

ЕЩЕ ОДИН ПОДХОД К ПАРАДОКСУ ЛОШМИДТА

Л. А. Мельниковский*

Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 марта 2018 г.

Работы Льва Петровича Питаевского могут служить ориентиром для выбора интересной темы исследований. Примером является статья [1], популяризирующая строгие результаты в неравновесной статистической физике. В настоящей заметке строго доказано, что неравновесное состояние, в среднем, является локальным минимумом энтропии. Это утверждение по смыслу соответствует «возрастанию энтропии», имеющему место в статистической механике, и не нарушает симметрию микроскопического движения по отношению к обращению времени: первая производная от энтропии по времени равна нулю $\dot{S} = 0$, а вторая — неотрицательна $\ddot{S} \geq 0$.

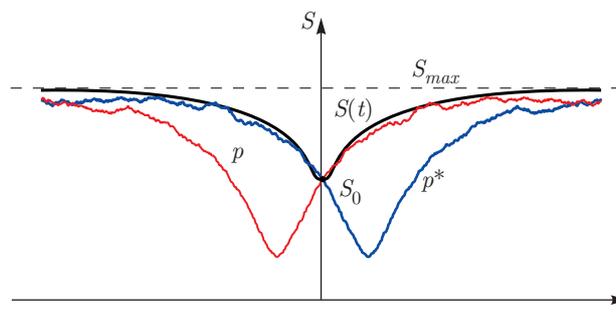
Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 85-летию Л. П. Питаевского

DOI: 10.1134/S0044451018110160

1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно второму закону термодинамики, наиболее вероятным следствием начального неравновесного состояния замкнутой системы является монотонный рост ее энтропии [2]. Это утверждение часто записывают в виде неравенства $\dot{S} \geq 0$, которое проводит явное различие между прошлым и будущим. О такой асимметрии обычно говорят как о необратимости термодинамики и противопоставляют ее совершенной симметрии механики (как классической, так и квантовой) по отношению к обращению времени. Одно из возражений (также известное как парадокс Лошмидта) к доказательству H -теоремы Больцмана основано на этом противоречии: не должно быть возможным выделить предпочтительное направление времени, базирываясь на симметричной динамике.

Чтобы разрешить это затруднение, мы следуем соображениям, обсуждавшимся Бронштейном, Ландау [3] и Пайерлсом [4]. Рассмотрим равновесный ансамбль, состоящий из большого количества экземпляров одной и той же замкнутой системы. Обратимые по времени уравнения движения определяют путь (последовательность состояний) для каждой реализации. Проекция этих путей на плоскость



Некоторый «прямой» путь p с энтропией $s(t)$, соответствующий «обратный» путь p^* с энтропией $s(-t)$ и «средняя» энтропия $S(t)$

(t, S) — это графики зависящей от времени энтропии $s(t)$. Флуктуации отвечают за отклонения $s(t)$ от равновесной энтропии S_{max} . Средняя энтропия не зависит от времени: $\langle s(t) \rangle = \text{const} \lesssim S_{max}$.

Теперь выберем подансамбль, соответствующий одной и той же энтропии $s(0) = S_0 < S_{max}$ в момент $t = 0$, см. рисунок. Соответствующие пути представляют более или менее невероятные флуктуации, проекции этих путей на плоскость (t, S) проходят через S_0 при $t = 0$. Для каждого пути p (с энтропией $s(t)$) существует сопряженный, обращенный по времени путь p^* (с энтропией $s(-t)$ — сама энтропия инвариантна по отношению к обращению времени). Этот подансамбль симметричен по отношению к обращению времени и вероятности «прямых» и

* E-mail: leva@kapitza.ras.ru

«обратных» путей равны. Усредненный график тоже совершенно симметричен. Условная усредненная энтропия (обозначаемая ниже $\langle \dots \rangle_0 \equiv \langle \dots \rangle_{s(0)=S_0}$) больше не постоянна $S(t) \equiv \langle s(t) \rangle_0 \neq \text{const}$, но является четной функцией времени, $S(t) = S(-t)$, и имеет нулевую производную в начале отсчета времени:

$$\dot{S}(0) = \langle \dot{s}(0) \rangle_0 = 0. \quad (1)$$

Второй закон термодинамики в этой картине означал бы, что функция $S(t)$ имеет минимум при $t = 0$. Локальная симметричная по отношению к обращению времени формулировка Второго закона, таким образом, дается неравенством

$$\ddot{S}(0) = \langle \ddot{s}(0) \rangle_0 \geq 0. \quad (2)$$

Интересно, что это утверждение допускает строгий анализ.

2. КЛАССИЧЕСКИЙ ПРИМЕР

Рассмотрим простую задачу о термализации замкнутой системы, состоящей из двух подсистем с различающимися в начальный момент температурами T_1 и T_2 . Полная функция Гамильтона $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + H_2(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ задает сохраняющуюся полную энергию системы и учитывает вклад взаимодействия. Обозначим обобщенные координаты и импульсы всей системы как \mathbf{q} и \mathbf{p} . Начальная функция распределения соответствует локальному равновесию:

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\exp(-N(\mathbf{q}, \mathbf{p}))}{\int \exp(-N(\mathbf{q}, \mathbf{p})) d\mathbf{q} d\mathbf{p}} \equiv Ae^{-N(\mathbf{q}, \mathbf{p})},$$

где $A > 0$ — постоянная нормировки, а $N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ — «взвешенная функция Гамильтона»:

$$N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{H_1(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{T_1} + \frac{H_2(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{T_2}.$$

Похожая ситуация обсуждается в работе [5], но в этом сценарии взаимодействие «включается» только временно. Удобно следить за изменением величины $N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$: в замкнутой системе она однозначно определяет передачу энергии (или тепла) между подсистемами.

Динамику величины N вблизи начального состояния (так что T_1 и T_2 можно считать постоянными) следует идентифицировать с производством энтро-

пии, в соответствии с (1) скорость в начальный момент времени равна нулю¹⁾:

$$\begin{aligned} \dot{S} = \langle \dot{s} \rangle_0 &= \langle \dot{s}_1 + \dot{s}_2 \rangle_0 = \left\langle \frac{\dot{H}_1}{T_1} + \frac{\dot{H}_2}{T_2} \right\rangle_0 \equiv \langle \dot{N} \rangle_0 = \\ &= \int \dot{N} \rho d\mathbf{q} d\mathbf{p} = A \int \dot{N} e^{-N} d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \\ &= -A \int \frac{d}{dt} e^{-N} d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Как и следовало ожидать из второго закона термодинамики (2), вторая производная оказывается неотрицательной:

$$\begin{aligned} \langle \ddot{N} \rangle_0 &= \int \ddot{N} \rho d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \\ &= A \int \ddot{N} e^{-N} d\mathbf{q} d\mathbf{p} = -A \int \dot{N} \frac{d}{dt} e^{-N} d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \\ &= A \int (\dot{N})^2 e^{-N} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \geq 0. \end{aligned} \quad (4)$$

3. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ ПРИМЕР

Аналогичный результат можно получить для квантовомеханической эволюции. Гамильтонианы обеих подсистем эрмитовы, их сумма дает полный гамильтониан $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$. Матрица плотности начального состояния опять соответствует состоянию локального равновесия с температурами T_1 и T_2 :

$$\hat{\rho} = \frac{\exp(-\hat{N})}{\text{Tr} \exp(-\hat{N})} \equiv Ae^{-\hat{N}},$$

где $\hat{N} = \hat{H}_1/T_1 + \hat{H}_2/T_2$. Заметим, что из-за взаимодействия ($[\hat{H}_1, \hat{H}_2] \neq 0$) матрицу плотности нельзя факторизовать:

$$e^{-\hat{N}} \neq e^{-\hat{H}_1/T_1} e^{-\hat{H}_2/T_2}.$$

Оператор \hat{N} тоже эрмитов и его собственные векторы образуют полный набор. Они также являются собственными для матрицы плотности:

$$\hat{N} |n\rangle = n |n\rangle, \quad \hat{\rho} |n\rangle = Ae^{-n} |n\rangle.$$

Для начала, опять, проверим, что первая производная не разрушает симметрию по отношению к обращению времени:

$$\langle \dot{\hat{N}} \rangle_0 = \text{Tr} \hat{\rho} \dot{\hat{N}} = i \text{Tr} \hat{\rho} [\hat{H}, \hat{N}] = 0. \quad (5)$$

¹⁾ Преобразования в уравнениях (3) и (4) базируются на теореме Лиувилля: $\int \dot{f}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 0$ для произвольной динамической переменной $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$.

Усреднение второй производной оказывается чуть сложнее (ниже мы обозначаем $H_{nn'}$ = $\langle n | \hat{H} | n' \rangle$):

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle_0 &= \text{Tr} \hat{\rho} \hat{N} = -\text{Tr} \hat{\rho} [\hat{H}, [\hat{H}, \hat{N}]] = \\ &= -\text{Tr} (\hat{H} \hat{N} \hat{\rho} \hat{H} - \hat{\rho} \hat{H} \hat{N} \hat{H} - \hat{N} \hat{H} \hat{\rho} \hat{H} + \hat{\rho} \hat{N} \hat{H} \hat{H}) = \\ &= -A \sum_{nn'} (H_{nn'} n' e^{-n'} H_{n'n} - e^{-n} H_{nn'} n' H_{n'n} - \\ &\quad - n H_{nn'} e^{-n'} H_{n'n} + e^{-n} n H_{nn'} H_{n'n}) = \\ &= -A \sum_{nn'} |H_{nn'}|^2 (n' - n) (e^{-n'} - e^{-n}) \geq 0. \quad (6) \end{aligned}$$

Это неравенство подразумевает, что рассмотренное неравновесное состояние является локальным минимумом энтропии: оно происходит, в среднем, из состояний с более высокой энтропией и эволюционирует, в среднем, в состояния с еще более высокой энтропией. Другими словами, при $t \gtrsim 0$ энергия, в среднем, течет от более горячей подсистемы к более холодной.

Мы разделяли систему на две части только для удобства, доказательство не зависит от точного числа подсистем. Полученный результат можно приме-

нить к произвольному пространственному распределению температуры $T(\mathbf{x})$, используя определение

$$\hat{N} = \int \frac{\hat{H}_{\mathbf{x}}}{T(\mathbf{x})} d\mathbf{x},$$

где $\hat{H}_{\mathbf{x}}$ — плотность гамильтониана.

Я благодарю А. Ф. Андреева и О. А. Судакова за полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Питаевский, УФН **181**, 647 (2011).
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика, ч. 1*, Наука, Москва (1995).
3. М. Р. Bronstein and L. D. Landau, Phys. Z. Sowjet. **4**, 114 (1933); в сб. *Собр. трудов Л. Д. Ландау*, под ред. Е. М. Лифшица, Наука, Москва (1969), с. 92.
4. Р. Пайерлс, *Сюрпризы в теоретической физике*, Наука, Москва (1988).
5. С. Jarzynski and D. K. Wójcik, Phys. Rev. Lett. **92**, 230602 (2004).