

13,14

Матрица плотности и температура изолированного тела

© Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: n.gorobey@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 11 мая 2025 г.

Принята к публикации 11 мая 2025 г.

Матрица плотности для изолированного тела определена как преобразование Лапласа матрицы плотности статистического ансамбля Гиббса. На этой основе определена температура изолированного тела как функция его энергии. Определена температура изолированного ансамбля гармонических осцилляторов, которая находится в соответствии с законом равнораспределения энергии. Рассмотрен термоупругий эффект при механическом нагружении ангармонических осцилляторов как следствие их параметрического возбуждения с использованием адиабатических инвариантов.

Ключевые слова: энергия, квантование, матрица плотности, ангармонический осциллятор, термоупругий эффект.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60759.68-25

1. Введение

Распределение Гиббса не может быть использовано без поправок для изолированного тела, поскольку оно предсказывает ненулевые флуктуации энергии, тогда как, по определению, энергия изолированного тела постоянна [1]. Конечно, в равновесии для малых подсистем большого тела это распределение выполняется с большой точностью. Тем не менее, поиск адекватной замены распределения Гиббса для изолированного тела имеет принципиальное значение. В этом поиске мы будем опираться на глубокую связь между нерелятивистской квантовой механикой и статистическим распределением Гиббса. Она заключается в том, что параболическое уравнение для статистического оператора (матрицы плотности)

$$-\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = \hat{H}\rho, \quad (1)$$

где $\beta = 1/(k_B T)$ получается из нестационарного уравнения Шредингера переходом к мнимому времени [2]:

$$t = -i\hbar\beta. \quad (2)$$

В этой связи мы видим и возможность для модификации распределения. В работе [3] предложена модификация статистического распределения для изолированного тела путем перехода к формализму ковариантной квантовой теории. Основанием для ковариантности служит то, что для изолированного тела отсутствует понятие внешней температуры, задаваемой термостатом, так же, как и внешнего времени. Однако сам переход к ковариантному формализму был осуществлен с избыточной детализацией, затрудняющей вычисления. В отличие

от [3], в настоящей работе уравнение

$$C(p, q) \equiv H(p, q) - E = 0 \quad (3)$$

рассматривается не как дополнительное, а как основное динамическое уравнение связи ковариантной формы механики.

2. Ковариантная квантовая механика изолированного тела

Основным уравнением „движения“ в квантовой механике изолированного тела является стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (4)$$

которое мы здесь будем рассматривать как уравнение связи в ковариантной квантовой теории. Для этого мы начнем с ковариантной формы классической механики, каноническое действие которой имеет вид

$$I = \int_0^1 d\tau [p(\tau), \dot{q}(\tau) - N(\tau)C(p(\tau), q(\tau))], \quad (5)$$

где $N(\tau)$ — произвольный множитель Лагранжа; точкой обозначена производная по параметру τ . Выбор параметризации траектории здесь произволен, и поэтому квантование должно быть ковариантным. Переход к ковариантной квантовой теории теперь осуществим, записав пропагатор для уравнения Шредингера (4) в виде инвариантного функционального интеграла. Общая формулировка этой теории содержится в теореме

Баталина–Фрадкина–Вилковысского (БФВ) [4,5]. Однако, в простейшем случае репараметризационно инвариантной теории с действием (5) результирующее выражение для инвариантного пропагатора получается также просто [6]: решение уравнения

$$-\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \beta} = (\hat{H} - E)\hat{\rho} \quad (6)$$

— матрицу плотности $\rho(q, q'; \beta, E)$, удовлетворяющую начальному условию $\rho(q, q'; \beta, E) = \delta(q - q')$, следует интегрировать по параметру $\beta \in [0, \infty]$:

$$D(q, q'; E) = \int_0^\infty d\beta \rho(q, q'; \beta, E). \quad (7)$$

Полученный результат можно сформулировать иначе: $D(q, q'; E)$ является преобразованием Лапласа [7] матрицы плотности $\rho(q, q'; \beta)$ — решения уравнения (1), соответствующей распределению Гиббса, или резольвентой оператора $\hat{H}$ [8]. Эту величину, зависящую от энергии E , мы и принимаем в качестве матрицы плотности изолированного тела. Конкретизируя вид исходной функции Лагранжа тела,

$$L = \frac{1}{2} m_{lk} \dot{q}_l \dot{q}_k - V(q), \quad (8)$$

представим матрицу плотности $\rho(q, q'; \beta)$ в виде функционального интеграла Фейнмана [9]:

$$\rho(q, q'; \beta) = \int Dq \exp \left\{ - \int_0^\beta d\tau \left[\frac{1}{2} m_{lk} \dot{q}_l \dot{q}_k + V \right] \right\}. \quad (9)$$

Как и для исходной матрицы плотности, мы полагаем, что $D(q, q; E)$ равна плотности вероятности того, что система будет обнаружена в окрестности точки q конфигурационного пространства, а

$$Z(E) = \int dq D(q, q; E) \quad (10)$$

есть статистическая сумма для изолированного тела. Температуру изолированного тела определим теперь так [10]:

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln Z(E)}{\partial E}. \quad (11)$$

Мы основываемся здесь на том, что статистическое распределение для изолированного тела „не сильно“ отличается от распределения Гиббса, которое является функцией безразмерного отношения $E/(k_B T)$.

3. Температура изолированного ансамбля гармонических осцилляторов

Здесь надо уточнить, что по нашему предположению, термодинамическое равновесие в изолированном ансамбле устанавливается за счет слабого ангармонического взаимодействия осцилляторов, которым мы будем

в вычислениях пренебрегать. Воспользуемся матрицей плотности для гармонического осциллятора в случае распределения Гиббса [2]:

$$\rho_1(q, q'; \beta) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \operatorname{sh}(2f)}} \times \exp \left\{ - \frac{m\omega}{2\hbar \operatorname{sh}(2f)} [(q + q') \operatorname{ch}(2f) - 2qq'] \right\}, \quad (12)$$

где $f = \hbar\omega\beta/2$. Статистическая сумма ансамбля осцилляторов:

$$Z_N(\beta) = \int \prod_k dq_k \rho_1(q_k, q_k; \beta) = (\operatorname{sh} f)^{-N}. \quad (13)$$

Статистическую сумму изолированного ансамбля находим с помощью преобразования Лапласа:

$$\begin{aligned} Z_N(E) &= \int_0^\infty d\beta Z_N(\beta) \exp(E\beta) \\ &= \int_0^\infty d\beta \exp(-N \ln \operatorname{sh} f + E\beta). \end{aligned} \quad (14)$$

Вычислим интеграл в (14) приближенно методом перевала [11]:

$$Z_N(E) \approx \sqrt{\frac{2\pi}{N}} \frac{2}{\hbar\omega} \operatorname{sh} f_0 \exp(-N \ln \operatorname{sh} f_0 + E\beta_0), \quad (15)$$

где f_0 определяется соотношением

$$\operatorname{cth} f_0 = \frac{2E}{\hbar\omega N}. \quad (16)$$

Обратим внимание, что это соотношение связывает температуру ансамбля со средней энергией осциллятора в статистической механике Гиббса, если положить $E/N = \langle E_{\text{osc}} \rangle$ [2]. Это и есть искомое определение температуры для большого изолированного ансамбля осцилляторов. Найдем, однако, поправку к собственной температуре ансамбля, связанную с его конечностью. По формуле (11), температура изолированного ансамбля при заданной его полной энергии равна

$$k_B T = \left(\beta_0 - \frac{\operatorname{ch}^2 f_0}{E} \right)^{-1}. \quad (17)$$

При высокой энергии возбуждения осцилляторов

$$k_B T \propto \frac{E}{N-1}, \quad (18)$$

что соответствует закону равномерного распределения энергии при большом значении N . Заметим, что для малых N такое определение температуры отклоняется от закона равномерного распределения энергии, а в случае одного осциллятора вообще не применимо. Это объясняется тем, что собственная температура тела (ансамбля) устанавливается перераспределением энергии внутри него, а не в равновесии с термостатом.

4. Термоупругий эффект

Первоначальной целью поиска статистического распределения для изолированного тела явился термоупругий эффект [12], который заключается в небольшом изменении температуры тела при его адиабатическом механическом нагружении. Понятно, что изоляция тела здесь является важным условием. Также очевидна ангармоническая природа этого эффекта. Если ограничиться первым порядком теории возмущений по кубическому ангармонизму, для объяснения термоупругого эффекта достаточным будет также адиабатическое приближение, в котором энергия системы меняется параметрически (см. [13]). В классической области высоких возбуждений (температур) воспользуемся законом равнораспределения энергии (18) и механическим адиабатическим инвариантом [14]:

$$J = E/\omega, \quad (19)$$

где частота осциллятора зависит от внешней силы F —

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{2gF}{k}}, \quad (20)$$

а k, g — гармоническая и ангармоническая константы потенциала. Отсюда для изолированного ансамбля осцилляторов при адиабатическом механическом нагружении получаем [13]:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta \omega}{\omega_0} = \frac{gF}{k}. \quad (21)$$

В области низких возбуждений (температур) адиабатическим инвариантом следует считать среднюю степень возбуждения осциллятора $\langle J \rangle$, поскольку при адиабатическом нагружении вероятность квантовых переходов стремится к нулю [15]. Подставляя

$$E = N\hbar\omega \left(\langle J \rangle + \frac{1}{2} \right) \quad (22)$$

в (17) и учитывая также, что, согласно (16),

$$\beta_0 = \frac{2}{\hbar\omega} \operatorname{arcctth}(2\langle J \rangle + 1), \quad (23)$$

находим температуру изолированного ансамбля гармонических осцилляторов при низких возбуждениях $\langle J \rangle$:

$$k_B T = \frac{\hbar\omega}{2} \left[\operatorname{arcctth}(2\langle J \rangle + 1) - \frac{(2\langle J \rangle + 1)}{(2\langle J \rangle + 1)^2 - 1} \right]^{-1}. \quad (24)$$

Обратим внимание, что при нулевом возбуждении осцилляторов ($\langle J \rangle = 0$) температура ансамбля равна нулю, как и для ансамбля Гиббса. Зависимость температуры от нагрузки целиком определяется зависимостью частоты (20), так что классическая формула (21) сохраняется и при низких температурах. Этот результат отличается от полученного в работе [16], где обсуждается термоупругий эффект при низких температурах с использованием распределения Гиббса.

Мы здесь рассмотрели термоупругий эффект в первом порядке теории возмущений по кубическому ангармонизму, где было достаточно адиабатического приближения. Высшие порядки ангармонизма и теории возмущений следует учитывать, раскладывая в степенной ряд экспоненту в (9).

5. Заключение

Как ожидалось с самого начала, температура изолированного тела, определяемая по формуле (11), „не сильно“ отличается от температуры ансамбля Гиббса. Для ансамбля гармонических осцилляторов это отличие определяется вторым слагаемым в квадратных скобках в (24). В классической области больших возбуждений отличие исчезает, но оно существенно при низких температурах.

Как измерить температуру изолированного тела? В классической области можно использовать обычные способы термометрии. При низких возбуждениях, согласно (24), некоторые макроскопические характеристики термометрического тела должны явно зависеть от степени его возбуждения $\langle J \rangle$.

Еще один вопрос — с какой энергией связана температура изолированного тела? Если тело в данный момент находится в силовом поле F , оно деформировано, и обладает статической потенциальной энергией $V(q_0)$, где q_0 — статическая равновесная конфигурация атомов. Эта энергия, очевидно, не связана с температурой изолированного тела, и ее следует вычесть из полной внутренней энергии. Кроме того, если ангармоническое тело возбуждено (нагрето), оно также деформировано, и имеется соответствующий вклад в энергию. Однако эти постоянные вклады в энергию возникают автоматически при вычислении интегралов (9) и (10) методом перевала, а при преобразовании Лапласа (7) также автоматически вычитаются из полной энергии E . Это обосновывает выделение из полной энергии тела статической потенциальной энергии макроскопической деформации [17], и в то же время делает излишним в предложенном формализме.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика, ч. 1, 3-е изд. Наука, М. (1976). 584 с.
- [2] R.P. Feynman. Statistical Mechanics: A Set Of Lectures. CRC Press (2018). 372 p.
- [3] N. Gorobey, A. Lukyanenko, A.V. Goltsev. arXiv:2205.07232 [con.mat.stat-mech]. Submitted 15 May 2022. 4 p.
- [4] E.S. Fradkin, G.A. Vilkovisky. Phys. Lett. B **55**, 2, 224 (1975).
- [5] A. Batalin, G.A. Vilkovisky, Phys. Lett. B **69**, 3, 309 (1977).

- [6] J. Govaerts. A note on the Fradkin–Vilkovisky theorem. CERN-TH 5010/88 (1988).
- [7] Б. Ван дер Поль, Х. Бреммер. Операционное исчисление на основе двустороннего преобразования Лапласа. Изд-во ИЛ, М. (1952). 507 с. [B. van der Pol, H. Bremmer. Operational Calculus Based on the Two-Sided Laplace Integral. Cambridge University Press, Cambridge (1950).]
- [8] М.А. Наймарк. Линейные дифференциальные операторы. Физматлит, М. (2010). 526 с.
- [9] R.P. Feynman, A.R. Hibbs. Quantum Mechanics and Path Integrals. Dover Publications, Inc. (2012). 384 p.
- [10] Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко, А.В. Гольцев. ФТТ **64**, 11, 1808 (2022). [N.N. Gorobey, A.S. Lukyanenko, A.V. Goltsev. Phys. Solid State **64**, 11, 1773 (2022).]
- [11] М.В. Федорюк. Метод перевала. Сер. Физико-математическое наследие: математика (математический анализ) (2022). 368 с.
- [12] W. Thompson (Lord Kelvin). Trans. Roy. Soc. Edinburgh **20**, Part II, 261 (1853).
- [13] A.I. Slutsker, V.P. Volodin. Thermochimica Acta **247**, 1, 111 (1994).
- [14] L.D. Landau, E.M. Lifshitz. Mechanics, 3rd ed. Butterworth-Heinemann, Oxford (2000). 170 p.
- [15] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Наука, М. (1974). 752 с.
- [16] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер. ФТТ **56**, 2407 (2014). [V.L. Hilarov, A.I. Slutsker. Phys. Solid State **56**, 12, 2493 (2014).]
- [17] Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко. О балансе энергии в термоупругом эффекте. Науч.-тех. ведомости СПбГПУ **1(189)**, 9 (2014).

Редактор Е.В. Толстякова