

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Квантовые модели релаксации

А.Б. Брайловский, В.Л. Вакс, В.В. Митюгов

Рассмотрены точно решаемые квантовые модели взаимодействия атома и молекулы с физическим окружением. Показано, что кинетическое описание случайных блужданий открытой системы хорошо согласуется с феноменологическими уравнениями релаксации в спектроскопии. Уточнены некоторые аспекты проблемы возрастания энтропии.

PACS numbers: 05.30.-d, 05.70.Ln, 34.10.+x, 42.50.Ct

Содержание

1. Введение (795).
 2. Квантовое кинетическое уравнение (796).
 3. Столкновения двухуровневых атомов (797).
 4. Релаксация в тепловом поле (798).
 5. Возрастание энтропии (799).
 6. Заключение (799).
- Список литературы (800).

1. Введение

Применение релаксационных кинетических уравнений в атомно-молекулярной спектроскопии имеет солидную предысторию. Начиная с полуклассических уравнений Блоха [1] и уравнений для компонент энергетического спина [2, 3], теория квантовых микроволновых процессов продвинулась в сторону освоения эффективных методов теории групп [4, 5] и приемов, заимствованных из фундаментальной квантовой теории поля. В то же время во многих современных работах наряду с этим по-прежнему нередко используются полуклассические и феноменологические соображения, что порой затрудняет обобщающий анализ внешне разнородных процессов, имеющих тем не менее общую структурно-физическую основу.

Одним из принципиальных выводов последних двух десятилетий является понимание физической кинетики как раздела общей теории открытых систем [6–9]. С этих позиций необратимость процессов релаксации продиктована взаимодействиями описываемого объекта с внешними подсистемами, в дальнейшем не подвергае-

мыми наблюдению, и носит принципиально квантовый характер. Представляется крайне полезным последовательно проследить все этапы указанного подхода на моделях, допускающих точное квантовое решение. Рассмотрению некоторых таких моделей и посвящена предлагаемая статья.

Есть еще одна серьезная причина для обращения к указанной теме. Многие годы параллельно с развитием квантовой кинетики настойчиво пропагандируется и принципиально иной подход к обоснованию статистической физики. Речь идет о теориях динамического хаоса, развиваемых на базе классической нелинейной механики [10–12]. В последнее время предлагаются и соответствующие квантовые модели [13], но в основе метода все же лежит представление о беспредельном запутывании фазовых траекторий замкнутой системы как о фундаментальной причине случайного. Конструктивных идей для теории релаксации подобный подход не предлагает, тем не менее он претендует на понимание глубинной причины необратимости в природе. Нам представляется, что эти претензии неосновательны.

Сказанное вовсе не отрицает теоретической и практической значимости работ по разрывным преобразованиям в нелинейной динамике. Вне сомнения, они могут быть адекватны реальности во многих задачах, где допустимо макроскопическое континуальное описание объекта (нелинейные волны, теория турбулентности). Однако попытка построить на подобной основе, скажем, теорию радиоактивного распада была бы наивной.

Заметим, что аналогичные расширительные приложения методов, доказавших где-либо свою практическую эффективность, не редкость в истории науки. Стоит вспомнить хотя бы попытки интерпретировать уравнения Максвелла на языке теории упругости или же предложения смоделировать спектры водородного атома на основе нелинейной теории колебаний.

Между тем методами квантовой теории открытых систем к настоящему времени уже сняты многие вопросы из прежних дискуссий о природе необратимости. Ключом к разгадке послужил знаменитый парадокс Эйнштейна – Подольского – Розена [14], вновь и вновь обсуж-

А.Б. Брайловский, В.Л. Вакс. Институт физики микроструктур РАН, 603600 Нижний Новгород, ул. Ульянова 46

В.В. Митюгов. Институт прикладной физики РАН, 603600 Нижний Новгород, ул. Ульянова 46

Тел. (8312) 38-42-81

E-mail: mityugov@hydro.nnov.su

Статья поступила 22 февраля 1996 г.

даемый вот уже 60 лет. К сожалению, своевременному пониманию ответов, найденных на этом пути, мешает слишком уж медленный характер проникновения в сознание физиков принципа суперпозиции квантовых состояний как одного из фундаментальных принципов бытия. Здесь действительно требуется глубокая трансформация физической интуиции [15], затрагивающая не только математические формулировки законов, но и первичные логико-философские основы теории познания [16].

2. Квантовое кинетическое уравнение

Воспроизведем вывод основного кинетического уравнения на языке теории открытых систем [9]. Рассмотрим воздействие внешней среды на квантовую систему (объект) с гамильтонианом H_s . Среду представим как совокупность идентичных физических подсистем (однородный поток), с которыми поочередно взаимодействует объект. Нас будет интересовать эволюция состояния объекта под указанной последовательностью воздействий (рис. 1). Пунктирная линия на рисунке означает, что состояния соответствующих подсистем уже не являются статистически независимыми.

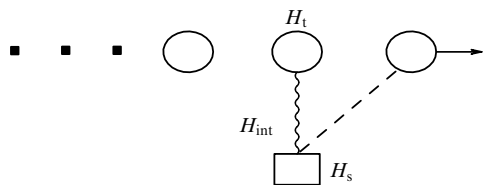


Рис. 1.

Обозначим H_t гамильтониан одиночной внешней подсистемы (представителя потока) и H_{int} — ее взаимодействие с объектом при столкновении, наложив условие сохранения энергии $[H_{int}, H_s + H_t] = 0$. В частном случае релаксации при взаимодействии объекта с тепловым излучением в роли представителя потока выступает надлежащим образом введенный полевой осциллятор. Поток произвольной физической природы, но с равновесными статистическими свойствами называют еще термостатом.

Обозначим $\hat{\rho}_0$ и $\hat{\sigma}$ операторы плотности начальных состояний объекта и представителя потока соответственно, предполагая их статистически независимыми. Обычным образом [9] запишем матрицу плотности объекта после взаимодействия:

$$\langle n|\rho_1|m\rangle = \sum_v \langle n, v|U\rho_0\sigma U^+|m, v\rangle. \quad (1)$$

Здесь и в дальнейшем базисные состояния объекта нумеруются латинскими индексами, а представителя потока — греческими. Унитарный оператор эволюции U действует в расширенном гильбертовом пространстве, включающем состояния обеих взаимодействующих подсистем (пространство прямого произведения, [17]). Если операторы подсистем описывать в энергетических представлениях, а временную эволюцию состояний при

столкновении — в представлении взаимодействия, то следует положить

$$U = \exp\{iH_{int}t_c\}, \quad (2)$$

где t_c — время взаимодействия (пользуемся системой, в которой $\hbar = 1$). При анализе моделей мы иногда будем задавать непосредственно эволюционный оператор U , не выписывая в явном виде соответствующее H_{int} .

Пронумеруем индексом j последовательные взаимодействия объекта с представителями потока и обозначим $\hat{\rho}_j$ оператор плотности его состояния после j -го воздействия. Считая начальные смешанные состояния всех представителей одинаковыми и независимыми между собой, с помощью (1) получим

$$\langle n|\rho_{j+1}|m\rangle = \sum_{p,q} \langle n, m|p, q\rangle \langle p|\rho_j|q\rangle. \quad (3)$$

Здесь обозначено

$$\langle n, m|p, q\rangle = \sum_{\mu, \nu, \lambda} \langle n, \mu|U|p, \nu\rangle \langle \nu|\sigma|\lambda\rangle \langle q, \lambda|U^+|m, \mu\rangle. \quad (4)$$

Уравнение (3) представляет собой квантовое кинетическое уравнение (обобщенную марковскую цепь), в котором переходная матрица $\langle n, m|p, q\rangle$ не обязательно имеет вероятностный смысл [18].

Применительно к спектроскопическим задачам столкновительной релаксации будем использовать это уравнение следующим образом. Выделим в качестве объекта одну молекулу, возбуждение которой резонансным электромагнитным полем будем описывать. Другие молекулы рассматриваемого газового объема будем трактовать как внешний поток, обеспечивающий релаксацию возбуждений объекта. Состояния молекул потока примем равновесными, отказавшись от учета их малого возмущения полем. Нетрудно проследить, что лишь в таком приближении мы получаем возможность описывать спектральное возбуждение молекулы с помощью линейной теории.

Для перехода к дифференциальной форме кинетического уравнения воспользуемся представлением о "крупнозернистом" усреднении [7]. Считаем, что за время dt молекула испытывает много соударений, и обозначим τ характерное время между ними. Тогда уравнение (3) перепишется в виде

$$\frac{d}{dt} \langle n|\rho|m\rangle = \tau^{-1} \left(\sum_{p,q} \langle n, m|p, q\rangle \langle p|\rho|q\rangle - \langle n|\rho|m\rangle \right). \quad (5)$$

Кроме того, в полное уравнение нужно еще добавить возмущение, вносимое возбуждающим полем. Мы будем трактовать это возмущение как зависящий от времени оператор $V(t)$, действующий только на состояния объекта. В принципе, последнее требование не является обязательным — любое неравновесное воздействие может быть описано в рамках теории открытых систем точно так же, как и релаксационные тепловые соударения (см., например, [8]). Однако для большинства задач атомно-молекулярной спектроскопии приближение классического поля оказывается вполне достаточным. С учетом сказанного запишем окончательно

$$\frac{d}{dt} \langle n|\rho|m \rangle = i \langle n|[\rho, V(t)]|m \rangle + \tau^{-1} \left[\sum_{p,q} \langle n, m|p, q \rangle \langle p|\rho|q \rangle - \langle n|\rho|m \rangle \right]. \quad (6)$$

Наши дальнейшие усилия будут направлены на расшифровку этого уравнения применительно к физическим моделям, допускающим точное квантовое решение.

3. Столкновения двухуровневых атомов

Исследование квантовых переходов в системе с двумя энергетическими уровнями является, пожалуй, самым традиционным в теоретической спектроскопии. При этом наиболее употребительны уравнения с феноменологически вводимыми временами продольной и поперечной релаксации T_1 и T_2 [1]. Ниже показано, что моделирование релаксации в открытой системе с использованием уравнения (5) оказывается в полном согласии с указанными полуэмпирическими представлениями.

Рассмотрим столкновение двух одинаковых атомов, каждый из которых имеет всего два невырожденных энергетических уровня E_1 и E_2 . Составленная из них расширенная система имеет три уровня: $2E_1$, $E_1 + E_2$ и $2E_2$, один из которых двукратно вырожден (рис. 2). Очевидно, что условие сохранения энергии при столкновении диктует равенство нулю квантовых амплитуд для всех переходов, кроме $|1, 2 \rangle \leftrightarrow |2, 1 \rangle$. Не нарушая общности, ненулевые амплитуды можно изобразить с помощью унитарной матрицы

$$\begin{pmatrix} \langle 1, 2|U|1, 2 \rangle & \langle 1, 2|U|2, 1 \rangle \\ \langle 2, 1|U|1, 2 \rangle & \langle 2, 1|U|2, 1 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ -b & a \end{pmatrix} \quad (7)$$

и тождественного (с точностью до несущественной фазы) преобразования невырожденных синглетных состояний

$$\langle 1, 1|U|1, 1 \rangle = \langle 2, 2|U|2, 2 \rangle = 1. \quad (8)$$

Строго говоря, на этом этапе для полной общности в качестве правой части (7) следовало бы выбрать унитарную матрицу базисного представления группы $SU(2)$ с комплексными элементами. Однако дальнейший анализ показывает, что все та же несущественность фаз квантовых состояний позволяет выбрать a и b чисто действительными и удовлетворяющими условию $a^2 + b^2 = 1$. Таким образом, глубину трансформации волновых функций при столкновениях в нашей модели можно характеризовать одним параметром b .

Вычислим скорость релаксации недиагонального элемента матрицы плотности $\langle 1|\rho|2 \rangle$. Согласно уравне-

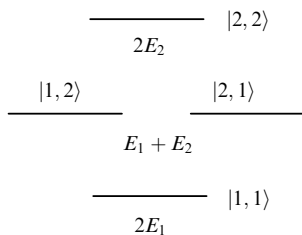


Рис. 2.

нием (5) и (6) для этого нужно найти кинетический коэффициент $(1, 2|1, 2)$:

$$\begin{aligned} (1, 2|1, 2) &= \langle 1, 1|U|1, 1 \rangle \sigma_1 \langle 2, 1|U^+|2, 1 \rangle + \\ &+ \langle 1, 2|U|1, 2 \rangle \sigma_2 \langle 2, 2|U^+|2, 2 \rangle = \\ &= a(\sigma_1 + \sigma_2) = (1 - b^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (9)$$

В соответствии с ранее сделанными замечаниями состояние внешнего атома (представителя потока) $\langle \mu|\sigma|\nu \rangle$ выберем диагональным в энергетическом представлении с гиббсовскими собственными значениями

$$\sigma_{1,2} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_{1,2}}{\Theta}\right), \quad \sigma_1 + \sigma_2 = 1, \quad (10)$$

где Θ — энергетическая температура газа.

Подставляя (9) в уравнение (5), получаем

$$\frac{d}{dt} \langle 1|\rho|2 \rangle = -(1 - a)\tau^{-1} \langle 1|\rho|2 \rangle. \quad (11)$$

Простой проверкой можно убедиться, что все остальные элементы $(1, 2|p, q)$ в уравнении релаксации для $\langle 1|\rho|2 \rangle$ равны нулю.

Найдем коэффициенты релаксации диагональных элементов $\langle 1|\rho|1 \rangle$ и $\langle 2|\rho|2 \rangle$. Запишем

$$\begin{aligned} (1, 1|1, 1) &= \langle 1, 1|U|1, 1 \rangle \sigma_1 \langle 1, 1|U^+|1, 1 \rangle + \\ &+ \langle 1, 2|U|1, 2 \rangle \sigma_2 \langle 1, 2|U^+|1, 2 \rangle = \sigma_1 + a^2 \sigma_2. \end{aligned} \quad (12)$$

Последующие выкладки строятся совершенно аналогичным образом. Вычисления дают

$$(1, 1|2, 2) = b^2 \sigma_1, \quad (13)$$

$$(2, 2|1, 1) = b^2 \sigma_2, \quad (14)$$

$$(2, 2|2, 2) = a^2 \sigma_1 + \sigma_2. \quad (15)$$

Удобно, как обычно, ввести разность относительных населенностей $r = \langle 1|\rho|1 \rangle - \langle 2|\rho|2 \rangle$. Тогда, подставляя модельные результаты (12)–(15) в уравнение (5), получаем

$$\frac{dr}{dt} = -b^2 \tau^{-1} (r - r_0), \quad (16)$$

где $r_0 = \sigma_1 - \sigma_2$ — равновесная разность.

Сопоставление уравнений (11) и (16) с традиционной формой релаксационных уравнений [1] позволяет записать времена продольной и поперечной релаксации для нашей модели:

$$T_1 = \frac{\tau}{b^2}, \quad T_2 = \frac{\tau}{1 - (1 - b^2)^{1/2}}. \quad (17)$$

Наибольший практический интерес представляет предельный случай $|b| \ll 1$. Полагая $(1 - b^2)^{1/2} \approx 1 - b^2/2$ (соответствует первому порядку теории возмущений), приходим к выводу, что для "слабых" соударений наша модель приводит к соотношению $T_2 = 2T_1$. Физический смысл результата совершенно прозрачен: "продольный" коэффициент характеризует энергетическую релаксацию системы, а затухание недиагональных элементов описывает релаксацию амплитуды поляризации (ср., напри-

мер, [19], с. 111). Заметим, что именно такое соотношение скоростей релаксации энергии и поляризации типично для классической системы заряженных частиц при наличии слабого вязкого трения.

Несмотря на предельную простоту рассматриваемой модели, она позволяет сделать и некоторые замечания прикладного характера. По обычным газокинетическим правилам время свободного пробега τ с ростом температуры Θ убывает как $\Theta^{-1/2}$. Поэтому, если с увеличением температуры при постоянной плотности газа (в запаянной ячейке с атомным паром) характерное время релаксации убывает быстрее (оно измеряется с большой точностью по уширению спектральной линии [20]), то это может свидетельствовать только об изменении параметра b , т.е. об углублении трансформации волновых функций при соударениях. Это, в свою очередь, несет полезную информацию о тонких свойствах столкновительных процессов.

Наконец, если удастся обнаружить отклонение отношения T_2/T_1 от значения 2, то это свидетельствует либо о наступлении режима "сильных" соударений, либо о неприменимости двухуровневого приближения к данному конкретному спектроскопическому объекту.

4. Релаксация в тепловом поле

В качестве второй модели рассмотрим пример, в котором элементарный акт релаксации двухуровневой системы представляет собой ее взаимодействие с тепловым осциллятором. Этот случай соответствует столкновениям атома с коллективными тепловыми возбуждениями в твердом теле (фононным полем), а также релаксации при взаимодействии с равновесным излучением [21].

Итак, снова рассмотрим двухуровневый объект с энергиями E_1 , E_2 и будем описывать его взаимодействие с квантовым осциллятором частоты $\omega = E_2 - E_1$ (в принятой нами системе единиц $\hbar = 1$, а частота имеет размерность энергии). Обычным образом введем гамильтониан осциллятора H_t и его собственные векторы $|v\rangle$:

$$H_t|v\rangle = \omega\left(a^+a + \frac{1}{2}\right)|v\rangle = \omega\left(v + \frac{1}{2}\right)|v\rangle, \quad (18)$$

где a — оператор аннигиляции фотона. Запишем матрицу дипольного взаимодействия объекта и осциллятора. В энергетическом представлении отличны от нуля элементы

$$\langle 1, v|H_{int}|2, v-1\rangle = \gamma\sqrt{v} \quad (19)$$

и эрмитово сопряженные им. Значения $n = 1, 2$ здесь отвечают энергиям E_1 , E_2 объекта, а константа γ определяется недиагональным элементом дипольного момента.

Задача о дипольном взаимодействии двухуровневой системы с квантовым осциллятором допускает точное решение [22]. Ненулевые элементы эволюционной унитарной матрицы имеют вид

$$\begin{pmatrix} \langle 1, v|U|1, v\rangle & \langle 1, v|U|2, v-1\rangle \\ \langle 2, v|U|1, v+1\rangle & \langle 2, v|U|2, v\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\alpha\sqrt{v}) & i\sin(\alpha\sqrt{v}) \\ i\sin(\alpha\sqrt{v+1}) & \cos(\alpha\sqrt{v+1}) \end{pmatrix}, \quad (20)$$

где $\alpha = \gamma\tau_c$. Как и прежде, примем гиббсовское состояние представителя потока (в данном случае — осциллятора):

$$\langle \mu|\sigma|v\rangle = \sigma_v\delta_{\mu v} = [1 - \exp(-\beta)] \exp(-\beta v)\delta_{\mu v}, \quad (21)$$

где $\beta = \omega/\Theta$.

Вычислим "поперечный" коэффициент релаксации:

$$\begin{aligned} (1, 2|1, 2) &= \sum_{\mu, v} \langle 1, \mu|U|1, v\rangle \sigma_v \langle 2, v|U^+|2, \mu\rangle = \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} \sigma_v \cos(\alpha\sqrt{v}) \cos(\alpha\sqrt{v+1}). \end{aligned} \quad (22)$$

В традиционном приближении малых возмущений $\alpha\sqrt{v} \ll 1$ получаем

$$(1, 2|1, 2) = 1 - \alpha^2\left(\bar{v} + \frac{1}{2}\right), \quad (23)$$

где

$$\bar{v} = \sum_v v\sigma_v = [\exp(\beta) - 1]^{-1}. \quad (24)$$

Условие малости возмущения может быть выполнено для всех существенных значений v , если температура Θ не слишком велика: $\alpha^2/\beta \ll 1$.

Подстановка (23) в уравнение (5) дает

$$\frac{d}{dt}\langle 1|\rho|2\rangle = -\alpha^2\tau^{-1}\left(\bar{v} + \frac{1}{2}\right)\langle 1|\rho|2\rangle. \quad (25)$$

Таким образом, скорость релаксации недиагонального элемента матрицы плотности объекта оказывается пропорциональной средней энергии теплового осциллятора (с учетом вакуумных флуктуаций).

В этом же приближении "продольные" коэффициенты выразятся формулами

$$(1, 1|1, 1) = 1 - \alpha^2\bar{v}, \quad (26)$$

$$(1, 1|2, 2) = \alpha^2(\bar{v} + 1), \quad (27)$$

$$(2, 2|1, 1) = \alpha^2\bar{v}, \quad (28)$$

$$(2, 2|2, 2) = 1 - \alpha^2(\bar{v} + 1). \quad (29)$$

Снова введем разность $r = \langle 1|\rho|1\rangle - \langle 2|\rho|2\rangle$. Для нее с помощью базисного уравнения (5) получим

$$\frac{dr}{dt} = -\alpha^2\tau^{-1}(2\bar{v} + 1)(r - r_0), \quad (30)$$

где

$$r_0 = \frac{1}{2\bar{v} + 1} = \tanh \frac{\beta}{2}. \quad (31)$$

Сопоставление (30) и (25) показывает, что в этой модели мы снова приходим к соотношению $T_2 = 2T_1$ для предельного случая слабых релаксационных возмущений.

Чтобы найти численные значения T_2 и T_1 применительно к релаксации атома в поле равновесного излучения, следует положить $\alpha^2\tau^{-1} = 2\omega^3|\langle 1|d|2\rangle|^2/3c^3$, где $\langle 1|d|2\rangle$ — матричный элемент дипольного момента. Обоснование последнего утверждения можно получить разными способами (см., например, [23]).

5. Возрастание энтропии

Изучение простых моделей помогает еще раз прояснить и старинный вопрос статистической физики о перетекании тепла от горячего к холодному. Для этого мы снова рассмотрим здесь однократное взаимодействие двухуровневого атома с тепловым осциллятором. Разумеется, суть дела можно проследить и на других моделях — например, описывая столкновения атомов между собой. Но все же предпочтительней при обсуждении столь общего вопроса смоделировать взаимодействие подсистем разной физической природы.

Итак, пусть начальные смешанные состояния атома и осциллятора статистически независимы и описываются гиббсовскими операторами плотности с различными температурами Θ_s и Θ_t :

$$\langle n|\rho|m\rangle = [1 + \exp(-\beta_s)]^{-1} \exp\left(-\frac{E_n}{\Theta_s}\right) \delta_{nm}, \quad (32)$$

$$\langle v|\sigma|\mu\rangle = [1 - \exp(-\beta_t)] \exp(-\beta_t v) \delta_{\mu v}, \quad (33)$$

где снова $n = 1, 2$; $E_2 - E_1 = \omega$; $\beta_{s,t} = \omega/\Theta_{s,t}$. Не нарушая общности, здесь и в дальнейшем полагаем $E_1 = 0$.

Применим к этим состояниям преобразование (20) и вычислим перенос энергии при взаимодействии в приближении $\alpha^2 \ll 1$:

$$\begin{aligned} \Delta\langle H_s\rangle &= -\Delta\langle H_t\rangle = \sum_{n=1,2} E_n \Delta\rho_n = \\ &= \frac{1}{2} \alpha^2 \omega \left(\tanh \frac{\beta_s}{2} \coth \frac{\beta_t}{2} - 1 \right). \end{aligned} \quad (34)$$

Аналогичным образом найдем изменение энтропий

$$\begin{aligned} \Delta S_s &= \Delta \left(- \sum_n \rho_n \ln \rho_n \right) = S'_s - S_s = \\ &= \alpha^2 \beta_s \left\{ [\exp(\beta_t) - 1]^{-1} \tanh \frac{\beta_s}{2} - [\exp(\beta_s) + 1]^{-1} \right\}, \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_t &= \Delta \left(- \sum_v \sigma_v \ln \sigma_v \right) = S'_t - S_t = \\ &= \alpha^2 \beta_t \left\{ [\exp(\beta_s) + 1]^{-1} - [\exp(\beta_t) - 1]^{-1} \tanh \frac{\beta_s}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (36)$$

обозначив $\Delta S = \Delta S_s + \Delta S_t$. Заметим, что сумма результирующих энтропий подсистем $S'_s + S'_t$ уже не совпадает с квантовой энтропией полной системы, которая не изменяется (поскольку система замкнута). Просто при взаимодействии подсистем они теряют взаимную статистическую независимость.

Сопоставляя (35) и (36) с (34), записываем

$$\Delta S = \Delta\langle H_s\rangle \left(\frac{1}{\Theta_s} - \frac{1}{\Theta_t} \right). \quad (37)$$

Принципиально важно, что величина ΔS всегда неотрицательна. Именно поэтому спонтанный перенос энергии непременно направлен в сторону более холодного объекта независимо от физической природы взаимодействующих тел.

Неравенство $\Delta S \geq 0$ легко проверяется и в нашей модели, но имеет значительно более общий смысл. Оно доказывается совершенно строго для подсистем произвольной физической природы при любых начальных состояниях с единственным условием: чтобы до взаимодействия они были статистически независимы. Доказательство аналогичного фундаментального неравенства для энтропий классических функций распределения было найдено К. Шенноном в его пионерской работе по теории информации [24]. Надлежащее обобщение для квантовых энтропий получается с помощью знаменитой в последние годы леммы О. Клейна (см. [9, 25]). Теперь уже недвусмысленно ясно, что неравенство $\Delta S \geq 0$ в указанном выше значении и есть логический эквивалент второго начала термодинамики в строгой квантовой теории.

Вполне универсальным оказывается и выражение (37). Рассмотрим физический объект с произвольным энергетическим спектром E_n (неважно, есть ли среди этих энергий совпадающие), взаимодействующий с окружением. Нетрудно показать, что при условии $[H_{\text{int}}, H_s + H_t] = 0$ взаимодействие не нарушает исходного свойства стационарности состояний подсистем $[\rho, H_s] = [\sigma, H_t] = 0$. Если начальное смешанное состояние объекта является гиббсовским при температуре Θ , а изменения собственных значений матрицы плотности $\Delta\rho_n$ вследствие взаимодействия с окружением достаточно малы, можно записать

$$\Delta S_s = - \sum_n (\Delta\rho_n) \ln \rho_n = \Theta^{-1} \sum_n E_n \Delta\rho_n. \quad (38)$$

Совершенно очевидно, что с точностью до обозначений это эквивалентно дифференциальному определению энтропии в термодинамике [26]. Далее с учетом неравенства $\Delta S \geq 0$ и закона сохранения энергии вся теория квазиравновесных процессов может быть построена чисто аксиоматическим способом.

Таким образом, появляющиеся иногда и в наше время публикации о проблематичности статистического обоснования термодинамики нам представляются недоразумением.

6. Заключение

Надеемся, что мы в достаточной мере продемонстрировали работоспособность квантовой теории открытых систем при описании необратимых релаксационных процессов. Дальнейшие усилия в этом направлении могут состоять лишь в уточнении физических моделей и в преодолении неизбежных математических трудностей. Есть, однако, в предложенной логической схеме и одно весьма слабое место, которое стоит хотя бы кратко обсудить.

Речь идет о "крупнозернистом" усреднении при моделировании релаксации. Мало того, что естественная неодинаковость отдельных актов взаимодействия здесь существенно огрубляется. В последовательно квантовой теории вообще едва ли следует говорить о столкновении, занимающем вполне конкретный промежуток времени. Действительно, если внести H_{int} в гамильтониан более корректным образом, то в уточненном на таком пути энергетическом представлении уже невозможно трактовать взаимодействие молекулы с потоком как последовательность каких-либо индивидуальных актов.

По-видимому, причина этого затруднения лежит очень глубоко и его нельзя устранить неким изящным формальным приемом. Дело в том, что, пытаясь развивать последовательно квантовый подход, мы все же не можем пока избежать употребления классического времени t , вдоль метафизической оси которого и располагаем квантовые процессы. Более разумным было бы рассматривать время как некоторый внутренний параметр для совокупности именно квантовых событий, однако мы этого делать еще не умеем. Выскажем в этой связи лишь некоторые предварительные соображения.

Можно думать, что в более зрелой теории первична будет уже не переменная t , нумерующая унитарные повороты, а сами преобразования или, еще точнее, иерархия расширений групп, представлениями которых эти преобразования являются. Параметризация времени в такой иерархии на основе метрики унитарного пространства — специальный вопрос, некоторые подходы к которому сейчас уже просматриваются.

Сколько-нибудь подробное обсуждение затронутых вопросов выходит за рамки данной статьи, преследовавшей другие цели. К тому же существует опасность, что развитие здесь слишком экзотических для современного научного сознания идей помешает восприятию основного материала. Думаем, однако, что в будущем без этого не обойтись.

Список литературы

1. Флайгер У *Строение и динамика молекул* Т. 2 (М.: Мир, 1982)
2. Эндрю Э *Ядерный магнитный резонанс* (М.: ИЛ, 1957)
3. Инграм Д *Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах* (М.: ИЛ, 1959)
4. Башканский Э Г, Митюгов В В *ТМФ* 7 (3) 348 (1971)
5. Стрекалов М Л *Хим. физика* 11 (10) 1315 (1992)
6. Davies E B *Quantum Theory of Open Systems* (London: AP, 1976)
7. Блум К *Теория матрицы плотности и ее приложения* (М.: Мир, 1983)
8. Митюгов В В *Изв. вузов. Сер. Радиофизика* 32 (4) 436 (1989)
9. Митюгов В В *УФН* 163 (8) 103 (1993)
10. Заславский Г М *Статистическая необратимость в нелинейных системах* (М.: Наука, 1970)
11. Рабинович М И, Трубецков Д И *Введение в теорию колебаний и волн* (М.: Наука, 1984)
12. Пригожин И Р *От существующего к возникающему* (М.: Наука, 1985)
13. Пригожин И Р *Природа* (12) 13 (1993)
14. Эйнштейн А, в кн. *Собрание научных трудов* Т. 3 (М.: Наука, 1966) с. 604
15. Гейзенберг В *Шаги за горизонт* (М.: Прогресс, 1987)
16. Шрёдингер Э *Вопр. философии* (9) 70 (1994); (10) 68 (1994)
17. Хамермеш М *Теория групп* (М.: Мир, 1966)
18. Балеску Р *Равновесная и неравновесная статистическая механика* Т. 2 (М.: Мир, 1978)
19. Вихман Э *Квантовая физика* (М.: Наука, 1977)
20. Gorshenkov A V, Jakubovich E I, Vaks V L, in *Proc. of 11-th Symposium-School on High Resolution spectroscopy, Spanish, June, 28–July, 7, 1993* p. 95
21. Гайтлер В *Квантовая теория излучения* (М.: ИЛ, 1956)
22. Малкин И А, Манько В И *Динамические симметрии и когерентные состояния квантовых систем* (М.: Наука, 1979)
23. Файн В М, Ханин Я И *Квантовая радиофизика* (М.: Сов. радио, 1965)
24. Шеннон К *Работы по теории информации и кибернетике* (М.: ИЛ, 1963) с. 433
25. Гельфер Я М, Любошиц В Л, Подгорецкий М И *Парадокс Гиббса* (М.: Наука, 1975)
26. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* (М.: Наука, 1964)

Quantum models of relaxation

A B Brailovskii, V.L. Vaks

*Institute of Microstructure Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Ul'yanova 46, 603600 Nizhni Novgorod, Russia*

V.V. Mityugov

*Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Ul'yanova 46, 603600 Nizhni Novgorod, Russia*

Tel. (7-8312) 38-4281

E-mail: mityugov@hydro.nnov.su

Exactly solvable quantum models for an atom or a molecule interacting with a physical environment are considered. The kinetic description of the random walk of an open system is shown to be generally consistent with the phenomenological relaxation equations used in spectroscopy. Some aspects of the problem of entropy increase are revised.

PACS numbers: 05.30.-d, 05.70.Ln, 34.10.+x, 42.50.Ct

Bibliography — 26 references

Received 22 February 1996