

Twierdzenie o powracaniu i pewne zagadki nierównowagowej mechaniki statystycznej (II)

Krzysztof TURZYŃSKI, Henryk ŻOŁĄDEK*

W poprzednim odcinku sformulowaliśmy **twierdzenie Poincarégo o powracaniu**. Niech przekształcenie $T: X \rightarrow X$ zachowuje probabilistyczną miarę μ . Wtedy dla każdego zbioru A o mierze $\mu(A) > 0$ prawie każdy punkt $x_0 \in A$ powraca do A , tzn. dla pewnego $n > 0$ zachodzi $T^n(x_0) \in A$.

Miara μ na zbiorze X jest funkcją określoną dla jego podzbiorów i spełniającą własności

- a) $\mu(\emptyset) = 0$,
- b) dla $A \subset B$ zachodzi $\mu(B \setminus A) = \mu(B) - \mu(A)$,
- c) jeśli A_1, A_2, \dots są parami rozłączne, to $\mu(\bigcup A_i) = \sum \mu(A_i)$.

Miarę nazywamy **probabilistyczną**, jeśli $\mu(X) = 1$.

Przekształcenie T **zachowuje miarę**, jeśli $\mu(T^{-1}(A)) = \mu(A)$.



Twierdzenie Poincarégo o powracaniu, omówione w pierwszej części artykułu, wywoływało (i najwidoczniej nadal wywołuje) dyskusje natury filozoficznej. Są one najczęściej związane z próbami jego zastosowania do układów złożonych z dużej liczby cząstek. Teraz spróbujemy omówić niektóre kontrowersje i zaproponować ich wyjaśnienia.

Do tej pory zajmowaliśmy się pojedynczym przekształceniem zachowującym miarę. W wielu zastosowaniach fizycznych mamy tymczasem do czynienia z ciągłą – a nie skokową – ewolucją pewnego układu opisywanego układem równań różniczkowych. Sprowadzimy wszakże takie zagadnienia do tych opisywanych poprzednio, biorąc pewien dowolny, acz ustalony krok czasowy ewolucji układu i przyjmując za T przekształcenie stanu układu w chwili początkowej do stanu układu w chwili zwiększonej o tenże krok czasowy.

Rozważmy gaz złożony z N klasycznych cząstek znajdujących się w pewnym obszarze $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ (zbiorniku ograniczonym ścianami). Na mocy II zasady dynamiki Newtona ewolucja takiego układu opisywana jest układem równań różniczkowych drugiego rzędu (we wzorze $F = ma$ wielkość a jest przyspieszeniem, a więc drugą pochodną położenia względem czasu), do opisu stanu układu potrzebne są zatem położenia i prędkości tworzących go cząstek. Położenia są ograniczone do obszaru Ω , prędkości nie są zaś ograniczone; możemy powiedzieć, że zbiór X możliwych stanów układu

$$X = \{(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N); \vec{x}_i \in \Omega \text{ oraz } \vec{v}_i \in \mathbb{R}^3 \text{ dla } i = 1, \dots, N\}$$

jest podzbiorem $6N$ -wymiarowej przestrzeni euklidesowej. Zakładamy, że cząstki oddziałują siłami, dla których można określić energię potencjalną zależną tylko od odległości między cząstkami, oraz że przy zderzeniach ze ściankami kąt odbicia jest równy kątowi padania. Zachodzi wówczas

Twierdzenie Liouville'a. *6N-wymiarowa miara Lebesgue'a jest niezmiennicza dla przekształcenia T przy dowolnym kroku czasowym.*

Niestety, nawet jeśli cząstki są zamknięte w zbiorniku, ich prędkości mogą być dowolne, a więc miara Lebesgue'a (objętość) obszaru możliwych stanów rozważanego układu jest nieskończona. Oznacza to, że opisana powyżej miara nie jest probabilistyczna. Czy zatem twierdzenie Poincarégo o powrocie nie stosuje się do gazu w zbiorniku?

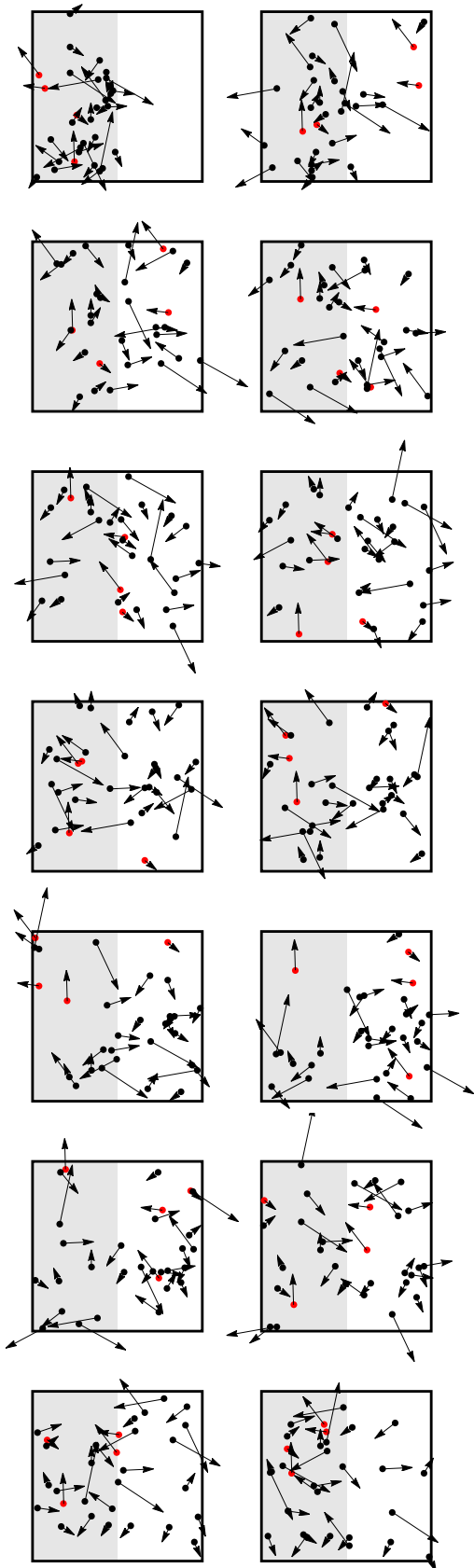
Aby rozwiązać tę wątpliwość, spojrzmy teraz na nasz układ okiem fizyka. Skoro możemy określić energię potencjalną oddziaływania cząstek, a zderzenia cząstek ze ściankami zbiornika są sprężyste, to zachowana jest całkowita energia E układu cząstek. Energia ta jest sumą energii kinetycznych $T_i = \frac{1}{2}m_i v_i^2$ poszczególnych cząstek o masach m_i oraz całkowitej energii potencjalnej. Rozsądnie jest przyjąć, że ta ostatnia jest ograniczona od dołu, co wobec stałości E oznacza, że prędkości są wtedy jednak ograniczone. Gdybyśmy zatem potrafili nałożyć jakiś warunek ograniczający E , moglibyśmy unormować miarę Lebesgue'a w przestrzeni stanów układu i zrobić z niej miarę probabilistyczną. Fizycy stosują często dwa proste sposoby:

- 1) zakładają, że $E \in [E_{\min}, E_{\max}]$, i mówią o tzw. zespole mikrokanonicznym,
- 2) każdemu punktowi przestrzeni stanów przyporządkowują „wagę” $e^{-\frac{E}{kT}}$, gdzie T jest temperaturą, k zaś stałą Boltzmanna, i mówią o tzw. zespole kanonicznym; wagi punktów o dużych prędkościach, a więc i wysokich energiach są wówczas znikomo małe. Czytelnicy umiejący całkować zorientują się od razu, że ta procedura ma sens, pozostali – muszą uwierzyć na słowo.

Skoro jednak można dla rozważanego gazu zdefiniować miarę probabilistyczną zachowywaną podczas ewolucji czasowej, to do układu tego powinno się stosować twierdzenie Poincarégo o powrocie. Jak to pogodzić z faktem, że nie obserwuje się samorzutnego gromadzenia się gazu w jednej połowie zbiornika (oraz, w nieco bardziej złożonych układach, samorzutnego odsładzania się raz posłodzonej herbaty itp.)?

Wyjaśnienia powyższego „paradoksu” należy upatrywać w fakcie, że twierdzenie Poincarégo o powrocie ma charakter jakościowy, a nie ilościowy. Nic nie mówi się

*Instytut Matematyki, Wydział Matematyki, Informatyki i Mechaniki, Uniwersytet Warszawski



Rys. 1. W lewej połowie zbiornika w chwili początkowej znajduje się 30 cząstek o prędkościach opisanych rozkładem Maxwella i losowych położeniach. Cząstka trafiająca na ściankę zbiornika pojawia się z tą samą prędkością przy ścianie przeciwnej. Po 43 krokach ewolucji układu cztery wyróżnione na początku kolorem cząstki znowu znajdują się w lewej połowie zbiornika (przy szacowanej liczbie 2^4 kroków do tego potrzebnych). Historię cząstek należy czytać wierszami.

w nim o czasie powrotu. Spróbujmy zastanowić się, jak oszacować ten czas. Przyjmijmy w tym celu, że spełnione są założenia twierdzenia Poincarégo i rozważmy pewien zbiór A o dodatniej mierze. Dla $x \in A$ zdefiniujemy wielkość

$$k_A(x) = \min\{n \geq 1 : T^n(x) \in A\}$$

oraz przyjmijmy, że $k_A(x) = \infty$, gdy $T^n(x) \notin A$ dla każdego n . Wielkość $k_A(x)$ jest czasem pierwszego powrotu obrazu punktu x do zbioru A ; za jej pomocą tezę twierdzenia Poincarégo o powracaniu możemy sformułować następująco: $k_A(x) < \infty$ dla prawie wszystkich punktów ze zbioru A . Zachodzi wówczas

Lemat Kaca. *Iloczyn średniej wartości wielkości $k_A(x)$ na zbiorze A oraz miary zbioru A jest równy*

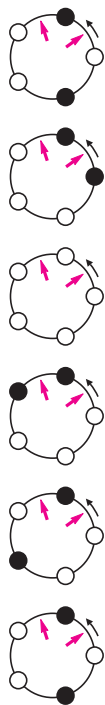
$$\mu\left(\bigcup_{n \geq 1} T^{-n}(A)\right);$$

w szczególności, gdy przekształcenie T ma własność ergodyczności, iloczyn ów jest równy 1.

Innymi słowy, im mniejsza miara zbioru A , tym większa średnia liczba kroków (a więc i średni czas) do pierwszego powrotu do zbioru A . O jakich liczbach kroków mówimy w przypadku układów takich jak rozważany zbiornik z gazem? Warunek znajdowania się cząstki w określonej połowie zbiornika zmniejsza dwukrotnie miarę zbioru możliwych położen tej cząstki. Jeśli cząstek jest N , skupienie się tych cząstek w określonej połowie zbiornika zmniejsza miarę zbioru możliwych położen tych cząstek o czynnik $1/2^N$. Dla $N = 30$ otrzymujemy oszacowanie rzędu miliarda kroków; dla makroskopowych ilości gazu, tj. dla N rzędu liczby Avogadra $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$, oczekiwany czas powrotu do wyjściowej połowki naczynia jest superastronomiczny. I nawet fakt, że ewolucja czasowa gazu w zbiorniku nie jest ergodyczna (zachowana jest energia, a więc orbity odpowiadające stanom układu o różnych energiach ewoluują „niezależnie”), nie jest w stanie znacząco osłabić tego wniosku.

Jeżeli oddziaływania między cząstkami gazu w zbiorniku mają bardzo krótki zasięg, można uznać te cząstki za swobodne. Wówczas całkowita energia układu jest sumą energii kinetycznych poszczególnych cząstek, $E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2$, i opisujący prawdopodobieństwo czynnik wykładniczy, występujący w definicji rozkładu kanonicznego, można przedstawić w postaci iloczynu takich czynników dla pojedynczych cząstek. Przy opisie rozrzedzonych gazów wygodnie jest przejść od prawdopodobieństwa do liczby cząstek – wprowadza się w tym celu funkcję rozkładu $f(v, t)$, taką że $f(v, t) \Delta^3 x \Delta^3 v$ jest uśrednioną liczbą cząstek, jakie w chwili t znajdują się w otoczeniu położenia \vec{x} o objętości $\Delta^3 x$, a ich prędkości znajdują się w otoczeniu prędkości \vec{v} o objętości $\Delta^3 v$. Objętości $\Delta^3 x$ oraz $\Delta^3 v$ powinny być małe, ale nie *za* małe, gdyż chcielibyśmy, aby liczby $f(v, t) \Delta^3 x \Delta^3 v$ były duże. Zmiana liczby cząstek o określonej prędkości w przybliżeniu równej \vec{v} może nastąpić na dwa sposoby. Cząstka o takiej prędkości może oddziaływać z inną, o prędkości \vec{v}' , a po oddziaływaniu cząstek ich prędkości będą różne od wyjściowych, będziemy zatem mieć do czynienia ze zmniejszeniem liczby odpowiednich cząstek. Z drugiej strony, w wyniku oddziaływania cząstek o zupełnie innych początkowych prędkościach \vec{u}_1 i \vec{u}_2 jedna z cząstek może uzyskać prędkość w przybliżeniu równą \vec{v} , a zatem liczba odpowiednich cząstek się zwiększy. Oznacza to, że aby obliczyć zmianę funkcji f w jednostce czasu, należy dla każdej odpowiedniej konfiguracji prędkości wyznaczyć wartość odpowiedniej różnicy iloczynów $f(u_1, t)f(u_2, t) - f(v, t)f(v', t)$, pomnożyć przez prawdopodobieństwo oddziaływania (fizycy nazywają je przekrojem czynnym) i w jakiś sposób dodać uzyskane wyniki. Odpowiednie

Mark (Marek) Kac urodził się w 1914 roku w Krzemieńcu, gdzie ukończył słynne liceum. Pracę doktorską napisał pod kierunkiem Hugona Steinhausa we Lwowie. Krótko przed wybuchem II wojny światowej wyemigrował do USA i przyjął obywatelstwo tego kraju. Zajmował się przede wszystkim teorią prawdopodobieństwa, ale wniósł też ważny wkład w wiele dziedzin fizyki teoretycznej. Zmarł w 1984 roku.



Rys. 2. Przykład pierścienia Kaca o 5 ciałach i dwóch znacznikach oraz kolejne kroki jego ewolucji.

O pierścieniu Kaca pisał w *Delcie* nr 3/2004 Krzysztof Rejmer.

równanie realizujące tę ideę nosi nazwę równania kinetycznego Boltzmanna. W całym naszkicowanym tu rozumowaniu ukryte jest istotne

założenie o **molekularnym chaosie**: uśredniona liczba par cząstek o położeniach w otoczeniu położenia \vec{x} (o objętości Δ^3x) i o prędkościach leżących w otoczeniach prędkości \vec{v}_1 i \vec{v}_2 (o objętościach Δ^3v) jest równa

$$f(v_1, t) \Delta^3x \Delta^3v f(v_2, t) \Delta^3x \Delta^3v.$$

Jeżeli zdefiniować za Boltzmannem funkcję $H(t)$ jako sumę wyrażen $f(v, t) \ln f(v, t)$ dla wszystkich możliwych konfiguracji prędkości, można udowodnić

Twierdzenie H Boltzmanna. *Funkcja $H(t)$ jest nierosnąca.*

Ponieważ funkcja $H(t)$ jest równa minus entropii układu, otrzymujemy uzasadnienie II zasady termodynamiki, orzekającej, że entropia nie maleje (a w przypadku przemian odwracalnych pozostaje stała). Co więcej, z twierdzenia H oraz z równania kinetycznego Boltzmanna wynika, że dla $t \rightarrow \infty$ funkcja rozkładu powinna dążyć do równowagowego rozkładu Maxwella:

$$f_0(v) = \mathcal{N} e^{-a(v-v_0)^2},$$

gdzie \mathcal{N} , a oraz v_0 są pewnymi stałymi.

Wydaje się, że uzyskany wynik jest paradoksalny. Z jednej strony, wyróżnia on pewien kierunek czasu, z drugiej – oddziaływania wszystkich cząstek układu opisywane są II zasadą dynamiki Newtona, która nie zmienia swej postaci po odwróceniu kierunku upływu czasu (*paradoks Loschmidta*). Nie jest też jasne, jak – w myśl twierdzenia Poincarégo o powrocie – układ ma powrócić w pobliże stanu wyjściowego, skoro wartość funkcji $H(t)$ nie rośnie podczas ewolucji (*paradoks Zermela*). Jak to wyjaśnić? Nie jest to bardzo trudne, choć porządne uzasadnienie tego argumentu odwołuje się do uniwersyteckiego kursu analizy. Omawiając funkcję rozkładu, podkreślaliśmy, że liczby $f(v, t) \Delta^3x \Delta^3v$ powinny być duże. Tymczasem nie ma żadnej gwarancji, że rozważenie *najpierw* granicy dużej liczby cząstek, a *potem* granicy długich czasów da tę samą wartość, co uwzględnienie tych granic w odwrotnej kolejności.

Aby lepiej zrozumieć ten argument, przyjrzyjmy się prostemu modelowi mechaniki statystycznej, zwanemu **pierścieniem Kaca**. Na okręgu umieszczamy N ciał, a między nimi pewną liczbę znaczników. Każde z ciał może występować w dwóch stanach – czarnym i białym. W każdym kroku czasowym ciała przesuwają się na sąsiednie miejsca; jeżeli ciało przechodzi koło znacznika, to zmienia kolor. Przykład takiej ewolucji z $N = 5$ i dwoma znacznikami przedstawiony jest na rysunku 2.

Po $2N$ krokach czasowych każde z ciał układu przejdzie dwukrotnie koło każdego ze znaczników, dwukrotnie zmieniając przy tym swój kolor, a więc układ powróci do stanu wyjściowego. Spróbujmy teraz zanalizować pierścień Kaca *à la* Boltzmann. W tym celu założymy, że znaczników jest bardzo dużo – wówczas średni stosunek liczby ciał białych, stojących tuż przed znacznikiem, do liczby wszystkich ciał białych jest równa odpowiedniemu stosunkowi dla ciał czarnych oraz stosunkowi liczby znaczników do liczby wszystkich ciał układu. Oznaczmy ten stosunek przez λ . Zmiana liczby ciał białych $B(n)$ w danym kroku ewolucji jest równa różnicy liczby $c(n)$ ciał czarnych znajdujących się tuż przed znacznikiem i liczby $b(n)$ ciał białych stojących tuż przed znacznikiem; zmiana liczby $C(n)$ ciał czarnych dana jest liczbą przeciwną. Możemy wówczas oszacować, jak zmienia się różnica liczby ciał białych i czarnych:

$$B(n+1) - C(n+1) = B(n) - C(n) + 2c(n) - 2b(n) = (1 - 2\lambda)(B(n) - C(n)).$$

Oznacza to, że tak oszacowane liczby $B(n) - C(n)$ tworzą ciąg geometryczny o module ilorazu mniejszym od 1. Po dostatecznie długim czasie powinniśmy zatem obserwować równe liczby ciał białych i czarnych. Wniosek ten stoi w jaskrawej sprzeczności ze stwierdzeniem w pierwszym zdaniu tego akapitu.

Nietrudno wykryć, gdzie kryje się różnica między podanymi dwoma sposobami analizy pierścienia Kaca. Rozumowanie *à la* Boltzmann wykorzystywało pojęcie wartości średniej, a więc „uśredniało” po różnych realizacjach naszego modelu. Odpowiada to wzięciu w pierwszej kolejności granicy $N \rightarrow \infty$, a następnie rozważaniu, jak układ ewoluuje w długiej perspektywie czasowej. Analiza bezpośrednia nie zakładała $N \rightarrow \infty$, co pozwoliło stwierdzić okresową ewolucję liczby $B(n) - C(n)$.

Rozmyślając o matematycznych modelach rzeczywistości, dobrze jest więc zastanawiać się także nad ich założeniami.