ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 683-685

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 683-685

УДК 539,2

ISSN 1729-4428

М.А. Рувінський

Квазітермодинамічні поправки до закону Стефана-Больцмана

Фізико-технічний факультет Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано–Франківськ,76000.Україна
bruvinsky@ gmail.com

Знайдено дві асимптотичні поправки до закону Стефана–Больцмана. Перша з них практично співпадає з "квазітермодинамічною" поправкою Маслова, отриманою іншим способом. Відхилення від закону Стефана–Больцмана можуть бути істотними для мезо- і наносистем.

Ключові слова: рівноважне електромагнітне випромінювання, квазітермодинамічні поправки до закону Стефана-Больцмана.

Стаття поступила до редакції 07.07.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

У статистичній фізиці великих однорідних у просторі систем часто використовується термодинамічний граничний перехід [1], коли число частинок $N \to \infty$ і об'єм системи $V \to \infty$, а $\left(N/V\right) \to const$.У цьому випадку та точно невідомі реально фізичні граничні умови зручно замінювати простими "циклічними граничними умовами" з періодом , що дорівнює характерній макроскопічній довжині системи для одночастинкової хвильової функції або довільної іншої величини, яка визначає об'ємні властивості системи.

Для системи з не дуже великим числом частинок вплив граничних умов може виявитись істотним. Асимптотичні поправки до термодинамічного граничного переходу можуть бути цікавими для систем мезоскопічної фізики та систем, які відповідають нанотехнологіям.

В роботі [2] маслова було знайдено першу асимптотичну поправку до закону Стефана–Больцмана, для якої запропоновано назву "квазітермодинамічної" границі (або поправки). Розгляд саме закону Стефана-Больцмана в [2] пояснюється тим, що як виявилось [3], завжди експериментальне значення сталої Стефана–Больцмана перевищує теоретичне значення, і причому розходження не зовсім зрозумілі. Квазітермодинамічна поправка Маслова є наслідком застосування його загальної теореми [2] з теорії чисел і формули Ейлера для сум.

В даній роботі іншим і більш простим методом в явному вигляді визначенні дві асимптотичні поправки до закону Стефана – Больцмана на основі єдиного підходу, пов'язаного з розкладом вільної енергії рівноважного фотонного газу, отриманого за допомогою формули підсумовування Пуассона [4].

I. Розгляд за квантовою статистикою

Вираз для вільної енергії випромінювання абсолютно чорного тіла в кубічній порожнині з періодичними граничними умовами для електромагнітного поля має вигляд [1,5]:

$$F = -2k_B T \sum_{n_1, n_2, n_3 = \infty}^{\infty} \ln\left[1 - \exp(-\alpha\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2})\right], \quad (1)$$

де k_B – стала Больцмана,

$$\alpha = -\frac{2\pi\hbar c}{k_B T L}, \quad (2)$$

$\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$, c – швидкість світла в пустоті, h – стала Планка, Т – абсолютна температура, $L = V^{\frac{1}{3}}$ – довжина ребра куба періодичності .

Застосуємо в (1) тричі одновимірну формулу підсумування Пуассона [4]:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} f(n) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\exp(2m\pi ix)dx, \quad (3)$$

Тоді після інтегрування за кутами отримаємо:

$$F = 2k_B T \sum_{m_1, m_2, m_3 = -\infty}^{\infty} A_{m_1 m_2 m_3}, \quad (4)$$

$$A_{m_1m_2m_3} = \frac{2}{\sqrt{m_1{}^2 + m_2{}^2 + m_3{}^2}} \int_0^\infty r \ln(1-\ell^{-\alpha r}) dr \sin 2\pi r \sqrt{m_1{}^2 + m_2{}^2 + m_3{}^2} \quad (5)$$

Використовуючи парність функції $Am_1m_2m_3$, одержимо розклад

$$F = = 2k_BT\left[A_{000} + 6\sum_{m=1}^{\infty} A_{m00} + 12\sum_{m_1,m_2=1}^{\infty} A_{m_1m_20} + 8\sum_{m_1,m_2,m_3=1}^{\infty} A_{m_1m_2m_3}\right]$$

(6)

де перший член

$$A_{000} = 4\pi\int_0^\infty r^2 \ln(1-\ell^{-\alpha r}) dr \quad (7)$$

зразу ж дає вираз для вільної енергії згідно закону Стефана – Больцмана:

$$F_0 = 2k_BTA_{000} = -\frac{4\sigma}{3}T^4V, \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B{}^4}{60(\hbar c)^3} \quad (9)$$

– стала Стефана – Больцмана.

Розглянемо другий доданок в (6)

$$\sum_{m=1}^{\infty} A_{m00} = 2\int_0^\infty r\ln(1-\ell^{-\alpha r})dr \sum_{m=1}^{\infty}\frac{\sin 2\pi mr}{m}, \quad (10)$$

де точне значення суми [6]

$$\sum_{m=1}^{\infty}\frac{\sin 2\pi m}{m} = \frac{\pi}{2} - \pi(r-[r]), \quad (11)$$

$[r]$ – ціла частина числа $r (r \neq 0,1,2,3,...)$.

Інтеграл

$$\int_0^\infty r[r]\ln(1-\ell^{-\alpha r})dr = \sum_{n=1}^{\infty} n\int_n^{n+1} r\ln(1-\ell^{-\alpha r})dr. \quad (12)$$

Визначаючи головний асимптотичний порядок виразу

$$F_1 = 12k_BT\sum_{m=1}^{\infty} A_{m00} \quad (13)$$

при $L = V^{\frac{1}{3}} \to \infty$ $(\alpha \to 0)$, одержимо першу поправку до закону Стефана – Больцмана:

$$F_1 = -\frac{3}{\pi}\frac{k_BT}{(\hbar c)^2}\cdot 2z(3)V^{\frac{2}{3}}, \quad (14)$$

де $z(3) \approx 1,202$ – значення дзета–функції Рімана [6]. Формула (14) практично співпадає з результатом Маслова [2] з $(3/\pi) \approx 0,955$ точністю до множника.

Для визначення другої поправки слід розглянути в (6) третій доданок

$$F_2 = 24k_BT\sum_{m_1,m_2=1}^{\infty} A_{m_1m_20} = 48k_BT\int_0^\infty r\ln(1-\ell^{-\alpha r})dr \sum_{m_1,m_2=1}^{\infty}\frac{\sin 2\pi r\sqrt{m_1{}^2+m_2{}^2}}{\sqrt{m_1{}^2+m_2{}^2}} \quad (15)$$

Після подвійного використання для підсумування формули Ейлера–Маклорена [4] та інтегруванням в (15) одержимо

$$F_2 = -\pi\frac{(k_BT)^2}{\hbar c}V^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

Отже, згідно (8), (9), (14), (16) маємо розклад вільної енергії рівноважного фотонного газу (при нехтуванні внеском в асимптоти ку F четвертим доданком в (16):

$$F = = -\frac{\pi^2V(k_BT)^4}{45(\hbar c)^3} - \frac{3}{\pi}V^{\frac{2}{3}}\frac{(k_BT)^3}{(\hbar c)^2}2z(3) - \pi V^{\frac{1}{3}}\frac{(k_BT)^2}{\hbar c}. \quad (17)$$

II. Термодинамічний підхід

Розклад (17) за степенями V і T з точністю до коефіцієнтів, можна отримати з феноменологічних уявлень термодинаміки та електродинаміки за аналогією з тим, як вперше Больцманом було теоретично знайдено перший доданок в (17), що відповідає закону Стефана – Больцмана [1,7].

Припустимо, що внутрішня енергія теплового випромінювання є адитивною функцією

$$E = \sum_{i=1}^{3} E_i(T, a_i), \quad (18)$$

де a_i –зовнішні параметри системи.

З другого закону термодинаміки випливає відома рівність [7].

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial a_i}\right)_T + A_i = T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_i}. \quad (19)$$

де A_i – узагальнена сила, що відповідає зовнішньому параметру a_i. Нехай

$$A_i = \frac{1}{\gamma_i}\frac{\partial E_i}{\partial a_i} \equiv \frac{1}{\gamma_i}U_i. \quad (20)$$

де $\gamma_i = const$.Використовуючи (18) – (20), отримуємо

$$E = \sum_{i=1}^{3} C_i a_i T^{1+\gamma_i} , \qquad (21)$$

де C_i – константи інтегрування рівняння (19).

Покладаючи зовнішні параметри та узагальнені сили в системі рівними

$$a_1 = V , \; A_1 = p = \frac{U_1}{3} , \; \gamma_1 = 3 ;$$

$$a_2 = L^2 = V^{\frac{2}{3}} , \; A_2 = \frac{U_2}{2} , \; \gamma_2 = 2 ; \qquad (22)$$

$$a_3 = L = V^{\frac{1}{3}} , A_3 = U_3 , \; \gamma_1 = 1 ,$$

Одержимо з (21) :

$$E = C_1 V T^4 + C_2 V^{\frac{2}{3}} T^3 + C_3 V^{\frac{1}{3}} T^2 . \qquad (23)$$

З рівняння Гібса – Гельмгольца [1, 7]

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T} \qquad (24)$$

знаходимо вільну енергію

$$F = -\frac{C_1}{3} V T^4 - \frac{C_2}{2} V^{\frac{2}{3}} T^3 - C_3 V^{\frac{1}{3}} T^2 . \qquad (25)$$

В (22) $p = \left(\frac{U_1}{3}\right)$ – тиск електромагнітного випромінювання, $U_1 = \left(\frac{\partial E_1}{\partial V}\right)$ – об'ємна густина енергії . Зовнішні параметри та узагальнені сили a_2, A_2 і a_3, A_3 враховують відповідні граничні умови періодичності, вплив яких в асимптотиці $L \to \infty$ виявляється адитивним (див.17), (18) і (25).

Висновки

Для систем достатньо малих розмірів, особливо при низьких температурах, поправки до закону Стефана – Больцмана можуть бути суттєвими, що є цілком можливим в масштабах мезо- і наносистем.

Отримані результати підтверджують оцінку Пайєрса [8] для випадку кімнатних температур, коли розмір L повинен бути не меншим за $6 \cdot 10^{-4}$ см., що пов'язано з великим значенням швидкості фотонів.

Для випадку процесів з електронами в металах і фононами, характерні швидкості яких значно менші за швидкість світла, слід чекати істотного зменшення впливу граничних умов, для помітного прояву яких необхідні дуже низькі температури та масштаби (порядку наносистем і атомних розмірів).

Рувінський М.А. – д.ф.-м.н., професор кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. Термодинаміка. *Статистическая фізика и кинетика.* Наука, М. 552 с. (1977).
[2] В.П. Маслов. Квазитермодинамические поправки к закону Стефана-Больцмана // *ТМФ,* 154 (1), сс. 207-208 (2008).
[3] *Физический энциклопедический словарь, т. 5.* Советная энциклопедия, М. (1966).
[4] М.А. Евграфов. *Асимптотические оценки и целые функции.* ГНФМЛ, М. 200с. (1962).
[5] Л.Д. Ландау, Е.м. Лифшиц. *Статистическая физика, ч. 1.* Наука, М. 584 с. (1976).
[6] *Справочная математическая библиотека. Математический анализ.* ГНФМЛ, М. 400с. (1961).
[7] М.А. Леонтович. *Введение в термодинамику. Статистическая физика.* Наука, М. 416 с. (1983)
[8] Р. Пайерлс. *Сюрпризы в теоретической физике.* Наука, М., 174 с. (1988).

M.A. Ruvinskii

Quasithermodynamical Corrections to the Stefan-Boltzmann Law

Vasyl Stefanyk' Precarpathcan National University, 57 Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk, 7600, Ukraine bruvinsky@ gmail.com

Two asymptotic corrections to the Stefan-Boltzmann law hare bun found. The first correction practically coincides with the "quasithermodynamical" Mfslov's correction obtained by a different method. Thte deviation from Stefan–Boltzmann law may be essential for the meso- and nanocyctems.