

В. Л. ЛЮБОШИЦ

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭНТРОПИИ ПРИ СМЕШИВАНИИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ГАЗОВ

(Представлено академиком Б. М. Понтекоров 10 IV 1970)

1. Ранее на примере поляризованных газов, состоящих из одних и тех же атомов со спином $1/2$, был развит новый подход к парадоксу Гиббса ^(*). Оказалось, что изменение энтропии при перемешивании обоих газов монотонно уменьшается до нуля при сближении характеризующих их векторов поляризации. В условиях, когда до перемешивания оба газа заполняют равные объемы при равных давлениях, величина ΔS может принимать непрерывный ряд значений в интервале

$$0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2, \quad (1)$$

где N — число атомов каждого из газов, k — постоянная Больцмана.

Целью настоящей работы является исследование экстремальных свойств энтропии для смеси двух поляризованных газов при произвольных значениях спина s . При этом будет показано, что неравенство (1) справедливо в общем случае ^{*}.

2. Пусть в объеме V_1 находится газ, содержащий N атомов в спиновом состоянии с матрицей плотности $\hat{A}$, а в объеме $V_2 (= V_1)$, отделенном от V_1 непроницаемой перегородкой, находится газ, содержащий N таких же атомов в спиновом состоянии с матрицей плотности $\hat{B}$. В общем случае $\hat{A}$ и $\hat{B}$ — эрмитовские положительно определенные $(2s+1)$ -рядные матрицы со следом, равным 1 ^{**}. С точностью до не интересующих нас аддитивных членов типа $Nf(T)$, зависящих от температуры, энтропии газов A и B до перемешивания имеют вид:

$$\begin{aligned} S_A(N, V) &= -kN \operatorname{Sp} \hat{A} \ln \hat{A} + kN \ln \frac{V}{N}; \\ S_B(N, V) &= -kN \operatorname{Sp} \hat{B} \ln \hat{B} + kN \ln \frac{V}{N}, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\operatorname{Sp} \hat{A} \ln \hat{A} = \sum_{i=1}^{2s+1} a_i \ln a_i, \quad \operatorname{Sp} \hat{B} \ln \hat{B} = \sum_{i=1}^{2s+1} b_i \ln b_i,$$

a_i и b_i — собственные значения матриц $\hat{A}$ и $\hat{B}$ соответственно ($a_i \geq 0$; $b_i \geq 0$). Формула типа (2) для смешанных квантовых ансамблей была впервые указана фон Нейманом ⁽²⁾. Если время спиновой релаксации гораздо больше характерного времени диффузии (см. ⁽¹⁾), после полного перемешивания газов в объеме $2V$ матрица плотности будет иметь вид

$$\hat{C} = 1/2 (\hat{A} + \hat{B}). \quad (3)$$

Отсюда, изменение энтропии

$$\begin{aligned} \Delta S_{AB}(N) &= S_C(N, 2V) - S_A(N, V) - S_B(N, V) = kN \operatorname{Sp} \hat{A} \ln \hat{A} + \\ &+ kN \operatorname{Sp} \hat{B} \ln \hat{B} - kN \operatorname{Sp} (\hat{A} + \hat{B}) \ln \frac{\hat{A} + \hat{B}}{2}. \end{aligned} \quad (4)$$

^{*} Как и в работе ⁽¹⁾, мы для определенности говорим о спине, хотя все дальнейшие выводы относятся к любому дискретному квантовому числу, характеризующему внутреннее состояние атома.

^{**} Для спина $1/2$ $\hat{A} = 1/2(1 + \sigma \mathbf{P}^{(A)})$, $\hat{B} = 1/2(1 + \sigma \mathbf{P}^{(B)})$, где σ — векторный оператор Паули, $\mathbf{P}^{(A)}$ и $\mathbf{P}^{(B)}$ — векторы поляризации газов.

3. Рассмотрим важный частный случай, когда $\hat{A}$ и $\hat{B}$ отвечают чистым ансамблям с волновыми функциями $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$. Для чистых состояний одно из собственных значений матрицы плотности равно 1, остальные нули. Следовательно, в формуле (2) мы должны положить $\text{Sp } \hat{A} \ln \hat{A} = -\text{Sp } \hat{B} \ln \hat{B} = 0$. Решая далее стандартную задачу об определении собственных значений эрмитовской матрицы $\hat{C}$, получим

$$c_1 = 1/2(1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|), \quad c_2 = 1/2(1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|), \quad (5)$$

$$c_3 = c_4 = \dots c_{2s+1} = 0.$$

Собственным значениям c_1 и c_2 соответствуют спинорные функции

$$\psi_1^{(C)} = \frac{\psi^{(A)} + \psi^{(B)} e^{i\eta}}{\sqrt{2(1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|)}}, \quad \psi_2^{(C)} = \frac{\psi^{(A)} - \psi^{(B)} e^{i\eta}}{\sqrt{2(1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|)}}, \quad (6)$$

где $\eta = \arg \langle \psi^{(B)} | \psi^{(A)} \rangle$. С учетом (3), (4) и (5) мы приходим к соотношению

$$\Delta S = -kN \left[(1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \frac{1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|}{2} + \right. \\ \left. + (1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \frac{1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|}{2} \right], \quad (7)$$

полученному в (1) для $s = 1/2$.

4. Вернемся к общему выражению (4). Предположим сначала, что матрицы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют. Тогда мы можем написать

$$\Delta S_{AB}(N) = kN \left(\sum_{i=1}^{2s+1} a_i \ln a_i + \sum_{i=1}^{2s+1} b_i \ln b_i - \sum_{i=1}^{2s+1} (a_i + b_i) \ln \frac{a_i + b_i}{2} \right). \quad (8)$$

Поскольку $\sum_{i=1}^{2s+1} a_i \ln a_i \geq \sum_{i=1}^{2s+1} a_i \ln \frac{a_i + b_i}{2}$ (см. (1, 3)), ясно, что $\Delta S_{AB} \geq 0$.

С другой стороны, из неравенства $a_i \ln \frac{a_i}{a_i + b_i} \leq 0$ следует, что $\Delta S_{AB}(N) \leq 2kN \ln 2$. Таким образом, для коммутирующих матриц $\hat{A}$ и $\hat{B}$ неравенство (1) доказано. При этом, согласно (8), при $\hat{A} = \hat{B}$ (критерий одинаковости газов) величина $\Delta S = 0$. Если же $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} = 0$ (критерий полной различимости газов), то изменение энтропии $\Delta S = 2kN \ln 2$.

5. Перейдем теперь к общему случаю. Пусть матрицы $\hat{A}$ и $\hat{B}$, вообще говоря, не коммутируют друг с другом. Поставим в соответствие матрице $\hat{B}$ две матрицы $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$, которые определим следующим образом:

- а) собственные значения $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$, с точностью до перестановки нумерующих их индексов, совпадают с собственными значениями матрицы $\hat{B}$;
- б) $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$ коммутируют друг с другом и с матрицей $\hat{A}$;
- в) если пронумеровать собственные значения $\hat{A}$ в порядке

$$a_1 \geq a_2 \geq a_3 \dots \geq a_{2s+1}, \quad (9)$$

то соответствующие тем же базисным функциям собственные значения $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$ расположатся в порядке

$$b_1^{(1)} \geq b_2^{(1)} \geq \dots \geq b_{2s+1}^{(1)}, \quad (10a)$$

$$b_1^{(2)} = b_{2s+1}^{(1)} \leq b_2^{(2)} = b_{2s}^{(1)} \leq \dots \leq b_{2s+1}^{(2)} = b_1^{(1)}. \quad (10b)$$

Справедлива следующая

Теорема. Пусть $\hat{A}$ и $\hat{B}$ — эрмитовские положительно определенные матрицы одного ранга со следом, равным 1, а $F(x)$ — дважды дифферен-

цируемая функция в интервале $0 \leq x \leq 2$. Тогда, если в этом интервале $\frac{d^2 F(x)}{dx^2} \geq 0$, то

$$\text{Sp} F(\hat{A} + \hat{B}^{(n)}) \leq \text{Sp} F(\hat{A} + \hat{B}) \leq \text{Sp} F(\hat{A} + \hat{B}^{(1)}) \quad (11)$$

(напомним, что $\text{Sp} F(\hat{A} + \hat{B}) = \sum_{i=1}^{2s+1} F(\lambda_i)$, где λ_i — собственные значения матрицы $\hat{A} + \hat{B}$).

Доказательство. Рассмотрим множество эрмитовских положительно определенных матриц B , связанных друг с другом унитарными преобразованиями. Все матрицы этого множества обладают одними и теми же собственными значениями. Поэтому, если фиксировать матрицу $\hat{A}$, мы можем поставить им в соответствие одни и те же матрицы $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$. Пусть величина $\text{Sp} F(\hat{A} + \hat{B})$, определенная на множестве матриц $\hat{B}$, принимает экстремальное значение (максимум или минимум) при $\hat{B} = \hat{\tilde{B}}$. Обозначим

$$Z = \text{Sp} F(\hat{A} + \hat{U}^* \hat{\tilde{B}} \hat{U}) - \text{Sp} F(\hat{A} + \hat{\tilde{B}}),$$

где $\hat{U}$ — унитарная матрица. Для $\hat{U}$ справедливо представление $\hat{U} = e^{i\epsilon \hat{H}}$, где ϵ — действительная величина, $\hat{H}$ — эрмитова матрица. В соответствии с этим при малых $|\epsilon|$

$$\begin{aligned} \hat{A} + \hat{U}^* \hat{\tilde{B}} \hat{U} &= \hat{A} + \hat{\tilde{B}} - i\epsilon (\hat{H} \hat{\tilde{B}} - \hat{\tilde{B}} \hat{H}) + \epsilon^2 \hat{H} \hat{\tilde{B}} \hat{H} - \\ &- \frac{1}{2} \epsilon^2 (\hat{H}^2 \hat{\tilde{B}} + \hat{\tilde{B}} \hat{H}^2) + o(\epsilon^3). \end{aligned} \quad (12)$$

Представим Z в виде

$$Z = \sum_{i=1}^{2s+1} F'(\lambda_i) (\lambda'_i - \lambda_i) + o((\lambda'_i - \lambda_i)^2), \quad (13)$$

где λ_i и λ'_i — собственные значения матриц $\hat{A} + \hat{\tilde{B}}$ и $\hat{A} + \hat{U}^* \hat{\tilde{B}} \hat{U}$ соответственно, $F'(x) = dF(x)/dx$.

Если $\hat{\tilde{B}}$ отвечает максимуму величин $\text{Sp} F(\hat{A} + B)$, то независимо от знака ϵ и конкретного вида $\hat{H}$, $Z \leq 0$, в случае минимума всегда $Z \geq 0$. Это означает, что величина Z , а следовательно, и разности $\lambda'_i - \lambda_i$, не могут быть порядка ϵ . Согласно теории возмущений

$$\lambda'_i - \lambda_i = 2\epsilon \text{Im} \sum_{k=1}^{2s+1} H_{ik} \tilde{B}_{ki} + o(\epsilon^2), \quad (14)$$

где H_{ik} и $\tilde{B}_{ki}$ — элементы матриц $\hat{H}$ и $\hat{\tilde{B}}$ в представлении собственных состояний матрицы $\hat{A} + \hat{\tilde{B}}$. Требование $\text{Im} \sum_{k=1}^{2s+1} H_{ik} \tilde{B}_{ki} = 0$ (с учетом эрмитовости $\hat{H}$ и $\hat{\tilde{B}}$) дает

$$B_{ki} = \tilde{b}_i \delta_{ik}. \quad (15)$$

Отсюда следует, что матрицы $\hat{\tilde{B}}$ и $\hat{A}$ должны коммутировать. При этом $\lambda_i = a_i + \tilde{b}_i$.

С помощью теории возмущений найдем теперь $(\lambda'_i - \lambda_i)$ во втором порядке по параметру ϵ . Согласно (12) и (15),

$$\begin{aligned} \lambda'_i - \lambda_i &= \epsilon^2 \sum_{l=1}^{2s+1} |H_{il}|^2 \tilde{b}_l - \epsilon^2 \sum_{l=1}^{2s+1} |H_{il}|^2 \tilde{b}_i + \epsilon^2 \sum_{l \neq i}^{2s+1} \frac{|H_{il}|^2 (\tilde{b}_i - \tilde{b}_l)}{a_i - a_l + \tilde{b}_i - \tilde{b}_l} = \\ &= -\epsilon^2 \sum_{l \neq i}^{2s+1} |H_{il}|^2 \frac{2(a_i - a_l)(\tilde{b}_i - \tilde{b}_l)}{a_i - a_l + \tilde{b}_i - \tilde{b}_l}. \end{aligned} \quad (16)$$

Отсюда

$$Z = -\varepsilon^2 \sum_{i=1}^{2s+1} \sum_{l>i}^{2s+1} \frac{F'(a_i + \tilde{b}_i) - F'(a_l + \tilde{b}_l)}{a_i + \tilde{b}_i - a_l - \tilde{b}_l} |H_{il}|^2 (a_i - a_l)(\tilde{b}_i - \tilde{b}_l). \quad (17)$$

Поскольку по определению $\frac{d^2 F(x)}{dx^2} \geq 0$, ясно, что все величины $K_{il} = \frac{F'(\lambda_i) - F'(\lambda_l)}{\lambda_i - \lambda_l} \geq 0$. В результате из условия максимума $Z \leq 0$ следует, что для всех i и l

$$(a_i - a_l)(\tilde{b}_i^{(\max)} - \tilde{b}_l^{(\max)}) \geq 0. \quad (18)$$

Аналогично, из условия минимума $Z \geq 0$ следует, что для всех i и l

$$(a_i - a_l)(\tilde{b}_i^{(\min)} - \tilde{b}_l^{(\min)}) \leq 0. \quad (19)$$

Легко видеть, что условия (18) и (19) полностью эквивалентны определениям матриц $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$ соответственно по отношению к A (см. (9), (10a), (10б). Таким образом, $\hat{B}^{(\max)} = \hat{B}^{(1)}$, $\hat{B}^{(\min)} = \hat{B}^{(2)}$.

Тем самым соотношение (11) доказано.

6. Если в интервале $-0 \leq x \leq 2 \frac{d^2 F(x)}{dx^2} \leq 0$, в формуле (11), очевидно, следует произвести замену $\hat{B}^{(1)} \leftrightarrow \hat{B}^{(2)}$. В частности

$$\begin{aligned} -\text{Sp}(\hat{A} + \hat{B}^{(1)}) \ln \frac{\hat{A} + \hat{B}^{(1)}}{2} &\leq -\text{Sp}(\hat{A} + \hat{B}) \ln \frac{\hat{A} + \hat{B}}{2} \leq \\ &\leq -\text{Sp}(\hat{A} + \hat{B}^{(2)}) \ln \frac{\hat{A} + \hat{B}^{(2)}}{2}. \end{aligned} \quad (20)$$

Отсюда на основании (4) мы для изменения энтропии можем написать (при $\hat{B} \neq \hat{B}^{(1)}, \hat{B}^{(2)}$)

$$\Delta S_{AB^{(1)}}(N) < \Delta S_{AB}(N) < \Delta S_{AB^{(2)}}(N). \quad (22)$$

Поскольку, в соответствии с выводами раздела (4), для величин $\Delta S_{AB^{(1)}}(N)$ и $\Delta S_{AB^{(2)}}(N)$ справедливо соотношение (1) ($\hat{A}$, $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$ коммутируют), ясно, что из (21) следует справедливость (1) для произвольных матриц плотности A и B (конечно, при указанных выше условиях перемешивания). При этом выписанные ранее равенства $\hat{A} = \hat{B}$ и $\hat{A}\hat{B} = 0$ (для чистых ансамблей соответственно, $\psi^{(A)} = \psi^{(B)}$ и $\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle = 0$) в общем случае представляют собой необходимые и достаточные условия для минимального и максимального изменения энтропии при перемешивании поляризованных газов.

Автор выражает глубокую благодарность Б. Н. Валуеву, М. И. Подгорецкому за обсуждение и ценные замечания.

Объединенный институт ядерных исследований
Дубна Моск. обл.

Поступило
30 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ДАН, 194, № 3 (1970). ² Дж. фон Нейман, Математические основы квантовой механики, гл. 5, «Наука», 1964.
³ Л. Бриллюэн, Наука и теория информации, гл. 2, М., 1960.