УДК 530.1

ПОСТАНОВКА СТАТИСТИЧНИХ ЗАДАЧ КЛАСИЧНОЇ ФІЗИКИ З УРАХУВАННЯМ ХВИЛЬОВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОЛЕКУЛ

В. І. Клапченко, канд. техн. наук (КНУБА)

Предпринята попытка поставить статистическую задачу классической физики при наименьшем количестве допущений и с учетом волновых свойств молекул.

Ключевые слова: волновые свойства, газ, молекулярная система, пространственное распределение, статистика.

Здійснено спробу поставити статистичну задачу класичної фізики при найменшій кількості припущень і з урахуванням хвильових властивостей молекул.

Ключові слова: хвильові властивості, газ, молекулярна система, просторовий розподіл, статистика.

Attempt to set up the statistical problem of classical physics at the least amount of assumptions and in view of wave properties of molecules is undertaken.

Key words: wave properties, gas, molecular system, space distribution, statistics.

Отримати повноцінну картину явищ у високошвидкісних потоках газів та рідин (вихрова труба, прориви метану в шахтних виробках, атмосферні явища), які супроводжуються не лише гідрогазодинамічними ефектами, а й низкою електричних і оптичних явищ, не вдається навіть при залученні молекулярно-кінетичних уявлень [1]. Це означає, що до гідрогазодинамічних уявлень про молекулярну систему (суцільне середовище) та молекулярно-кінетичних (система матеріальних точок) необхідно додати ще якісь. Аналіз показує, що такими уявленнями, які не застосовувались раніше до молекулярних систем в звичайних умовах, але показали свою ефективність в екстраординарних (наднизькі температури і т. ін.), є хвильові властивості молекул.

Мета цієї роботи – поставити статистичну задачу класичної фізики з урахуванням хвильових властивостей молекул.

1. Нечутливість статистичного інтегралу [1–3]

$$Q = \frac{1}{N!}\int\cdots\int e^{-\left\{\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}+\sum_{i>j=1}^{N}u(r_{ij})\right\}\Big/kT} d\Gamma, \qquad (1)$$

до особливих станів термодинамічних систем (зокрема критичних точок ФП II роду) приводить до необхідності більш уважно віднестись до статистичних задач ще на стадії їх постановки. По перше, в (1) враховано лише безпосередню

взаємодію $u(r_{ij})$ між частинками. По друге, враховано лише модуль імпульсів p_i частинок, а при безпосередніх розрахунках по (1) приходиться вводити додаткове припущення про ізотропний кутовий розподіл імпульсів. В той же час зрозуміло, що імпульс як векторна характеристика є параметром вимірності 2 і статистична задача може виникати за обома параметрами.

По третє, статистичний інтеграл (1) був запропонований ще до того, як виникло уявлення про корпускулярно-хвильовий дуалізм матерії. На сьогодні нехтувати хвильовими властивостями атомів та молекул вже неприпустимо. А це приводить до необхідності врахування квантово-механічної взаємодії між молекулами, яка непередбачуваним чином може змінювати не тільки енергію, але й величину та напрям імпульсів молекул. По четверте, наявність хвильових властивостей відміняє наші уявлення про траєкторію частинок та робить незастосовним інтегральний спосіб пошуку статистичних характеристик. По п’яте, перехід корпускула-хвиля не піддається динамічному опису, справедливими залишаються лише закони збереження.

В даній статті зроблено спробу поставити статистичну задачу таким чином, щоб позбутись вказаних недоліків та передбачити можливість врахування хвильових властивостей молекул.

2. Будемо розглядати найпростішу молекулярну систему газу одноатомних молекул (або підсистему деякої більшої системи) з N тотожних частинок. Вважатимемо справедливим припущення про наявність лише безпосередньої взаємодії між молекулами з відомим виглядом потенціальних функцій $u(r_{ij})$. Також вважатимемо теоретично можливим розв’язати систему з N диференціальних рівнянь руху всіх частинок системи та визначити їх характеристики в будь-який момент часу. Неможливість технічної реалізації цього припущення поки обговорювати не будемо.

Тобто, мова йтиме про теоретичну можливість визначення для нашої системи так званих миттєвих інтегралів руху – енергії W (2) та сумарного імпульсу P системи (3) в довільний момент часу:

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{N}u(r_{ij})+W_{\text{пов}}(t)=W(t); \tag{2}$$

$$\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i=\vec{P}(t)\cdot \tag{3}$$

При цьому умова ізольованості системи не обов’язкова. У всякому випадку, вона не переходить в жорстку вимогу про нульові значення миттєвої енергії взаємодії $W_{\text{пов}}(t)$ по поверхні системи та повного імпульсу системи $\vec{P}(t)$. Зрозуміло, що в приведеній системі хвильові властивості молекул в явному вигляді не враховані. Однак і в випадку детермінованої системи рівнянь з’являються статистичні моменти, які з врахуванням хвильових властивостей тільки підсилюються.

3. Спробуємо в системі багатьох тіл з детермінованим рухом виділити статистичні моменти. Згідно (2) в будь-який момент часу модуль імпульсу p_i довільної частинки визначається однозначно. Звідки ж тоді виникає статистична задача? Справа в тому, що таке ж саме значення модуля імпульсу у цієї частинки може зустрітись величезну кількість раз, але повна енергія цієї частинки кожен раз може бути іншою. Бо її величина непередбачувана, тому що залежить не тільки від розташування найближчих сусідів, а й від конфігурації системи в цілому. Тому й виникає задача про найбільш імовірний розподіл частинок за енергією, якого намагатиметься досягти система. Термодинамічна ймовірність стану системи, обумовлена перестановками в просторі енергій, відома:

$$\Omega_p = \frac{N!}{N_1!N_2!\cdots N_n!}, \tag{4}$$

яка при виконанні умов замкненості та рівноважності приводить до функції розподілу Больцмана за величиною повної енергії. Можна сформулювати цю ж задачу і навпаки. Використаємо систему рівнянь руху для визначення величини повної енергії окремої частинки в будь-який момент часу. Це значення повної енергії може спостерігатись при цілому ряді значень модуля імпульсу частинки, які з'являтимуться з певною ймовірністю. Термодинамічна ймовірність розподілу частинок у просторі модулів імпульсу також матиме вигляд (4), тільки N_i означатиме кількість частинок в інтервалі імпульсів p_i до $p_i + \Delta p_i$.

4. При одночасному застосування законів збереження (2) і (3) для одного й того ж моменту часу визначаються як модуль імпульсу p_i довільної частинки, так і її імпульс як вектор $\vec{p}_i$. Це дає змогу однозначно визначати просторову орієнтацію частинки, інакше кажучи, кожна частинка нашої системи в будь-який момент часу має право на одну визначену просторову орієнтацію. Звичайно, в інший момент часу просторова орієнтація буде іншою, але також єдиною та однозначно визначеною. Цю орієнтацію одночасно можуть мати ще декілька частинок і тому виникає статистична задача про розподіл частинок по елементах тілесного кута $\Delta\theta_i = 4\pi/N$, які утворюють нумерований список просторових орієнтацій.

Подібна статистична задача нагадує задачу квантової механіки про розподіл бозонів за квантовими станами (псевдобозівський розподіл). Тобто, в системі з мінімум N не вироджених, але розрізненних квантових станів, кожен з яких може бути в даний момент часу зайнятий багатьма частинками або лише однією, а може бути не зайнятий взагалі, за статистикою Бозе–Ейнштейна ймовірність дорівнює

$$\Omega_\theta = \prod_{i=1}^{N} \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}, \tag{5}$$

де $Z_i = 1$, $i = 1\cdots N$, $N_i = 0,1,3, \cdots$.

5. Легко бачити, що розподіл частинок за елементами об'єму (скаляр, параметр з вимірністю 1) повинен нагадувати псевдофермієвський розподіл. Дійсно, якщо ввести максимальну кількість місць, які може зайняти будь-яка частинка, через мінімальний об'єм окремої молекули $V_{1мол}$, то матимемо $Z=V/V_{1мол}$ нерозрізненних квантових станів для N частинок системи. Спосіб заповнення станів формально задовольняє принцип Паулі для ферміонів: елемент об'єму або зайнятий окремою молекулою, або вільний. Звідси, як і в розподілі Фермі–Дірака:

$$\Omega_V = \frac{Z!}{N!(Z-N)!}. \tag{6}$$

Повна ймовірність стану молекулярної системи є добутком (4), (5), (6), а ентропія системи є сумою трьох складових, обумовлених статистикою за трьома різними параметрами:

$$S = k\ln\Omega_p + k\ln\Omega_\theta + k\ln\Omega_V = S_p + S_\theta + S_V, \tag{7}$$

які бажано навчитись розраховувати максимально просто та надійно.

6. Найпростіше визначити складову S_V просторового розподілу частинок. Замість невизначеного поняття мінімального об'єму окремої молекули скористаємось більш практичним параметром для молекул даного сорту – максимальною густиною конденсованого стану ρ_{max}. Тоді $Z = bN$, де $b = (\rho_{max}/\rho)$ – ступінь розрідження молекулярної системи. Скориставшись формулою Стірлінга для (6), отримаємо:

$$S_V = kN\ln\left[b\left(\frac{b}{b\text{-}1}\right)^{b\text{-}1}\right], \tag{8}$$

яка застосовна для газових систем від конденсованого стану до розрідженого газу. Зокрема, для розрідженого газу ($b>>1$) маємо

$$S_V = kN\ln b = kN\ln V\frac{\max}{m}, \tag{9}$$

де m – маса газу в системі (стала величина).

Отже, приріст ентропії розрідженого газу при зростанні об'єму системи визначається таким же чином, як і в термодинаміці.

7. Визначення абсолютного значення складової S_p є більш складною задачею. В статистичній фізиці його розрахунок завжди обставлений додатковими умовами: ізотропії та рівнорозподілу за ступенями свободи, рівноваги та встановлення розподілу Больцмана. Менш обтяжене умовами є визначення ентропії через повний об'єм фазового простору $\Delta\Gamma$ системи

$$S = k\ln(\Delta\Gamma/\hbar^3), \tag{10}$$

вираженого в одиницях $\hbar^3$. До недоліків цього визначення належать: об'єднання розподілів за двома не зв'язаними між собою в класичній фізиці параметрами (об'єм та модуль імпульсу), а також занадто завищене абсолютне значення цієї

величини для газових систем, для яких $\hbar^3$ є дуже малим. Можливо, для конденсованого стану цей підхід є виправданим, оскільки S_V за формулою (8) в цьому разі прямує до нуля. Та все ж розрахунок за (10) нагадує визначення внутрішньої енергії тіла як суми кінетичних і потенціальних енергій всіх його складових, тобто $U = mc^2$, що є малоінформативним для термодинаміки.

Вважаємо, що є підстави визначати складову S_p окремо через відношення об'єму імпульсного фазового простору до того мінімального об'єму імпульсного фазового простору, при якому поступальні ступені свободи є «замороженими»:

$$S_p = k \ln \frac{\left\langle \Delta\Gamma_p \right\rangle}{\left\langle \Delta\Gamma_{p\min} \right\rangle} = kN \ln \frac{\left\langle p_x \right\rangle \left\langle p_y \right\rangle \left\langle p_z \right\rangle}{\left\langle p_{x\min} \right\rangle \left\langle p_{y\min} \right\rangle \left\langle p_{z\min} \right\rangle}. \qquad (11)$$

При цьому, незалежно від того, чи наявна ізотропія розподілу імпульсів та чи наступає рівновага з розподілом Максвелла–Больцмана, повний об'єм фазового простору завжди пропорційний об'єму, вираженому через середньоквадратичні значення складових імпульсу $\langle p_i \rangle$. Якщо вводити температуру T як параметр, який визначає середньоквадратичні значення швидкостей (а не параметр функції розподілу, що вимагає настання в системі рівноваги), то

$$S_p = kN \ln \frac{mkT_x^{1/2} mkT_y^{1/2} mkT_z^{1/2}}{(mkT_{\text{пост}})^{3/2}}. \qquad (12)$$

В межах формули (12) ще зберігається можливість розглядати температуру як анізотропний параметр. Поки що не будемо на цьому акцентувати увагу, вважаючи її скаляром. Таким чином,

$$S_p \sqcup \frac{3}{2} kN \ln \frac{T}{T_{\text{пост}}}, \quad T \geq T_{\text{пост}}. \qquad (13)$$

Підкреслимо, що в формулах (12), (13) $T_{\text{пост}}$ є характеристичною температурою, нижче якої поступальні ступені свободи «заморожені». Власне, використання не дуже строго визначеного параметра $T_{\text{пост}}$ нічим не краще, ніж використання $\hbar^3$ в (10), але нічим і не гірше, оскільки ніяк не впливає на визначення зміни ентропії. Однак це дає змогу аналогічним чином врахувати приріст ентропії при зростанні T для газів з багатоатомними молекулами завдяки появі інших ступенів свободи руху. Для цього необхідні лише кількість ступенів свободи та відповідні значення характеристичних температур $T_{\text{об}}$ та $T_{\text{кол}}$. Наприклад, для газу багатоатомних молекул при більш високих температурах

$$S_{p,L} \sqcup \frac{3}{2} kN \ln \frac{T}{T_{\text{пост}}} + \frac{i_{\text{об}}}{2} kN \ln \frac{T}{T_{\text{об}}}, \quad T \geq T \quad , \qquad (14)$$

$$S_{p,L,} \sqcup \frac{3}{2} kN \ln \frac{T}{T_{\text{пост}}} + \frac{i_{\text{об}}}{2} kN \ln \frac{T}{T_{\text{об}}} + i \quad kN \ln \frac{T}{T_{\text{кол}}}, \quad T \geq T \quad . \qquad (15)$$

8. Такий спрощений розрахунок цих складових ентропії легко порівнювати з тим, що дає термодинаміка. Наприклад, приріст ентропії одноатомного розрідженого газу при зростанні температури та об'єму дорівнює:

$$\Delta S = \frac{3}{2}\frac{m}{\mu} R \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}, \tag{16}$$

що відповідає сумарному приросту тільки двох складових S_V та S_p за формулами (9) і (13):

$$\Delta S = \Delta S_p + \Delta S_V . \tag{17}$$

При переході молекулярної системи від конденсованого до газоподібного стану необхідно використовувати більш складні формули – (8) та одну з (13)–(15). Однак слід відмітити, що обидві вибрані залежності будуть плавними монотонними функціями температури та об'єму, які не мають особливостей в області параметрів, характерних для критичної точки. Ця «нечутливість» до критичного стану молекулярних систем зберігатиметься доти, доки в статистичній фізиці не буде прийнята до уваги складова S_θ.

9. Що стосується орієнтаційної складової ентропії S_θ, обумовленої розподілом частинок за елементами тілесного кута θ, то легко бачити (5), що у всіх випадках, коли $Z_i = 1$, значення цієї складової ентропії

$$S_\theta = k \ln \Omega_\theta = k \ln \prod_{i=1}^{N} \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!} = k \ln \frac{N_i!}{N_i!0!} \equiv 0 \tag{18}$$

тотожно рівна нулеві. Відмінною від нуля вона стане лише тоді, коли деякі з Z_i стануть значно більшими за одиницю. Це можливо тільки тоді, коли з'являється додаткова взаємодія між частинками, яка не залежить від їх розташування і приводить до невизначеності орієнтації вектора імпульсу. При цьому з'являтимуться орієнтовно зв'язані групи частинок, у яких $Z_i >> 1$ і, відповідно, $S_\theta >> 0$.

Зауважимо, що для складової S_θ можливий ефект так званої бозе-конденсації: якщо Z_i утворює максимально велику групу зв'язаних станів, тобто $Z_i \to N$, то одна з груп частинок $N_i \to N$, і тоді значення S_θ дорівнюватиме

$$S_\theta = k \ln \frac{(N + N - 1)!}{N!(N - 1)!} \approx 2kN \ln 2, \tag{19}$$

що є порівнянним зі значеннями інших складових ентропії.

При яких умовах і яким чином S_θ може себе проявити, розглянемо в наступній роботі.

1. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. – М.: Наука, 1964. – 568 с.

2. *Фейнман Р*. Статистическая механика. – М.: Мир, 1978. – 407 с.

3. *Федорченко А. М.* Вступ до курсу статистичної фізики та термодинаміки. – К.: Вища школа, 1973. – 188 с.