование // Институт компьютерных исследований, Москва, 2006.
- [11] *Ансельм А.И.* Основы статистической физики и термодинамики // Наука, Москва, 1973.
- [12] *Эйринг Г.* Основы химической кинетики // Мир, Москва, 1985.

- [13] *Maslov V.P.* Thermodynamics as a multistep relaxation process and the role of observables in different scales of quantities // arXiv:1303.5307v2 [physics.gen-ph], 25 Mar 2013.
- [14] *Мандельштам Л.И., М.А.Леонтович М.А.* К теории поглощения звука в жидкости // ЖЭТФ, 1937, **7** (3), 438–449.
- [15] *Ландау Л.Д., Е.М.Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики, том 3: Квантовая механика: нерелятивистская теория, 2-ое изд. // Наука, Москва, 1964.
- [16] *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* Correspondence between of the ideal Bose gas in a space of fractional dimension and a dense nonideal gas according to Maslov scheme // Russian J. Math. Phys., 2011, **18** (1), 19–25.
- [17] *Maslov V.P.* Mixture of New Ideal Gases and the Solution of problems in Gibbs and Einstein Paradoxes // Russian Journal of Math. Physics, 2011, **18** (1), 83–101.
- [18] *Maslov V.P.* The Natural Sequence and Pores in Mathematical Theory of Classical and Quantum Thermodynamics // Math. Notes, 2013, **93** (4), 578–582.
- [19] *Maslov V.P.* Threshold Levels in Economics // arXiv:0903.4783v2 [q-fin.ST], 3 Apr 2009.
- [20] *Erdős P.* On some asymptotic formulas in the theory of partitions // Bull. Amer. Math. Soc., 1946, **52**, 185–188.
- [21] *Dong W.-G, Lienhard J.H.* Corresponding states of saturated and metastable properties // The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1986, **64** 158–161.
- [22] *Maslov V.P., Mosolov P.P.* Nonlinear Wave Equations Perturbed by Viscous Term. Expositions in Mathematics 31 // Walter de Gruyter, Berlin-New York, 2000.
- [23] *Маслов В.П.* Квантовая экономика // Наука, Москва, 2006.
- [24] *Маслов В.П., Мосолов П.П.* Асимптотическое поведение при $N \rightarrow \infty$ траекторий N -точечных масс, взаимодействующих по закону Ньютона // Известия АН СССР, серия математика, 1978, **42** (5), 1063–1100.
- [25] *Сонин Н.Я.* Исследования о цилиндрических функциях и специальных полиномах // Государственное издательство технико-теоретической литературы (ГИТТЛ), Москва, 1954.
- [26] *Боголюбов Н.Н.* К теории сверхтекучести // Избранные труды в трех томах, Том 2. Наукова Думка, Киев, 1970, с. 210–224.
- [27] *Маслов В.П.* Уравнение Власова // Энциклопедия низкотемпературной плазмы (ред. В.Е. Фортов), Серия В, том VII - 1/3, Математическое моделирование в низкотемпературной плазме. Янус-К, Москва, 2008, с. 209-242.
- [28] *Маслов В.П.* Математические аспекты теории слабо неидеального бозе и ферми газа на кристаллической подложке // Функц. анализ и его приложения, 2003, **37** (2) 16–27.

- [29] *Маслов В.П.* Комплексный метод ВКБ в нелинейных уравнениях // Наука, Москва, 1977.
- [30] *Маслов В.П., Шведов О.Ю.* Метод комплексного роста // УРСС, Москва, 2000.
- [31] *Maslov V.P.* Quasi-Particles Associated with Lagrangian Manifolds Corresponding to Semiclassical Self-Consistent Fields. IV-XI // Russian J. Math. Phys., **3:3** (1995) 401-406; (4) 529-534 (1995), **4** (1) 117-122, (2) 265-270, (4) 539-546 (1996), **5** (1) 123-130, (2) 273-278, (3) 405-412 (1997).
- [32] *Маслов В.П.* Спектральные серии, сверхтекучесть и высокотемпературная сверхпроводимость // Мат. Заметки, 1995, **58** (6) 933–936.
- [33] *Maslov V.P.* Spectral Series and Quantization of Thermodynamics // Russian J. Math. Phys., 2002, **9** (1), 112–122.
- [34] Физический энциклопедический словарь Том 5 // Советская энциклопедия, Москва, 1966.
- [35] *Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Рыжов В.Н. и др.* Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? // Успехи физ. наук, 2012, **182** (11) 1137–1156.
- [36] *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика: Теория равновесных систем, Том 2 // УРСС, Москва, 2002.

ELIMINATION OF PRECONCEIVED MATHEMATICAL ERRORS IN THERMODYNAMICS AND QUANTUM STATISTICS. NEW THERMODYNAMICS

V.P. Maslov

Lomonosov Moscow State University

v.p.maslov@mail.ru

Received 10.01.2014

The paper deals with the following questions of quantum statistics: (1) the absence of the Bose condensate of the ideal Bose gas in the two- and one-dimensional cases; (2) the concentration of the Bose condensate of the ideal Bose gas only at one lower spectral level of the Schrödinger operator. The discrepancy between the notion of Boltzmann–Maxwell ideal gas and the notion of rarefied saturated vapor is discussed in the classical statistics. The appearance of clusters results in the total reconsideration of the Clapeyron equation as an equation depending on the number of degrees of freedom. It is shown that the number of degrees of freedom of an ideal gas is fractional as a rule. The first-order phase transition is described for the new ideal gas and ideal virtual liquid using a refined concept of negative pressure for the ideal virtual liquid.