

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Термодинамика простых квантовых систем

В.В. Митюгов

Предлагается набор простых примеров для иллюстрации положений квантовой теплофизики, позволяющей выводить термодинамические соотношения на основе последовательно квантовых методов расчета.

PACS number: 03.65.Bz

Содержание

1. Введение (681).
 2. Квантовый теплообмен (682).
 - 2.1. Спин-спиновое столкновение. 2.2. Дипольные переходы в атоме. 2.3. Теплообмен световых потоков.
 3. Адиабатические процессы (686).
 4. Заключение (687).
- Список литературы (687).

*Не иди по следам древних,
но ищи то, что искали они.*
Мацуо Басё

1. Введение

Есть две традиционные области естествознания, глубокое понимание натурального источника которых было бы невозможным без привлечения понятий современной квантовой теории. Первая из них намного древнее второй, это — химия. Вторая — термодинамика. В основе обеих лежат специфические законы движения частиц в микромире, серьезным образом описанные лишь в нашем XX веке, но и по сию пору вызывающие подчас изумление многих своей неожиданностью для практического бытового ума.

Сотни лет эмпирического изучения химических превращений обогатили человечество замечательными технологиями, легли в основу горнорудного дела, подготовили современную металлургию. На этом пути сложились и поистине ключевые теоретические обобщения: закон Лавуазье, таблица Менделеева, формулы спектральных серий. Но только лишь после построения развитой квантовой теории простейшего из химических элементов — атома водорода — картина химического мира

приобрела, наконец, кристальную стройность. Только тогда сделались доступны и отождествление менделеевского номера с целочисленным зарядом ядра, и понимание физической природы химической связи.

История термодинамики намного короче. Камнем преткновения для ее обоснования стало ее второе начало, открытое сто пятьдесят лет назад, — постулат Р. Клаузиуса о неперетекании тепловой энергии от холодного тела к более теплему без помощи внешнего силового воздействия. Разнообразные и все более изощренные бесплодные попытки увязать этот постулат с принципами классической динамики привели к осознанию невозможности это сделать. На самом деле сомнение относительно полезности подобных попыток возбуждают уже сравнительно простые соображения о размерностях физических величин. Классические законы движения кроме прочего диктуют еще и самоподобие природы вещей в большом и в малом — от "музыки сфер" в небесной механике до правил поведения микроскопических частиц. Поэтому направление энергетического переноса здесь всецело диктуется микрофизическими начальными условиями и не может иметь внутренних причин для каких-либо дополнительных ограничений, незнакомых макроscopicкой механике.

Появление в теоретической физике новой размерной мировой константы — постоянной Планка — изменило ситуацию принципиально, косвенным образом потребовав радикального пересмотра законов движения при переходе в микромир. В конечном счете именно по этой причине математические методы квантовой теории позволили произвести доказательство многострадального второго закона. Физические предпосылки доказательства содержатся уже в логической структуре знаменитого парадокса Эйнштейна–Подольского–Розена, поставившего многих людей в тупик на несколько десятилетий.

Давно замечено, что доверие к формальным построениям и доказательствам существенно выигрывает от наличия проверяемых примеров — точно решаемых моделей теории. В классической механике простейшие из таких моделей хорошо известны: упругое столкновение массивных шаров, движение в однородном поле тяжести, задача Кеплера. В квантовой теории аналогичные проверочно-утвердительные функции выполняют

В.В. Митюгов. Институт прикладной физики РАН
603600 Нижний Новгород, Ульянова 46, Российская Федерация
Тел. (8312) 38-42-81
E-mail: mityugov@hydro.appl.sci-nnov.ru

*Статья поступила 16 сентября 1999 г.,
после доработки 20 апреля 2000 г.*

атом водорода, квантовый гармонический осциллятор, жесткий ротатор.

Предметом настоящих заметок является попытка построения "джентльменского набора" точно решаемых моделей для квантовой теплофизики, позволяющей выводить термодинамические соотношения на базе последовательно квантовых методов расчета.

Математические основания такого подхода были заложены еще в довоенных работах О. Клейна [1] и В. Эльзассера [2]. Исключительно полезные качественные соображения по обсуждаемому кругу вопросов можно найти в сборнике статей В. Гейзенберга [3], опубликованном в конце его жизни. Теоретические разработки проблемы квантовой стохастичности понадобились при формировании основ квантовой теории открытых систем [4], физической теории информации [5], квантовой теории релаксации [6]. Дальнейшее изложение различных аспектов квантовой термодинамики и кинетики содержится в статьях [7–9].

2. Квантовый теплообмен

Сначала обсудим общие принципы квантовой теплофизики, которые затем постараемся проиллюстрировать на конкретных моделях. Обозначим \mathbf{H} оператор Гамильтона изолированной физической системы с дискретным энергетическим спектром. Обычным образом определим собственные векторы $|n\rangle$ и собственные числа E_n этого оператора:

$$\mathbf{H}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (1)$$

где символ n нумерует стационарные состояния (а не энергетические уровни). Применяя такой способ нумерации, мы заранее избавляем себя от необходимости вводить дополнительные индексы в случаях энергетического вырождения.

Обозначим $\langle n|\rho|m\rangle$ не зависящую от времени матрицу плотности состояния системы в энергетическом гейзенберговском представлении. Для равновесного (гиббсовского) состояния следует принять

$$\langle n|\rho|m\rangle = \rho_n \delta_{nm} = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right) \delta_{nm}, \quad (2)$$

где T есть энергетическая температура, а статистическая сумма Z определяется из условия нормировки:

$$\text{Sp } \rho = \sum_n \rho_n = 1. \quad (3)$$

Обозначим S квантовую энтропию состояния (см. [5])

$$S = -\text{Sp } \rho \ln \rho = -\sum_{n,m} \langle n|\rho|m\rangle \langle m|\ln \rho|n\rangle, \quad (4)$$

не ограничивая заранее применимость этой формулы собственно тепловым равновесием (2). Средняя энергия системы в произвольном состоянии определяется простым усреднением

$$\langle E \rangle = \text{Sp } \rho \mathbf{H} = \sum_n E_n \langle n|\rho|n\rangle. \quad (5)$$

Равновесное состояние (2) обеспечивает максимум энтропии при фиксированной средней энергии [2] и является предельным типом смешанных состояний,

возникающих при столкновениях исходно независимых квантовых подсистем [8].

Приступим к описанию взаимодействий системы с физическим окружением. В этом разделе мы будем рассматривать только такие воздействия на систему, в результате которых не изменяются ее энергетический спектр $\{E_n\}$ и набор собственных векторов $\{|n\rangle\}$. Ниже мы увидим, что это ограничение эквивалентно договоренности интересоваться пока только энергетикой теплообменного типа. Что касается адиабатических макровоздействий, то их квантовое описание связано как раз с деформациями энергетического спектра — им будет посвящен следующий раздел 3.

Допустим, что при взаимодействии системы с внешним окружением собственные значения ρ_n равновесной матрицы плотности (2) получили малые приращения $d\rho_n$. Учитывая необходимое условие сохранения нормировки

$$\sum_n d\rho_n = 0, \quad (6)$$

после подстановки в (4) и (5) получим известное выражение Клаузиуса

$$dS = \frac{d\langle E \rangle}{T}, \quad (7)$$

связывающее изменение энтропии с величиной энергетического переноса при теплообмене.

Рассмотрим столкновение двух квантовых подсистем (например, молекул, не обязательно одинаковых), гамильтонианы дискретной части энергетического спектра которых без учета взаимодействия обозначим \mathbf{H}_I и \mathbf{H}_{II} . Исходные смешанные состояния подсистем выберем равновесными при температурах T_I и T_{II} и статистически независимыми между собой. Будем считать, что взаимодействие \mathbf{H}_{int} сохраняет суммарную энергию $[\mathbf{H}_{\text{int}}, \mathbf{H}_I + \mathbf{H}_{II}] = 0$ и существует только на временном интервале длительностью t_c , оставаясь постоянным внутри этого интервала.

Заметим, что известен и более аккуратный подход к описанию "включения" и "выключения" взаимодействия. Например, они могут быть обусловлены сближением и расхождением подсистем при квазиклассическом свободном движении, не учтенном в гамильтонианах с дискретными спектрами собственных значений. При необходимости такой анализ можно было бы выполнить без особого труда, однако это увело бы изложение в сторону, загромождив его не очень существенными для наших целей подробностями.

Обозначим $\langle n|\rho_0|m\rangle$ и $\langle v|\sigma_0|\mu\rangle$ матрицы плотности начальных тепловых состояний вида (2) первой и второй подсистем при температурах T_I и T_{II} . Исходное состояние полной системы, включающей их обеих, описывается матрицей-произведением

$$\langle n, v|R_0|m, \mu\rangle = \langle n|\rho_0|m\rangle \langle v|\sigma_0|\mu\rangle. \quad (8)$$

Здесь и в дальнейшем базисные векторы первой подсистемы будем нумеровать латинскими индексами, а второй — греческими. Обозначим S_{0I} и S_{0II} начальные энтропии подсистем, вычисленные по формуле (4). Энтропия S полной системы в состоянии (8) выразится их суммой

$$S = S_{0I} + S_{0II}. \quad (9)$$

Запишем в представлении взаимодействия результирующую матрицу плотности полной системы после столкновения подсистем

$$\langle n, v | R | m, \mu \rangle = \langle n, v | U^+ \rho_0 \sigma_0 U | m, \mu \rangle, \quad (10)$$

где

$$U = \exp(i\mathbf{H}_{\text{int}} t_c) \quad (11)$$

(пользуемся системой единиц, в которой $\hbar = 1$). После взаимодействия подсистемы уже не будут, вообще говоря, статистически независимыми, а их индивидуальным (локальным) состояниям следует сопоставить матрицы плотности [6]

$$\langle n | \rho | m \rangle = \sum_v \langle n, v | R | m, v \rangle, \quad (12)$$

$$\langle v | \sigma | \mu \rangle = \sum_n \langle n, v | R | n, \mu \rangle. \quad (13)$$

При нашем условии $[\mathbf{H}_{\text{int}}, \mathbf{H}_I + \mathbf{H}_{II}] = 0$ эти матрицы снова окажутся диагональными в энергетическом представлении, диагонализующем гамильтоновы матрицы $\langle n | \mathbf{H}_I | m \rangle$ и $\langle v | \mathbf{H}_{II} | \mu \rangle$.

Обозначим S_I и S_{II} энтропии состояний (12) и (13) соответственно и определим изменение суммарной энтропии, произошедшее в результате столкновения:

$$\Delta S = S_I + S_{II} - S. \quad (14)$$

Принципиальное значение для квантово-теоретического обоснования термодинамики имеет неравенство (см. [5])

$$\Delta S \geq 0, \quad (15)$$

которое стоит обсудить подробнее.

Прежде всего неравенство (15) справедливо при любых начальных состояниях подсистем и для его выполнения требуется лишь одно достаточное условие — исходная статистическая независимость партнеров по столкновению. Имманентно квантовая природа возникновения состояний с неопределенными энергиями частиц при их столкновении побудила в свое время А. Эйнштейна усомниться в логической полноте квантовой теории и тем самым легла в основу знаменитого парадокса.

С другой стороны, аналогичное неравенство существует и в классической теории вероятностей — там оно выражает неотрицательность корреляционной энтропии двух статистически связанных случайных величин. Соответствующая теорема была доказана К. Шенноном [10] при закладке фундамента математической теории информации, этот результат находится в близком идейном родстве с известной "теоремой Больцмана" о поведении классических энтропий одночастичных функций распределения в корпускулярной кинетике. Однако в обоих случаях вероятностные распределения оказываются как бы наложены извне на законы поведения динамических систем, а генезис первичной стохастичности всякий раз остается "за кадром".

Ключевую роль в современной квантовой термодинамике получила энтропийная лемма Клейна [1], привлекая серьезное внимание физиков лишь в последние годы [11, 12]. С ее помощью теорема Шеннона

непосредственным образом обобщается на квантовые энтропии вида (4), что и доказывает неравенство (15). Именно это неравенство как раз и содержит в себе возможность теоретического обоснования второго начала.

Будем полагать изменение состояний подсистем за счет их взаимодействия достаточно малым и выведем асимптотическое выражение, связывающее величину квазиравновесного энергетического переноса с малым приращением суммарной энтропии dS . Вычислим изменение средней энергии первой подсистемы $d\langle E_I \rangle$. Учитывая, что при условии сохранения суммарной энергии результирующая матрица плотности $\langle n | \rho | m \rangle$ остается диагональной в энергетическом представлении, запишем

$$d\langle E_I \rangle = \sum_n E_n^{(I)} (\rho_n - \rho_{0n}) = \sum_n E_n^{(I)} d\rho_n, \quad (16)$$

где ρ_{0n} — равновесные значения при температуре T_I , ρ_n — собственные числа матрицы (12), а $E_n^{(I)}$ — собственные значения оператора \mathbf{H}_I . Изменение средней энергии второй подсистемы $d\langle E_{II} \rangle = -d\langle E_I \rangle$ в силу все того же условия $[\mathbf{H}_{\text{int}}, \mathbf{H}_I + \mathbf{H}_{II}] = 0$.

Аналогичным образом запишем изменения энтропий подсистем и величину малого суммарного приращения dS из (14). В линейном приближении по $d\rho_n$, $d\sigma_v$ при помощи (2) и с учетом (6) получим

$$dS = d\langle E_I \rangle \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right). \quad (17)$$

Это выражение не является точным, но справедливо лишь асимптотически при условии достаточной малости возмущения, вносимого в начальные равновесные состояния подсистем I и II за время столкновения. Согласно неравенству (15) величина dS всегда неотрицательна, что совместно с выражением (17) и обеспечивает математическое доказательство постулата Клаузиуса применительно к физическим условиям, сформулированным выше.

Перейдем к рассмотрению конкретных примеров.

2.1. Спин-спиновое столкновение

Исследуем спонтанную теплопередачу при взаимодействии двух электронных спинов, находящихся в однородном постоянном магнитном поле с напряженностью \mathcal{H} . В этой модели каждый из партнеров по столкновению описывается гамильтонианом вида (см. [13])

$$\mathbf{H}_{I,II} = -\frac{e\mathcal{H}}{m_0 c} \mathbf{s}_z^{(I,II)}, \quad (18)$$

где e и m_0 — заряд и масса покоя электрона, c — скорость света, а ось z выбрана вдоль направления поля. Символ $\mathbf{s}_z^{(I,II)}$ обозначает обычные операторы спиновых z -компонент, действующие на спинорные переменные первого и второго электронов соответственно. Энергетические спектры указанных подсистем содержат всего по два невырожденных уровня

$$E_{1,2} = \mp \frac{e\mathcal{H}}{2m_0 c} \quad (19)$$

(нумерация в порядке возрастания энергии). Невозмущенный гамильтониан полной системы $\mathbf{H}_I + \mathbf{H}_{II}$ харак-

теризуется наличием в его спектре трех уровней $2E_1$, $E_1 + E_2$ и $2E_2$, второй из которых двукратно вырожден.

Гамильтониан взаимодействия выберем в антисимметричной форме

$$\mathbf{H}_{\text{int}} = \gamma(\mathbf{s}_x^{(I)}\mathbf{s}_y^{(II)} - \mathbf{s}_y^{(I)}\mathbf{s}_x^{(II)}), \quad (20)$$

обеспечивающей выполнения условия $[\mathbf{H}_{\text{int}}, \mathbf{H}_I + \mathbf{H}_{II}] = 0$ и действительность матричных элементов преобразования (11). За время взаимодействия t_c унитарный эволюционный оператор \mathbf{U} производит простой поворот в двумерном подпространстве состояний $|1, 2\rangle$ ($n = 1, v = 2$) и $|2, 1\rangle$ с одинаковыми энергиями [9]:

$$\begin{pmatrix} \langle 1, 2 | \mathbf{U} | 1, 2 \rangle & \langle 1, 2 | \mathbf{U} | 2, 1 \rangle \\ \langle 2, 1 | \mathbf{U} | 1, 2 \rangle & \langle 2, 1 | \mathbf{U} | 2, 1 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}, \quad (21)$$

где $\varphi = \gamma t_c / 2$. Невырожденные симметричные состояния $|1, 1\rangle$ и $|2, 2\rangle$ при этом не изменяются.

Исходные равновесные собственные значения матрицы плотности первой подсистемы ρ_{01} и ρ_{02} запишем в компактной форме

$$\rho_{01,2} = \left[2 \operatorname{ch} \left(\frac{\omega}{2T_I} \right) \right]^{-1} \exp \left(\pm \frac{\omega}{2T_I} \right), \quad (22)$$

где $\omega = e\mathcal{H}/m_0c$ — резонансная частота парамагнитного квантового перехода между уровнями 2 и 1. Начальные собственные значения матрицы плотности второй подсистемы σ_{01} и σ_{02} выразятся аналогичной формулой с надлежащей заменой T_I на T_{II} .

Раскрывая преобразование (10) при помощи матрицы (21), после вычисления следа матрицы согласно формуле (12) найдем результирующее собственное число

$$\rho_1 = \rho_{01} + 2 \sin^2 \varphi \frac{\operatorname{sh} X}{Z_I Z_{II}}, \quad (23)$$

где

$$X = \frac{\omega}{2} \frac{T_I - T_{II}}{T_I T_{II}}, \quad (24)$$

$$Z_{I,II} = 2 \operatorname{ch} \left(\frac{\omega}{2T_{I,II}} \right). \quad (25)$$

При малых значениях параметра столкновения $\gamma t_c \ll 1$ получим

$$d\rho_1 = \frac{1}{2} (\gamma t_c)^2 \frac{\operatorname{sh} X}{Z_I Z_{II}}. \quad (26)$$

Согласно условию (6) $d\rho_2 = -d\rho_1$, что сразу же позволяет вычислить изменение энергии первой подсистемы

$$d\langle E_I \rangle = -\frac{1}{2} (\gamma t_c)^2 \omega \frac{\operatorname{sh} X}{Z_I Z_{II}}. \quad (27)$$

Легко видеть, что величина этого энергетического переноса положительна лишь при $T_{II} > T_I$ и наоборот.

Изменение суммарной энтропии dS (14) в том же приближении выразится формулой

$$dS = (\gamma t_c)^2 X \frac{\operatorname{sh} X}{Z_I Z_{II}}. \quad (28)$$

Таким образом, величина dS оказывается положительна при любых $X \neq 0$. Сопоставление формул (28) и (27) показывает, что асимптотическое соотношение (17) здесь выполняется.

Отметим, что при учете следующих членов разложения по степеням γt_c в формулах для переноса энергии и для увеличения суммарной энтропии выражение (17) не обязательно выполняется. Соответствующая поправка к формуле для dS уже не обладает универсальностью и определяется конкретными свойствами рассматриваемой модели (см. [7]).

2.2. Дипольные переходы в атоме

Опишем элементарные теплообменные процессы испускания — поглощения световых квантов при резонансном взаимодействии атома (подсистема I) с квантовым осциллятором электромагнитного поля (подсистема II). Рассмотрим два невырожденных атомных уровня с энергиями E_1 и E_2 и будем считать, что атом находится в пучности электрического поля одной из мод оптического резонатора с частотой

$$\omega = E_2 - E_1. \quad (29)$$

Оператор полевой энергии указанной моды (квантового осциллятора), его собственные векторы и собственные числа представим обычным образом [14]

$$\mathbf{H}_{II} |v\rangle = \omega \left(\mathbf{a}^+ \mathbf{a} + \frac{1}{2} \right) |v\rangle = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) |v\rangle, \quad (30)$$

где \mathbf{a} — оператор аннигиляции фотона, а $v = 0, 1, \dots$

Гамильтониан электродипольного взаимодействия атома с осциллятором поля имеет вид

$$\mathbf{H}_{\text{int}} = \hat{\mathcal{D}} \hat{\mathcal{E}}, \quad (31)$$

где $\hat{\mathcal{D}}$ — оператор проекции дипольного момента на направление электрического поля (для простоты и определенности полагаем поляризацию плоской), а $\hat{\mathcal{E}}$ — оператор напряженности этого поля в соответствующей пространственной области. Недиагональный матричный элемент дипольного момента $\langle 1 | \mathcal{D} | 2 \rangle$ будем считать численной константой для интересующего нас квантового перехода. Поскольку стационарные состояния оптического электрона $|1\rangle$ и $|2\rangle$ в атоме обладают определенными (положительной или отрицательной) четностями, диагональные матричные элементы диполя $\langle 1 | \mathcal{D} | 1 \rangle$ и $\langle 2 | \mathcal{D} | 2 \rangle$ равны нулю.

Стандартным образом выражая оператор $\hat{\mathcal{E}}$ через канонические переменные полевого осциллятора [14], запишем ненулевые матричные элементы возмущения в энергетическом представлении

$$\begin{aligned} \langle 1, v | \mathbf{H}_{\text{int}} | 2, v-1 \rangle &= \gamma \sqrt{v}, \\ \langle 2, v | \mathbf{H}_{\text{int}} | 1, v+1 \rangle &= \gamma \sqrt{v+1}, \end{aligned} \quad (32)$$

где γ — константа взаимодействия (считаем ее действительной), пропорциональная величине $\langle 1 | \mathcal{D} | 2 \rangle$. Длительность взаимодействия t_c в данном случае следует понимать как характерное время жизни фотона в резонаторе, определяемое добротностью последнего.

Снова рассмотрим тепловые начальные состояния подсистем. Не нарушая общности, выберем начало отсчета энергии атома $E_1 = 0$, а осциллятора $\omega/2$.

Равновесные собственные значения матриц плотности выразятся тогда формулами

$$\rho_{01,2} = (1 + e^{-\omega/T_I})^{-1} \exp\left(-\frac{E_{1,2}}{T_I}\right), \quad (33)$$

$$\sigma_{0v} = (1 - e^{-\omega/T_{II}}) \exp\left(-\frac{\omega v}{T_{II}}\right). \quad (34)$$

Точное решение об эволюции такого начального состояния полной системы под воздействием возмущения (32) приведено в статье [9]. Будем сейчас интересоваться только решением для малых значений параметра γt_c и воспользуемся для расчета формулами теории возмущений, что делает все выкладки более прозрачными.

Заметим, что для отыскания величины энергопереноса $d\langle E_I \rangle$ теперь достаточно вычислить значение $d\rho_2$. В первом порядке теории возмущений при помощи (10) и (12) запишем

$$d\rho_2 = (\gamma t_c)^2 [\rho_{01}\bar{v} - \rho_{02}(\bar{v} + 1)], \quad (35)$$

где

$$\bar{v} = \sum_v v \sigma_{0v} = \left[\exp\left(\frac{\omega}{T_{II}}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (36)$$

Отсюда после несложных алгебраических выкладок найдем

$$d\langle E_I \rangle = -\frac{1}{2} (\gamma t_c)^2 \omega \frac{\text{sh}X}{\text{ch}(\omega/2T_I)\text{sh}(\omega/2T_{II})}. \quad (37)$$

Как видим, направление спонтанного энергетического переноса снова удовлетворяет постулату Клаузиуса. Вычисляя величину возрастания суммарной энтропии dS , мы, как и в предыдущем физическом примере, придем к асимптотической формуле (17).

2.3. Теплообмен световых потоков

Рассмотрим явление теплообмена при линейном перераспределении энергии двух монохроматических световых лучей теплового происхождения. В книге [5] обсуждены различные варианты такого процесса: частичное отражение двух взаимно-перпендикулярно направленных потоков на полупрозрачном наклонном зеркале, спонтанную перекачку оптической энергии за счет рассеяния на малой неоднородности и т.д. Здесь же мы остановимся на одной несколько рафинированной, но физически вполне ясной следующей простой модели из этого круга.

Пусть два статистически независимых световых потока (два осциллятора бегущих волн) распространяются вдоль одного и того же направления, но имеют взаимно-перпендикулярные направления плоской поляризации. Мы будем изучать статистические свойства пучков, поляризованных тоже в двух перпендикулярных плоскостях, но расположенных под некоторым углом α по отношению к исходным. Известно (см. [5]), что в математическом отношении переход к новым (повернутым) поляризациям эквивалентен преобразованию состояний двумерного изотропного осциллятора посредством унитарного оператора

$$U = \exp\left[\frac{\alpha}{2}(\mathbf{a}^+\mathbf{b} - \mathbf{b}^+\mathbf{a})\right], \quad (38)$$

где \mathbf{a} и \mathbf{b} — операторы аннигиляции квантов первого и второго осцилляторов (поляризаций). Матричные элементы такого преобразования в энергетическом представлении $\langle n, v | U | m, \mu \rangle$ в силу весьма глубоких причин совпадают с коэффициентами неприводимых матричных представлений унитарной группы $SU(2)$ и были известны математикам задолго до появления специфических квантовых задач. На современном физико-математическом языке они без особого труда могут быть выражены в терминах спинорной алгебры [15].

Однако для наших целей снова достаточно исследовать асимптотическое решение при малых α . Заметим, что угол α в данной модели выполняет ту же роль, что и параметр столкновения γt_c в предыдущих примерах. Разлагая экспоненту (38) в ряд, ограничиваясь линейным приближением для недиагональных элементов и квадратичным для диагональных с использованием стандартных матричных элементов операторов \mathbf{a} и \mathbf{a}^+ , \mathbf{b} и \mathbf{b}^+ [14], выпишем отличные от нуля числа

$$\begin{aligned} \langle n, v | U | n, v \rangle &= 1 - \frac{\alpha^2}{8} (2nv + n + v), \\ \langle n, v | U | n-1, v+1 \rangle &= \frac{\alpha}{2} \sqrt{n(v+1)}, \\ \langle n, v | U | n+1, v-1 \rangle &= -\frac{\alpha}{2} \sqrt{(n+1)v}. \end{aligned} \quad (39)$$

Как и прежде, рассмотрим исходные равновесные состояния подсистем при температурах T_I и T_{II} . Их осцилляторные гамильтонианы \mathbf{H}_I и \mathbf{H}_{II} , собственные векторы $|n\rangle$, $|v\rangle$ и собственные числа определяются обычными формулами вида (30) через операторы \mathbf{a} и \mathbf{b} соответственно. Начальные собственные значения матрицы плотности первой подсистемы выразятся знакомой формулой

$$\rho_{0n} = (1 - e^{-\omega/T_I}) \exp\left(-\frac{\omega n}{T_I}\right), \quad (40)$$

а значения σ_{0v} второй — точно так же через T_{II} (34).

Разглядим подробнее структуру матрицы плотности полной системы $\langle n, v | R | m, \mu \rangle$ после преобразования (10), выполненного с помощью приближенно-унитарной матрицы (39). Вычислим диагональные элементы с точностью до членов порядка α^2 включительно:

$$\begin{aligned} \langle n, v | R | n, v \rangle &= \sum_{m, \mu} \rho_{0m} \sigma_{0\mu} |\langle m, \mu | U | n, v \rangle|^2 = \\ &= \rho_{0n} \sigma_{0v} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{2} \text{sh}X [v(n+1)e^X - n(v+1)e^{-X}] \right\}, \end{aligned} \quad (41)$$

где переменная X снова определена формулой (24). Как видим, результирующие световые пучки уже не являются статистически независимыми. Простым суммированием последнего выражения по n и v можно убедиться, что матрица нормирована.

Кроме диагональных, матрица (10) содержит еще элементы типа

$$\langle n, v | R | n-1, v+1 \rangle, \quad \langle n, v | R | n+1, v-1 \rangle, \quad (42)$$

недиагональные сразу по обоим парам индексов. Выписывать их значения в явном виде не будем.

Существенно, что согласно (12) и (13) элементы такого рода не участвуют в формировании "локальных"

матриц $\langle n|\rho|m\rangle$ и $\langle v|\sigma|\mu\rangle$ и поэтому не влияют на какие-либо наблюдаемые свойства результирующих лучей. Более того, любое физическое прямое измерение над каждым из лучей разрушает эти элементы необратимо. Тем не менее именно их наличие делает обратной ситуацию в целом: возвращаясь посредством обратного преобразования к первоначальным поляризациям (при условии, что перед этим не производились измерения), мы снова приходим к двум независимым тепловым лучам. Таким образом, здесь мы сталкиваемся с физической реальностью, принципиально ненаблюдаемой при "локальных" экспериментах над обоими результирующими пучками, но все-таки существующей. Впрочем, похожими непривычными свойствами обладает уже и волновая функция сама по себе.

Иногда пишут, что матричные элементы типа (42) содержат сведения о взаимной когерентности лучей, хотя едва ли такое утверждение добавляет нам понимания. По всей видимости, обсуждаемая ситуация в настоящее время вообще не имеет адекватного выражения ни на одном из языков кроме математического.

К сожалению, подобные достаточно тонкие обстоятельства пока еще не вполне осознаются многими из физиков. Дело нередко только усугубляется попытками чисто словесной интерпретации выводов квантовой теории. Как это неоднократно разъяснял в своих последних статьях В. Гейзенберг, язык словесных образов не только бытовой сферы, но и традиционного научного обихода сложился на основе совсем иных представлений о мире, нежели те, которые несет в себе квантовая теория.

В действительности основания квантовой теории непротиворечивы и самодостаточны. Ее выводы не вступают в противоречие с опытом и не ведут к формальным несообразностям. До тех пор, пока ее не попытаются в очередной раз интерпретировать на языке классической физики, для этой цели заведомо непригодном.

Закончим начатые расчеты. Из структуры выражения (41) видно, что вычисление значений ρ_n по формуле (12) в данном случае означает просто замену квантового числа v на среднее значение \bar{v} , которое, в свою очередь, выражается через температуру T_{II} обычным планковским образом (36). Отбрасывая невозмущенную составляющую ρ_{0n} , записываем

$$d\rho_n = \frac{\alpha^2}{2} \text{sh} X [\bar{v}(n+1)e^X - n(\bar{v}+1)e^{-X}] \rho_{0n}. \quad (43)$$

Вычислим энергетический "перенос" $d\langle E_I \rangle$, что сведется к домножению $d\rho_n$ на ωn с последующим суммированием. Учитывая, что средний квадрат числа квантов \bar{n}^2 определяется при этом известной формулой для бозе-распределения

$$\bar{n}^2 = \sum_n n^2 \rho_{0n} = \bar{n} + 2\bar{n}^2, \quad (44)$$

после некоторых преобразований получим

$$d\langle E_I \rangle = -\frac{\alpha^2 \omega}{8} \frac{\text{sh} X}{\text{sh}(\omega/2T_I) \text{sh}(\omega/2T_{II})}. \quad (45)$$

Наконец, вычисляя приращение энтропии

$$dS = -\sum_n \ln \rho_{0n} d\rho_n - \sum_v \ln \sigma_{0v} d\sigma_v \quad (46)$$

с учетом (6) и аналогичного условия для $d\sigma_v$, можно убедиться в положительности этой величины при всех $X \neq 0$, а также в третий уже раз проверить на конкретном примере справедливость асимптотического соотношения (17).

Резюмируем кратко те общие закономерности квантовой теплопередачи, которые нам удалось проследить на рассмотренных примерах.

1. Во всех трех случаях направление спонтанного энергетического переноса удовлетворяет постулату Клаузиуса.

2. Изменение суммарной энтропии dS оказывается неотрицательным.

3. Адиабатические процессы

Обратимся к обсуждению другого типа энергетического воздействия на физические системы. Речь здесь пойдет о таких процессах, при которых в системе не происходит квантовых переходов с одного уровня на другой. Теперь нас будут интересовать изменения тепловых состояний из-за деформации самого дискретного спектра — некоторого регулярного изменения расстояний между его энергетическими уровнями.

Заметим, что разбираемые в этом разделе примеры хорошо известны и неоднократно печатались в разного рода методических пособиях по статистической термодинамике. Тем не менее в общем контексте последовательно квантового подхода к термодинамическим задачам эти примеры уместно хотя бы коротко воспроизвести.

1. Охлаждение размагничиванием. Снова рассмотрим тепловое распределение (22) "относительных заселенностей" двух энергетических уровней электронного спина в постоянном магнитном поле. Если достаточно медленным образом изменять напряженность поля \mathcal{H} без изменения собственных чисел матрицы плотности ρ_{01} и ρ_{02} (что означает именно отсутствие квантовых переходов), то температура системы T будет меняться по закону адиабаты

$$\frac{\mathcal{H}}{T} = \text{const}. \quad (47)$$

Квантовая энтропия S в ходе такого процесса остается постоянной, поскольку значения ρ_{01} и ρ_{02} не изменяются.

На этом простом примере прослеживается причина хорошо известного эффекта глубокого охлаждения, достигаемого при адиабатическом размагничивании парамагнитного образца, предварительно термостатированного в сильном магнитном поле.

2. Планковская адиабата. Рассмотрим осциллятор стоячей световой волны с длиной волны λ в одномерном оптическом резонаторе (между парой параллельных зеркал) длины L . Частота осциллятора ω_j связана с его модовым номером j простой формулой

$$\omega_j = \frac{\pi c}{L} j, \quad (48)$$

где $j = 2L/\lambda$ — целое число полуволин на длине резонатора.

Зададим тепловое начальное распределение ρ_{0n} вида (40) при температуре T . Если теперь медленно изменять длину резонатора (здесь будем считать его добротность

бесконечной), то частота выбранной нами j -й моды будет меняться согласно формуле (48). Следовательно, изменится и расстояние между энергетическими уровнями осциллятора, а при неизменности значений ρ_{0n} изменение температуры будет подчинено адиабатическому закону

$$LT = \text{const}. \quad (49)$$

Если же рассмотреть начальные тепловые состояния всех мод резонатора (осцилляторов поля) при одинаковой температуре, то распределение средних чисел квантов на них \bar{n}_j определится формулой Планка (36). Достаточно медленное изменение длины резонатора во времени $L(t)$ сохраняет равновесный характер этого распределения, что нетрудно проследить при помощи тех же формул.

Наглядно указанную трансформацию можно трактовать как доплеровский сдвиг частоты каждого из фотонов при его многократных отражениях от движущегося зеркала. Полное число световых квантов на данной моде при этом, естественно, сохраняется.

Наконец, совсем нетрудно построить и трехмерное обобщение рассмотренного примера, введя спектральные моды в кубическом резонаторе с объемом $V = L^3$. Тогда с помощью фактически тех же самых рассуждений мы придем к общеизвестному уравнению адиабаты для теплового излучения

$$VT^3 = \text{const}. \quad (50)$$

3. Тепловая частица в потенциальной яме. В качестве третьего примера выберем хрестоматийную задачу об уровнях энергии нерелятивистской частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме длины L . Энергетический спектр системы в этом случае невырожден и определяется известной формулой

$$E_n = \frac{\pi^2}{8m_0L^2} n^2, \quad (51)$$

где $n = 1, 2, \dots$. Каноническое распределение собственных чисел ρ_n при температуре T по-прежнему задается формулой (2), поэтому условию их неизменности при изменении L отвечает постоянство произведения TL^2 . Или, в более привычной для термодинамики форме, закон адиабаты классического одномерного газа:

$$LT^{1/2} = \text{const}. \quad (52)$$

Почти очевидное трехмерное обобщение этого результата дает обычное уравнение адиабаты больцмановского идеального газа

$$VT^{3/2} = \text{const}. \quad (53)$$

Удивительно, в какой тесной связи оказались простейшая квантовая задача и паровозный поршень!

4. Заключение

Утверждаясь в понимании принципиально квантовых причин второго начала, нельзя обойти стороной и сакраментальный вопрос о природе необратимости, на котором "стоит и падает вся термодинамика" (по словам М. Планка, см. [16]).

Первоначальное возрастание суммы квантовых энтропий от нулевого значения появляется уже в задаче о столкновении двух частиц. Волновая функция двухчастичной системы как целого продолжает существовать, но по мере пространственного разлета партнеров по столкновению становится все более нелокальной. Эта непривычная ситуация была фактически предопределена самим принятием главного постулата квантовой теории — принципа суперпозиции физических состояний. Появившись впервые только в науке нашего столетия, этот принцип станет, по-видимому, основой физического мышления исследователей и в будущие времена.

Нетрудно себе домыслить, что специфика квантовых столкновений будет работать и после включения в поле нашего зрения многочисленных последующих взаимодействий частиц со все большим числом внешних объектов. Никакой резонатор не обладает бесконечной добротностью и никакой газовый объем не может быть полностью теплоизолирован. Не говоря уже о потоках космических частиц, которые пронизывают любое рукотворное устройство и тоже становятся участниками процесса.

Поэтому даже в умозрительно-теоретическом плане было бы ошибкой попытаться учесть абсолютно все возможные составляющие неограниченной системы в нелокальном квантовом состоянии. Тем более, что любые наши физические измерения всегда в известном смысле локальны. Скорее следует признать, что принятая когда-то для удобства рассуждений модель изолированной динамической системы теперь начинает мстить за себя, вынуждая искать выход из тупика в "дурной бесконечности" вроде фракталов или динамического хаоса.

Разумеется, здесь еще остается множество вопросов физико-философского плана, однако математическая схема возникновения эмпирической необратимости через квантовую нелокальность уже начинает проясняться.

Другой важной проблемой оказывается необходимость использовать классическое непрерывное время t для описания квантовых процессов. Такое положение вещей порождает ряд принципиальных противоречий, подмеченных в свое время Э. Шрёдингером [17]. В задачах, обсуждавшихся выше, это проявляется при описании процессов "включения" и "выключения" взаимодействия. Даже при максимальной тщательности такого описания здесь остается необходимость квазиклассического рассмотрения, к примеру, свободного движения молекул, ответственного за их сближение и расхождение. Подобный подход даже с чисто эстетической точки зрения противен последовательно квантовой логике, но без него пока обойтись не удастся.

Во всяком случае, столь живучему механистическому менталитету почти наверняка теперь приходит конец. Должно созреть некоторое новое физическое осмысление Мира, но для этого потребуется опять-таки время, как бы мы его там себе ни толковали.

Список литературы

1. Klein O. Z. Phys. **72** 767 (1931)
2. Elsasser W M Phys. Rev. **52** 987 (1937)
3. Гейзенберг В *Шаги за горизонт* (М.: Прогресс, 1987)
4. Davies E B *Quantum Theory of Open Systems* (London: Academic Press, 1976)

5. Митюгов В В *Физические основы теории информации* (М.: Сов. радио, 1976)
6. Блум К *Теория матрицы плотности и ее приложения* (М.: Мир, 1983)
7. Митюгов В В *Изв. Вузов. Сер. Радиофизика* **32** (4) 436 (1989)
8. Митюгов В В *УФН* **163** (8) 103 (1993)
9. Брайловский А Б, Вакс В Л, Митюгов В В *УФН* **166** 795 (1996)
10. Шеннон К *Работы по теории информации и кибернетике* (М.: ИЛ, 1963) с.433
11. Стратонович Р Л *Изв. Вузов. Сер. Радиофизика* **8** (1) 115 (1965)
12. Гельфер Я М, Любошиц В Л, Подгорецкий М И *Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике* (М.: Наука, 1975)
13. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика* (М.: ГИФМЛ, 1963)
14. Гайтлер В *Квантовая теория излучения* (М.: ИЛ, 1956)
15. Башканский Э Г, Митюгов В В *ТМФ* **7** (3) 348 (1971)
16. Гельфер Я М *История и методология термодинамики и статистической физики* (М.: Высшая школа, 1969)
17. Шредингер Э, в сб. *Эйнштейновский сборник 1982–1983* (М.: Наука, 1986) с. 259

Thermodynamics of simple quantum systems

V.V. Mityugov

Institute of Applied Physics, RAS

603600 Nizhniy Novgorod, Ul'yanova 46, Russian Federation

Tel. (8312) 38-42-81

E-mail: mityugov@hydro.appl.sci-nnov.ru

A set of examples is presented to illustrate the principles of quantum thermophysics, a theory in which systematic quantum mechanical calculations are used to derive thermodynamic relations.

PACS number: 03.65.Bz

Bibliography — 17 references

Received 16 September 1999, revised 20 April 2000

По многочисленным просьбам читателей в Редакции журнала "Успехи физических наук" вышло второе издание книги Б.Б. Кадомцева "Динамика и информация"

Заказ книги по почте просим Вас оплатить через банк или на почте почтовым переводом на счет ООО "ЦЕНТРОЭКС" ИНН 7714109278 р/с 40702810003000030368 в отд. "Сокол" АБ "Торибанк", БИК 044525715, к/с 30101810800000000715.

Копию платежного поручения (для организаций) или квитанцию почтового перевода (для частных лиц), а также бланк заказа просим Вас переслать в ООО "ЦЕНТРОЭКС" по адресу:

125493 Москва А-493, Смольная ул., 14
 ООО "ЦЕНТРОЭКС"
 редакция журнала "Успехи физических наук"
 заказ книги Б.Б. Кадомцева "Динамика и информация"

Стоимость книги в ООО "ЦЕНТРОЭКС" — 30 руб., при заказе по почте — 40 руб. (РФ) и 60 руб. (СНГ).

✂-----

БЛАНК ЗАКАЗА

Просим выслать по заказу _____ экземпляров книги Б.Б. Кадомцева "Динамика и информация".

Оплата в сумме _____ рублей произведена платежным поручением (почтовым переводом)

№ _____ от "_____" _____ 199__ года на расчетный счет ООО "ЦЕНТРОЭКС" ИНН 7714109278 р/с 40702810003000030368 в отд. "Сокол" АБ "Торибанк", БИК 044525715, корр. счет 30101810800000000715

Почтовый адрес для доставки книги _____
