Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 4, с. 258 – 262 © 2016 г. 25 февраля

О реальной статистике релаксации в газах

Ю. Е. Кузовлев[1)]

Донецкая свободная лаборатория статистической физики,
Донецкий физико-технический институт им. Галкина НАН Украины, 83114 Донецк, Украина

Поступила в редакцию 10 декабря 2015 г.

На примере частицы, взаимодействующей с идеальным газом, показано, что статистика столкновений в статистической механике при любой малости газового параметра качественно отличается от сопряженной с гипотетическими молекулярным хаосом и уравнением Больцмана. В реальности вероятность столкновений частицы сама случайна. От этого релаксация ее скорости приобретает степенну́ю асимптотику. Предложена оценка показателя степени из простых кинематических соображений.

DOI: 10.7868/S0370274X16040044

1. В классической больцмановской картине молекулярного хаоса межчастичные столкновения трактуются как моментальные случайные события, концентрация которых (их число в единице объема в единицу времени) согласно уравнению Больцмана (УБ) [1, 2] пропорциональна произведению одночастичных функций распределения (ФР) участвующих в них частиц. В действительности столкновение – это процесс, вбирающий в себя относительное перемещение сталкивающихся частиц. Поэтому пространственное распределение концентрации столкновений как цельных, воображаемо моментальных событий дрейфует со скоростью центра масс их участников. По данной причине оно, как нетрудно подметить [3], не может сводиться к произведению одночастичных ФР участников. Иными словами, больцмановская гипотеза молекулярного хаоса несовместима с точными уравнениями механики и производными от них уравнениями Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) [1, 2]. Они не позволяют приписать столкновениям определенную вероятность.

Подчеркнем, что подобные соображения безразличны к величине (средней) плотности числа частиц ν и сохраняют силу в пределе Больцмана–Грэда (ПБГ), когда радиус взаимодействия частиц уменьшается ($a \to 0$), а их плотность растет ($\nu \to \infty$) таким образом, что характерная длина свободного пробега остается конечной, $\lambda = (\pi a^2 \nu)^{-1} = \mathrm{const}$, хотя газовый параметр (ГП) при этом стремится к нулю, $a^3\nu \propto a/\lambda \to 0$.

К аналогичному выводу о том, что УБ есть модель, в строгом смысле противоречащая статистической механике, можно придти и разными другими путями (см. [4–7] и ссылки там). В то же время в математической физике строится формальное обоснование УБ хотя бы в физически довольно бессмысленном пределе $a \to 0$, $N \to \infty$, $Na^2 = \mathrm{const}$, где N – полное число частиц газа [8, 9] (его тоже называют пределом Больцмана–Грэда). Поэтому с учетом практической важности вопроса [7, 10] стоит дополнительно обозначить принципиальные недостатки УБ. Тем более что идеализированным языком столкновений пользуются при описании многочастичных процессов (например, в газе “партонов”) даже в физике высоких энергий (см. [11, 12]).

Заметим, что наше предыдущее письмо в настоящий журнал [13] было отклонено с пожеланием подыскать материалу другое место. Оно нашлось [5]. Здесь же мы подойдем к кинетике молекулярного случайного блуждания по-новому, сосредоточившись на статистике не столько перемещений, сколько собственно столкновений пробной частицы в пространственно-однородном газе. При этом для наглядности исключим взаимодействия остальных частиц (“атомов”) газа и тем самым всякие гидродинамические эффекты.

2. Взятая нами система является частным случаем двухкомпонентного газа, когда одна из компонент – настолько “редкая примесь”, что в обозримой области пространства она представлена единственной частицей. В больцмановской кинетике ФР координат и скорости этой частицы $F_0(t, R, V)$ подчиняется линеаризованному УБ, или, как еще говорят [1], уравнению Больцмана–Лоренца (УБЛ):

$$\partial_t F_0 = [-V\nabla + \nu \widehat{\mathrm{K}}]\, F_0. \qquad (1)$$

Здесь $\widehat{\mathrm{K}}$ – кинетический оператор Больцмана–Лоренца (ОБЛ), действующий по формуле

[1)]e-mail: kuzovlev@kinetic.ac.donetsk.ua, yuk-137@yandex.ru

$$\widehat{\mathrm{K}}F(V) = \int_v \int d^2b\, |v-V|\, [\widehat{C}-1]\, F(V)\, G(v), \qquad (2)$$

где $G(v)$ – функция распределения скорости v атомов газа, b – вектор прицельного параметра ($\mathbf{b} \perp \mathbf{v}-\mathbf{V}$), а $\int_v = \int d^3v$ и $\widehat{C} = \widehat{C}(b,\dots)$ – интеграл и оператор столкновений.

В строгой статмеханике приходится начинать с цепочки ББГКИ [1, 2]. Для нашей системы в стандартной нормировке [2, 5] она имеет вид [5, 14]

$$\partial_t F_n = \left(-V\nabla + \sum_{k=1}^{n} \widehat{\mathrm{L}}_k\right) F_n - \nu \nabla_P \int_{n+1} f_{n+1} F_{n+1}, \qquad (3)$$

где $\widehat{\mathrm{L}}_k = -(v_k - V)\nabla_{\rho_k} + f_k(\nabla_{p_k} - \nabla_P)$ для $k > 0$, $P = MV$ – импульс блуждающей в газе частицы (БЧ), M – ее масса, $p_k = mv_k$ и m – импульсы и масса атомов, $\rho_k = r_k - R$, r_k – координаты атомов, $f_k = f(\rho_k)$, $f(\rho) = -\nabla_\rho \Phi(\rho)$, $\Phi(\rho)$ – потенциал взаимодействия БЧ-атом (разумеется, отталкивающий, короткодействующий; пусть он будет сферически-симметричным), $\int_k = \int d^3v_k \int d^3\rho_k$. Если в начальный момент времени (при $t = 0$) корреляции между БЧ и газом полностью отсутствуют, то $F_n|_{t=0} = F_0(0,R,V)\prod_{k=1}^{n} G(v_k)$. Решение уравнений (3) легко получается их прямым последовательным интегрированием по времени:

$$\begin{aligned} F_0 = \Bigg[\widehat{S}_0(t) - \nu \int_{t>t_1>0} \widehat{S}_0(t-t_1) \times \\ \times \nabla_P \int_1 f_1 \widehat{S}_1(t_1)\, G_1 + \\ + \nu^2 \int_{t>t_1>t_2>0} \widehat{S}_0(t-t_1) \nabla_P \int_1 f_1 \widehat{S}_1(t_1-t_2) \times \\ \times \nabla_P \int_2 f_2 \widehat{S}_2(t_2) G_1 G_2 + \dots \Bigg] F_0|_{t=0}, \end{aligned} \qquad (4)$$

где введены обозначения $\widehat{S}_n(\tau) = \exp\,[\tau(-V\nabla + \sum_{k=1}^{n} \widehat{\mathrm{L}}_k)]$ и $G_k = G(v_k)$. Однако суммирование этого ряда – серьезная проблема.

3. Можно подумать, что указанная проблема должна упроститься, когда ГП мал (в ПБГ) и мала вероятность совпадения встреч БЧ с различными атомами. Казалось бы, это позволяет превратить каждое из интегрирований $\int_k$ в (4) в изолированный интеграл столкновений:

$$-\nabla_P \int_k f_k \widehat{\mathrm{S}}_k(\tau) \dots G_k \Rightarrow \widehat{\mathrm{K}}\,\widehat{\mathrm{S}}_0(\tau) \dots\,, \qquad (5)$$

так что сумма сведется к решению УБЛ (1), т.е. к $\exp\,[\,t\,(-V\nabla + \nu\widehat{K})]F_0|_{t=0}$. Однако такое предположение математически несостоятельно.

Дело в том, что фигурирующие в (2) характеристики некоторого столкновения (его относительная скорость $u = v - V$ и жестко привязанный к ней прицельный параметр $b = \rho - u\,(u\cdot\rho)/|u|^2$ в реальности оказываются зависящими от других столкновений. Это становится видно, если записать операторы $\widehat{L}_k$ из (4) в системе отсчета БЧ через $u_j = v_j - V$:

$$\widehat{\mathrm{L}}_k = -u_k \nabla_{\rho_k} + f_k\left(\frac{1}{\mu}\nabla_{u_k} + \frac{1}{M}\sum_{j\neq k} \nabla_{u_j} - \nabla_P\right), \qquad (6)$$

где $\mu = mM/(m+M)$ – приведенная масса пары БЧ-атом. Отсюда ясно также, что взаимозависимость столкновений существенна в меру $\alpha = \mu/M = m/(m+M)$ и пропадает в пределе бесконечно тяжелой БЧ. Вместе с тем она, очевидно, нечувствительна к величине ГП, т.к. ГП не входит в интегралы из (4).

С точки зрения механики указанная взаимозависимость означает просто, что представленные n-м слагаемым (4) цепочки $n-1$ столкновений БЧ с атомами суть объекты задачи n тел, кинематически в общем заведомо не сводимой к задаче двух тел. Объем, занимаемый этими цепочками в $6(n-1)$-мерном фазовом пространстве $n-1 > 1$ атомов, не равен произведению 6-мерных объемов отдельно взятых парных столкновений. Поэтому место (5) должно занять приближение

$$-\nabla_P \int_k f_k \widehat{S}_k(\tau) \dots G_k \Rightarrow \xi_k\, \widehat{K}\, \widehat{S}_0(\tau) \dots \qquad (7)$$

с коэффициентами $\xi_k = \xi_k(\alpha,\dots)$, учитывающими истинные фазовые объемы столкновений как звеньев связного ("когерентного") многочастичного процесса.

4. С точки зрения случайности происходящего и ФР F_n ($n > 0$) кинематические взаимозависимости столкновений выглядят как межчастичные статистические корреляции. Можно сказать, что они обусловлены конкуренцией атомов газа за встречу с БЧ.

Поведение этих корреляций в конфигурационном пространстве качественно отображается [13] фактором $\propto a^2/|\rho_j|^2$, т.е. они убывают с расстоянием между БЧ и атомами как телесный угол, в котором видна область их взаимодействия. Таким образом, в ПБГ корреляции не пропадают, а лишь самоподобно перемасштабируются, причем так, что в силу $\nu \propto 1/a^2$ шар $|\rho| < l$ все равно вмещает $\propto 4\pi a^2 l\nu \sim l/\lambda$ атомов в существенной корреляции с БЧ. Вернее, буквально это относится к отдельным членам аналогичных (4) разложений F_n в ряд по степеням ν. В сумме же факторы $\propto a^2/|\rho|^2$ обрезаются при $|\rho| \gtrsim \lambda$.

Таким образом, корреляции БЧ с одними атомами “сбиваются” и локализуются в пространстве вследствие ее взаимодействий с другими атомами [5–7, 15–18]. Зато они, раз зародившись в ходе неравновесного процесса, никогда уже не теряются во времени, поскольку, как того требуют “обобщенные флуктуационно-диссипационные соотношения” [6], они обязаны сохранить возможность временно́го обращения (ансамбля) фазовых траекторий системы.

Последние утверждения могут выступать как теорема [15] и приводят к заключению об ошибочности УБЛ, т.е. гипотезы (5), независимо от малости ГП. Для доказательства удобно привлечь содержащиеся в [13] точные неравновесные динамические вириальные соотношения (ДВС) [5, 14–18].

5. Для БЧ в идеальном газе ДВС легко выводятся прямо из уравнений (3) [19]. В одной из своих форм [17] при наших начальных условиях они имеют вид

$$\partial_\nu F_n = \int_{n+1} (F_{n+1} - G_{n+1} F_n) \,. \tag{8}$$

Мы применим первое из них к анализу релаксации скорости БЧ. С этой целью проинтегрируем его по координатам БЧ, переходя к ФР $F_0(t,V) = \int_R F_0$ и $F_1(t,V,\rho_1,v_1) = \int_R F_1$. Затем справа в нем перейдем к $F_1(t,V,\rho) = \int_v F_1(t,V,\rho,v)$ и, умножив обе его части на ν, запишем в наглядном виде:

$$\nu\partial_\nu F_0 = F_0 \int_\rho [\bar{\nu}(t,\rho|V) - \nu\,] = F_0\, \Delta N(t|V), \tag{9}$$

где $\bar{\nu}(t,\rho|V) = \nu F_1(t,V,\rho)/F_0(t,V)$ имеет ясный смысл условной средней концентрации атомов на расстоянии ρ от БЧ при известной величине ее скорости, а $\Delta N(t|V)$ есть условное среднее значение флуктуаций числа атомов вокруг БЧ [17, 18], т.е. их нехватка или избыток из-за корреляций с ней.

Условие “V”, однако, плохо характеризует неравновесность системы как причину обсуждаемых корреляций, слабеющую по мере релаксации $F_0(t,V)$ к стационарному распределению $F^\infty(V)$ (равновесному максвелловскому, если $G(v)$ является таковым). Поэтому лучше ввести усреднение при условии реализации данной моды релаксации, которая представлена функцией скорости $\Psi(V)$, ортогональной F^∞: $\int_V \Psi(V)\, F^\infty(V) = 0$. Итак,

$$\Delta N\{t|\Psi\} = \frac{\langle \Psi(V) \Delta N(t|V) \rangle_t}{\langle \Psi(V) \rangle_t}, \tag{10}$$

где $\langle \ldots \rangle_t = \int_V \ldots F_0(t,V)$. Тогда (9) дает

$$\nu\partial_\nu \ln |\langle \Psi(V) \rangle_t\,| = \Delta N\{t|\Psi\}. \tag{11}$$

Ортогональность позволяет гарантировать, что знаменатель (10) не обращается в нуль, хотя и стремится к нему, во все время релаксации (т.е., формально, всегда). В итоге соотношение (11) открывает прозрачную связь закона релаксации с интегральной величиной сопровождающих ее корреляций БЧ-газ.

6. При (бесконечно) малом ГП (или в ПБГ) стационарное распределение скорости, несомненно, подчиняется УБЛ: $\widehat{\mathrm{K}} F^\infty = 0$, и не зависит от ν.

Допустим теперь, что УБЛ определяет и эволюцию к стационарному состоянию из произвольного начального: $\partial_t F_0 = \nu \widehat{\mathrm{K}} F_0$. Соответственно возьмем в качестве $\Psi(V)$ одну из нестационарных собственных мод ОБЛ, т.е. решений уравнения $\widehat{\mathrm{K}} F^\infty \Psi = K F^\infty \Psi$ с ненулевым (значит, отрицательным) собственным значением $K < 0$ [1] (что эквивалентно $\widehat{\mathrm{K}}^\dagger \Psi = K\Psi$, где $\widehat{\mathrm{K}}^\dagger$ – транспонированный оператор). Тогда согласно УБЛ $\langle \Psi(V) \rangle_t \propto E(t\nu K)$ с экспоненциальной функцией $E(z) = \exp(z)$.

Путем подстановки в ДВС (11) получаем $\Delta N\{t|\Psi\} = t\nu K$, т.е. неограниченный рост со временем числа атомов, вовлеченных в корреляции с БЧ, и тем самым приходим к противоречию с подчеркнутой выше конечностью пространственного масштаба корреляций. Следовательно, диктуемый УБЛ экспоненциальный закон релаксации (точнее, ее асимптотики) нереализуем в достаточно строгой статмеханике.

7. Отмеченное противоречие устранимо уже в приближении (7), т.к. оно предлагает релаксацию по закону $F_0(t,V) = E(t\nu\widehat{\mathrm{K}}) F_0(0,V)$ и $\langle \Psi(V) \rangle_t \propto$ $\propto E(t\nu K)$ с неэкспоненциальной функцией

$$E(z) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \prod_{k=1}^{n} \xi_k. \tag{12}$$

Из (11) теперь находим $\Delta N\{t|\Psi\} = z\partial_z \ln E(z)$ ($z = t\nu K$). Отсюда понятно, что ожидание ограниченности интеграла корреляций (здесь – величины $\Delta N\{t|\Psi\}$) оправдывается, когда при $z \to -\infty$ $E(z)$ обладает асимптотикой степенно́го типа, например просто $E(z) \propto 1/(-z)^{1+\eta}$, где $\eta > 0$.

Если это так, то предел $\Delta N\{t \to \infty|\Psi\} = -(1+\eta)$ естественно сопоставить с величиной $-\Delta N_-$ из [17], характеризовавшей релаксацию распределения координат БЧ [7]. Ее оценка там предлагает $\eta = M/m$. Покажем, что это же число можно получить по-иному из обсуждения коэффициентов ξ_k.

8. Заметим, что элемент $d^3p\, d^2b\, |v - V| dt$ фазового объема столкновения в ОБЛ (2) есть, по существу, $d^3p\, d^2b\, |dl|$, где dl – дифференциал пути атома относительно БЧ вдоль их “цилиндра столкновений" [1]. Но в цепочке из $n > 1$ столкновений "цилиндры" одних "ломаются" и "размазываются" вследствие других и лишаются смысла. Поэтому определять dl приходится в инерциальной системе отсчета, общей для всех задействованных в цепочке частиц, т.е. в системе, привязанной к их центру масс, $R_n = (MR + m\sum_{j=1}^{n} r_j)/M_n = R + (m/M_n)\sum_{j=1}^{n}\rho_j$, где $M_n = M + nm$. В ней изменение позиции того или иного атома отчасти нивелируется смещением начала координат R_n, так что на место дифференциала $d(r_k - R) = d\rho_k = u_k dt$ встает $d(r_k - R_n) = (1 - m/M_n)\, d\rho_k = (M_{n-1}/M_n)\, u_k dt$.

Соответственно для подстановки в элемент фазового объема напрашивается $dl_k = c\, d(r_k - R_n) = c\,(M_{n-1}/M_n)\, u_k\, dt$, где калибровочный множитель $c = M_1/M$ необходим, чтобы для одиночного столкновения (при $n = 1$) получалось, как в (2), $dl/dt = u$. В применении к (7) следует положить $n = k$ (полное число атомов в поле зрения под интегралом $\int_k$). Таким путем приходим к $\xi_k = M_1 M_{k-1}/M_k M$.

Конечно, подобная оценка не претендует на точность. Однако это не мешает ей быть качественно правильной. Улучшим ее, учтя, что ОБЛ (2) игнорирует кинематически важные детали акта столкновения, как если бы во время него БЧ не испытывала "отдачи", а скорость свою меняла скачком после него. Попытаемся компенсировать потери от этого искажения механики, подметив, что при его воплощении для надлежащего изменения скорости БЧ надо исказить еще либо массу БЧ в $(M + m)/M$ раз до эффективного значения $M + m$, либо массу атомов во столько же раз в обратную сторону до μ. Такая замена приводит к $\xi_k = (1+\alpha)[1 + (k-1)\alpha]/(1 + k\alpha)$.

9. В результате для функции (12) имеем

$$E(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!}\,\frac{(1+\alpha)^n}{1+n\alpha} = \int_0^{\infty} e^{\gamma z}\, w_\alpha(\gamma)\, d\gamma, \qquad (13)$$

где сумма ряда представлена интегралом. Понятно, что γ в нем играет роль (безразмерного) случайного темпа релаксации скорости БЧ, или случайной вероятности ее столкновений, а $w_\alpha(\gamma)$ – плотность вероятностного распределения γ. Она сосредоточена на интервале $\gamma < 1 + \alpha$, где $w_\alpha(\gamma) \propto \gamma^{1/\alpha - 1} = \gamma^\eta$ с $\eta = M/m$. Это согласуется с выводом, полученным в [20] методами "квантовой теории поля в фазовом пространстве" [14]. Соответствующая степенна́я асимптотика $E(z \to -\infty)$, т.е. закон релаксации скорости, совпадает с предположенной выше.

Точнее, если $\eta \gg 1$, то при $-z = x \lesssim \eta$ релаксация почти экспоненциальна, $E(-x) \approx e^{-x}$, а при $x \gtrsim \eta$ она сменяется степенны́м "хвостом", $E(-x) \approx \Gamma(1+\eta)/x^{1+\eta}$. Если же $\eta \lesssim 1$, то закон релаксации повсюду приблизительно степенно́й.

Переводя случайность темпа релаксации γ в случайность темпа (коэффициента диффузии) "броуновского движения" БЧ $D \propto 1/\gamma$, можно подтвердить результаты [3, 21] и [5–7, 15, 17].

Разумеется, за всем этим стоит качественное изменение статистики столкновений по сравнению с пуассоновской, присущей больцмановскому молекулярному хаосу. Теперь согласно (13) вероятность n столкновений БЧ равна $\int_\gamma e^{-\gamma\overline{n}}(\gamma\overline{n})^n\, w_\alpha(\gamma)/n!$, где $\overline{n} \propto t$ – среднее их количество за время наблюдения. При $\overline{n} > n$ эта вероятность убывает со временем уже не экспоненциально, а $\propto 1/t^{1+\eta}$. Соответственно дисперсия числа столкновений растет как $\overline{n} + \alpha^2\overline{n}^2/(1+2\alpha)$, нарушая "закон больших чисел".

10. В заключение затронем очевидный недостаток рассмотренной статистической картины – "квазистатический" характер случайности темпа релаксации, т.е. отсутствие временно́го аргумента у $w_\alpha(\gamma)$. Это типичный недочет приближенных подходов к решению бесконечных иерархий ББГКИ [7]. Его устранение в более математически совершенной теории привело бы, в частности, к появлению эффективных временны́х зависимостей у ξ_k в (7).

Однако в принципе важнее все же само отличие ξ_k от единицы при $k > 1$. Возможно, современный уровень компьютерных вычислений позволит проверить это хотя бы для третьего, "двухстолкновительного" слагаемого (4). Таким образом, из задачи всего трех тел можно получить более сильное свидетельство несправедливости УБ, чем из численной "молекулярной динамики" очень многих частиц.

1. П. Резибуа, М. Де Ленер, *Классическая кинетическая теория газов и жидкостей*, Мир, М. (1980).
2. Н. Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике*, Гостехиздат, М.-Л. (1946).
3. Ю. Е. Кузовлев, ЖЭТФ **94**(12), 140 (1988).
4. Г. Н. Бочков, Ю. Е. Кузовлев, УФН **141**, 151 (1983).
5. Ю. Е. Кузовлев, ТМФ **160**(3), 517 (2009).
6. Г. Н. Бочков, Ю. Е. Кузовлев, УФН **183**(6), 617 (2013).
7. Ю. Е. Кузовлев, УФН **185**(7), 773 (2015).
8. O. E. Lanford III, in *Non-equilibrium Phenomena. I. The Boltzmann Equation*, ed. by E. W. Montroll and J. L. Lebowitz, North-Holland (1983).
9. I. Gallagher, L. Saint-Raymond, and B. Texier, arXiv:1208.5753.
10. Н. С. Крылов, *Работы по обоснованию статистической физики*, Изд. АН СССР, М.-Л. (1950).

11. G. Calucci and D. Treleani, arXiv:0907.4772.
12. C.-Y. Wong, G. Wilk, L. J. L. Cirto, and C. Tsallis, arXiv:1505.02022.
13. Yu. E. Kuzovlev, arXiv:0710.3831.
14. Yu. E. Kuzovlev, arXiv:0806.4157.
15. Yu. E. Kuzovlev, arXiv:0803.0301.
16. Yu. E. Kuzovlev, arXiv:1203.3861.
17. Yu. E. Kuzovlev, arXiv:1209.5425.
18. Yu. E. Kuzovlev, arXiv:1105.0025.
19. Yu. E. Kuzovlev, arXiv:0902.2855, arXiv:0911.0651.
20. Yu. E. Kuzovlev, arXiv:1311.3152.
21. Yu. E. Kuzovlev, cond-mat/0609515, arXiv:1007.1992.