

УМЕНЬШЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ НА ПРИМЕРЕ СВЕТОИНДУЦИРОВАННОГО ДРЕЙФА

О. А. Чичигина*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 ноября 1998 г.

Предложен новый способ описания селективного возбуждения как введения информации в термодинамическую систему атомов, энтропия которой в результате этого убывает. Данный информационный подход применен для вычисления скорости светоиндуцированного дрейфа. Результаты расчета находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

PACS: 05.70.-a

1. ВВЕДЕНИЕ

При изучении взаимодействия лазерного излучения с веществом выполнение второго закона термодинамики практически не рассматривается. Предполагается, что он заведомо выполняется ввиду сильного увеличения энтропии фотонов. И поскольку при сильнонеравновесных процессах этот закон представляет собой неравенство, его нельзя использовать для вычисления одних параметров по другим. Однако в некоторых случаях селективного возбуждения и вызываемого им коллективного процесса можно рассмотреть отдельно систему атомов, внутренняя энергия которой не меняется и которой не передается никакого количества теплоты. Воздействие же лазерного излучения можно описать как привнесение в систему информации. Свет как бы помечает атомы, обладающие заданным свойством. Процесс в такой системе близок к равновесному, и в выражении для второго начала термодинамики неравенство превращается в равенство.

В книге Стратоновича [1] предложена обобщенная формулировка второго начала термодинамики для изолированной системы. Согласно [1], прирост энтропии dH вместе с поступающей в систему информацией dI подчиняется неравенству

$$dH + dI \geq 0, \quad (1)$$

где

$$I = k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (2)$$

— информация. Добавление слагаемого dI связано с обсуждением влияния так называемого демона Максвелла.

*E-mail: chichigina@foton.ilc.msu.su

Для описания различных термодинамических процессов обычно применяется второй закон термодинамики без информационного слагаемого, которым, как принято считать, можно пренебречь ввиду малости k_B . В данной работе будет показано, что в том случае, когда запись информации происходит на каждом атоме системы, указанное слагаемое играет существенную роль и может приводить к уменьшению энтропии.

В качестве примера такого процесса рассмотрим явление светоиндуцированного дрейфа, которое было предсказано в работе [2] и к настоящему моменту хорошо изучено [3–6]. Суть эффекта состоит в возникновении направленного макроскопического потока поглощающих частиц, взаимодействующих с бегущей световой волной и испытывающих столкновения с частицами буферного газа. Большинство экспериментов по светоиндуцированному дрейфу проведены с парами щелочных металлов в атмосфере различных инертных газов.

Лазерное излучение, частота которого ω' немного отличается от частоты ω_0 основного перехода атома, возбуждает преимущественно те атомы, скорость которых такова, что соответствующий доплеровский сдвиг частоты $k\mathbf{v}$ (\mathbf{k} — волновой вектор) компенсирует частотную расстройку $\omega' - \omega_0$. Таким образом, возникают провал в распределении по скоростям атомов в основном состоянии вблизи скорости \mathbf{v} и соответствующий ему пик в распределении атомов в возбужденном состоянии. Средние скорости атомов каждого сорта оказываются отличными от нуля и направленными в противоположные стороны. Поскольку возбужденные атомы испытывают большее сопротивление со стороны буферного газа, суммарный поток взаимодействующего с излучением газа тоже оказывается неравным нулю.

В работе [7] затронут вопрос об изменении энтропии в такой системе, состоящей из атомов и квантов света. Там показано, что уменьшение энтропии в системе атомов гораздо меньше, чем увеличение ее в системе квантов. Суммарная энтропия увеличивается, и процесс является необратимым.

Однако можно рассмотреть отдельно набор атомов. Давление при экспериментах со светоиндуцированным дрейфом гораздо меньше атмосферного, температура около 400 К, значит к смеси хорошо применима модель идеального газа. В уравнения, описывающие поведение термодинамических параметров, сечение взаимодействия (меняющееся при поглощении фотона) не входит, значит, можно считать данный идеальный газ не подвергающимся внешним воздействиям и систему термодинамически изолированной. Энтропия и внутренняя энергия такой системы не меняются. Но сам факт светоиндуцированного дрейфа свидетельствует об уменьшении энтропии, так как часть внутренней энергии переходит в энергию упорядоченного движения, вследствие чего температура уменьшается. Это противоречие разрешается, если принять во внимание, что воздействие света привносит в систему информацию о направлении движения частиц. Свет как бы помечает атомы, летящие в заданном направлении. Тогда уменьшение энтропии в системе не больше количества поступившей в систему информации.

2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ АДИАБАТИЧЕСКИ ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ

Характерное время перехода к состоянию дрейфа совпадает со временем свободного пробега атома металла τ . По истечении этого времени скорости атомов меняются, информация теряется, а затем заново записывается новым потоком фотонов. На таких

малых временах процессами теплообмена с термостатом можно пренебречь и считать систему адиабатически замкнутой. Кроме того, процесс дрейфа с установившейся постоянной скоростью является равновесным, тогда выражение (1) превращается в равенство

$$dH = -dI. \quad (3)$$

3. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ И СКОРОСТЬ ДРЕЙФА

По закону сохранения импульса поток атомов металла (в большинстве экспериментов это — натрий) компенсируется встречным потоком буферного газа:

$$um_{\text{Na}}n_{\text{Na}} = u_g m_g n_g, \quad (4)$$

где u и u_g — скорости, m_{Na} и m_g — массы молекул, n_{Na} и n_g — концентрации натрия и буферного газа. Изменение энтропии в силу ее аддитивности можно записать так

$$\Delta H = N_g \Delta H_g + N_{\text{Na}} \Delta H_{\text{Na}},$$

где N_{Na} и N_g — число атомов металла и буферного газа соответственно. В используемых смесях концентрация металла меньше концентрации буферного газа более чем в 10^6 раз. Сильного изменения энтропии металла не происходит. Таким образом, вторым слагаемым можно пренебречь и к тому же считать концентрацию буферного газа равной концентрации смеси n .

Для определения изменения энтропии можно воспользоваться моделью идеального газа. Тогда для одного моля имеем

$$\Delta H = \frac{3}{2} R \ln \frac{T_f}{T_i},$$

где T_i и T_f — начальная и конечная температуры, R — универсальная газовая постоянная.

Возникновение макроскопического потока со скоростью дрейфа u_g означает (при неизменной внутренней энергии системы) уменьшение температуры на величину $mu_g^2/3k_B$. Тогда

$$\Delta H = \frac{3}{2} R \ln \left(1 - \frac{2u_g^2}{3v_g^2} \right), \quad (5)$$

где $\overline{v_g^2}$ — среднеквадратичная тепловая скорость движения атомов буферного газа.

Подставляя (3) в (5), а затем в (4), получаем зависимость скорости дрейфа от информации:

$$u = \frac{m_g n}{m_{\text{Na}} n_{\text{Na}}} \sqrt{\overline{v_g^2} \left[1 - \exp \left(\frac{2\Delta I}{3} \right) \right]}. \quad (6)$$

4. ИНФОРМАЦИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ КВАНТА

Информация, записываемая на каждый атом натрия, определяется выражением

$$i(P) = k_B [P \ln P + (1 - P) \ln(1 - P)], \quad (7)$$

где P — вероятность того, что атом, движущийся в одном из двух направлений, будет помечен переводением его в возбужденное состояние. В дальнейшем будем рассматривать одномерную задачу и под скоростью понимать ее проекцию на направление распространения луча.

Поскольку запись информации происходит на каждом атоме натрия, количество введенной в систему информации в νN_A раз больше (ν — доля атомов натрия в смеси, N_A — число Авогадро).

Из (7) следует

$$\Delta I = \nu R [P \ln P + (1 - P) \ln(1 - P)]. \quad (8)$$

Максимальное количество информации будет внесено в систему, если широкополосное лазерное излучение помечает все атомы металла, движущиеся в одном направлении, и не помечает ни одного, движущегося в другом направлении, т. е. если $P = 1/2$. Это возможно, если спектр лазерного излучения «закрывает» ровно половину доплеровского спектра, т. е. лазерный спектр резко убывает по бокам. Этот же вывод делается в результате сложного кинетического исследования [5].

Вычислим вероятность P записи на один атом информации о направлении его движения.

Время записи информации — это время, на протяжении которого скорость атома существенно не меняется. Оно близко к τ , если атомы буферного газа тяжелее атомов металла и одного столкновения достаточно, чтобы информация о скорости исчезла. В общем случае оно равно $\tau(1 + m_{\text{Na}}/m_g)$.

Число фотонов с частотой ω (длиной волны λ), попавших в область взаимодействия с атомом за это время, определяется выражением [8]

$$M = \frac{J}{\hbar\omega} \sigma \tau \left(1 + \frac{m_{\text{Na}}}{m_g}\right),$$

где J — интенсивность излучения, σ — сечение взаимодействия, не учитывающее доплеровское уширение, так как оно будет учтено отдельно, и не учитывающее столкновительное уширение, так как за время свободного пробега сбой фазы не происходит. При таком условии

$$\sigma = \frac{\lambda^2 \Delta\omega}{4\Delta\omega_l},$$

где $\Delta\omega$ — естественная ширина линии, $\Delta\omega_l$ — ширина лазерного спектра.

Каждый из этих фотонов взаимодействует с атомом с вероятностью P_D , учитывающей зависимость частоты перехода атома от скорости его движения. Вероятность P_D задается распределением Максвелла (так как частота и скорость однозначно связаны соотношением $\omega - \omega_0 = 2\pi v/\lambda$):

$$P_D = A \exp \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\alpha^2},$$

где $\alpha = 2\pi\sqrt{2k_B T/m_{Na}\lambda^2}$, A — константа нормировки.

Какова при этом вероятность того, что будет отмечено данное направление? Сложность этого вопроса связана с тем, что поглощенный квант вносит информацию не только о направлении движения частицы, но и о скорости ее движения. Для учета влияния скорости помечаемых частиц v на скорость дрейфа u удобно представить v в дискретном виде $v_i = \Delta v[v/\Delta v]$, где $[x]$ — целая часть x , $\Delta v = \lambda\Delta\omega/2\pi$ играет роль разрешающей способности измеряющего скорость излучения. Мы рассмотрим случай $\Delta v \ll \sqrt{v^2}$. Тогда движение одной частицы со скоростью v_i эквивалентно движению i квазичастиц со скоростями Δv каждая в том же направлении. Таким образом, мы получаем газ квазичастиц со скоростями Δv и $-\Delta v$, отличающихся только направлением движения. Можно считать, что взаимодействие отмечает одну из i таких частиц, но с вероятностью в $i = [v/\Delta v]$ раз большей

$$P_i = A|\omega_i - \omega_0| \exp \frac{(\omega_i - \omega_0)^2}{\alpha^2}. \quad (9)$$

Здесь мы учли, что $v/\Delta v = (\omega - \omega_0)/\Delta\omega$ и внесли все не зависящие от ω_i множители в константу нормировки. Для суммирования (9) с целью вычисления константы нормировки удобно воспользоваться тем фактом, что $\Delta\omega \ll \alpha$, и перейти к интегрированию. Получаем

$$P_i = \frac{\Delta\omega}{\alpha^2} |\omega_i - \omega_0| \exp \frac{(\omega_i - \omega_0)^2}{\alpha^2}.$$

Обратный переход к непрерывным частотам существенных изменений не внесет:

$$P(\text{int}) = \frac{\Delta\omega}{\alpha^2} |\omega - \omega_0| \exp \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\alpha^2} \quad (10)$$

— вероятность того, что один фотон, попавший в область взаимодействия с атомом, провзаимодействует с ним (int) и запишет информацию о направлении движения этого атома.

Необходимо, чтобы за время свободного пробега взаимодействие произошло нечетное число раз, так как если первое взаимодействие переводит атом в возбужденное состояние, то второе приводит к индуцированному излучению, затем третье взаимодействие снова возбуждает атом и т.д. Следовательно все четные взаимодействия стирают информацию. Среднее число взаимодействий равно $P(\text{int})M$. Условие нечетности числа взаимодействий выполняется с максимальной вероятностью, если $P(\text{int})M \sim 1$, тогда вероятностью трех и более взаимодействий можно пренебречь. Получаем вероятность того, что за время свободного пробега на атом будет записана и не стерта информация о направлении его движения:

$$P = P(\text{int})M [1 - P(\text{int})]^{M-1}. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (8), а затем в (6), найдем зависимость скорости дрейфа от частоты, которая имеет характерный, центрально-симметричный относительно точки $(\omega_0, 0)$, тильдообразный вид. Выражение (6) позволяет аналитически находить оптимальные значения интенсивности излучения и давления p (от него зависит время свободного пробега $\tau \sim 1/p$).

5. ТРЕХУРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ СВЕТОИНДУЦИРОВАННОГО ДРЕЙФА

В работе [6], где приведены результаты экспериментов по светоиндуцированному дрейфу натрия в благородных газах (ксеноне, аргоне и гелии), были получены зависимости скорости дрейфа от частоты и интенсивности лазерного излучения, от типа буферного газа и от его давления. Для сопоставления описанной выше теории с экспериментами необходимо рассмотреть более реалистичную схему уровней Na, принимающую во внимание сверхтонкое расщепление основного состояния $3^2S_{1/2}$ на два уровня: $F1$ со степенью вырождения $g_1 = 3$ и $F2$ с $g_2 = 5$ ($\Delta\omega_{hfs} = 2\pi \cdot 1772$ МГц). Это расщепление оказывается величиной одного порядка с доплеровским уширением спектральных линий и вносит неопределенность при записи информации о направлении движения атома натрия.

Вероятность возбуждения атома по-прежнему определяется формулой (11), но для определения $P(\text{int})$ формулой (10) воспользоваться нельзя. Необходимо учесть, что электрон может совершить переход с уровня $F1$ или с уровня $F2$ с вероятностями

$$P_1 = \frac{\Delta\omega g_1}{(g_1 + g_2)\sqrt{\pi}\alpha} \exp\left(-\frac{(\omega - \Delta\omega_{hfs})^2}{\alpha^2}\right),$$

$$P_2 = \frac{\Delta\omega g_2}{(g_1 + g_2)\sqrt{\pi}\alpha} \exp\left(-\frac{\omega^2}{\alpha^2}\right) \quad (12)$$

соответственно, частота отсчитывается от частоты перехода с уровня $F2$. Вероятность же $P(\text{int})$ определяется суммой P_1 и P_2 :

$$P(\text{int}) = \frac{\Delta\omega}{(g_1 + g_2)\sqrt{\pi}\alpha} \left(g_1 \exp\left(-\frac{(\omega - \Delta\omega_{hfs})^2}{\alpha^2}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{\omega^2}{\alpha^2}\right) \right). \quad (13)$$

В случае расщепления основного состояния сам факт взаимодействия не отмечает однозначно направление движения атома, как это было в двухуровневой модели. Поэтому $P(\text{int})$ не определяет записываемую на атом информацию, а просто задает число участвующих в записи информации атомов. Сама же информация определяется условной вероятностью $P(\text{t dir/int})$ безошибочного (t) определения направления (dir) при условии, что произошло взаимодействие на частоте ω . Выражение (8) переписется в виде

$$\Delta I = \nu R P_i(P(\text{t dir/int})). \quad (14)$$

Если произошло взаимодействие при частоте, попадающей в интервал $\omega \pm \Delta\omega/2$, то возможны всего два варианта: направление частицы определено ошибочно (f) или безошибочно (t):

$$P(\text{t dir/int}) = 1 - P(\text{f dir/int}). \quad (15)$$

Проще найти $P(\text{f dir/int})$:

$$P(\text{f dir/int}) = \frac{P(\text{f dir})}{P(\text{int})},$$

где $P(\text{f dir})$ — вероятность того, что взаимодействие произойдет на частоте ω и при этом направление движения провзаимодействовавшего со светом атома будет указано ошибочно.

Очевидно, направление движения помеченного атома зависит от типа основного состояния: $F1$ или $F2$. Опять имеем всего два варианта: однозначного $P(1)$ и неоднозначного $P(2)$ определения типа основного состояния. Значит, $P(\text{f dir})$ можно представить как

$$P(\text{f dir}) = \sum_{j=1}^2 P(\text{f dir}/j)P(j).$$

$P(1)$ является суммой вероятностей однозначного определения типа частиц $F1$ и $F2$:

$$P(1) = P_1(1 - P_2) + P_2(1 - P_1),$$

где P_1, P_2 заданы выражениями (12). Соответственно вероятность неоднозначного определения равна

$$P(2) = 2P_1P_2$$

и имеет максимум между частотами переходов с уровней $F1$ и $F2$.

В случае однозначного определения уровня основного состояния вероятность ошибки определения направления равна нулю:

$$P(\text{f dir}/1) = 0.$$

В случае неоднозначного определения уровня вероятность ошибки определения направления равна самой вероятности определения какого-либо направления. Аналогично выражению (10) имеем

$$P(\text{f dir}/2) = \frac{\Delta\omega}{(g_1 + g_2)\alpha^2} \left| g_1(\omega - \Delta\omega_{hfs}) \exp \frac{(\omega - \Delta\omega_{hfs})^2}{\alpha^2} + g_2\omega \exp \frac{\omega^2}{\alpha^2} \right|. \quad (16)$$

Подставляя (15) в (14), а (14) в (6), можно получить зависимость скорости дрейфа от частоты.

Сравнение теории с результатами эксперимента, описанного в работе [6], проведено на рис. 1–4.

При получении теоретических кривых отношение концентраций натрия и буферного газа ν рассматривалось как подгоночный параметр, так как его значение не было указано в работе [6]. Однако следует отметить, что один этот параметр позволяет получить правильные зависимости скорости дрейфа от четырех разных параметров для ксенона и аргона. Для гелия время перехода к состоянию дрейфа также является подгоночным параметром, так как используемые приближения не годятся для случая, когда масса атома металла много больше массы молекулы буферного газа.

На рис. 1 показаны зависимости скорости дрейфа u от величины расстройки лазерной частоты ω , отсчитываемой от частоты перехода $F2$, для различных буферных газов, интенсивностей излучения J и давлений p .

Видно хорошее совпадение результатов теории и эксперимента для аргона и ксенона. В отличие от аналогичных кривых в двухуровневой модели наш график становится несимметричным.

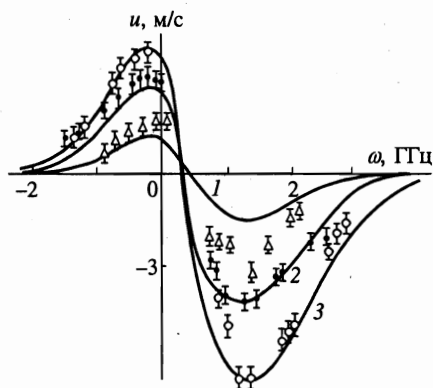


Рис. 1

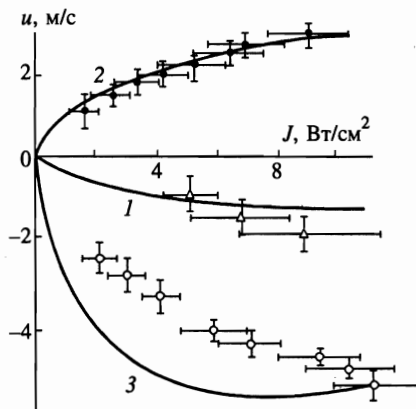


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости скорости дрейфа u от величины расстройки лазерной частоты ω . Результаты вычислений (линии) и экспериментальные данные из [6] (точки): 1 — гелий (Δ), $p = 10$ Торр, $J = 12$ Вт/см²; 2 — аргон (\bullet), $p = 8.1$ Торр, $J = 8$ Вт/см²; 3 — ксенон (\circ), $p = 2.1$ Торр, $J = 12$ Вт/см²

Рис. 2. Зависимости скорости дрейфа от интенсивности лазерного излучения J . Результаты вычислений (линии) и экспериментальные данные из [6] (точки): 1 — гелий (Δ), $p = 6$ Торр, $\omega = 1.1$ ГГц; 2 — аргон (\bullet), $p = 8.1$ Торр, $\omega = -0.3$ ГГц; 3 — ксенон (\circ), $p = 1.4$ Торр, $\omega = 1.1$ ГГц

Для гелия теория дает только приближенное описание, так как в случае малой массы атомов буферного газа нельзя считать, что после одного соударения стирается информация о направлении движения атома металла. Описание в дискретном времени не вполне годится для таких систем.

На рис. 2 приведены зависимости скорости дрейфа от интенсивности лазерного излучения J .

Скорость дрейфа возрастает с увеличением интенсивности излучения до некоторого значения, соответствующего насыщению. Возможность насыщения связана с тем, что за время свободного пробега атом может успеть второй раз провзаимодействовать с излучением, что приводит к индуцированному излучению и стиранию информации. Подобным образом объясняется наличие максимума в зависимости скорости дрейфа от давления.

На рис. 3 представлена зависимость скорости дрейфа от давления p для ксенона. Наконец, на рис. 4 показана зависимость скорости дрейфа от типа буферного газа.

Важным результатом является то, что совпадение с экспериментальными данными достигается без учета многих, казалось бы, важных факторов, скажем, без учета изменения сечения рассеяния атома при поглощении кванта света или без учета реальной сложной структуры энергетических уровней натрия. Это происходит потому, что скорость дрейфа выражается через термодинамические параметры и, следовательно, может не зависеть от многих «уточняющих модель» параметров, аналогично тому, как она не зависит от положений и скоростей каждой из частиц.

Обобщая данный результат можно сказать, что поведение сложной (т. е. описывае-

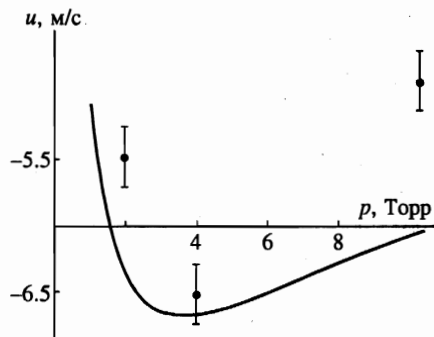


Рис. 3

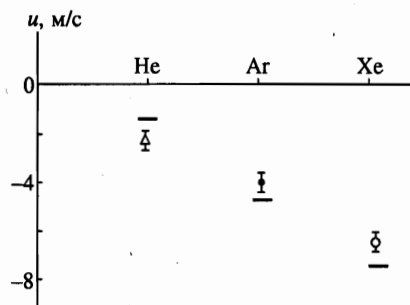


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости дрейфа от давления p для ксенона при $J = 10$ Вт/см², $\omega = 1.15$ ГГц

Рис. 4. Зависимость скорости дрейфа от типа буферного газа, $p = 5.4$ Торр, $J = 12$ Вт/см², $\omega = 1.1$ ГГц

мой большим числом различных параметров) системы сходно с поведением случайной системы. При этом сложность может быть связана не только с большим количеством частиц, но и с большим количеством влияющих на процесс факторов. Такая сложная система должна описываться статистическими законами на языке термодинамических параметров.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рассмотрение показало, что существуют реальные физические процессы, для описания которых должен применяться второй закон термодинамики в обобщенной формулировке Стратоновича, т. е. учитывающий поступающую в систему информацию. Одним из таких процессов является селективное лазерное возбуждение атомов металла в буферном газе. Учет вводимой в смесь газов информации позволяет вычислить скорость светоиндуцированного дрейфа и получить хорошее совпадение с экспериментальными данными на основе сравнительно простой модели. Показано, что под термодинамической системой можно понимать не только систему, состоящую из большого количества частиц, но и систему, описываемую большим числом параметров.

Автор выражает глубокую признательность Ю. А. Кравцову за интересное обсуждение и ряд ценных замечаний, а также Б. А. Гришанину и А. С. Чиркину за прочтение работы и полезные советы по ее улучшению.

Литература

1. Р. Л. Стратонович, *Теория информации*, Советское радио, Москва (1975).
2. Ф. Х. Гельмуханов, А. М. Шалагин, Письма в ЖЭТФ **29**, 773 (1979).
3. Ф. Л. Попов, А. М. Шалагин, В. М. Шалаев, В. В. Яхнин, ЖЭТФ **80**, 2175 (1981).
4. Ф. Х. Гельмуханов, А. М. Шалагин, ЖЭТФ **78**, 1672 (1980).
5. Ф. Х. Гельмуханов, А. И. Пархоменко, ЖЭТФ **108**, 1589 (1995).
6. P. H. G. C. Werij and J. P. Woerdman, Phys. Rep. **169**, 145 (1988).
7. M. E. Carrega-Patino and R. S. Berry, Phys. Rev. A **34**, 4728 (1986).
8. Д. Н. Клышко, *Физические основы квантовой электроники*, Наука, Москва (1986).