

Я.М. Гельфер
В.Л. Лювошиц
М.И. Подгорецкий

ПАРАДОКС
ГИББСА
И ТОЖДЕСТВЕННОСТЬ
ЧАСТИЦ
В КВАНТОВОЙ
МЕХАНИКЕ



Я.М. Гельфер
В.Л. Любошиц
М.И. Поггорецкий

ПАРАДОКС
ГИББСА
И ТОЖДЕСТВЕННОСТЬ
ЧАСТИЦ
В КВАНТОВОЙ
МЕХАНИКЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1975

Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. Я. М. Гельфер, В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий. Монография, Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1975.

Монография посвящена некоторым вопросам термодинамики и квантовой механики, связанным с проблемой тождественности микрочастиц. Последовательно развивается точка зрения, согласно которой существует непрерывный переход между поведением тождественных и нетождественных частиц. В связи с этим особое внимание уделяется анализу свойств частиц с неортогональными внутренними состояниями. Введение непрерывного параметра близости атомов — степени неортогональности их внутренних состояний — позволяет по-новому подойти к решению парадокса Гиббса, парадокса Эйнштейна и других «парадоксов разрывности».

В первых четырех главах обсуждаются явления, возникающие при перемешивании классических и квантовых газов. Показано, что существуют непрерывные параметры, характеризующие степень близости газов.

В остальных главах содержится анализ проблемы тождественности и различимости частиц в квантовой механике. Детально обсуждается возможность непрерывного сближения свойств суперпозиций по внутренним квантовым числам.

Рис. 7, библи. 129 назв.

*Яков Матвеевич Гельфер,
Владимир Львович Любошиц,
Михаил Исаакович Подгорецкий*

**ПАРАДОКС ГИББСА И ТОЖДЕСТВЕННОСТЬ ЧАСТИЦ
В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ**

М., 1975 г., 272 стр. с илл.

Редактор *Б. А. Миртов*
Техн. редактор *Н. В. Кошелева.*

Корректор *Н. Б. Румянцева*

Сдано в набор 4/XI 1974 г. Подписано к печати 17/VI 1975 г. Бумага 84×108¹/₃₂.
Физ. печ. л. 8,5. Условн. печ. л. 14,28. Уч.-изд. л. 14,39. Тираж 6000 экз. Т-09454.
Цена книги 1 р. 07 к. Заказ № 260.

Издательство «Наука» Главная редакция физико-математической литературы
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

4-я типография изд-ва «Наука», Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
Глава 1. Парадокс Гиббса	11
§ 1. Общие замечания	11
§ 2. Аддитивность энтропии. Теорема Гиббса	14
§ 3. Полупроницаемые перегородки и теорема Гиббса	20
§ 4. Парадокс Гиббса	26
§ 5. Неточные и ошибочные формулировки парадокса Гиббса	30
§ 6. О некоторых попытках решения парадокса Гиббса	33
§ 7. Парадокс Гиббса и «метки»	41
§ 8. Парадокс Гиббса и статистика	43
Глава 2. Решение парадокса Гиббса	52
§ 1. Смысл нового подхода к парадоксу Гиббса	52
§ 2. Смеси газов	53
§ 3. Перемешивание поляризованных газов (спин 1/2)	56
§ 4. Энтропия произвольно поляризованного газа (спин 1/2)	59
§ 5. Дальнейшее обсуждение перемешивания поляризованных атомов со спином 1/2	64
§ 6. Матрица плотности	65
§ 7. Формула фон Неймана и теорема Клейна — фон Неймана	68
§ 8. Общий случай перемешивания газов и решение парадокса Гиббса	70
§ 9. Парадокс Гиббса при неравных объемах	74
§ 10. Обсуждение решения парадокса Гиббса	79
Глава 3. Парадокс Эйнштейна для идеальных квантовых газов	84
§ 1. Формулировка парадокса Эйнштейна	84
§ 2. Решение парадокса Эйнштейна	89
§ 3. Энергия и давление квантового газа с произвольной спиновой поляризацией	91
§ 4. Перемешивание произвольно поляризованных газов	95
§ 5. Предельные случаи слабого и сильного вырождения	98
§ 6. Перемешивание бозе-газов при конденсации Бозе — Эйнштейна	102
§ 7. Заключительные замечания о парадоксе Эйнштейна	106
Глава 4. Перемешивание неидеальных газов	108
§ 1. Обменное взаимодействие между тождественными частицами и общая характеристика явлений при перемешивании неидеальных газов	108
§ 2. Свободная энергия, внутренняя энергия и давление неидеального газа	111
§ 3. Смесь неидеальных бесспиновых газов. Поляризованный газ	115

§ 4. Формула Бэта — Уленбека	117
§ 5. Квазиклассический случай	121
§ 6. Изменение энергии, давления и температуры при перемешивании неидеальных газов	125
§ 7. Заключительные замечания о перемешивании неидеальных газов	129
Глава 5. Проблема тождественности в квантовой механике	132
§ 1. Предварительные замечания	132
§ 2. Тождественность в квантовой механике и «парадокс разрывности»	137
§ 3. Существуют ли абсолютно тождественные квантовые объекты?	143
§ 4. Рассеяние частиц с нестационарными внутренними состояниями	148
§ 5. Регистрация рассеяния стационарных состояний путем отбора фиксированных конечных суперпозиций	152
§ 6. Регистрация рассеяния нестационарных суперпозиций при конечных расстояниях до «генераторов» и детекторов	156
§ 7. Более сложные случаи рассеяния	162
§ 8. Неортогональные квазистационарные состояния нестабильных частиц	171
§ 9. Рассеяние нестабильных частиц	175
Глава 6. Волновая функция системы двух частиц	181
§ 1. Волновая функция, амплитуда перехода и вектор состояния	181
§ 2. Перестановочная симметрия амплитуд перехода	186
§ 3. Нормировка волновой функции	190
§ 4. Полная волновая функция двух частиц	196
§ 5. Полная перестановка	202
§ 6. Некоторые следствия из симметрии при полной перестановке	206
§ 7. «Энергетический спин»	210
§ 8. Условия возникновения интерференции	214
§ 9. Заключительные замечания	219
Глава 7. Возможны ли скрытые суперпозиции элементарных частиц?	225
§ 1. Постановка вопроса. «Стерильные частицы»	225
§ 2. Временные биения. «Зеркальный мир»	230
§ 3. Сопоставление с обычной теорией	235
§ 4. n -кратное вырождение	238
Заключение	244
Приложения	246
А. Обобщенные соотношения Клейна — фон Неймана для матрицы плотности	246
Б. Некоторые матричные неравенства	250
В. Некоторые свойства квантовых идеальных газов	257
Г. Формулы для второго вириального коэффициента	263
Литература	268

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая книга рассчитана на читателей, знакомых с основами квантовой механики и статистической физики. Она посвящена двум тесно связанным проблемам: парадоксу Гиббса и другим парадоксам разрывности с одной стороны и квантовомеханической тождественности с другой. Хотя первая тема безусловно имеет самостоятельное значение, в общем плане книги она является своеобразным введением ко второй, значительно более широкой и более фундаментальной.

И парадокс Гиббса, и особенно вопрос о тождественности в квантовой механике считаются большинством специалистов проблемами давно и окончательно решенными. Но это не вполне верно. Мы надеемся, что читатель, познакомившийся с нашей аргументацией, согласится с нами. Конечно, от привычки мыслить определенным устоявшимся и апробированным образом отказаться очень трудно; сделать это без преодоления сильного внутреннего противодействия вообще невозможно. Нам кажется, что изменение точки зрения может произойти с меньшими затруднениями, если не пытаться решать немедленно каждый возникающий при чтении недоуменный вопрос. Мы призываем читателя к некоторому терпению; по мере чтения книги он убедится, что на все эти вопросы (или, по крайней мере, на большую их часть) появляются ответы, но не сразу, а постепенно, каждый на своем месте.

В соответствии с характером поставленной цели, мы, как правило, не пользуемся сколько-нибудь сложным математическим аппаратом; всюду, где это было возможно, мы стремились к предельной простоте изложения.

В связи с этим, а также из-за того, что зачастую обсуждаются вопросы весьма элементарные и очень

старые, может появиться соблазн считать некоторые из утверждений общеизвестными и даже тривиальными. В какой-то мере так оно и есть, но нам кажется, что все эти известные и малоизвестные вещи сопоставлены и проанализированы с новой точки зрения, приводящей к новым общим и достаточно важным выводам. Главные из полученных результатов будут очень коротко охарактеризованы во введении и более подробно — в заключении.

Было бы нецелесообразно и практически почти невозможно рассмотреть всю обширную литературу, посвященную проблеме тождественности и парадоксу Гиббса. Поэтому мы решили ограничиться только очень кратким изложением истории вопроса и анализом основных точек зрения.

Насколько нам известно, предлагаемая книга является первым опытом специального и широкого обсуждения всей совокупности принципиальных вопросов, связанных с квантовомеханической тождественностью. Поэтому трудно рассчитывать на отсутствие неточностей, неудачного изложения отдельных вопросов или частных ошибок. В связи с этим авторы будут благодарны читателям за критические замечания.

В коллективном труде общая ответственность за все части книги и за их согласование не исключает разделения обязанностей; гл. 1 настоящей книги написана Я. М. Гельфером и М. И. Подгорецким, гл. 2, 3 и 4 вместе с приложениями — В. Л. Любошицем, гл. 5, 6 и 7 — М. И. Подгорецким.

В заключение мы хотели бы поблагодарить чл.-корр. АН СССР И. И. Гуревича и проф. Я. А. Смородинского за полезные замечания.

Авторы

«Понятия, которые оказались полезными в упорядочении вещей, легко приобретают над нами такую власть, что мы забываем об их человеческом происхождении и принимаем их за неизменно данное. Тогда они становятся «необходимостями мышления», «данными a priori» и т. д.... Поэтому, если мы настаиваем на необходимости проанализировать давно установленные понятия и указать, от каких условий зависит их оправданность и возможность употребления, как они, в частности, возникают из данных опыта, то это не праздная забава. Этим самым разбивается их преувеличенная власть».

А. Эйнштейн

ВВЕДЕНИЕ

Работы, касающиеся парадокса Гиббса, как правило, сводятся к обсуждению причин разрывного поведения энтропии смешивания ΔS и довольно часто исходят из представления о наличии у энтропии специфических свойств, выделяющих ее среди других термодинамических функций.

Наш подход совершенно иной. Мы почти не обсуждаем причин, которые могли бы привести к скачку величины ΔS при переходе от смешивания сколь угодно близких газов к смешиванию газов тождественных; вместо этого мы, опираясь на существование частично различимых квантовомеханических состояний, показываем, что такой скачок на самом деле просто отсутствует. К тому же выясняется, что парадокс Гиббса является всего лишь одним из представителей целого семейства разнообразных «парадоксов разрывности», семейства, включающего в себя парадоксы, не имеющие никакого отношения ни к энтропии, ни ко второму началу термодинамики.

Хорошим примером может служить так называемый парадокс Эйнштейна, касающийся проблемы разрывного поведения внутренней энергии при смешивании близких газов в условиях, когда имеется квантовомеханическое вырождение. Решение парадокса Эйнштейна (и всех остальных «парадоксов разрывности») оказывается таким же, как и в случае парадокса Гиббса. Это, конечно, означает, что при решении парадокса Гиббса какие-либо особые свойства энтропии не могут играть существенной роли.

Как уже давно отметил Л. И. Мандельштам в своих известных лекциях по основам квантовой механики, решение любого парадокса сопровождается обычно возникновением чисто психологических затруднений в изложении того, что ранее казалось парадоксальным. Нам также приходится во многих случаях делать вид, будто та или иная величина разрывна, и обсуждать парадоксальность этого разрыва, хотя мы хорошо знаем, что на самом деле она ведет себя непрерывно.

В таких условиях точные формулировки оказываются обычно настолько громоздкими, что слишком частое их повторение становится неуместным. Приходится мириться с некоторыми жертвами в отношении строгости изложения. Это не сможет привести к недоразумениям, если читатель всегда будет иметь в виду, что все скачки, обсуждаемые в различного рода «парадоксах разрывности», фактически отсутствуют (во всяком случае, такова точка зрения авторов книги).

Самый фундаментальный из «парадоксов разрывности» связан с резким изменением поведения квантовомеханической системы частиц, которое, как обычно считают, сопровождает переход от частиц, сколь угодно близких, к частицам абсолютно тождественным. С этого и начинается основная часть нашего анализа квантовомеханических представлений о тождественности. В книге с разных точек зрения показана ограниченность традиционного подхода и развивается новый подход, более строгий и последовательный.

Однако речь идет не о новой теории, а всего лишь о попытке точного следования духу и букве обычной квантовой механики, более точного, чем при общепринятом подходе. Один из главных результатов состоит в том, что для описания поведения системы тождественных частиц не надо привлекать никаких специальных принципов. Все сводится к правильному использованию общих интерференционных принципов квантовой механики, из которых, в частности, следует существование уже упомянутых ранее частично различимых внутренних состояний, т. е. состояний со скалярным произведением, отличным от нуля и единицы.

Свойства системы тождественных частиц оказываются просто предельным частным случаем тех общих

свойств, которыми обладают системы не полностью различающихся частиц, причем переход к пределу происходит не дискретно, а непрерывно. В противоположном пределе возникает такой же непрерывный переход к свойствам систем, составленных из частиц полностью различающихся, т. е. частиц с ортогональными внутренними состояниями. Иными словами, обе ситуации, рассматриваемые обычно как единственно возможные и ничем друг с другом не связанные, включаются в общее непрерывное семейство и являются всего лишь крайними его членами.

Естественным завершением наших рассуждений является объяснение причин исключительно хорошего согласия общепринятых представлений о квантовой механической тождественности с громадным количеством экспериментальных фактов. Без такого объяснения и выявления области применимости этих представлений развиваемый нами подход не был бы, конечно, замкнутым.

В книге последовательно развивается точка зрения, согласно которой существует непрерывный переход между поведением тождественных и нетождественных частиц. Вводится непрерывный параметр близости атомов — степень неортогональности их внутренних состояний, что позволяет по-новому подойти к решению парадокса Гиббса, парадокса Эйнштейна и других «парадоксов разрывности».

В первых четырех главах обсуждаются явления, возникающие при перемешивании классических и квантовых газов. Показано, что существуют непрерывные параметры, характеризующие степень близости газов. При этом оказывается, что при сближении свойств смешиваемых газов изменения энтропии и других термодинамических величин непрерывно стремятся к нулю.

В остальных главах содержится анализ проблемы тождественности и различимости частиц в квантовой механике. Детально обсуждается возможность непрерывного сближения свойств суперпозиций по внутренним квантовым числам. Рассмотрено рассеяние частиц с неортогональными внутренними состояниями. Показано, что все особенности поведения системы тождественных частиц следуют из общих интерференционных принци-

пов квантовой механики без привлечения дополнительных постулатов.

В последней главе рассмотрена гипотеза, согласно которой все известные нам сейчас состояния частиц являются суперпозициями некоторого числа других, «скрытых» состояний, обладающих почти совпадающими массами. Выясняется, что такая гипотеза приводит к ряду необычных и странных следствий, но в логическом плане она лишена внутренних противоречий и полностью согласуется со всеми проведенными до настоящего времени экспериментами. Никто, конечно, не утверждает, что эта схема реализуется в действительности, но тот факт, что в настоящее время она, по-видимому, не может быть и отвергнута, кажется нам достаточно интересным.

Хотя основная цель книги состоит в выяснении принципиальных сторон проблемы тождественности в квантовой механике, многие из содержащихся в ней результатов являются вполне конкретными и в некоторых случаях могут иметь самостоятельное значение. В особенности это относится к главам, посвященным смешиванию газов (одну из них, а именно — гл. 4, можно при первом чтении опустить; то же самое относится и к приложениям).

ПАРАДОКС ГИББСА

§ 1. Общие замечания

Парадокс Гиббса является одним из ярких примеров парадоксов, время от времени возникающих в процессе развития физики; уже в течение многих десятилетий он является объектом внимания как физиков, так и философов. По ряду исторических и, возможно, психологических причин в довольно обширной литературе, посвященной парадоксу Гиббса, возникла путаница как в понимании его смысла, так и в связи с попытками решения. Эта путаница в какой-то мере явилась отражением тех сложностей, которые скрывались за простой, на первый взгляд, формулировкой парадокса Гиббса.

Что понимают вообще под физическим парадоксом? Это такой вывод из теории, такое следствие из нее, которое представляется противоречащим другому выводу, либо общепринятым представлениям, либо физическому смыслу явления. Причины возникновения парадоксов в физике различны: это и приближенное описание, при котором не учитываются факторы, кажущиеся на первый взгляд несущественными, и недостаточно тонкое проникновение в существо явления, а также другие причины, в том числе фактическая ошибочность или недостаточность теории. Парадоксы имеют большое научное, философское и методологическое значение. Они играли существенную роль в процессе исторического развития физики и немало способствовали прояснению темных сторон физических теорий. Это связано с тем, что при их анализе приходилось обращаться к наиболее принципиальным положениям теории и иногда пересматривать привычные понятия и концепции. Важно и то, что возникающие в процессе развития физической теории противоречия легче всего обнаруживаются, когда они

формулируются в виде парадокса. Следовательно, решение парадокса, вообще говоря, не является самоцелью, а представляет лишь средство для выяснения истинного содержания теории и отыскания путей ее дальнейшего развития. В конечном счете целью анализа любого парадокса является установление каких-либо новых фактов, связей, новых точек зрения. Сказанное относится и к парадоксу Гиббса, сформулированному в семидесятых годах прошлого столетия.

Работа Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ», в которой содержалось изложение ситуации, позже получившей название парадокса Гиббса, была опубликована в 1875—1878 гг. Американские коллеги Гиббса, как о том свидетельствуют его биографы [1], мало интересовались вопросами термодинамики, и поэтому такой частный вопрос, как поведение энтропии при смешивании идеальных газов, тем более не мог привлечь их внимания. Что касается европейских физиков, то они вообще не были знакомы с трудами американского теоретика, публиковавшего их в малодоступных провинциальных изданиях. Только в 1892 г. В. Оствальд перевел на немецкий язык и издал в своей серии классических трудов «Ostwald's Klassiker» первые три части упомянутого сочинения Гиббса. Поэтому первые работы, в которых в той или иной степени рассматривалась проблема, поставленная Гиббсом, появились в девяностых годах XIX в. Одна из них была написана в 1894 г. немецким физиком О. Видебургом [2]. Примерно тогда же гиббсовскую теорию смешивания идеальных газов излагали в своих лекциях по термодинамике А. Пуанкаре [3] и П. Дюгем [4].

В последующие годы число работ, посвященных парадоксу Гиббса либо в той или иной мере связанных с ним, значительно увеличилось. Среди авторов, занимавшихся этой проблемой, мы встречаем Г. Лорейца, Я. Ван-дер-Ваальса, А. Ландé, И. фон Неймана и др. Аналогичные работы стали появляться и на русском языке. Одна из первых, в которой рассматривался статистический аспект проблемы, была написана в 1918 г. профессором Пермского университета Г. Вейнхардом [5]. В двадцатых годах появились исследования И. Е. Тамма [6] и Б. М. Кедрова [7]. Парадокс Гиббса

стал часто излагаться в курсах термодинамики и статистической физики, причем их авторы обычно здесь же и предлагали различные способы его решения.

Чем же был вызван столь глубокий и длительный интерес к, казалось бы, частному вопросу термодинамики газовых смесей? Интерес первых исследователей проблемы, по-видимому, основывался на желании лучше выявить физический смысл и свойства столь «трудной» величины, каковой представлялась энтропия. Другие видели здесь средство глубже проникнуть в методологию второго начала термодинамики и лучше понять роль атомистики в обосновании термодинамических теорий. По мере проникновения в существо проблемы становилось все более ясно, что с парадоксом Гиббса связаны очень тонкие и принципиальные понятия, своими корнями уходящие в глубь микромира. Э. Шредингер, также занимавшийся парадоксом Гиббса, писал: «Всегда считалось, что парадокс Гиббса таит в себе глубокий смысл, однако то, что он оказался тесно связан с чем-то чрезвычайно важным и совершенно новым*), едва ли можно было предвидеть». А. Ландé [10], по-видимому, первый высказал в отчетливой форме ту точку зрения, что решение парадокса Гиббса связано с переходом от абсолютизированного взгляда на природу тождественности и различимости к такому взгляду, согласно которому эти понятия отражают только предельные случаи более общей ситуации, когда рассматриваемые газы частично различимы и частично неразличимы. С этой точки зрения парадокс Гиббса приобретает значительно более общий смысл и более глубокое содержание. Он связывается с законами природы, далеко выходящими за рамки термодинамики. При таком подходе выявляется весьма важная историческая роль парадокса Гиббса, так как здесь, по-существу, впервые в физике была остро поставлена проблема тождественности, о значении которой в ту пору физики еще и не подозре-

*) Э. Шредингер имеет в виду квантовомеханические представления о тождественности (см. [8], гл. 8). Очень показательным в этом смысле свидетельствует Ф. Разетти, который отмечает, что интерес Э. Ферми к парадоксу способствовал в некоторой мере формированию его подхода к квантовой статистике (см. [9], стр. 154).

вали, хотя в математике и философии она обсуждалась достаточно широко. Решение проблемы тождественности классической физике оказалось не под силу. Это предопределило тот факт, что попытки решения парадокса Гиббса в рамках классической статистической физики также оказались неудачными.

§ 2. Аддитивность энтропии. Теорема Гиббса

Возникновение парадокса Гиббса исторически связано с понятием энтропии, введенным в науку Клаузиусом в середине прошлого века. Многочисленные дискуссии, возникшие во второй половине XIX в. вокруг второго начала термодинамики (см., например, [11]), показывают, что представления, связанные с энтропией, с трудом воспринимались современниками Клаузиуса. Логические и методологические основы понятия энтропии, особенно в применении к необратимым процессам, многим физикам казались неудовлетворительными и вызвали многочисленные возражения. Открытый Л. Больцманом статистический смысл энтропии внес определенную ясность в этот вопрос. Формула Больцмана, выражающая зависимость между энтропией и термодинамической вероятностью состояния системы, явилась отправным пунктом многих дальнейших исследований.

Одним из основных свойств энтропии является аддитивность по отношению к разделению данной системы на подсистемы: энтропия S системы равна сумме энтропий S_1 и S_2 отдельных ее частей.

Действительно, пусть термодинамическая система состоит из двух частей 1 и 2, находящихся в равновесии при одинаковых давлении и температуре. Тогда для системы в целом

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + p dV}{T}.$$

Обозначим объемы и внутренние энергии подсистем соответственно V_1 , U_1 и V_2 , U_2 . Так как внутренняя энергия и объем аддитивны ($U = U_1 + U_2$, $V = V_1 + V_2$),

ТО

$$dS = \frac{dU_1 + p dV_1}{T} + \frac{dU_2 + p dV_2}{T}$$

или $dS = dS_1 + dS_2$, откуда следует $S = S_1 + S_2$ *).

Аналогичным образом доказывается аддитивность энтропии по отношению к компонентам смеси идеальных газов. Это свойство Гиббс рассматривает как следствие закона Дальтона о парциальных давлениях. Действительно, пусть идеальный газ состоит из двух компонентов A и B , каждый из которых занимает объем V и имеет соответственно внутренние энергии U_A и U_B и парциальные давления p_A и p_B . Тогда энтропия каждого компонента будет

$$S_A = \int \frac{dU_A + p_A dV}{T}, \quad S_B = \int \frac{dU_B + p_B dV}{T}.$$

Энтропия смеси равна

$$S = \int \frac{dU + p dV}{T} = \int \frac{dU_A + p_A dV}{T} + \int \frac{dU_B + p_B dV}{T} = S_A + S_B,$$

так как в соответствии с законом Дальтона $p = p_A + p_B$. Мы приходим к теореме Гиббса: энтропия идеального газа, состоящего из двух или нескольких компонентов, находящихся при одинаковой температуре, равна сумме энтропий компонентов в предположении, что каждый компонент занимает объем, равный объему смеси **).

Рассмотрим вопрос о зависимости энтропии от числа атомов газа и его объема. Для упрощения вычислений в дальнейших рассуждениях ограничимся процессами, протекающими при постоянной температуре. При этом условии для классического идеального газа имеет место

*) Добавление к давлению p других обобщенных сил не меняет, конечно, приведенного результата. Отметим еще, что из дифференциального равенства $dS = dS_1 + dS_2$, строго говоря, следует $S = S_1 + S_2 + \text{const}$, но с помощью теоремы Нернста можно показать, что константа равна нулю. Обсуждаемая аддитивность энтропии непосредственно вытекает также и из соотношения Больцмана $S = k \ln W$, поскольку термодинамическая вероятность всей системы равна произведению термодинамических вероятностей ее частей ($W = W_1 W_2$). По этому поводу см. также [12].

**) О теореме Гиббса см. также § 3.

следующее выражение:

$$S = kN \ln V + S_0, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, N — число частиц, S_0 — некоторая константа, смысл которой следует обсудить. Гиббс, как это видно из его термодинамических работ, ясно представлял себе роль этого члена, а также тот факт, что он является константой только для данного количества вещества и при переходе к другому количеству вещества может изменяться. Забвение этого факта при анализе парадокса Гиббса приводило к неверным его формулировкам (см. § 5).

Какие требования предъявляет термодинамика к виду функциональной зависимости $S = S(V, N)$? Для ответа на этот вопрос надо учесть ограничения, вытекающие из аддитивности энтропии по отношению к разделению системы на подсистемы. Пусть некоторая однородная однокомпонентная система, состоящая из N одинаковых частиц, занимающих объем V , разделена на две части, имеющие объемы V_1 и V_2 и содержащие соответственно число частиц N_1 и N_2 , так что $V = V_1 + V_2$ и $N = N_1 + N_2$, причем $N_1/V_1 = N_2/V_2 = N/V$.

Свойство аддитивности энтропии дает

$$S(V, N) = S(V_1, N_1) + S(V_2, N_2). \quad (2)$$

При изменении объема и числа частиц на некоторую достаточно малую относительную величину α получим

$$S(V + \alpha V, N + \alpha N) = (1 + \alpha)S(V, N). \quad (3)$$

Разлагая левую часть равенства (3) в ряд и ограничиваясь членами первого порядка малости, будем иметь

$$S(V, N) + \frac{\partial S}{\partial V} \alpha V + \frac{\partial S}{\partial N} \alpha N = S(V, N) + \alpha S(V, N)$$

или, после упрощения,

$$V \frac{\partial S}{\partial V} + N \frac{\partial S}{\partial N} = S.$$

Введем новую переменную $x = V/N$, так что

$$S(V, N) = S(Nx, N) = U(x, N).$$

Тогда

$$\frac{\partial U}{\partial N} = \frac{\partial S}{\partial N} + \frac{\partial V}{\partial N} \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S}{\partial N} + \frac{V}{N} \frac{\partial S}{\partial V}$$

или

$$N \frac{\partial U}{\partial N} = N \frac{\partial S}{\partial N} + V \frac{\partial S}{\partial V} = S = U(x, N).$$

Следовательно, имеем $\ln U = \ln N + \ln \varphi(x)$, т. е. $U = N\varphi(x)$ и

$$S = N\varphi(V/N), \quad (4)$$

где $\varphi(x)$ — некоторая произвольная функция, вид которой определяется конкретными свойствами рассматриваемого тела. Для идеального газа $\varphi(x) = k \ln x$, следовательно,

$$S(V, N) = kN \ln(V/N), \quad (5)$$

и константа в формуле (1) имеет вид

$$S_0 = -kN \ln N^*). \quad (1')$$

Из доказанного, таким образом, следует, что в выражении энтропии идеального газа должен стоять не объем, а удельный объем, так как в противном случае не будет удовлетворяться свойство аддитивности по отношению к разделению системы на подсистемы. Именно таким выражением для энтропии пользовался Гиббс.

Подчеркнем, что выражение энтропии идеального газа (5) получено фактически без ссылок на молекулярно-кинетическую теорию и является следствием одних лишь требований термодинамики. Это особенно важно отметить в связи с ошибочными утверждениями некоторых авторов, полагающих, что термодинамика приводит к выражению $S = kN \ln V + S_0$, в котором величина S_0 не зависит от N , в то время как формула (5) может быть получена лишь на основе статистической физики (см., например, [13], §§ 15 и 62, или [14], стр. 72 и 273); поэтому те же авторы, записывая правильное выраже-

*) Мы опускаем здесь несущественный для дальнейшего член вида $Nf(T)$, зависящий от температуры и пропорциональный числу частиц.

ние энтропии идеального газа (5), считают нужным перевести обсуждение парадокса Гиббса из области термодинамики в область статистической физики. Мы не согласны с такой тенденцией и ограничимся по этой причине, главным образом, термодинамической стороной проблемы, касаясь вопросов статистики лишь мимоходом (см. также § 8).

Не следует думать, что различие между выражениями $S = kN \ln(V/N)$ и $S = kN \ln V$ надо учитывать только при обсуждении парадокса Гиббса. Напротив, оно оказывается существенным и во многих других случаях, когда число атомов в каких-то частях системы может изменяться. Рассмотрим простейший пример: изотермическое равновесие одноатомного газа в двух сообщающихся сосудах с объемами V_1 и V_2 .

Равновесное состояние определяется условием минимума свободной энергии $F = U - TS$. Если для энтропии взять правильное выражение $S = kN \ln(V/N)$, то

$$F = \frac{3}{2}NkT - kTN_1 \ln(V_1/N_1) - kTN_2 \ln(V_2/N_2), \quad (6)$$

где N_1 — число атомов в объеме V_1 , N_2 — в объеме V_2 , причем полное число атомов $N = N_1 + N_2$ фиксировано.

Дифференцируя (6) при условии $N_1 + N_2 = \text{const}$, получим

$$\frac{dF}{dN_1} = -kT \ln(V_1/N_1) + kT \ln(V_2/N_2). \quad (7)$$

При равновесии производная обращается в нуль, откуда следует естественный вывод $\ln(V_1/N_1) = \ln(V_2/N_2)$, равносильный равенству плотностей газа в обоих сосудах.

Если же исходить из выражения $S = kN \ln V$, то тогда вместо (6) получим

$$F = \frac{3}{2}NkT - kTN_1 \ln V_1 - kTN_2 \ln V_2$$

и при $V_1 \neq V_2$ производная

$$dF/dN_1 = -kT \ln V_1 + kT \ln V_2$$

не может обратиться в нуль ни для какого соотношения N_1 и N_2 . Получается, следовательно, противоречащий опыту вывод об отсутствии равновесия. Предположение

о равенстве объемов приводит к столь же несуразному результату: равновесие достигается при любых N_1 и N_2 .

Пусть второй сосуд поднят над первым на высоту H . Тогда, при наличии поля тяжести, в правую часть (6) надо добавить член $mgHN_2$, где m — масса атома. В первом случае получаем для производной выражение

$$dF/dN_1 = -kT \ln(V_1/N_1) + kT \ln(V_2/N_2) - mgH, \quad (8)$$

и условие $dF/dN_1 = 0$ приводит к барометрической формуле

$$(N_2/V_2) = (N_1/V_1) \cdot e^{-mgH/kT}. \quad (9)$$

Во втором случае сходные рассуждения снова порождают бессмыслицу: равновесие либо невозможно (если $\ln(V_2/V_1) \neq mgH/kT$), либо имеет место при любом соотношении N_1 и N_2 (когда $\ln(V_2/V_1) = mgH/kT$).

Аналогичной особенностью обладает и задача о равновесии жидкости с насыщенным паром (см. книгу Э. Шредингера [8], стр. 61). Использование выражения $S = kN \ln V$ приводит к ошибочному выводу о возможности равновесия только при одном вполне определенном объеме газа, причем в этих особых условиях равновесие достигается при любой плотности газа. Противоречие с опытом исчезает, если исходить из правильной формулы $S = kN \ln(V/N)$.

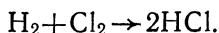
Еще один пример (близкий по своему смыслу к задаче, рассмотренной в работе [15]). Объем V заполнен газом, атомы которого могут находиться в двух состояниях, основном и возбужденном. Допустим, что сначала все N атомов возбуждены, т. е. исходное состояние системы — неравновесное. Если энергия возбуждения атома Δ мала по сравнению с kT , то после достижения термодинамического равновесия $N/2$ атомов будут возбуждены, остальные — нет. Процесс этот необратимый, и энтропия должна увеличиваться*). Так оно и получается, если исходить из (5): начальная энтропия равна тогда $kN \ln(V/N)$, конечная равна $(2 \cdot kN/2) \ln[V/(N/2)]$,

*) Предполагается, что процесс адиабатический и вместе с тем температура остается постоянной. Это выполняется с достаточной точностью, когда $\Delta/kT \ll 1$, и совершенно точно, если состояния атома вырожденные (различные проекции спина в отсутствие магнитного поля и т. п.).

$\Delta S = kN \ln 2 > 0$. Что же касается неверного выражения $S = kN \ln V$, то из него следует абсурдный вывод об отсутствии изменения энтропии:

$$\Delta S = (2kN/2) \ln V - kN \ln V = 0.$$

Различие между выражениями $S = kN \ln(V/N)$ и $S = kN \ln V$ оказывается существенным также и при анализе химических реакций. Возьмем, для примера, реакцию, рассмотренную в книге Б. М. Кедрова (см. [7], стр. 204). В затемненном объеме V имеется N молекул водорода и N молекул хлора; после освещения происходит необратимый процесс



Для определенности мы будем считать, что в ходе реакции в рабочем объеме поддерживается постоянная температура. Неправильная формула $S = kN \ln V$ приводит здесь к ошибочному выводу об отсутствии изменения энтропии ($S' = S_{\text{H}_2} + S_{\text{Cl}_2} = 2kN \ln V$, $S'' = S_{\text{HCl}} = 2kN \ln V$, $\Delta S = 0$), в то время как на самом деле в результате обсуждаемого процесса происходит ее уменьшение: $\Delta S = S'' - S' = -2kN \ln 2$ *).

Приведенные соображения наглядно свидетельствуют о принципиальной важности общих термодинамических соотношений (4) и (5). Поэтому при формулировке и обсуждении парадокса Гиббса мы всегда будем считать, что энтропия идеального классического газа дается выражением (5).

§ 3. Полупроницаемые перегородки и теорема Гиббса

Теорема Гиббса получила в дальнейшем дополнительное обоснование с помощью так называемых полупроницаемых перегородок. Впервые это понятие встреча-

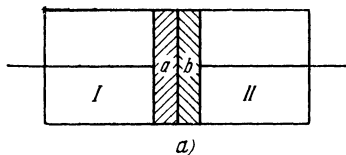
*) Уменьшение энтропии вызвано в данном случае переходом двухкомпонентного газа в однокомпонентный. Легко показать, что оно сопровождается бльшим по величине возрастанием энтропии термостата, связанным с передачей ему тепла, выделяемого в ходе реакции. Поэтому, в соответствии со вторым началом термодинамики, полное изменение энтропии всей системы газ + $T_{\text{ед}}$ термостат оказывается положительным (см. также [15]).

ется у немецкого ботаника В. Пфелфера [16]. В своих исследованиях, проводившихся во второй половине XIX в., он пользуется представлением о «полупроницаемой мембране» для обозначения свойств перегородки пропускать растворитель и не пропускать растворенное вещество. Это понятие оказалось в дальнейшем весьма плодотворным и высоко оценивалось исследователями. Так, Я. Вант-Гофф, который достаточно широко пользовался понятием полупроницаемой перегородки в своих работах, писал: «Применение начал термодинамики к проблемам равновесия в разведенных растворах в значительной степени облегчается, чтобы не сказать делается единственно возможным, при введении представления о процессах, обратимых с помощью полупроницаемой перегородки» (см. [17], стр. 15).

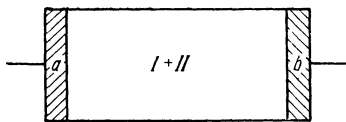
Понятие полупроницаемой перегородки применяли В. Релей [18] и Л. Больцман [19], рассмотревшие независимо друг от друга вопрос о работе разделения смеси различных газов.

В. Нернст в своей книге [20] подробно изложил метод обратимого разделения смеси двух газов на компоненты с помощью полупроницаемых перегородок.

Пусть имеется цилиндрический сосуд и два подвижных поршня (рис. 1, а). Каждый из них обладает способностью свободно пропускать один газ и не пропускать второй. Пусть сначала поршни придвинуты вплотную друг к другу. Предположим, что поршень a пропускает только газ, находящийся в объеме I , а поршень b только газ, находящийся в объеме II ,



а)



б)

Рис. 1.

тогда на поршень a будет давить только второй газ, тот, который этот поршень не пропускает, а на поршень b — только первый газ. При обратимом перемещении поршней к краям цилиндра произойдет смешивание газов (рис. 1, б). Если теперь поршни сдвигать, то первый газ будет оказывать сопротивление движению только

поршня b , а второй — только движению поршня a . Когда поршни придут в исходное положение, то произойдет полное разделение газов — первый газ окажется вновь в объеме I , а второй газ — в объеме II .

Нернст, так же как и Вант-Гофф, дает высокую оценку термодинамическому анализу процессов с использованием представления о полупроницаемых перегородках: «Такого рода перегородки стали в новейшее время могущественным средством при теоретических и экспериментальных исследованиях», — писал он в своей книге.

Метод полупроницаемых перегородок для обоснования теоремы Гиббса об аддитивности энтропии был впервые применен М. Планком [21]. Для этой цели необходимо провести разделение смеси на ее компоненты A и B обратимо и изотермически, причем так, чтобы объем каждого компонента все время оставался бы равным исходному объему всей смеси. Вот ход рассуждений Планка: пусть имеются два цилиндра I и II равных объемов, плотно вдвигающихся без трения один в другой. Внешние крышки цилиндров и их боковые поверхности непроницаемы для обоих газов. Полупроницаемая

перегородка, которой закрыт цилиндр I , проницаема только для газа A , а полупроницаемая перегородка, закрывающая цилиндр II , проницаема только для газа B . Пусть сначала цилиндры вдвинуты один в другой так, как показано на рис. 2, a . В этом состоянии в пространстве внутри цилиндров находится смесь газов A и B .

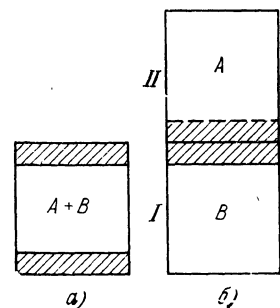


Рис. 2.

Предположим, далее, что оба цилиндра выдвигаются бесконечно медленно, пока не займут положений, указанных на рис. 2, b . Тогда газ A проникнет сквозь полупроницаемую перегородку первого цилиндра и будет скапливаться в пространстве II , а газ B проникнет сквозь полупроницаемую перегородку второго цилиндра и скопится в пространстве I . В результате, когда цилиндры займут положение,

указанное на рис. 2, б, оба газа окажутся разделенными. Нетрудно видеть, что разделение происходит без затраты работы. Если, далее, предположить, что процесс протекает адиабатически,— а для идеальных газов такой процесс будет одновременно и изотермическим,— то внутренняя энергия системы и температура обеих частей смеси остаются постоянными. Отсюда Планк приходит к выводу, что энтропия смеси равна сумме энтропий отдельных газов, когда каждый из них при той же температуре занимает объем всей смеси. Иными словами, имеет место теорема Гиббса.

Здесь необходимо подчеркнуть два существенных обстоятельства. Во-первых, в описанном мысленном эксперименте Планка речь идет только о различных газах. Естественно, что приведенные выше рассуждения становятся бессмысленными для тождественных газов в силу невозможности осуществить для этого случая полупроницаемые перегородки. Во-вторых, полученная только что теорема не совпадает по своему точному смыслу с аналогичной теоремой, доказанной выше в § 2. В обоих случаях энтропия системы оказывается равной сумме энтропий компонентов. Но если раньше вычислялось изменение энтропии в процессах, не связанных с разделением смеси на компоненты, то теперь обсуждаются как раз такие процессы. Именно они имеют непосредственное отношение к парадоксу Гиббса. Поэтому следует более подробно обсудить вопрос о полупроницаемых перегородках, поскольку разделение смеси на компоненты можно осуществить только с помощью устройств такого рода.

Релей и Больцман в упомянутых выше работах указывали на возможность использования в качестве полупроницаемой перегородки растворитель, который хорошо растворяет один из компонентов и не растворяет другой компонент. Если атомы рассматриваемых компонентов отличаются массой, то функции полупроницаемой перегородки могут быть возложены на гравитационное поле. На этот способ обратимого разделения и смешивания газов указывали еще Релей и Гиббс; Лоренц подробно его проанализировал и использовал для доказательства теоремы Гиббса об аддитивности энтропии смеси двух идеальных газов (см. [22], § 10). Лоренц

специально подчеркивает, что таким же образом можно подойти и к смеси нескольких газов, если для каждого из них подобрать соответствующие силы, «сгущающие эти газы в разных областях пространства». Природа этих сил не уточняется, в рассматриваемом плане она не важна.

Важно только одно: такие «силы» в принципе всегда могут быть найдены, если речь идет о смеси действительно разных компонентов *). Если атомы различаются зарядами, их можно разделить с помощью электрических и магнитных полей, если у них разные спины, разделителем могут служить установки типа штерн-герлаховских и т. д. и т. п. В более общем плане можно сказать, что атомам различающихся компонентов соответствуют различные собственные значения каких-либо квантовых величин. Поэтому роль «полупроницаемых перегородок», или лучше сказать — фильтров, всегда могут выполнить соответствующие квантовомеханические анализаторы, существование которых гарантируется общими положениями квантовой механики **).

И еще одно важное замечание: теоретический анализ процесса обратимого разделения или смешивания различающихся газов вовсе не требует *фактической реализации* полупроницаемых перегородок; как часто бывает в теоретической физике, для этой цели вполне достаточно одной только принципиальной возможности такой реализации. Не требуется и того, чтобы указанные «теоретически возможные фильтры», не говоря уже о реальных фильтрах, обязательно обладали способностью полного разделения компонентов. Частичное разделение также вполне приемлемо, хотя бы потому, что всегда можно добиться сколь угодно полного разделения путем многократного использования неидеальных фильтров.

*) В § 7 гл. 2 это утверждение будет уточнено; оно относится к компонентам, атомы которых находятся в ортогональных квантовомеханических состояниях (речь идет о внутренних состояниях).

***) С этой точки зрения вопрос о полупроницаемых перегородках подробно рассмотрен в § 2 гл. V книги фон Неймана [23]. Типичным примером квантовых анализаторов являются поляриды, способные отделять друг от друга фотоны различных поляризаций.

Между прочим, именно так обычно и поступают при фактическом разделении смесей газов. Известно, что используемые при этом методы по ряду чисто технических причин бывают крайне неэффективными. В интересующем нас сейчас смысле это обстоятельство не имеет значения: если газы действительно различаются, всегда существует возможность их полного разделения. Не надо только впадать в излишний схематизм и считать атомы шариками различного диаметра, либо разного рода многогранниками, а полупроницаемые перегородки представлять в виде пластинок с отверстиями соответствующих размеров и формы (см., например, [24]*) и стр. 239 в [25]). Полупроницаемую перегородку следует понимать более широко — как некоторый фильтр, способный разделять атомы, отличающиеся какими-либо дискретными внутренними квантовыми числами, причем эта его способность обусловлена существованием указанного отличия и только им.

Атомы разных газов могут отличаться друг от друга совершенно различными квантовыми числами. Поэтому нет и не может быть универсальных полупроницаемых перегородок, в равной мере пригодных во всех случаях. Поле тяжести неспособно разделить атомы с совпадающими массами, масс-спектрографы — атомы с одинаковыми удельными зарядами, поляроиды пригодны для фотонов, но не для атомов и т. д. В противоположность нашей точке зрения Б. М. Кедров в своей книге [7] подчеркивает принципиальную возможность создания «универсального разделителя» и даже описывает конкретное устройство, способное, по его мнению, выполнить эту роль. Это устройство представляет собой Ш-образный прибор (рис. 3), в нижней части которого находятся две разные жидкости, разделенные перегородкой. Верхняя часть прибора состоит из трех вертикальных трубок, в которых могут двигаться поршни. В крайних трубках находятся насыщенные пары обеих жидкостей отдельно один от другого, в средней трубке — смесь паров. Для обратимого разделения паров крайние поршни перемещают вверх, изменяя объем каж-

*) Авторы благодарят С. Д. Хайтуна, указавшего на последнюю по времени публикацию статьи Т. Войера [24].

дой трубки на величину V . Средний поршень одновременно опускают, изменяя объем средней трубки тоже на величину V . В результате, в средней трубке превратится

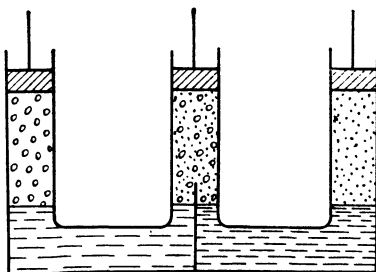


Рис. 3.

в жидкость столько пара, сколько его образуется в крайних трубках, т. е. будет осуществлено требуемое разделение смеси газов на составляющие ее компоненты (для смешивания газов можно воспользоваться тем же процессом, но идущим в обратном направлении). Такова идея Б. М. Кедрова. Нам представляется, что рассматриваемый прибор не является «универсальным» разделителем. В частности, он не может разделять достаточно близкие газы, например, изотопы, которые взаимно растворимы в своих жидких фазах и поэтому образуют не две разные фазы, а одну.

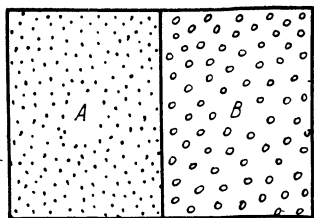


Рис. 4.

§ 4. Парадокс Гиббса

Перейдем теперь к рассмотрению следствия из теоремы Гиббса, получившего в истории физики наименование парадокса Гиббса. Представим себе два равных объема V , разделенных непроницаемой перегородкой (рис. 4). Пусть объемы заполнены различными идеальными газами A и B , температуры и давления которых совпадают. Согласно (5) при этих условиях энтропия каждого газа равна $S_{A,B} = kN \ln(V/N)$, а энтропия

всей системы

$$S' = S'_A + S'_B = 2kN \ln(V/N),$$

где N — число атомов каждого газа. Удаление перегородки приведет к увеличению энтропии, связанному с необратимой диффузией. После установления равновесия каждый компонент займет объем $2V$ и его энтропия будет равна

$$S''_A = S''_B = kN \ln(2V/N).$$

Следовательно, в этом случае общая энтропия составит величину

$$S'' = S''_A + S''_B = 2kN \ln(2V/N).$$

Таким образом, увеличение энтропии

$$\Delta S = 2kN \ln 2^* \quad (10)$$

С другой стороны, если оба объема заполнены одним и тем же газом, то удаление перегородки не меняет термодинамического состояния системы и, следовательно, не должно вызывать изменения энтропии; это видно также и математически, если учесть, что без перегородки число атомов становится равным $2N$, а объем $2V$:

$$\Delta S = 2kN \ln(2V/2N) - 2kN \ln(V/N) = 0. \quad (11)$$

Таким образом, создается впечатление, что сколь бы ни были близки по своим свойствам два чем-то различающихся газа, при их смешивании энтропия увеличивается на одну и ту же величину $2kN \ln 2$, в то время как для абсолютно одинаковых газов увеличение энтропии отсутствует. В этом скачке поведения энтропии при непрерывном переходе от близких по своим свойствам газов (но чем-то отличающихся) к газам абсолютно

*) Сходный результат получается и тогда, когда в одном из объемов находится смесь разных идеальных газов A_1, A_2, \dots, A_l , а в другом — смесь других, но также разных газов B_1, B_2, \dots, B_m , причем давления в каждом объеме совпадают. При удалении перегородки энтропия увеличивается на $\Delta S = kM \ln 2$, где M — полное число атомов всех компонентов (в основном тексте $M = 2N$). Положение изменяется, если некоторые из компонентов содержатся как в одном объеме, так и в другом (см. гл. 2, § 2).

одинаковым и состоит суть парадокса Гиббса. Такая формулировка по своему смыслу вполне совпадает с гиббсовской. Действительно, Гиббс подчеркивает, что величина ΔS не зависит от степени близости газов, если только они чем-то отличаются друг от друга («возрастание энтропии, вызванное смешением данных объемов этих газов при данных температуре и давлении, не зависит от степени сходства или различия между ними» ([26], стр. 226)); замечает, что степень различия газов может, по-видимому, изменяться непрерывно; разъясняет, что «смесь одного и того же рода газовых масс принципиально отлична от смеси газовых масс разных родов...». Причину различия Гиббс связывает с возможностью или невозможностью разделения смеси на первоначальные части. Чем именно различаются газы, не важно, лишь бы это различие имело место. Гиббс специально останавливается на случае, когда атомы рассматриваемых газов A и B одинаково взаимодействуют между собой, но по-разному — с атомами какого-то третьего сорта C (т. е., говоря современным языком, отличаются значением некоторого квантового числа, не имеющего отношения к взаимодействию между A и B), подчеркивая, что и здесь энтропия смешивания $\Delta S = 2kN \ln 2$ *).

Следует, правда, отметить, что описываемую ситуацию Гиббс нигде не называет парадоксальной. Термин «парадокс Гиббса» был, вероятно, впервые введен О. Видебургом [2]. Чем обусловлено появление этого термина? Физики привыкли к тому, что разрывное поведение любых свойств какой-то системы при непрерывном изменении некоторых параметров, если и бывает, то больше в математике и связано с идеализированным описанием физических объектов, а в самой физике такие абсолютные разрывы отсутствуют.

С другой стороны, изменение энтропии $\Delta S = 2kN \ln 2$ не зависит от природы отличия смешиваемых газов, и на первый взгляд кажется, что энтропия смешивания как раз и испытывает абсолютный разрыв при непре-

*) Близким примером могут служить два изотопа, если их ядра имеют разные спины, а атомные оболочки замкнуты. В роли атомов C могут выступать атомы с незамкнутыми оболочками, обладающие большими магнитными моментами.

рывном сближении параметров, характеризующих свойства газов: сколь бы ни были близки друг к другу газы, при их смешивании $\Delta S = 2kN \ln 2$, в то время как для полностью одинаковых газов $\Delta S = 0$. Этот разрыв в поведении энтропии и казался парадоксальным.

Заметим, что трудность вовсе не связана с тем, что мы ограничились рассмотрением классических идеальных газов. Переход от идеальных газов к реальным может несколько изменить только величину ΔS , что же касается ее разрывного поведения, то в этом отношении ситуация остается прежней. Рассмотрим для примера упрощенное уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p(V-b) = NkT.$$

Постоянная b пропорциональна, как известно, суммарному объему атомов газа, т. е. уравнение состояния можно записать также в виде

$$p(V-\beta N) = NkT. \quad (12)$$

Стандартные вычисления показывают, что в этом случае энтропия, с точностью до не интересующих нас членов, дается выражением

$$S = kN \ln(V/N - \beta). \quad (13)$$

Возьмем два таких, очень близких по своим свойствам, но все же различающихся реальных газа. Тогда можно считать, что характерные для них константы практически совпадают. Следовательно, из (13) вытекает, что при смешивании энтропия изменяется на величину

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2kN \ln\left(\frac{2V}{N} - \beta\right) - 2kN \ln\left(\frac{V}{N} - \beta\right) = \\ &= 2kN \ln\left(\frac{2V - \beta N}{V - \beta N}\right), \end{aligned}$$

отличную от нуля. С другой стороны, при смешивании одинаковых газов

$$\Delta S = 2kN \ln\left(\frac{2V}{2N} - \beta\right) - 2kN \ln\left(\frac{V}{N} - \beta\right) = 0.$$

Вопрос о разрыве в поведении энтропии смешивания остается. Ниже будет показано, что то же самое полу-

чится и при учете квантовомеханического вырождения газов (см. гл. 3, § 1).

Сказанное позволяет несколько уточнить формулировку парадокса Гиббса. Парадоксальна не независимость энтропии смешивания от свойств газов, являющаяся всего лишь следствием предположенной «идеальности» (никто ведь, в конце концов, не удивляется тому, что для любых идеальных газов справедливо одно и то же универсальное уравнение состояния $pV = NkT$). Парадоксально только одно: наличие скачка в величине ΔS при переходе от сколь угодно близких газов к газам тождественным (если такой скачок действительно имеет место).

§ 5. Неточные и ошибочные формулировки парадокса Гиббса

К сожалению, в литературе, связанной с парадоксом Гиббса, часто встречаются различного рода недоразумения. Здесь можно найти и неверную запись выражения энтропии идеального газа, и неточные формулировки сути парадокса, и ошибочные методы его решения, и даже утверждения об отсутствии каких-либо неясностей в поведении энтропии смешивания, поскольку парадокс Гиббса давным-давно решен самим Гиббсом.

Некоторые авторы отмечают, что выражение (10), справедливое для сколь угодно близких газов, тем самым, казалось бы, должно относиться и к газам одинаковым (см., например, стр. 168 в [27] или гл. II в [28]). Поэтому сущность парадокса Гиббса они видят не в разрывном поведении ΔS , — разрыва с этой точки зрения нет, — а в увеличении энтропии системы при удалении перегородки, разделяющей объемы, заполненные одинаковыми газами. Такое явление, если бы оно имело место на самом деле, действительно было бы парадоксальным в смысле наличия в теории реального внутреннего противоречия, поскольку удаление перегородки не изменяет термодинамического состояния макроскопических количеств газа *). По сути дела, мы столкнулись

*) Для микроскопических количеств газа, когда число атомов очень мало, положение несколько изменяется (см. § 8).

бы здесь с нарушением второго начала термодинамики: энтропия перестала бы быть однозначной функцией состояния системы, ее величина изменялась бы, несмотря на то, что обратимое удаление перегородки не отражается на тепловом запасе системы и $\int \frac{dQ}{T}$ равен нулю.

Чем же объясняется существование и довольно широкое распространение такой формулировки парадокса Гиббса? Нам кажется, что основных причин три. Первая уже была упомянута выше. Она сводится к интуитивному убеждению в непрерывном поведении энтропии смешивания (как и всякой другой физической величины). Психологически очень сильный, этот аргумент без соответствующего конкретного физического анализа не имеет, конечно, решающего значения. Ниже будет показано, что изменение энтропии при смешивании двух одинаковых газов из него ни в коем случае не следует (см. гл. 2). Подчеркнем, что и в чисто логическом плане вывод о конечной величине ΔS не обязательно распространяется на одинаковые газы, поскольку при доказательстве (10) явным образом предполагалось, что газы в чем-то различаются (считалось, что их можно разделить с помощью подходящей полупроницаемой перегородки).

Вторая причина связана с наивными молекулярно-кинетическими представлениями. На первый взгляд кажется, что удаление перегородки, разделяющей одинаковые газы, приводит к такому же необратимому диффузионному перемешиванию, как и в случае разных газов. Отсюда — одинаковое возрастание энтропии. Подробней этот вопрос будет рассмотрен в § 8, сейчас же достаточно подчеркнуть только одно: правильный молекулярно-кинетический анализ в полном соответствии с чисто термодинамическим подходом показывает, что для одинаковых газов энтропия смешивания равна нулю.

В отличие от двух первых причин, последняя может быть сформулирована количественно. Многие авторы (см., например, [13] и [14]) вместо правильного выражения (5) записывают энтропию идеального газа в виде

$$S = kN \ln V, \quad (14)$$

считая, что константа в (1) не зависит от числа атомов. Из (14) действительно следует, что удаление перегородки приводит к возрастанию энтропии (10) не только для разных газов, но также и для одинаковых. Но, как было уже подробно разъяснено выше, константа S_0 зависит от N , об этой зависимости нельзя забывать, если речь идет о процессах с переменным числом атомов. Поэтому выражение (14) неверно с самого начала, оно противоречит термодинамике, в частности — принципу аддитивности энтропии. Если же исходить из правильной формулы (5), то для разных газов энтропия смешивания равна $2kN \ln 2$, для одинаковых — нулю*).

Иногда в одной и той же работе встречаются различные по своему содержанию формулировки парадокса Гиббса. Примером может служить книга Г. Рейхенбаха. Один раз он говорит о противоречии между классической статистикой и термодинамикой, в другом месте — о разрывном поведении энтропии смешивания (см. [29], §§ 8 и 27). Сходное замечание относится и к книге Б. М. Кедрова [7]. Неоднократно возвращаясь к формулировке парадокса Гиббса, он в большинстве случаев совершенно правильно связывает ее с разрывом в величине ΔS при переходе к одинаковым газам; вместе с тем на стр. 18 предисловия можно прочесть нечто совсем иное: «... Парадокс Гиббса касается фундаментального понятия термодинамики — энтропии. Вопрос стоит так: способна ли энтропия к самопроизвольному возрастанию при автодиффузии газа?».

Противоречие между классической статистикой и термодинамикой, равно как и анализ поведения энтропии при автодиффузии, имеют, конечно, отношение к парадоксу Гиббса, но полного совпадения здесь ни в коем случае нет. Это — разные вопросы, и их следует обязательно различать, чтобы не вносить дополнитель-

*) «Живучесть» ошибочного выражения (14) в какой-то мере связана с тем, что именно оно вытекает из классической статистики, которая в этом пункте противоречит термодинамике (см. § 8). Заметим, что указанное противоречие между классической статистикой и термодинамикой также называют иногда парадоксом Гиббса (см. [29], § 8). Но это не парадокс, а просто констатация факта недостаточности классической статистики.

ные трудности в проблему, и без того достаточно сложную. В этой связи укажем еще на книгу К. Шефера, в которой смешение различных понятий зашло настолько далеко, что парадокс Гиббса спутан с теоремой Гиббса: «... Энтропия идеальной газовой смеси равна сумме тех энтропий, которую имел бы каждый газ, если бы он занимал объем смеси. Это положение называется парадоксом Гиббса» ([30], стр. 160).

Мы привели примеры наиболее распространенных и типичных ошибок при изложении сути парадокса Гиббса; при желании их можно было бы привести и больше (см. также §§ 7 и 8). Но и из сказанного ясно следует, что в литературе существуют точки зрения на парадокс Гиббса, не соответствующие его истинному содержанию.

Вместе с тем правильная, на наш взгляд, формулировка парадокса Гиббса (проблема существования скачка энтропии смешивания при непрерывном переходе от близких газов к одинаковым) также отражена с достаточной определенностью как в специальной, так и в учебной литературе. Прежде всего здесь надо указать на работы самого Гиббса, о которых речь уже была выше. Далее идут Г. Лоренц [22], Э. Шредингер [8] и ряд других авторов; среди советских работ к этой группе относятся публикации И. Е. Тамма [6], М. А. Леонтовича [31], Ю. С. Варшавского и А. Б. Шейнина [32], И. П. Базарова [33]. По существу сходную позицию занимают и некоторые философы, в частности, как уже отмечалось выше — Б. М. Кедров и Г. Рейхенбах, а также и П. Розен [34].

§ 6. О некоторых попытках решения парадокса Гиббса

В литературе имеется большое число самых разнообразных попыток решения парадокса Гиббса, которые в конечном итоге можно объединить в несколько основных групп. Различия между ними крайне велики: с одной стороны, мы встречаемся с мнением о фактическом отсутствии парадокса, с другой — об его неразрешимости в рамках термодинамики, причем последняя точка

зрения отстаивается таким крупным физиком, как Ван-дер-Ваальс (см. [35], § 64)*).

Обилие подходов в значительной степени связано с отмеченным уже ранее существованием неверных формулировок смысла парадокса Гиббса. В таких случаях нельзя, конечно, ожидать и правильного решения. Если содержание парадокса сводить, например, к возрастанию энтропии даже при смешивании одинаковых газов, то его решением может показаться разъяснение или даже простая констатация ошибочности этого утверждения. Иными словами, верное изложение сути парадокса Гиббса ($\Delta S = 2kN \ln 2$ при смешивании различающихся газов, $\Delta S = 0$ при смешивании газов одинаковых) выдается в конечном счете за его решение, т. е. рассуждение заканчивается тогда, когда оно должно только начинаться. Такая подмена понятий характерна почти для всех авторов, исходящих из неверных формулировок парадокса Гиббса; мы не будем заниматься анализом соответствующих построений.

С другой стороны, правильная формулировка парадокса Гиббса является только необходимой предпосылкой его решения, но, к сожалению, далеко не достаточной и не исключающей возможность ошибочных подходов. В частности, некоторые авторы считают, что решение парадокса Гиббса исчерпывается анализом причин, приводящих к разрывному поведению энтропии смешения. Например, Б. М. Кедров на стр. 205 своей книги [7] пишет: «Предлагая свое решение парадокса Гиббса, разъясним прежде всего, что мы подразумеваем под выражением «решить парадокс». Это значит, во-первых, указать физическую основу возникновения и исчезновения логарифмического члена в выражении для энтропии газов, т. е. указать, с каким конкретным физическим свойством или законом связан этот член. Во-вторых, это значит предложить принципиально осуществимый экспериментальный способ, который давал бы возможность через измерение соответствующих физических свойств, с которыми связан парадоксальный

*) Сходные взгляды, выраженные в менее определенной форме, можно найти и у Г. Лоренца (см. [22], стр. 105 и 106, а также [7], стр. 181).

член, установить факт энтропийного скачка. Тем самым будет установлена физическая причина скачка». Сходной точки зрения придерживается и И. П. Базаров: «Решить парадокс Гиббса означает установить физическое основание скачка величины ΔS при переходе от смеси сколь угодно близких по своим свойствам газов к смеси одинаковых газов» [33].

Нам кажется, что такой путь не приводит к цели. Выявление тех или иных физических причин поведения энтропии смешивания может, конечно, способствовать выяснению и углублению смысла парадокса Гиббса, но оно никак не отменяет разрывности этого поведения, в которой как раз и состоит суть обсуждаемого парадокса *).

И. П. Базаров прав, когда, следуя Гиббсу, связывает различие между (10) и (11) с вопросом разделяемости газов. Это правильное объяснение того, почему для разных газов имеет место (10), а для одинаковых — (11). Однако это объяснение ни в коем случае не может считаться *решением* парадокса Гиббса. Действительно, разрывное поведение энтропии смешения газов сводится здесь к разрывному же поведению их разделяемости: сколь бы ни были близки друг другу смешиваемые газы, их можно полностью разделить, но одинаковые газы разделить нельзя. Таким образом, парадокс разрывности поведения газов при непрерывном изменении параметров их близости остается, он только *переносится* на другие свойства газов (см. также § 2 гл. V в книге [23]).

Б. М. Кедров ищет решение парадокса Гиббса на основе анализа закона Дальтона, рассматриваемого, если мы правильно поняли, с двух несколько различных точек зрения. Во-первых, констатируется, что в смеси разных газов давление равно сумме парциальных давлений компонентов, а в случае одинаковых газов сами понятия компонентов и их парциальных давлений теряют смысл. Во-вторых, обсуждаются известные свойства

*) При рассмотрении этого вопроса, кроме работ Б. М. Кедрова и И. П. Базарова, можно было бы привлечь и ряд других работ. В частности, сюда относятся попытки решения парадокса Гиббса на основе анализа статистического аспекта проблемы (см. § 8 настоящей главы).

насыщенных паров, образующихся в замкнутом пространстве над поверхностями двух жидкостей (для разных жидкостей давление равно сумме тех давлений, которые создаются каждой поверхностью по отдельности, для одинаковых жидкостей две поверхности приводят к такому же давлению насыщенных паров, как и одна).

Не соглашаясь в принципе по указанным ранее причинам с самим подходом Б. М. Кедрова, мы не будем здесь специально анализировать детали его аргументации*). Подчеркнем главное: при таком подходе парадокс разрывности Гиббса не решается, он, как и у И. П. Базарова, всего лишь сводится к другому парадоксу разрывности, в общезначимом плане, может быть, еще более удивительному (в смеси двух сколь угодно близких газов имеются два компонента со своими парциальными давлениями, а при смешивании одинаковых газов возникает только один компонент).

Выше уже отмечалось, что Ван-дер-Ваальс и Г. Лоренц считали парадокс Гиббса логически неразрешимым в рамках термодинамики. Вместе с тем это обстоятельство казалось им не имеющим существенного значения. В частности, Лоренц, обсуждая теорему об энтропии смешивания, из которой вытекает парадокс Гиббса, писал, что она «...никогда еще не приводила к противоречиям при своем применении» (см. [7], стр. 181, а также [22], стр. 105). Наиболее детально сходную аргументацию развивал Ван-дер-Ваальс, связывавший ее с особыми свойствами энтропии, а именно с тем, что по его мнению энтропия смешивания не является непо-

*) Заметим только, что поведение насыщенных паров имеет, по нашему мнению, только косвенное отношение к парадоксу Гиббса; связь двух областей теряется, когда речь идет о достаточно близких веществах, пары каждого из которых растворимы не только в «своей жидкости», но также и в «чужой». Ярким примером могут служить два изотопа какого-либо элемента. С одной стороны, из-за взаимной растворимости для их совокупности устанавливается такое же давление насыщенных паров, как и для каждого из изотопов в отдельности; с другой стороны, в случае изотопов полностью сохраняется различие выражений (10) и (11), т. е. имеет место парадокс Гиббса. В связи со сказанным см. также замечание о «Ш-образном приборе» Б. М. Кедрова в § 3.

средственно измеряемой физической величиной*). По Ван-дер-Ваальсу вопрос о величине энтропии смешивания ΔS не играет какой-либо роли для достаточно близких газов, поскольку непосредственно наблюдаемые физические свойства смеси тем менее зависят от ΔS , чем ближе рассматриваемые газы друг к другу; безотносительно к тому, имеется ли скачок в величине ΔS при переходе от смешивания близких газов к смешиванию газов одинаковых, наблюдаемые физические свойства смеси изменяются при таком переходе непрерывно.

Во многих случаях справедливость высказанного утверждения очевидна. Например, удельный вес, электрическая поляризуемость и некоторые другие характеристики смесей почти не изменяются при смешивании достаточно близких газов, в частности, при смешивании изотопов. Ван-дер-Ваальс доказал это и для ряда других свойств, непосредственно связанных со вторым началом термодинамики, таких как зависимость температуры кипения или давления насыщенных паров жидкости от количества растворенного в ней постороннего вещества (см. [35], § 86).

Рассмотрим последний вопрос более подробно. Давление насыщенного пара чистой жидкости p при растворении в ней какого-либо вещества изменяется, как известно, на величину dp , определяемую равенством

$$\frac{dp}{dx_1} = p \frac{x_2 - x_1}{x_1(1 - x_1)}, \quad (15)$$

где x_1 — молярная концентрация добавленного вещества в растворе, а x_2 — в парах. Предположим, что растворенное вещество не летуче, т. е. $x_2 = 0$. Тогда

$$\frac{dp}{dx_1} = -p \frac{x_1}{x_1(1 - x_1)}. \quad (15')$$

Следовательно, изменение давления зависит только от количества растворенного вещества x_1 , но не от его природы, т. е. не от степени близости к растворителю.

*) Мысль о связи парадокса Гиббса с какими-то особыми свойствами энтропии, выделяющими ее среди других физических величин, встречается в более или менее четком виде у многих авторов. Всем последующим изложением будет показано, что она не имеет никаких фактических оснований (см. в особенности гл. 3).

На первый взгляд возникает аналог парадокса разрывности, так как при замене растворенного вещества таким же количеством растворителя никакого изменения давления, конечно, не происходит. Однако на самом деле парадокса разрывности здесь нет, потому что при достаточном сближении свойств растворимое вещество становится столь же летучим, как и растворитель, концентрация x_2 стремится к x_1 и изменение давления, в соответствии с (15), исчезает.

Ван-дер-Ваальс считает, что сходным образом ведут себя все измеримые величины и в этом видит решение парадокса Гиббса, если не формальное, то фактическое. Он пишет: «В значении возрастания энтропии может быть скачок, если непрерывно уменьшать различие между смешивающимися молекулами и, наконец, потерять его совершенно; однако при этом экспериментально измеримые величины изменяют свои значения не скачкообразно, но так же постепенно, как и свойства молекул... Таким образом, для всех измеримых величин совершенно равноценно, будем ли мы энтропию после смешивания таких молекул считать равной или не равной энтропии до смешивания» (см. [35], § 86; [7], стр. 30).

Философская критика позиции Ван-дер-Ваальса дана в книге Б. М. Кедрова (см. [7], стр. 31). Не прав Ван-дер-Ваальс и с чисто физической точки зрения, поскольку его анализ фактически ограничивается только теми свойствами, которые непосредственно не связаны с природой различия между рассматриваемыми газами. Между тем свойства, имеющие прямое отношение к обсуждаемому различию, всегда существуют, и именно они ведут себя качественно так же, как и энтропия смешивания ΔS^*). Нельзя согласиться и с тем, что сама величина ΔS не относится к числу измеряемых. Бесспорно, что измерениями такого рода обычно не интересуются, но в принципе они всегда могут быть выполнены однозначным образом в процессах обратимого смешивания или разделения газов с помощью полупро-

*) Более того, в случае сильно сжатых газов учет вырождения и обменного квантовомеханического взаимодействия приводит к тому, что утверждение Ван-дер-Ваальса перестает быть верным даже применительно к таким «обычным» термодинамическим величинам, как внутренняя энергия, давление и т. п. (см. гл. 3).

нищаемых перегородок (см. § 3). Из всего сказанного ясно следует ошибочность точки зрения, согласно которой вопрос о величине ΔS теряет физический смысл при смешивании достаточно близких газов.

Иногда пытаются решить парадокс Гиббса, считая, что для тех признаков, которые у смешиваемых газов различаются, величина $\Delta S = 2kN \ln 2$, а для совпадающих признаков $\Delta S = 0$. Чем ближе газы друг к другу, «тем меньше у них различающихся признаков», так что в случае одинаковых газов можно говорить о полном отсутствии энтропии смешивания. Тем самым утверждается, что при постепенном переходе к смешиванию одинаковых газов изменение энтропии ΔS оказывается непрерывным (см., например, [24]).

Легко видеть, что это крайне нечеткое рассуждение не только не приводит к решению парадокса Гиббса, но и вообще противоречит самому смыслу понятия энтропии смешивания, которая определяется по отношению к самим газам, а не в связи с какими-либо их отдельными свойствами. Если два идеальных классических газа отличаются по какому-то признаку и этим различием можно воспользоваться для проведения обратимого смешивания с помощью подходящей полупроницаемой перегородки, то изменение энтропии в таком процессе дается выражением (10), безотносительно к тому, совпадают или не совпадают другие признаки газов. Отсюда следует, что ни о какой зависимости энтропии смешивания от «числа совпадающих признаков» не может быть и речи.

Известны также попытки связать решение парадокса Гиббса с возрастанием трудностей осуществления обратимого смешивания при сближении свойств смешиваемых газов. В частности, указывается на увеличение необходимых для такого смешивания или разделения затрат энергии [25] либо времени [24]. Для иллюстрации временного подхода представим себе, что атомы двух рассматриваемых газов являются шарами разных радиусов r_1 и r_2 . Если $r_1 < r_2$, то полупроницаемой перегородкой, пропускающей атомы первого газа и не пропускающей атомы второго, может служить поверхность с круглыми отверстиями радиуса r , причем $r_1 < r < r_2$. Сближению характеристик газов соответ-

вует в этой модели уменьшение разности $r_2 - r_1$ и отношения $\varepsilon = \frac{r_2 - r_1}{r}$. По мере уменьшения ε падает и вероятность проникновения атомов первого газа через отверстия полупроницаемой перегородки, а это приводит к соответствующему возрастанию времени τ , необходимого для обратимого разделения газов. В пределе, когда $\varepsilon \rightarrow 0$, величина $\tau \rightarrow \infty$, т. е. экспериментальная проверка, чему именно равно изменение энтропии ($\Delta S = 2kN \ln 2$ или $\Delta S = 0$), становится невозможной. Тем самым парадокс Гиббса считается решенным, поскольку создается впечатление, что различие между (10) и (11) теряет физический смысл.

Приведенные рассуждения на первый взгляд подтверждаются практикой разделения изотопов: как правило, длительность процесса действительно возрастает по мере уменьшения $\Delta m/m$. То же самое можно сказать и о количестве потребляемой энергии, и это используется в качестве исходного пункта «энергетического» подхода. Ясно, однако, что в принципиальном плане указанные обстоятельства не имеют никакого значения и определяются лишь нерациональным характером применяемых в современной технике методов разделения. С теоретической точки зрения важно, чтобы атомы разделяемых газов различались по какому-либо дискретному квантовому числу. В этом случае всегда существуют такие полупроницаемые перегородки (квантовомеханические фильтры; см. [23], гл. 5), с помощью которых можно произвести обратимое разделение в течение времени, определяемого одним только требованием квазистатичности, и с минимальной затратой энергии, совместимой со вторым началом термодинамики. В частности, процесс изотермического разделения может быть произведен и без затраты какой-либо энергии, если в его конце каждый из компонентов занимает такой же объем, как в начале (см. также § 3).

Следует еще иметь в виду, что проведение обратимого разделения или смешивания требуется только для измерения (или вычисления) энтропии смешивания. Поскольку изменение энтропии зависит только от начального и конечного состояний, необратимое смешивание первоначально разделенных газов приводит к та-

кой же величине ΔS , как и обратимое. Но необратимое смешивание не связано ни с какими полупроницаемыми перегородками, для его проведения достаточно просто соединить два сосуда с различающимися газами. Ясно, что в таких условиях ни длительность процесса, ни требуемое количество энергии практически не изменяются при сближении свойств газов и, уж во всяком случае, не стремятся к бесконечности. А это, в свою очередь, означает, что обсуждаемые попытки решения парадокса Гиббса не только не достигают цели, но и вообще не имеют к нему прямого отношения.

§ 7. Парадокс Гиббса и «метки»

Иногда можно встретиться с неправильным изложением сути парадокса Гиббса, связанным с так называемыми «метками». Понятие «метки» понимается в литературе весьма широко: в плане микроскопическом речь может идти об изотопах, возбужденных состояниях ядер или атомов и т. п.; в макроскопическом плане говорят о различии в окраске или размерах шариков, рассматриваемых в качестве аналогов атомов газа. Остановимся сначала на микроскопической стороне вопроса и, следуя за Б. М. Кедровым, начнем с только что упомянутого ошибочного подхода к парадоксу Гиббса.

Пусть имеется объем, заполненный однокомпонентным газом с полным числом атомов $2N$. Разделим его перегородкой пополам и отметим каким-либо способом N атомов, находящихся в одной из половин. Если после этого перегородку удалить, то начнется процесс необратимого перемешивания «меченых атомов» с «немечеными» и энтропия возрастет на величину $\Delta S = 2kN \ln 2$. Следующий шаг состоит в «снятии меток», после чего мы приходим к исходному состоянию газа, но с другим, как утверждается, значением энтропии (таким же, как до «снятия меток»). В такой интерпретации парадокс Гиббса видят в том, что энтропия перестает быть функцией состояния*).

*) К сожалению, сам Б. М. Кедров определенного отношения к этой приведенной в его книге формулировке не высказывает; не вполне ясно, считает ли он ее, как и мы, ошибочной или, наоборот, — правильной (см. [7], стр. 202).

На самом деле речь здесь идет не о парадоксе, а об ошибке в рассуждении. Для того, чтобы «метка» смогла выполнить свою роль, она должна быть не мысленной, а реальной, связанной с чем-то существенно изменяющим свойства атомов.

Во всяком случае, предполагается, что «меченый атом» может быть отделен от обычного. По этой причине на последнем этапе процесса процедура «снятия меток» приводит к необратимому переходу от двухкомпонентной системы к однокомпонентной. Следовательно, вопреки молчаливому предположению, содержащемуся в рассматриваемом «парадоксе», эта процедура обязательно сопровождается некоторым уменьшением энтропии $\Delta S'$. Можно также показать, что при этом $\Delta S' = -\Delta S^*$), т. е. после возвращения к исходному состоянию полное изменение энтропии равно нулю. Парадокс исчезает.

Некоторые авторы анализируют явления, возникающие при постепенном уменьшении и исчезновении различий, связанных с «метками». Поскольку пометить атом или молекулу можно только путем изменения какого-либо дискретного квантового числа, мыслить себе этот процесс непрерывным невозможно (см. ниже § 1 гл. 2). Поэтому рассматривают «газ», образованный не атомами, а макроскопическими зернами или шарами (см., например, [36], стр. 209). Пусть один такой «газ» состоит, скажем, из шаров белого цвета, а другой — из красных шаров. Обсуждаемый вопрос касается тогда поведения энтропии при перемешивании таких «газов», если оба цвета постепенно сближаются и переходят в совершенно одинаковый розовый цвет.

Ясно, конечно, что обсуждение этой схоластической ситуации, не имеющей почти никакого отношения к реальным физическим процессам, можно вести только в сугубо академическом плане. Тогда прежде всего следует подчеркнуть, что полностью тождественные физические системы являются объектами квантовой

*) Напомним в этой связи пример с возбужденными атомами, рассмотренный ранее в § 2. «Снятию меток» в данном случае соответствует переход от двухкомпонентной смеси равного числа возбужденных и невозбужденных атомов к однокомпонентному газу, состоящему из одних только возбужденных атомов (или одних только невозбужденных).

механики и, следовательно, с классической точки зрения любые два макроскопических шара чем-то отличаются друг от друга и никогда не могут быть сделаны полностью одинаковыми (см. также [9], стр. 519). Невозможно, в частности, говорить об одинаковой окраске шаров, относящихся к разным «газам»; более того, даже в пределах одного «газа» все шары окрашены по-разному (а также различаются многими другими признаками). Следовательно, еще до перемешивания оба газа являются многокомпонентными, причем — не имеющими общих компонентов. Ранее уже отмечалось, что при смешивании таких газов энтропия всегда возрастает на величину $\Delta S = 2kN \ln 2$ независимо от числа исходных компонентов (см. § 4). Поэтому никаких аномалий при сближении цветов не возникает.

Можно, конечно, отойти от реальной ситуации еще дальше и предположить, что речь идет о макроскопических шарах совершенно тождественных, т. е. состоящих из одного и того же числа одинаковых и одинаково расположенных атомов. Но в принципиальном плане такие шары следует считать просто очень большими молекулами и их надо описывать в рамках квантовой механики. Иными словами, они будут обладать дискретными стационарными состояниями, а в этих условиях непрерывное изменение каких-либо «меток», строго говоря, невозможно. Таким образом, с любой точки зрения проблема постепенного сближения «меток» является полностью надуманной.

§ 8. Парадокс Гиббса и статистика

Выше уже упоминалось, что из классической статистики для энтропии идеального газа следует неправильное выражение (14), приводящее к возрастанию энтропии (10) даже при смешивании одинаковых газов. Упоминалось также, что речь идет здесь не о парадоксе, а о реально существующем противоречии между классической статистикой и термодинамикой. Остановимся кратко на этом вопросе *).

*) Более подробный анализ и ссылки на соответствующую литературу можно найти, например, в [6], [12] и [29].

Известно, что свободная энергия F связана со статистической суммой выражением

$$F = -kT \ln \int e^{-E/kT} d\omega, \quad (16)$$

где E — полная энергия газа и интегрирование ведется по $6N$ -мерному фазовому объему (N — число атомов). Для классического однокомпонентного идеального газа

$$E = \sum_1^N p^2/2m$$

и статистическая сумма

$$\begin{aligned} Z &= \int e^{-E/kT} d\omega = \left(\int dx dy dz \right)^N \left(\int e^{-p^2/2mkT} dp_x dp_y dp_z \right)^N = \\ &= (2\pi mkT)^{3N/2} V^N, \quad (17) \end{aligned}$$

где V — объем, занятый газом, m — масса атома. Следовательно,

$$F = -kNT \ln V - 3/2 NkT \ln (2\pi mkT).$$

Энтропия $S = -(\partial F/\partial T)_V$, т. е.

$$S = kN \ln V + 3/2 kN + 3/2 kN \ln (2\pi mkT). \quad (18)$$

Полученный результат с точностью до несущественных слагаемых совпадает с выражением (14) и противоречит требованию аддитивности энтропии при разделении на части объема, заполненного газом.

Устранить это противоречие удалось только путем изменения способа подсчета статистической суммы, т. е. ценой отказа от классической статистики. Основная идея принадлежит самому Гиббсу, который предложил считать за одно микросостояние все микросостояния однокомпонентного газа, отличающиеся любыми перестановками атомов (см. [37], гл. XV). Тогда статистическую сумму надо разделить на общее число таких перестановок, т. е. на $N!$. Поэтому, вместо (16), следует записать

$$F = -kT \ln \left\{ \frac{1}{N!} \int e^{-E/kT} d\omega \right\}. \quad (16')$$

При достаточно больших N можно воспользоваться

формулой Стирлинга

$$N! = \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}, \quad (19)$$

приводящей после подстановки в (16') к выражению

$$F = -kNT \ln V - \frac{3}{2}NkT \ln(2\pi mkT) + \frac{1}{2}kT \ln(2\pi N) + \\ + kTN(\ln N - 1) *).$$

Дифференцируя по T , получим также

$$S = kN \ln V + \frac{5}{2}kN + \frac{3}{2}kN \ln(2\pi mkT) - \\ - kN \ln N - \frac{1}{2}k \ln(2\pi N). \quad (20)$$

Для макроскопических количеств газа можно пренебречь членом $\frac{1}{2}k \ln(2\pi N)$, после чего выражение для энтропии приобретает вид

$$S = kN \ln(V/N) + f(T)N, \quad (21)$$

где $f(T)$ — функция, не зависящая от N . По существу, это совпадает с правильной формулой (5), при выводе которой член $f(T)N$, не имеющий в плане интересующей нас проблемы никакого значения, был просто опущен. Поскольку (21) согласуется по своей структуре с (4), аддитивность энтропии при делении объема с газом на части гарантируется и противоречие с термодинамикой исчезает.

Обратимся теперь к двухкомпонентной системе, содержащей N_1 атомов газа A и N_2 атомов другого газа B . Тогда перестановки атомов одинакового типа (A с A и B с B) не изменяют микросостояния системы, а перестановки атомов A с атомами B меняют ее микросостояние. Поэтому статистическая сумма содержит множитель $1/(N_1! N_2!)$, а не $1/(N_1 + N_2)!$, как было бы для однокомпонентного газа с числом атомов $N = N_1 + N_2$. Следовательно, свободная энергия

$$F = -kT \ln \left\{ \frac{1}{N_1! N_2!} \int e^{-E/kT} d\omega \right\} \quad (16'')$$

*) Все вычисления этого параграфа проведены в предположении достаточно высокой температуры газа и достаточно малой его плотности, когда можно пренебречь эффектами, связанными с квантовым вырождением.

или, с учетом равенства $E = E_A + E_B$,

$$F = -kT \ln \left\{ \frac{1}{N_1!} \int e^{-E_A/kT} d\omega_A \right\} - kT \ln \left\{ \frac{1}{N_2!} \int e^{-E_B/kT} d\omega_B \right\}.$$

Иными словами, $F = F_A + F_B$, откуда следует, что и энтропия $S = S_A + S_B$, причем каждое из слагаемых выражается в соответствии с равенством (21). Отсюда, в свою очередь, неизбежно следует, что при смешивании разных газов происходит возрастание энтропии на величину $\Delta S = 2kN \ln 2$, в то время как при смешивании одинаковых газов $\Delta S = 0$. Ранее эти выводы были получены термодинамически, теперь они обоснованы и статистически.

Здесь следует специально подчеркнуть, что глубокая и правильная гипотеза Гиббса, лежащая в основе всего проведенного рассуждения, несовместима с духом и смыслом классической статистики. С точки зрения классической физики атомы в отношении своей внутренней структуры должны рассматриваться как обычные макроскопические тела: малость их размеров является в этом смысле случайным обстоятельством, не имеющим принципиального значения. Следовательно, в соответствии с классическими представлениями, не может быть двух совершенно тождественных атомов, как не бывает двух совершенно тождественных макроскопических объектов*). Поэтому в рамках последовательной классической статистики любая перестановка атомов должна приводить, вопреки гипотезе Гиббса, к новому микросостоянию, отличному от исходного.

Иначе обстоит дело в квантовой механике, согласно которой атомы, находящиеся в одинаковых стационарных состояниях, являются полностью тождественными. Перестановка таких атомов действительно не меняет микросостояния системы или, говоря точнее, само понятие перестановки теряет смысл в этом случае. Следовательно, только в рамках квантовой механики подсчет числа микросостояний можно и нужно производить в

*) Это, конечно, несколько не мешает считать классические атомы тождественными при анализе проблем, сущность которых не связана с внутренней структурой атомов. Однако подсчет числа микросостояний, соответствующих одному и тому же макросостоянию, к числу таких проблем явно не относится.

соответствии с предложением Гиббса; только квантовая механика позволила ликвидировать противоречие между статистикой и термодинамикой, характерное для классической физики (см. также [8], § 8)*).

Это, конечно, не означает, что квантовомеханические представления о тождественности атомов, находящихся в одинаковых стационарных состояниях, позволяют автоматически решить парадокс Гиббса. Здесь можно повторить сказанное ранее в § 6 о попытках связать решение парадокса Гиббса с законом Дальтона или с проблемой разделяемости компонентов газа. Привлечение квантовой статистики приводит к более глубокому пониманию смысла парадокса Гиббса, но не к его решению. Парадокс разрывности не исчезает, он только перемещается в область статистики: сколь бы ни были близки друг к другу атомы компонентов, образующих смесь, свободная энергия определяется выражением (16''), в то время как одинаковым атомам соответствует выражение типа (16') при $N = N_1 + N_2$. Ясно, что фактически речь здесь идет о том же парадоксе Гиббса, но рассматриваемом с несколько иной точки зрения.

В связи со статистическим подходом к парадоксу Гиббса остановимся еще на одном интересном вопросе. Рассмотрим два равных объема V , содержащих по N атомов одного и того же однокомпонентного газа. Если объемы изолированы друг от друга, то о каждом атоме точно известно, в каком именно объеме он находится. Удаление разделяющей перегородки приводит к диффузии, сопровождающейся потерей информации о положении атомов и, как следствие, возрастанием энтропии. На основании рассуждений такого типа Грэд [38, 39] приходит к заключению, что при смешивании одинаковых газов имеет место действительное возрастание энтропии, такое же, как и при смешивании разных газов, т. е. определяемое в соответствии с (10).

В § 2 было уже показано, что этот вывод противоречит термодинамике (при удалении перегородки термо-

*) Мы вынуждены были подчеркнуть это обстоятельство, поскольку в литературе иногда встречается и противоположная точка зрения, согласно которой гипотеза Гиббса не требует для своего обоснования привлечения представлений квантовой механики (см., например, § 15 в [13] и стр. 274 в [14]).

динамическое состояние макроскопической системы не изменяется, в частности, в этом процессе ($\int \frac{dQ}{T} = 0$), но с ним нельзя не согласиться, если вычислять изменение информации на основании классической статистики. Действительно, в этом случае, в соответствии с (17), для разделенных объемов статистическая сумма $Z_0 \propto V^N \cdot V^N$, а после удаления перегородки статистическая сумма $Z \propto (2V)^{2N}$, т. е. $Z = Z_0 \cdot 2^{2N}$. Если учесть еще (16), то отсюда неизбежно следует изменение свободной энергии

$$\Delta F = -2kNT \ln 2$$

и изменение энтропии, отнесенное к одному атому

$$\Delta S/2N = k \ln 2. \quad (22)$$

Совершенно иначе обстоит дело в квантовой статистике, когда статистическая сумма

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{-E/kT} d\omega = \frac{1}{N!} (2\pi mkT)^{3N/2} V^N. \quad (17')$$

В этом случае начальная статистическая сумма $Z_0 \propto \frac{V^N}{N!} \frac{V^N}{N!}$, а конечная $Z \propto (2V)^{2N}/(2N)!$, т. е.

$$Z = Z_0 \frac{2^{2N} (N!)^2}{(2N)!}.$$

Если воспользоваться соотношением (19), то теперь изменение энтропии, отнесенное к одному атому, описывается формулой

$$\Delta S/2N = (1/N) \ln (\pi N). \quad (22')$$

Переход к макроскопическим количествам газа соответствует безграничному возрастанию N , и тогда относительное изменение энтропии стремится к нулю в полном согласии с требованиями термодинамики.

В связи с (22') следует сделать два замечания. Во-первых, сопоставление (22) и (22') показывает, что при малых N формулировка парадокса Гиббса несколько изменяется, поскольку смешивание одинаковых газов также приводит к увеличению энтропии, хотя и не к такому, как при смешивании разных газов. Обычная тер-

модинамическая формулировка парадокса Гиббса является в этом смысле предельной, соответствующей очень большому N , когда в выражении (20) не учитывается последний член, относительный вклад которого $\propto \frac{\ln N}{N}$; что же касается проблемы разрывного поведения энтропии при переходе от сколь угодно близких газов к одинаковым, то она остается и при малых N .

Во-вторых, соотношение (22') дает некоторую ориентировку в вопросе об автодиффузии. Происходит ли диффузия при удалении перегородки, разделяющей две части одинакового газа? С точки зрения классической статистики такая диффузия безусловно имеет место. С другой стороны, иногда можно встретиться с утверждением, что в рамках квантовой статистики полная тождественность атомов и расплывание соответствующих им волновых пакетов приводит к отсутствию диффузии (см. [8], гл. 8 и [34]). С этим, по нашему мнению, согласиться нельзя. Обсуждаемая диффузия существует и проявляется хотя бы в том, что после удаления перегородки число атомов, находящихся в каждой из частей объема, может с течением времени измениться. Другим следствием автодиффузии является изменение энтропии, которое, хотя и становится с увеличением числа атомов все менее существенным, но все же, в соответствии с (22'), остается отличным от нуля при любом конечном значении N .

В заключение кратко рассмотрим работу Ю. С. Варшавского и А. Б. Шейнина [32], которые подходят к парадоксу Гиббса с информационной точки зрения (см. также [40]). Для этого они вводят представление о так называемом «опознающем устройстве», которое способно сообщать информацию о каждом атоме двухкомпонентной смеси двух газов A и B . Энтропию полученной таким образом информации о состоянии смеси авторы отождествляют с термодинамической энтропией самой смеси («...энтропия термодинамической системы пропорциональна тому количеству информации, которое может быть получено в результате детального исследования всех составляющих систему частиц»). Количество информации и информационная энтропия зависят, конечно, от свойств «опознающего устройства», а именно —

от вероятности W того, что атом, отнесенный в результате анализа к типу A , на самом деле является атомом B . Далее доказывается, что при смешивании одинаковых газов изменение информационной энтропии $\Delta S = 0$, а при смешивании разных газов величина ΔS изменяется от $2kN \ln 2$ при $W = 0$ до нуля при $W = 1/2$. Если теперь предположить, что свойства газов A и B непрерывно сближаются, то соответствующие атомы станут, по мысли авторов, почти неразличимыми, т. е. вероятность $W \rightarrow 1/2$, а изменение информационной энтропии $\Delta S \rightarrow 0$ и приближается к значению, соответствующему смешиванию одинаковых газов. Тем самым разрыв в поведении ΔS ликвидируется и парадокс Гиббса «снимается».

Мы также считаем, что решение парадокса Гиббса связано с фактическим отсутствием разрыва в поведении энтропии смешивания (и любых других сходных величин) при переходе от очень близких газов к тождественным (см. гл. 2). Однако во всем остальном рассуждения Ю. С. Варшавского и А. Б. Шейнина кажутся нам не имеющими непосредственного отношения к обсуждаемой проблеме. В рассматриваемом сейчас плане сведения о состоянии системы ни к коем случаю нельзя смешивать с самим ее состоянием, и, следовательно, информационная энтропия не совпадает с термодинамической энтропией системы. Последняя является функцией состояния системы и полностью определяется этим состоянием, в то время как первая зависит еще от свойств применяемого «опознающего устройства»^{*)}. Поэтому даже правильные сами по себе информационные построения, привлекающие неидеальные «опознающие устройства», не имеют прямого отношения к поведению термодинамической энтропии смешивания и не могут, следовательно, помочь в решении *термодинамического* парадокса Гиббса.

^{*)} Совпадение обоих понятий имеет место только при использовании «идеального опознающего устройства», дающего максимальную информацию о состоянии газа. Но тогда для любых различающихся атомов A и B , независимо от степени близости их свойств, вероятность $W = 0$, т. е. исчезает основной исходный пункт рассуждения Ю. С. Варшавского и А. Б. Шейнина (о квантовомеханической ситуации, в которой процесс получения информации о состоянии атома изменяет само это состояние, см. в гл. 2).

С другой стороны, этим построениям можно, по нашему мнению, придать и термодинамический смысл, если «опознающее устройство» не только анализирует атомы, но и разделяет их, т. е. если атомы, отнесенные в результате анализа к «разным» типам, направляются в разные сосуды. В таком случае роль «неидеальных опознающих устройств» могут выполнить «неидеальные полупроницаемые перегородки», производящие разделение исходной смеси газов A и B на две новые смеси с другим соотношением компонентов (по этому поводу см. также примечание на стр. 56).

РЕШЕНИЕ ПАРАДОКСА ГИББСА

§ 1. Смысл нового подхода к парадоксу Гиббса

Как уже говорилось в предыдущей главе, парадокс Гиббса заключается в том, что утверждается существование скачка в поведении величины ΔS при непрерывном сближении некоторых параметров, характеризующих смешиваемые газы. Возникает, однако, существенный вопрос: возможно ли фактически такое сближение, не противоречит ли оно законам физики? Если такое сближение возможно, а скачок величины ΔS остается, ситуацию следует считать действительно парадоксальной. Если же различия между газами могут меняться только дискретно, парадокс исчезает, поскольку нет ничего удивительного в том, что при дискретном изменении свойств газов свойства смеси также меняются дискретно.

В литературе неоднократно высказывалась точка зрения, связывающая решение парадокса Гиббса с утверждением, что реально имеет место как раз ситуация второго рода (см., например, [1]). Действительно, говоря о различных газах, обычно подразумевают, что их атомы отличаются друг от друга каким-либо *дискретным* и сохраняющимся квантовым числом (зарядом, числом нуклонов и т. д.). В этих условиях параметры, определяющие различие между газами, не могут изменяться непрерывно. Указанное различие дискретных квантовых чисел может быть в каких-то отношениях несущественным (укажем, например, на сходство химических свойств изотопов или больших углеводородных молекул C_nH_{2n+2} и $C_{n+1}H_{2n+4}$ при $n \gg 1$; см. [2]), однако в интересующем нас смысле оно является принципиально важным. Действительно, само определение понятия энтропии смеси предполагает возможность обратимого разделения (и смешивания) газов, а эта возможность не-

минуемо связана только с теми характеристиками газов, в отношении которых они различаются.

Сказанным исчерпывается первый этап решения парадокса Гиббса, достаточно четко отраженный в литературе и относящийся к тем случаям, когда смешиваемые газы не могут переходить друг в друга и параметры, определяющие их различие (или близость), изменяются дискретно. Второй этап решения парадокса Гиббса (и других парадоксов того же типа, см. гл. 3—6) заключается, во-первых, в утверждении, что существуют ситуации, когда параметры близости могут изменяться непрерывно, и, во-вторых, в доказательстве того, что в этом случае величина ΔS также меняется непрерывно и не испытывает никакого скачка при переходе от близких газов к одинаковым [3—6]. Обсуждение причин, по которым скачок ΔS не является (или является) парадоксальным, заменяется выводом об отсутствии какого-либо скачка. Данный подход, детали которого мы подробно изложим ниже, приводит, по нашему мнению, к окончательному решению парадокса Гиббса.

§ 2. Смесн газон

Мы начнем с самого простого случая [3]. Предположим, что в каждом из рассматриваемых объемов V находятся смеси газов A и B , отличающиеся друг от друга только относительными концентрациями (один объем содержит M_1 атомов газа A и $N_1 = N - M_1$ атомов газа B , а другой M_2 атомов A и $N_2 = N - M_2$ атомов B). Ясно, что с термодинамической точки зрения обе смеси следует рассматривать как различные по своим свойствам рабочие тела. Степень близости между ними, очевидно, определяется соотношением концентраций атомов A и B в обоих объемах и может меняться непрерывно*). Максимальное различие отвечает случаю, когда в одном из объемов находится чистый газ A , а в другом — чистый газ B ; отсутствие различия (совпадение всех свойств)

*) То, что число атомов может изменяться только дискретно, в данном случае не имеет значения. Ясно, что при очень большом числе атомов A и B их относительные концентрации могут принимать фактически любые значения в интервале $(0, 1)$.

достигается при равенстве относительных концентраций A и B в обоих объемах.

Ясно, что при удалении перегородки происходит дополнительное перемешивание газов в объеме $2V$, приводящее к увеличению энтропии (без изменения температуры). Для вычисления изменения энтропии воспользуемся теоремой Гиббса (см. §§ 2, 3 гл. 1), согласно которой энтропия смеси m идеальных газов в объеме V определяется по формуле

$$S(V) = \sum_{i=1}^m [kN_i \ln(V/N_i) + N_i f_i(T)], \quad (1)$$

где N_i — число атомов i -го сорта, $f_i(T)$ — функции температуры, явного вида которых мы здесь не приводим (см. формулу (18) гл. 1). В интересующем нас случае

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(2V) - S_A(V) - S_B(V) = \\ &= k(N_1 + N_2) \ln \frac{2V}{N_1 + N_2} + k(M_1 + M_2) \ln \frac{2V}{M_1 + M_2} - \\ &- \left(kN_1 \ln \frac{V}{N_1} + kM_1 \ln \frac{V}{M_1} + kN_2 \ln \frac{V}{N_2} + kM_2 \ln \frac{V}{M_2} \right). \quad (2) \end{aligned}$$

Не зависящие от объема члены типа $N_i f_i(T)$ из выражения для ΔS , как и следовало ожидать, выпадают.

Видно, что величина ΔS непрерывно стремится к нулю при $N_1 \rightarrow N_2$, $M_1 \rightarrow M_2$; если же $M_1 = N_2 = 0$ или $M_2 = N_1 = 0$, то $\Delta S = 2kN \ln 2$. При произвольных концентрациях всегда выполняется соотношение

$$0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2. \quad (3)$$

Докажем неравенства (3). Для этой цели удобно ввести относительные концентрации

$$x_1 = N_1/N, \quad x_2 = M_1/N, \quad y_1 = N_2/N, \quad y_2 = M_2/N.$$

При этом формула (2) легко преобразуется к виду

$$\Delta S = kN \left(\sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^2 y_i \ln y_i - \sum_{i=1}^2 (x_i + y_i) \ln \frac{x_i + y_i}{2} \right). \quad (4)$$

Равенство (4) очевидным образом обобщается на случай смесей с произвольным числом компонентов:

$$\Delta S = kN \left(\sum_{i=1}^m x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^m y_i \ln y_i - \sum_{i=1}^m (x_i + y_i) \ln \frac{x_i + y_i}{2} \right). \quad (5)$$

Здесь m — число компонентов, x_i — относительная концентрация i -го газа в первом объеме, y_i — относительная концентрация i -го газа во втором объеме. При этом

$$\sum_{i=1}^m x_i = 1, \quad \sum_{i=1}^m y_i = 1, \quad x_i \geq 0 \quad y_i \geq 0. \quad (6)$$

Воспользуемся теперь известной теоремой (см. [7], а также приложение Б):

если $x_i \geq 0, z_i \geq 0$ и $\sum_{i=1}^m x_i = 1, \sum_{i=1}^m z_i = 1$, то

$$\sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \geq \sum_{i=1}^m x_i \ln z_i. \quad (7)$$

Согласно (7) $\sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \geq \sum_{i=1}^m x_i \ln [(x_i + y_i)/2], \sum_{i=1}^m y_i \ln y_i \geq \sum_{i=1}^m y_i \ln [(x_i + y_i)/2]$. Отсюда следует, что

$$\Delta S \geq 0. \quad (8)$$

Легко видеть, что энтропия не меняется ($\Delta S = 0$) только при условии

$$x_1 = y_1, \quad x_2 = y_2, \quad \dots, \quad x_m = y_m. \quad (9)$$

В остальных случаях $\Delta S > 0$ — в полном соответствии со вторым началом термодинамики.

Перепишем теперь выражение (5) в виде

$$\Delta S = 2kN \ln 2 + kN \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{x_i}{y_i + x_i} + kN \sum_{i=1}^m y_i \ln \frac{y_i}{y_i + x_i}. \quad (10)$$

При $x_i \geq 0$ и $y_i \geq 0$ величина $\ln [x_i / (y_i + x_i)] \leq 0$; следовательно,

$$\Delta S \leq 2kN \ln 2. \quad (11)$$

Согласно (10) максимальное изменение энтропии, равное $2kN\ln 2$, имеет место только при условии

$$x_1y_1 = x_2y_2 = \dots = x_my_m = 0, \quad (12)$$

т. е. в случае, когда рассматриваемые смеси не содержат атомов совпадающих сортов.

Итак, мы видим, что изменение энтропии при смешивании многокомпонентных газов, вычисленное по формуле (10), непрерывно зависит от переменных x_i и y_i и удовлетворяет двойному неравенству (3)*. Таким образом, уже на простом примере, который мы только что проанализировали, можно убедиться в том, что при наличии непрерывных параметров близости двух газов парадокс Гиббса, понимаемый как парадокс разрывности, отсутствует.

Можно привести и другие элементарные примеры, иллюстрирующие непрерывную зависимость изменения энтропии от степени различия (или близости) смешиваемых газов.

При всей своей тривиальности они являются вместе с тем весьма поучительными. В частности, если в объемах V_1 и V_2 находятся два газа с одинаковыми молекулами, но при разных температурах T_1 и T_2 или при разных давлениях p_1 и p_2 , то изменение энтропии после перемешивания (ΔS) представляет собой непрерывную функцию T_1 и T_2 , p_1 и p_2 ; при $T_1 = T_2$ и при $p_1 = p_2$ величина $\Delta S = 0$.

§ 3. Перемешивание поляризованных газов (спин 1/2) [3,5,6]

В предыдущем разделе непрерывный параметр относился к газам в целом, но не касался отдельных атомов. В квантовой механике понятие степени близости

* В работе [8] (если перейти от используемого в ней информационного подхода к термодинамическим понятиям) рассмотрен, по существу, обратный процесс, в результате которого исходная смесь газов с помощью соответствующего опознающего устройства (неидеальных полупроницаемых перегородок) разделяется на новые смеси тех же газов. Естественно, что изменение энтропии после разделения, как правильно отмечают авторы [8], непрерывно зависит от параметров опознающего устройства, т. е. от состава конечных смесей (см. также § 8 гл. 1).

и различия имеет более глубокий смысл. Это связано с тем, что, согласно принципу суперпозиции, внутренние состояния атомов могут быть неортогональными. В дальнейшем мы подробно обсудим роль степени неортогональности внутренних состояний как непрерывного параметра, характеризующего степень близости или различия частиц. Сейчас же для наглядности проведем рассмотрение на конкретном примере частиц со спином $1/2$, хотя последующие результаты имеют общее значение.

Предположим, что газ A , заполняющий один из двух равных объемов V , состоит из N атомов со спином $1/2$, полностью поляризованных вдоль единичного вектора \mathbf{n} , а газ B , заполняющий другой объем V , содержит N таких же атомов, полностью поляризованных в другом направлении \mathbf{m} . Речь может, например, идти о газе He^3 . С помощью «оптической накачки» можно, как известно, получить значительную поляризацию He^3 , которая сохраняется в течение длительного времени, так что пример поляризованного газа не является чисто академическим [9].

Легко видеть, что в данном случае мы имеем два различных по своим свойствам газа, причем степень их различия зависит от непрерывного параметра — угла θ между направлениями поляризации. При $\theta=0$ атомы A и B абсолютно одинаковы, при $\theta=\pi$ полностью различимы.

Ясно и без вычислений, что при промежуточных значениях угла θ изменение энтропии $\Delta S(\theta)$ при перемешивании газов непрерывно зависит от θ . Ниже мы получим явное выражение для $\Delta S(\theta)$.

Будем считать, что время спиновой релаксации во много раз превышает время диффузии. После перемешивания атомов в объеме $2V$ уже принципиально невозможно установить, в каком из объемов находился тот или иной атом до перемешивания. Это означает, что все атомы газа в объеме $2V$ находятся в одном и том же спиновом состоянии и характеризуются единым вектором поляризации \mathbf{P} . Поскольку диффузия связана только с движением атомов и никак не затрагивает их внутренних квантовых чисел, суммарное значение векторов спина всех атомов в результате перемешивания газов не изменяется:

$$\mathbf{P}(N+N) = N\mathbf{n} + N\mathbf{m}.$$

В соответствии с этим вектор поляризации газа после перемешивания определяется как среднее арифметическое векторов поляризации газов до перемешивания:

$$\mathbf{P} = 1/2(\mathbf{n} + \mathbf{m}), \quad P = |\mathbf{P}| = \cos(\theta/2). \quad (13)$$

Для вычисления энтропии такого газа надо определить число атомов, спины которых ориентированы вдоль и против направления поляризации ($N_1 = 2N(1+P)/2$, $N_2 = 2N(1-P)/2$), и воспользоваться формулой (1) для энтропии смеси идеальных газов, считая объем равным ($2V^*$). В рассматриваемом случае, согласно (1),

$$S = kN_1 \ln(2V/N_1) + kN_2 \ln(2V/N_2) + 2Nf(T). \quad (14)$$

Здесь учитывается, что функция $f(T)$ не зависит от поляризации ($f_1(T) = f_2(T) = f(T)$). Так как до смешивания энтропия системы равна

$$S_0 = 2kN \ln(V/N) + 2Nf(T), \quad (15)$$

то для величины ΔS мы получим выражение

$$\begin{aligned} \Delta S(\theta) = S - S_0 = & -kN [1 + \cos(\theta/2)] \ln \frac{1 + \cos(\theta/2)}{2} - \\ & - kN [1 - \cos(\theta/2)] \ln \frac{1 - \cos(\theta/2)}{2}. \end{aligned} \quad (16)$$

Видно, что из (16) снова следует соотношение (3). Крайние значения достигаются при $\theta = 0$ (исходные газы одинаковы, спиновые волновые функции атомов совпадают) и $\theta = \pi$ (исходные газы полностью различны, спиновые функции ортогональны). При $0 < \theta < \pi$ величина ΔS принимает промежуточные значения, непрерывно изменяясь вместе с изменением $\cos(\theta/2)$.

Заметим, что в случае спина $1/2$ величина $\cos(\theta/2)$ совпадает с модулем скалярного произведения спиновых функций атомов в первом и втором объемах. Действительно, если выбрать ось z вдоль вектора \mathbf{n} , а ось y — перпендикулярной плоскости (\mathbf{m}, \mathbf{n}) , спиновые функции

*) Если время спиновой релаксации очень велико, термодинамическое состояние газа с вектором поляризации $\mathbf{P} \neq 0$ в течение длительного времени можно рассматривать как равновесное. То обстоятельство, что, строго говоря, это состояние при отсутствии внешнего магнитного поля является неравновесным, в принципиальном отношении несущественно (см. § 4).

$\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$ можно представить в виде

$$\psi^{(A)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi^{(B)} = \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) \\ \sin(\theta/2) \end{bmatrix}. \quad (17)$$

Отсюда сразу следует, что $\cos(\theta/2) = |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$. Поэтому формулу (16) можно представить в виде

$$\Delta S = -kN(1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \left[\frac{1}{2} (1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \right] - \\ - kN(1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \left[\frac{1}{2} (1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \right]. \quad (18)$$

Ниже будет показано (см. § 5), что выражение (18), в отличие от (16), справедливо при произвольных значениях спина (и вообще для суперпозиций любой природы). Следовательно, ΔS представляет собой непрерывную функцию степени неортогональности внутренних состояний атомов в первом и втором объемах.

§ 4. Энтропия произвольно поляризованного газа (спин 1/2)

Этот параграф не связан непосредственно с парадоксом Гиббса. Однако вопросы, которые мы здесь обсуждаем, имеют существенное значение для дальнейшего анализа.

Рассмотрим свойства энтропии поляризованного газа, атомы которого обладают спином 1/2. Принципиально важным является то обстоятельство, что газ с поляризацией \mathbf{P} рассматривается как некогерентная смесь газов, полностью поляризованных вдоль и против вектора \mathbf{P} . Если с помощью полупроницаемых перегородок произвести адиабатическое обратимое разделение газа на указанные компоненты, энтропия газа после разделения не изменится. Именно поэтому мы можем при вычислении энтропии непосредственно воспользоваться формулой (1) для смеси разнородных газов.

Подчеркнем, что в рассматриваемом случае полупроницаемые перегородки, по существу, представляют собой *квантомеханические анализаторы*, выделяющие атомы с определенной проекцией спина (+1/2 и -1/2)

на фиксированную ось *). Если эта ось параллельна вектору поляризации \mathbf{P} , то, как легко понять, при воздействии анализатора спиновое состояние квантовомеханического ансамбля не изменяется. При этом на всех этапах адиабатического равновесного разделения газов энтропия остается неизменной. Если же использовать полупроницаемые перегородки, которым соответствует другая ось квантования, то в результате воздействия анализатора на атомы происходит необратимое изменение спинового состояния, и энтропия возрастает. При этом формула типа (14) для суммарной энтропии газов после разделения уже не определяет истинного значения энтропии газа до разделения. Как будет видно из дальнейшего, конкретные формулы для изменения энтропии подтверждают этот вывод.

В соответствии со сказанным выше зависимость энтропии газа от числа частиц, объема и степени поляризации имеет вид

$$S(N, P, V) = -kN \frac{1+P}{2} \ln \frac{1+P}{2} - \\ - kN \frac{1-P}{2} \ln \frac{1-P}{2} + kN \ln \frac{V}{N}, \quad (19)$$

где $P = |\mathbf{P}|$ (член $Nf(T)$ мы здесь и в дальнейшем опускаем, поскольку при обсуждении смешивания газов он не играет роли).

Легко видеть, что минимальное значение энтропии при фиксированном объеме соответствует полностью поляризованному газу ($P=1$). Формула (19) дает в этом случае $S_{\text{н}} = kN \ln(V/N)$. Максимальное значение энтропии, равное

$$S_{\text{нн}} = kN \ln 2 + kN \ln(V/N), \quad (20)$$

отвечает неполяризованному газу ($P=0$).

Непосредственное вычисление показывает, что при значениях $0 \leq P \leq 1$

$$\partial S / \partial P \leq 0. \quad (21)$$

*) В общем случае полупроницаемая перегородка представляет собой прибор, классифицирующий атомы или молекулы по системе ортогональных друг другу внутренних состояний, соответствующих возможным значениям измеряемой в процессе анализа величины (см. [10]).

При $P=0$ производная $\partial S/\partial P=0$ (максимум), при $P=1$ $\partial S/\partial P \rightarrow -\infty$. Таким образом, при изменении поляризации от 0 до 1 энтропия непрерывно убывает в промежутке $(kN \ln 2 + kN \ln(V/N), kN \ln(V/N))$.

Если провести адиабатическое обратимое разделение поляризованного газа на два компонента с помощью полупроницаемой перегородки, пропускающей лишь атомы с проекцией спина $+1/2$ на направление \mathbf{k} , образующее некоторый угол φ с вектором поляризации \mathbf{P} , то после разделения мы будем иметь в одном объеме $N(1+P \cos \varphi)/2$ атомов с проекцией спина на направление \mathbf{k} , равной $(+1/2)$, а в другом объеме $N(1-P \cos \varphi)/2$ атомов с проекцией спина на направление \mathbf{k} , равной $(-1/2)$. Суммарная энтропия после указанного разделения определяется по формуле (19), в которую вместо P следует подставить $P' = P |\cos \varphi|$. Поскольку $P' \leq P$, то, согласно (21), при $\varphi \neq 0$, π всегда справедливо неравенство

$$S(P', V) > S(P, V). \quad (22)$$

Величину $S(P', V) = \tilde{S}(P, V, \varphi)$, очевидно, нельзя рассматривать как энтропию поляризованного газа до разделения. Энтропия поляризованного газа должна быть однозначной функцией состояния и не может зависеть от типа перегородок, которые привлекаются для логического анализа ситуации. Очевидно, $S(P, V) = \min \tilde{S}(P, V, \varphi) = \tilde{S}(P, V, 0)$. Разность

$$\Delta S' = \tilde{S}(P, V, \varphi) - \tilde{S}(P, V, 0) \quad (23)$$

есть увеличение энтропии, связанное с необратимым воздействием анализатора (полупроницаемой перегородки) на атомы газа, в результате которого их спиновое состояние изменяется. Этот результат, имеющий общее значение (см. § 7), получил строгое обоснование в книге фон Неймана [10].

Заметим теперь, что формула (19) для энтропии поляризованного газа может быть также получена непосредственно на основе первого и второго законов термодинамики. В рамках термодинамического подхода разность энтропии газа с поляризацией \mathbf{P} и неполяризованного газа равна величине $(-\Delta Q/T)$, где ΔQ — количе-

ство тепла, которое необходимо взять у газа, чтобы поляризовать его с помощью внешнего магнитного поля при фиксированной температуре (речь идет об обратном процессе поляризации).

Обозначим напряженность магнитного поля H , а магнитный момент атома μ . Магнитный момент газа с поляризацией P , очевидно, равен

$$\mathbf{M} = N\mu P. \quad (24)$$

Изменение полной энергии газа в магнитном поле при неизменном объеме описывается известным соотношением

$$dE = T dS - \mathbf{M} d\mathbf{H}. \quad (25)$$

Полная энергия газа в магнитном поле равна

$$E = U - \mathbf{M}\mathbf{H}, \quad (26)$$

где U — внутренняя энергия.

Подставляя (26) в (25), получим

$$dU = T dS + \mathbf{H} d\mathbf{M}. \quad (27)$$

При изотермическом процессе внутренняя энергия бoльцмановского идеального газа не меняется, т. е. $dU = 0$. Отсюда следует, что

$$S = - (1/T) \int \mathbf{H} d\mathbf{M} + c, \quad (28)$$

где c — величина, зависящая от объема, температуры, числа частиц.

Отбрасывая, как и выше, аддитивные члены, зависящие от T , перепишем (28) в виде

$$S(N, P, V) = - (N\mu/T) \int_0^P H(P) dP + \beta(N, V), \quad (29)$$

где $\beta(N, V)$ — функция числа частиц и объема, $H = |\mathbf{H}|$.

Как известно, равновесному состоянию газа в магнитном поле H соответствует поляризация

$$P = \text{th}(\mu H/kT). \quad (30)$$

Отсюда

$$e^{2\mu H/kT} = (1+P)/(1-P),$$

или

$$H(P) = (kT/2\mu) \ln[1+P)/(1-P)]. \quad (31)$$

Подставляя (31) в (29), получим

$$S(N, P, V) = -kN \left\{ \left[\frac{1+P}{2} \right] \ln(1+P) + \left[\frac{1-P}{2} \right] \ln(1-P) \right\} + \beta(N, V). \quad (32)$$

Как и следовало ожидать, результат не зависит от величины магнитного момента, который играет здесь чисто вспомогательную роль.

Ясно, что энтропия полностью поляризованного газа, все атомы которого находятся в одном и том же состоянии, равна энтропии газа, атомы которого не имеют спина. Следовательно, должно иметь место равенство

$$S(N, 1, V) = kN \ln(V/N).$$

Отсюда

$$\beta(N, V) = kN \ln(V/N) + kN \ln 2. \quad (33)$$

Записывая $\ln 2$ в виде $\ln 2 = \left[\frac{1+P}{2} \right] \ln 2 + \left[\frac{1-P}{2} \right] \ln 2$, приходим с учетом (33) к формуле (19). Рассуждения, приведенные выше, показывают, что формула для энтропии поляризованного газа может быть получена без использования понятия полупроницаемых перегородок. По-видимому, это справедливо и в более общем случае смешивания газов, атомы которых описываются суперпозициями по каким-либо внутренним квантовым числам и могут быть в принципе переведены друг в друга с помощью соответствующих внешних воздействий.

Следует отметить, что при отсутствии магнитного поля состояние с отличной от нуля поляризацией является неравновесным. Это обстоятельство, однако, для нас несущественно, поскольку время релаксации может быть в принципе сколь угодно велико. Известно к тому же, что энтропия неравновесного состояния по определению равна энтропии равновесного состояния при тех же самых значениях внутренних параметров системы. В данном случае внутренними параметрами являются объем V , температура T , число частиц N , степень поляризации P . Внешним параметром, отвечающим равновесному состоянию, является напряженность магнитного поля H .

§ 5. Дальнейшее обсуждение перемешивания поляризованных атомов со спином $1/2$ [3]

Вернемся теперь снова к перемешиванию газов, атомы которых обладают спином $1/2$. Ранее в § 3 мы считали оба газа до перемешивания полностью поляризованными. Рассмотрим теперь более общий случай. Предположим, что справа находятся атомы He^3 с вектором поляризации \mathbf{P}_1 , а слева — атомы He^3 с вектором поляризации \mathbf{P}_2 ($P_1 \neq 1$, $P_2 \neq 1$). Объемы и температуры газов по-прежнему будем считать одинаковыми. Пусть число частиц справа и слева одинаково и равно N . Устраним перегородку. В результате диффузии произойдет перемешивание и поляризация He^3 в объеме $2V$ будет равна (ср. с формулой (13))

$$\mathbf{P} = (\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2)/2. \quad (34)$$

Для изменения энтропии мы можем написать выражение

$$\Delta S(P_1, P_2, \theta) = S(2N, P, 2V) - S(N, P_1, V) - S(N, P_2, V), \quad (35)$$

где $S(N, P, V)$ определяется согласно формуле (19), а

$$P = |(\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2)/2| = \frac{1}{2} (P_1^2 + P_2^2 + 2P_1P_2 \cos \theta)^{1/2}. \quad (36)$$

При $P_1 = P_2 = 1$ (полностью поляризованные газы) мы получим выражение (16). Легко видеть, что, если $\mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_2$, величина $\Delta S = 0$ независимо от абсолютной величины вектора поляризации. Оба газа в этом случае являются полностью одинаковыми. Условие (21) при фиксированных степенях поляризации приводит к неравенствам

$$\Delta S(P_1, P_2, 0) \leq \Delta S(P_1, P_2, \theta) \leq \Delta S(P_1, P_2, \pi). \quad (37)$$

Иными словами, максимальное изменение энтропии при перемешивании поляризованных газов соответствует антипараллельной ориентации \mathbf{P}_1 и \mathbf{P}_2 , минимальное — параллельной.

Заметим, что величины $\Delta S(P_1, P_2, 0)$ и $\Delta S(P_1, P_2, \pi)$ имеют такую же структуру, как изменение энтропий в случае смешивания двух разнородных газов. При этом

роль P_1 играет величина $|1-2x_1|=|2x_2-1|$, а роль P_2 — величина $|1-2y_1|=|2y_2-1|$ (см. формулу (3)). Согласно (8) и (11) при $P_1 \neq P_2$

$$\Delta S(P_1, P_2, 0) > 0,$$

$$\Delta S(P_1, P_2, \pi) < \Delta S(1, 1, \pi) = 2kN \ln 2. \quad (38)$$

Таким образом, в случае спина $1/2$ изменение энтропии при перемешивании газов непрерывно зависит от степеней поляризации P_1, P_2 и угла θ между векторами поляризации. При этом, согласно (37) и (38)

$$0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2.$$

Следовательно, мы можем считать, что в рассматриваемом случае двойное неравенство (3) полностью доказано.

§ 6. Матрица плотности

В предыдущих параграфах на примере атомов со спином $1/2$ было показано, что изменение энтропии при перемешивании двух газов есть непрерывная функция степени близости этих газов. Естественно ожидать, что такая же ситуация имеет место и в общем случае. При произвольной структуре атомов их свойства удобно описывать с помощью матрицы плотности ρ , заданной в пространстве внутренних состояний. Число строк (и столбцов) матрицы плотности равно числу возможных значений, которые могут принимать внутренние квантовые числа.

Свойства матрицы плотности подробно обсуждаются в учебниках и монографиях по квантовой механике и физике элементарных частиц (см., например, [11], § 50, [12], § 1). В данном параграфе мы лишь кратко остановимся на аппарате матрицы плотности в той мере, в которой он необходим для анализа парадокса Гиббса. Для определенности будем по-прежнему говорить о спине, хотя все дальнейшие выводы относятся к любому дискретному внутреннему квантовому числу*).

*) Речь может идти об энергетическом спине ([12], § 68), странности [13] и т. д.

Пусть спиновое состояние частицы описывается вектором состояния $|\psi\rangle = \sum_{M=-s}^{M=+s} C_M |M\rangle$, где $|M\rangle$ есть состояние, соответствующее проекции спина M на данную ось z , s — спин частицы. Величины

$$\rho_{MM'} = C_M C_{M'}^*$$

образуют эрмитову матрицу ($\rho_{MM'} = \rho_{M'M}^*$), которая является матрицей плотности чистого состояния $|\psi\rangle$. При этом легко видеть, что

$$\text{Sp } \hat{\rho} = \sum_{M=-s}^{M=+s} \rho_{MM} = 1, \quad \rho_{MM} > 0, \quad \rho_{MM} \rho_{M'M'} = |\rho_{M'M}|^2. \quad (39)$$

Чистому состоянию по определению можно сопоставить волновую функцию, которая имеет вид столбца

$\begin{pmatrix} C_s \\ C_{s-1} \\ \dots \\ C_{-s} \end{pmatrix}$. В общем случае одночастичное состояние не

описывается волновой функцией, ему отвечает смешанный ансамбль с матрицей плотности

$$\rho_{MM'} = \overline{C_M(\beta) C_{M'}^*(\beta)}. \quad (40)$$

Здесь β — совокупность квантовых чисел других частиц (или совокупность макроскопических параметров), от которых зависят амплитуды вероятности обнаружить рассматриваемую частицу в определенных спиновых состояниях, а черта означает усреднение по всем возможным значениям β . Элемент $\rho_{MM} = \overline{|C_M(\beta)|^2}$ есть суммарная вероятность найти частицу в состоянии с проекцией спина, равной M .

Для смешанного ансамбля по-прежнему справедливы соотношения

$$\rho_{MM'} = \rho_{M'M}^*, \quad \text{Sp } \hat{\rho} = 1, \quad \rho_{MM} \geq 0,$$

но равенство $\rho_{MM} \rho_{M'M'} = |\rho_{M'M}|^2$ заменяется неравенством

$$\rho_{MM} \rho_{M'M'} \geq |\rho_{M'M}|^2. \quad (41)$$

Заметим, что, согласно (41), если ρ_{MM} или $\rho_{M'M'}$ равны нулю, то обязательно равен нулю недиагональный элемент матрицы плотности $\rho_{MM'}$.

Матрица плотности, как и всякая эрмитова матрица, с помощью унитарного преобразования может быть приведена к диагональному виду. В диагональном представлении элементы матрицы плотности совпадают с ее собственными значениями. В общем случае собственные значения матрицы плотности положительны, и их сумма равна 1. Собственное значение ρ_i представляет собой, очевидно, вероятность зарегистрировать частицу в i -м собственном состоянии. При этом по определению собственная функция ψ_i удовлетворяет уравнению $\hat{\rho}\psi_i = \rho_i\psi_i$.

В случае чистого состояния одно из собственных значений матрицы плотности равно 1, а остальные равны нулю. Собственному значению 1 соответствует собственная функция $\psi = \begin{pmatrix} C_s \\ C_{s-1} \\ \dots \\ C_{-s} \end{pmatrix}$, совпадающая с волно-

вой функцией данного состояния, собственным значениям, равным 0, отвечают $2s$ функций, ортогональных ψ .

Для чистого состояния справедливо равенство

$$\hat{\rho}^n = \hat{\rho}, \quad (42)$$

где n — любое положительное целое число.

В случае смешанного ансамбля с учетом неравенства $0 \leq \rho_i \leq 1$ получаем

$$\text{Sp } \hat{\rho}^n = \sum_i \rho_i^n < \text{Sp } \hat{\rho} = \sum_i \rho_i = 1. \quad (42')$$

Матрица плотности

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2s+1} I, \quad (43)$$

где I — единичная матрица, соответствует неполяризованному состоянию. Можно показать, что для всех $n \geq 1$

$$\text{Sp } \hat{\rho}^n \geq 1/(2s+1)^{n-1}. \quad (44)$$

§ 7. Формула фон Неймана и теорема Клейна — фон Неймана

После некоторого отступления вернемся к энтропии идеального газа. Согласно концепции фон Неймана идеальный газ с матрицей плотности $\hat{\rho}$ следует рассматривать как смесь $(2s+1)$ газов, атомы которых находятся в собственных состояниях матрицы $\hat{\rho}$. Если полное число атомов N , то i -й компонент содержит (в среднем) $N\rho_i$ атомов. Применяя формулу (1) для энтропии смеси идеальных газов, мы с точностью до неинтересующих нас аддитивных членов типа $Nf(T)$ получим соотношение фон Неймана [10]

$$S = \sum_i kN\rho_i \ln(V/N\rho_i) = -kN \operatorname{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} + kN \ln(V/N)^*.$$
(45)

Здесь $\operatorname{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} = \sum_{i=1}^{2s+1} \rho_i \ln \rho_i$, ρ_i — собственные значения матрицы плотности ($0 \leq \rho_i \leq 1$). Очевидно, $\operatorname{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \leq 0$, причем равенство достигается только для чистого состояния. Таким образом, при фиксированных значениях числа атомов, объема и температуры минимальное значение энтропии соответствует газу, атомы которого находятся в каком-либо чистом состоянии. Можно показать (см. приложение А), что сумма $\sum_{i=1}^m \rho_i \ln \rho_i$ при условии $\sum_i \rho_i = 1$, $\rho_i \geq 0$ достигает максимального значения, если $\rho_1 = \rho_2 = \dots = \rho_m$. Следовательно,

$$0 \leq -\operatorname{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \leq \ln(2s+1),$$
(44')

причем максимальное значение энтропии, равное

$$S_{\max} = kN \ln(2s+1) + kN \ln(V/N),$$
(45')

отвечает полностью неполяризованному газу.

*) В работах [5, 6] эта формула содержит опечатку (опущен множитель $1/N$ во втором члене под знаком логарифма); правильная формула приведена в более ранней публикации [4].

Для понимания равенства (45) важное значение играет теорема Клейна — фон Неймана [10, 14], согласно которой

$$\text{Sp } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \geq \sum_k \rho_{kk} \ln \rho_{kk}. \quad (46)$$

В соотношении (46) ρ_{kk} — диагональные элементы матрицы плотности в произвольном представлении. Из (46) следует, что при измерении (фильтрации) энтропия газа не изменяется только в том случае, когда собственные функции, характеризующие измерительный прибор — анализатор, совпадают с собственными функциями матрицы плотности. Если такое совпадение не имеет места, то энтропия газа при воздействии анализатора обязательно увеличится. С учетом этого обстоятельства рассмотрим адиабатическое разделение газов с помощью полупроницаемых перегородок, выделяющих определенные чистые состояния атомов. При обратимом разделении газа на компоненты, которым отвечают собственные функции матрицы плотности $\hat{\rho}$, и последующем равновесном смешивании этих компонентов в прежнем объеме с помощью тех же полупроницаемых перегородок мы получим состояние, в точности совпадающее с начальным. Энтропия после разделения также в точности совпадает с энтропией после равновесного перемешивания. Очевидно, что энтропия после разделения равна сумме энтропий $(2s+1)$ газов, каждый из которых занимает объем V ; при этом атомы в i -м объеме находятся в i -м собственном состоянии матрицы плотности $\hat{\rho}$ и их число равно $N\rho_i$. Отсюда сразу следует соотношение (45).

Существенно, что после разделения того же газа на компоненты, которым соответствует ортонормированная полная система спиновых волновых функций φ_i , *неортогональных* собственным функциям матриц плотности $\hat{\rho}$, энтропия, в соответствии с неравенством (46), увеличивается. Если после указанного разделения мы с помощью тех же полупроницаемых перегородок произведем адиабатическое равновесное смешивание (энтропия в ходе этого процесса не меняется), мы получим состояние, не совпадающее с начальным. Недиагональные элементы матрицы плотности $\hat{\rho}'$, характеризующей это со-

стояние, в представлении волновых функций φ_i , отвечающих компонентам газа после разделения, равны нулю, а диагональные элементы матрицы плотности $\hat{\rho}'$ в том же представлении равны диагональным элементам матрицы плотности начального состояния $\hat{\rho}$. Отсюда ясно, что энтропия газа после его разделения на компоненты с волновыми функциями, не совпадающими с собственными функциями матрицы плотности, не должна быть равна энтропии начального состояния. Она зависит от типа используемых при разделении полупроницаемых перегородок. В заключение заметим, что неравенство (46) для случая спина $1/2$ фактически было доказано нами в § 4 (см. формулу (22)). Если спин равен $1/2$, то $\hat{\rho} = 1/2(1 + \sigma \mathbf{P})$, где \mathbf{P} — вектор поляризации, σ — векторный оператор Паули. Собственные значения $\hat{\rho}$ равны $\frac{(1+P)}{2}$ и $\frac{1-P}{2}$. Доказательство соотношения (46) в общем случае см. в приложении А.

§ 8. Общий случай перемешивания газов и решение парадокса Гиббса [3, 4]

Пусть в объеме V_1 находится газ, содержащий N атомов в спиновом состоянии с матрицей плотности $\hat{\rho}^{(A)}$, а в другом объеме $V_2 = V_1$, отделенном от первого непроницаемой перегородкой, находится газ, содержащий N таких же атомов в спиновом состоянии с матрицей плотности $\hat{\rho}^{(B)}$. После устранения перегородки и полного перемешивания газов вектор среднего спина и все параметры поляризации должны быть равны среднему арифметическому от соответствующих параметров поляризации атомов до перемешивания (см. § 3). Поэтому спиновая матрица плотности после перемешивания газов будет иметь вид

$$\hat{\rho} = 1/2(\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)})^* \quad (47)$$

* В случае спина $1/2$ матрицы $\hat{\rho}^{(A)}$, $\hat{\rho}^{(B)}$ и $\hat{\rho}$ имеют вид

$$\hat{\rho}^{(A)} = 1/2(1 + \sigma \mathbf{P}^{(A)}), \quad \hat{\rho}^{(B)} = 1/2(1 + \sigma \mathbf{P}^{(B)}), \quad \rho = 1/2(1 + \sigma \mathbf{P}),$$

где $\mathbf{P} = 1/2(\mathbf{P}^{(A)} + \mathbf{P}^{(B)})$.

С учетом (45) и (47) изменение энтропии в результате перемешивания равно

$$\Delta S = -kN \left\{ \text{Sp} (\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}) \ln \left[\frac{(\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)})}{2} \right] - \right. \\ \left. - \text{Sp} \hat{\rho}^{(A)} \ln \hat{\rho}^{(A)} - \text{Sp} \hat{\rho}^{(B)} \ln \hat{\rho}^{(B)} \right\}. \quad (48)$$

Рассмотрим важный частный случай, когда атомам в первом и втором объемах соответствуют чистые ансамбли со спиновыми функциями $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$. Мы уже говорили, что для чистых состояний одно из собственных значений матрицы плотности равно 1, а остальные — нулю. Поэтому в данном случае в формуле (48) мы должны положить $\text{Sp} \hat{\rho}^{(A)} \ln \hat{\rho}^{(A)} = \text{Sp} \hat{\rho}^{(B)} \ln \hat{\rho}^{(B)} = 0$. Далее необходимо решить стандартную задачу об определении собственных значений матрицы плотности $\hat{\rho}$. Учтем, что для чистых состояний справедливы равенства

$$\hat{\rho}^{(A)} \psi^{(A)} = \psi^{(A)}, \quad \hat{\rho}^{(B)} \psi^{(B)} = \psi^{(B)}, \\ \hat{\rho}^{(A)} \psi = \langle \psi^{(A)} | \psi \rangle \psi^{(A)}, \quad \hat{\rho}^{(B)} \psi = \langle \psi^{(B)} | \psi \rangle \psi^{(B)}. \quad (49)$$

Действительно, полагая

$$\psi = \begin{pmatrix} b_s \\ b_{s-1} \\ \dots \\ b_{-s} \end{pmatrix}, \quad \psi^{(A)} = \begin{pmatrix} C_s \\ C_{s-1} \\ \dots \\ C_{-s} \end{pmatrix}, \quad \rho_{MM'}^{(A)} = C_M C_{M'}^*,$$

мы можем написать

$$(\hat{\rho}^{(A)} \psi)_M = C_M \sum C_{M'}^* b_{M'} = C_M \langle \psi^{(A)} | \psi \rangle,$$

что эквивалентно (49). Из (49), в частности, следует, что всем функциям, ортогональным $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$, соответствуют собственные значения матрицы плотности $\hat{\rho}$, равные нулю. Две собственные функции, которым отвечают ненулевые собственные значения $\hat{\rho}$, будем искать в виде $\psi = a\psi^{(A)} + b\psi^{(B)}$. Из равенства $\hat{\rho}\psi = \lambda\psi$ следует система

однородных уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b \langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle &= \lambda a \\ \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}a \langle \psi^{(B)} | \psi^{(A)} \rangle &= \lambda b \end{aligned} \right\}. \quad (50)$$

Характеристическое уравнение имеет вид

$$\det \begin{vmatrix} \frac{1}{2} - \lambda & \frac{1}{2} \langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle \\ \frac{1}{2} \langle \psi^{(B)} | \psi^{(A)} \rangle & \frac{1}{2} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (51)$$

Отсюда для собственных значений $\rho_1 = \lambda_1$ и $\rho_2 = \lambda_2$ получаем выражения

$$\rho_1 = \frac{1}{2} (1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|), \quad \rho_2 = \frac{1}{2} (1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|). \quad (52)$$

В соответствии со сказанным выше $\rho_3 = \rho_4 = \dots = \rho_{2s+1} = 0$.

Собственным значениям ρ_1 и ρ_2 отвечают собственные функции

$$\psi_1 = \frac{\psi^{(A)} + e^{i\eta} \psi^{(B)}}{\sqrt{2(1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|)}}, \quad \psi_2 = \frac{\psi^{(A)} - e^{i\eta} \psi^{(B)}}{\sqrt{2(1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|)}}, \quad (53)$$

где $\eta = \arg \langle \psi^{(B)} | \psi^{(A)} \rangle$.

Подставляя (52) в выражение (48), снова приходим к соотношению

$$\Delta S = -kN (1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \frac{1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|}{2} - \\ - kN (1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \frac{1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|}{2}. \quad (54)$$

Для спина $1/2$ эта формула была уже получена в § 3 (см. выражение (18)). Видно, что при $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| = 1$ величина $\Delta S = 0$, а в случае ортогональности волновых функций величина $\Delta S = 2kN \ln 2$. При промежуточных значениях модуля $\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle$, когда

$$0 < |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| < 1, \quad (55)$$

выполняется неравенство $0 < \Delta S < 2kN \ln 2$. Еще раз подчеркнем, что выражение (54) справедливо не только

при произвольных значениях спина*), но и вообще для внутренних квантовых чисел любой природы.

Существенно, что после перемешивания газ в объеме $2V$ нельзя уже рассматривать как простую смесь атомов, находящихся в состояниях $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$ (см. § 3 этой главы). Действительно, эти состояния не являются полностью различимыми: мерой их различия является степень неортогональности $\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle$. Любой фильтр, выделяющий состояние $\psi^{(A)}$, в какой-то мере захватывает состояния другого типа. Поэтому после того, как произошло перемешивание, невозможно с помощью полупроницаемых перегородок снова разделить газ на компоненты, которым соответствуют волновые функции $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$. Согласно вышеизложенному, газ после перемешивания представляет собой смесь атомов, находящихся в новых ортогональных друг другу состояниях ψ_1 и ψ_2 (см. (53)), каждое из которых выражается в виде линейной суперпозиции состояний $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$. При этом, вообще говоря, $\langle \psi_1 | \psi^{(A)} \rangle \neq 0$, $\langle \psi_2 | \psi^{(B)} \rangle \neq 0$. Именно на такие компоненты ψ_1 и ψ_2 возможно обратимое разделение газа без изменения его энтропии.

Вернемся теперь к общему выражению (48). Если матрицы плотности $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$, описывающие смешанные ансамбли, не совпадают, но коммутируют, их можно одновременно привести к диагональному виду. Ясно, что в этом случае мы получим формулу, аналогичную

*) В случае одинаковых атомов, обладающих спином s и проекциями спина M на оси z и z' , в формулу (54) следует подставить значение

$$|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| = |d_{MM}^{(s)}(\theta)|,$$

где $d_{MM}^{(s)}(\theta)$ — элемент матрицы конечных вращений, θ — угол между осями z и z' (о свойствах d -функций см., например, [11], § 49). Если M принимает максимальное из возможных значений (равное s), то

$$|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| = \cos^{2s}(\theta/2).$$

Ясно, что при очень больших s (фактически это соответствует переходу к классическому описанию внутреннего момента количества движения) величина $\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle$ близка к нулю вне узкого углового интервала $0 \leq \theta \leq \theta_0 \sim 1/s$. Таким образом, в пределе $s \gg 1$ уже при очень малых углах между направлениями поляризации смешиваемые газы ведут себя как различные.

выражению (5) для смесей разнородных газов. В случае одинаковых газов

$$\hat{\rho}^{(A)} = \hat{\rho}^{(B)}, \quad (56)$$

и, согласно (48), величина $\Delta S = 0$. Критерием полной различимости газов является выполнение матричного равенства

$$\hat{\rho}^{(A)} \hat{\rho}^{(B)} = 0, \quad (57)$$

которое эквивалентно равенствам (12). При этом изменение энтропии $\Delta S = 2kN \ln 2$.

Если $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$ не коммутируют, рассмотрение усложняется. Можно, однако, показать (см. [4] и приложение Б), что в этом случае величина ΔS оказывается ограниченной сверху и снизу значениями ΔS_1 и ΔS_2 , которые соответствуют двум матрицам плотности, коммутирующим с $\hat{\rho}^{(A)}$. Таким образом, изменение энтропии, определенное по формуле (48), всегда удовлетворяет двойному неравенству

$$0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2,$$

причем указанные выше условия достижения минимального и максимального значения ΔS являются не только достаточными, но и необходимыми.

§ 9. Парадокс Гиббса при неравных объемах

В предыдущем параграфе была получена общая формула для изменения энтропии при перемешивании двух газов; было показано, что изменение энтропии непрерывно зависит от степени близости смешиваемых газов. Тем самым мы получили полное решение парадокса Гиббса. До сих пор, однако, парадокс Гиббса рассматривался в его классической формулировке: предполагалось, что до перемешивания два газа находятся в равных друг другу объемах. Чтобы не сложилось впечатления, что предложенное решение парадокса разрывности как-то связано со специфическим условием равенства начальных объемов, рассмотрим случай двух произвольных объемов V_1 и V_2 . Для определенности будем считать, что $V_1 > V_2$. Предположим, что в объеме

V_1 находится N_1 атомов, а в объеме V_2 — N_2 атомов, причем температуры и давления в обоих объемах одинаковы. Это означает, что

$$N_1/V_1 = N_2/V_2 = (N_1 + N_2)/(V_1 + V_2) = n. \quad (58)$$

С физической точки зрения очевидно, что если оба газа тождественны, энтропия после устранения перегородки не меняется. Действительно, с учетом (58)

$$\Delta S = k(N_1 + N_2) \ln[(V_1 + V_2)/(N_1 + N_2)] - \\ - kN_1 \ln(V_1/N_1) - kN_2 \ln(V_2/N_2) = 0. \quad (59)$$

Если мы имеем два разных газа, то справедлива формула

$$\Delta S = kN_1 \ln[(V_1 + V_2)/N_1] + kN_2 \ln[(V_1 + V_2)/N_2] - \\ - kN_1 \ln(V_1/N_1) - kN_2 \ln(V_2/N_2) = \\ = kN_1 \ln(1 + V_2/V_1) + kN_2 \ln(1 + V_1/V_2). \quad (60)$$

При $V_1 = V_2$ выражение (60) переходит в прежнее соотношение $\Delta S = 2kN \ln 2$.

На первый взгляд, здесь, как и прежде, можно говорить о наличии скачка между поведением двух тождественных газов и двух сколь угодно близких, но чем-то различающихся газов. В первом случае изменение энтропии равно нулю, а во втором — конечной величине (60). Этот «общий» парадокс Гиббса решается точно так же, как рассмотренный выше «частный» парадокс. Оказывается, что в ситуациях, когда параметр близости рассматриваемых газов меняется непрерывно, изменение энтропии также принимает непрерывный ряд значений в интервале

$$0 \leq \Delta S \leq kN_1 \ln(1 + V_2/V_1) + kN_2 \ln(1 + V_1/V_2). \quad (61)$$

Покажем это прежде всего на примере перемешивания смесей газов, отличающихся друг от друга только относительными концентрациями различных компонентов. Обозначим, как и в § 2, буквой x_i относительную концентрацию i -го газа в объеме V_1 , а y_i — в объеме V_2 ($\sum_{i=1}^m x_i = 1$, $\sum_{i=1}^m y_i = 1$, $x_i \geq 0$, $y_i \geq 0$). Изменение энтро-

пии при перемешивании указанных смесей в объеме $V_1 + V_2$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta S = & kN_1 \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i + kN_2 \sum_{i=1}^m y_i \ln y_i - \\ & - kN_1 \sum_{i=1}^m x_i \ln [(V_1 x_i + V_2 y_i)/(V_1 + V_2)] - \\ & - kN_2 \sum_{i=1}^m y_i \ln [(V_1 x_i + V_2 y_i)/(V_1 + V_2)]. \quad (62) \end{aligned}$$

При $V_1 = V_2$, $N_1 = N_2$ формула (62) переходит в равенство (5).

На основе неравенства (7) сразу заключаем, что

$$\Delta S \geq 0.$$

Перепишем формулу (62) в виде

$$\begin{aligned} \Delta S = & kN_1 \ln(1 + V_2/V_1) + kN_2 \ln(1 + V_1/V_2) + \\ & + kN_1 \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{x_i}{x_i + (V_2/V_1) y_i} + kN_2 \sum_{i=1}^m y_i \ln \frac{y_i}{y_i + (V_1/V_2) x_i}. \quad (63) \end{aligned}$$

Так как при $y_i \geq 0$, $x_i \geq 0$ величины

$$\ln \frac{y_i}{y_i + (V_1/V_2) x_i} \quad \text{и} \quad \ln \frac{x_i}{x_i + (V_2/V_1) y_i}$$

не больше нуля, ясно, что

$$\Delta S \leq kN_1 \ln(1 + V_2/V_1) + kN_2 \ln(1 + V_1/V_2). \quad (64)$$

Очевидно, что, как и в случае $V_1 = V_2$, энтропия после перемешивания не меняется только при условии (9), когда обе смеси по составу одинаковы. Максимальное изменение энтропии имеет место при условии (12), когда рассматриваемые смеси не содержат одинаковых атомов. Мы видим, что изменение энтропии при перемешивании рассматриваемых газов непрерывно зависит от относительных концентраций x_i и y_i и удовлетворяет неравенствам (61).

Переходя к случаю двух одинаковых, но по разному поляризованных газов, мы можем написать вместо формулы (48) более общее соотношение

$$\Delta S = kN_1 \text{Sp} \hat{\rho}^{(A)} \ln \hat{\rho}^{(A)} + kN_2 \text{Sp} \hat{\rho}^{(B)} \ln \hat{\rho}^{(B)} - \\ - k(N_1 + N_2) \text{Sp} \frac{V_1 \hat{\rho}^{(A)} + V_2 \hat{\rho}^{(B)}}{V_1 + V_2} \ln \frac{V_1 \hat{\rho}^{(A)} + V_2 \hat{\rho}^{(B)}}{V_1 + V_2}. \quad (65)$$

Равенство (65) непосредственно следует из формулы (45) для энтропии поляризованного газа, если учесть, что в данных условиях после перемешивания газов спиновая матрица плотности будет иметь вид (ср. с(47))

$$\hat{\rho} = \frac{N_1 \hat{\rho}^{(A)} + N_2 \hat{\rho}^{(B)}}{N_1 + N_2} = \frac{V_1 \hat{\rho}^{(A)} + V_2 \hat{\rho}^{(B)}}{V_1 + V_2}. \quad (66)$$

Анализ формулы (65) совершенно аналогичен анализу формулы (48) в предыдущем параграфе и приводит к сходным выводам. Действительно, при $\hat{\rho}^{(A)} = \hat{\rho}^{(B)}$ изменение энтропии $\Delta S = 0$. Если же $\hat{\rho}^{(A)} \hat{\rho}^{(B)} = 0$, величина ΔS принимает максимальное значение, равное $kN_1 \ln(1 + V_2/V_1) + kN_2 \ln(1 + V_1/V_2)$. Как и в случае двух равных начальных объемов, условия $\hat{\rho}^{(A)} = \hat{\rho}^{(B)}$ и $\hat{\rho}^{(A)} \cdot \hat{\rho}^{(B)} = 0$ являются необходимыми и достаточными для достижения минимального и максимального значений ΔS . Доказательство этого утверждения приведено в приложении Б. Если матрицы плотности $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$ коммутируют (но различаются), то формула (65), с учетом равенств $(N_1 + N_2) V_1 / (V_1 + V_2) = N_1$ и $(N_1 + N_2) V_2 / (V_1 + V_2) = N_2$, совпадает с соотношением (62) для газовых смесей.

Представляет интерес случай, когда объем V_1 заполнен атомами в чистом спиновом состоянии $\psi^{(A)}$, а объем V_2 — атомами в чистом спиновом состоянии $\psi^{(B)}$. После перемешивания матрица плотности газа в объеме $V_1 + V_2$ имеет вид (66), где $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$ удовлетворяют соотношениям (49). Так же как и при условии $V_1 = V_2$, из (49) следует, что любым функциям, ортогональным $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$, соответствуют собственные значения матрицы плотности $\hat{\rho}$, равные нулю. Собственные функции, которым отвечают ненулевые значения матрицы плотности, как и раньше, представляют собой ортогональные друг другу

линейные суперпозиции состояний $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$:

$$\psi_{1(2)} = a_{1(2)}\psi^{(A)} + b_{1(2)}\psi^{(B)}.$$

С учетом равенств (49) уравнения $\hat{\rho}\psi_{1(2)} = \lambda_{1(2)}\psi_{1(2)}$ сводятся к системе однородных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{V_1 + V_2} a_{1(2)} + \frac{V_1}{V_1 + V_2} \langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle b_{1(2)} &= \lambda_{1(2)} a_{1(2)}, \\ \frac{V_2}{V_1 + V_2} a_{1(2)} \langle \psi^{(B)} | \psi^{(A)} \rangle + \frac{V_2}{V_1 + V_2} b_{1(2)} &= \lambda_{1(2)} b_{1(2)}. \end{aligned} \quad (67)$$

Соответствующее характеристическое уравнение для собственных значений имеет вид

$$\det \begin{vmatrix} \frac{V_1}{V_1 + V_2} - \lambda & \frac{V_1}{V_1 + V_2} \langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle \\ \frac{V_2}{V_1 + V_2} \langle \psi^{(B)} | \psi^{(A)} \rangle & \frac{V_2}{V_1 + V_2} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (68)$$

Решая это уравнение, находим

$$\begin{aligned} \lambda_1 = \rho_1 &= \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\left(\frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \right)^2 + \frac{4V_1V_2}{(V_1 + V_2)^2} |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2} \right), \\ \lambda_2 = \rho_2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{\left(\frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \right)^2 + \frac{4V_1V_2}{(V_1 + V_2)^2} |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2} \right). \end{aligned} \quad (69)$$

При $V_1 = V_2$ мы, естественно, получим равенства (52). Мы не будем здесь выписывать явных выражений для собственных функций ψ_1 и ψ_2 ввиду их громоздкости. Поясним только физический смысл приведенных выше вычислений: при перемешивании N_1 атомов, находящихся в состоянии $\psi^{(A)}$, и N_2 атомов, находящихся в состоянии $\psi^{(B)}$, образуется смесь $(N_1 + N_2)\rho_1$ атомов, находящихся в состоянии ψ_1 , и $(N_1 + N_2)\rho_2$ атомов, находящихся в состоянии ψ_2 . Согласно формуле (65) изменение энтропии при таком перемешивании

$$\Delta S = -k(N_1 + N_2)(\rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2), \quad (70)$$

где ρ_1 и ρ_2 определяются в соответствии с (69). Если $\psi^{(A)} = \psi^{(B)}$ ($|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| = 1$), то $\rho_1 = 1$, $\rho_2 = 0$, и, как следовало ожидать, изменение энтропии в этом случае равно нулю. В случае ортогональных друг другу начальных

состояний

$$\rho_1 = V_1 / (V_1 + V_2), \quad \rho_2 = V_2 / (V_1 + V_2). \quad (71)$$

Подставляя (71) в (70) и учитывая, что, согласно равенству (58),

$$(N_1 + N_2) V_1 / (V_1 + V_2) = N_1, \quad (N_1 + N_2) V_2 / (V_1 + V_2) = N_2,$$

мы получим формулу (60) для различающихся газов. Легко показать, что величина ΔS есть непрерывная, монотонно убывающая функция степени неортогональности внутренних состояний атомов $\alpha = \langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle$. Действительно, при $0 < \alpha < 1$ мы можем написать

$$\frac{\partial \Delta S(\alpha)}{\partial \alpha} = -k(N_1 + N_2) \left(\ln \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) \frac{\partial \rho_1}{\partial \alpha} < 0$$

(поскольку $\rho_1 > \rho_2$, а $\partial \rho_1 / \partial \alpha = -\partial \rho_2 / \partial \alpha > 0$). В итоге мы снова убеждаемся в том, что изменение энтропии при перемешивании газов удовлетворяет соотношению (61).

Суммируя содержание данного параграфа, подчеркнем, что используемый здесь подход позволяет получить решение «общего» парадокса Гиббса так же просто, как и решение «обычного» парадокса Гиббса в его классической формулировке. Величина ΔS , которая на первый взгляд испытывает скачок при переходе от очень близких газов к полностью тождественным, на самом деле непрерывно зависит от специфических параметров близости смешиваемых газов, которые могут принимать любые значения в соответствующем интервале*). С принципиальной точки зрения важно, что ситуации, когда указанные параметры близости могут меняться непрерывно, действительно существуют в природе.

§ 10. Обсуждение решения парадокса Гиббса

В предыдущих разделах мы показали, что при наличии непрерывных параметров близости и различия газов изменение энтропии при их перемешивании представляет собой непрерывную функцию этих параметров

*) Заметим, что аналогичным образом решается парадокс разрывности для изменения энтропии при смешивании систем с малым числом атомов, сформулированный в § 8 гл. 1 (как в случае одинаковых, так и в случае неравных начальных объемов).

и может принимать любое значение в интервале

$$0 \leq \Delta S \leq \Delta S_{\max}. \quad (72)$$

Для двух равных объемов $S_{\max} = 2kN \ln 2$, при $V_1 \neq V_2$
 $S_{\max} = kN_1 \ln(1 + V_2/V_1) + kN_2 \ln(1 + V_1/V_2)$.

Нижний и верхний пределы возможных значений ΔS соответствуют случаям полностью одинаковых и полностью различных газов, которые обычно и обсуждаются в литературе. Таким образом, традиционный подход к парадоксу Гиббса является в значительной степени метафизическим, поскольку смешиваемые газы считаются либо полностью различными, либо полностью тождественными. Соответственно этому предполагается, что или их можно полностью разделить, или же разделение (даже частичное) принципиально неосуществимо. Никакие промежуточные ситуации не рассматриваются*). Такая точка зрения не соответствует действительности, поскольку имеются состояния, различающиеся (или совпадающие) только частично. В частности, если атомы рассматриваемых газов описываются суперпозициями по некоторому внутреннему квантовому числу, то мерой различия как раз является степень неортогональности $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$. В этих условиях «разделяемость» газов также перестает быть абсолютной: как уже отмечалось в § 8, любой фильтр, выделяющий одно из состояний, в какой-то мере, определяемой степенью неортогональности, «захватывает» и атомы второго типа. Это обстоятельство специально подчеркивал фон Нейман [10]. Заметим далее, что обычно предполагается отсутствие процессов, переводящих газы A и B друг в друга. Напротив, в рассматриваемых нами случаях такие процессы заведомо существуют (состояние поляризации, в частности, можно изменять с помощью соответствующих магнитных полей).

Таким образом, можно сделать следующий важный вывод.

*) Фактически здесь речь идет о парадоксе разделяемости. Он состоит в том, что на первый взгляд два газа, сколь угодно близких по своим свойствам, но чем-то различающихся, можно разделить полностью, в то время как два одинаковых газа после перемешивания разделить невозможно (см. § 6 гл. 1).

Решение парадокса Гиббса связано с переходом от абсолютизированного взгляда на природу тождественности и различимости к более широкому взгляду, согласно которому эти понятия отражают только предельные случаи общей ситуации, когда рассматриваемые газы частично различимы и частично неразличимы. Следует подчеркнуть, что, по существу, понятия неразличимости, различимости и частичной различимости относятся не только к газам в целом, но и к отдельным атомам и молекулам. Существенно, что только на основе квантовой механики можно дать четкое и последовательное определение этих понятий. Различными следует считать частицы, внутренние состояния которых ортогональны, тождественными — частицы, внутренние состояния которых совпадают. Частицы, внутренние состояния которых не ортогональны и не совпадают ($0 < |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| < 1$), являются не полностью различимыми. Степень неортогональности (модуль скалярного произведения $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$) является непрерывным параметром различия частиц. В этом состоит важная особенность того нового, что внесла квантовая механика в наши представления о тождественности и различимости микрообъектов *).

Заметим, что указанный подход к квантовомеханической тождественности не является общепринятым. Вот слова Вайскопфа, в которых с предельной ясностью изложена наиболее распространенная точка зрения [15]: «... Квантовая механика породила концепцию идеальной тождественности. Два атома находятся либо в одном и том же квантовом состоянии, и тогда они тождественны, либо в разных квантовых состояниях, и тогда они различны. Непрерывный переход между тождественностью, сходством и различием исчез». На примере парадокса Гиббса можно убедиться в том, что такую

*) В том, что квантовая механика привлекается для объяснения свойств энтропии *классического* *больцмановского* газа, нет ничего удивительного, поскольку используемые здесь квантовомеханические представления касаются *внутренних* свойств атомов, а не их движения. В пределе, когда число внутренних степеней свободы велико и справедливо классическое описание внутренних свойств атомов или молекул, переходная область между тождественными и различными газами становится очень узкой (см. примечание на стр. 73).

крайнюю формулировку нельзя признать правильной. Более подробно вопросы тождественности в квантовой механике будут рассмотрены в специальных главах.

В заключение — несколько замечаний исторического характера. Можно думать, что к правильному решению парадокса Гиббса впервые пришел фон Нейман. Действительно, в своей книге [10] он вскользь упоминает об одном старом парадоксе термодинамики, связанном с разделяемостью, который становится понятным с точки зрения квантовомеханических представлений. Следует заметить, что стиль изложения в книге фон Неймана является крайне непривычным для физиков. Конкретно о парадоксе Гиббса и о путях его решения фон Нейман ничего не говорит. Так или иначе концепция фон Неймана о неполной разделяемости систем с неортогональными волновыми функциями и его формула для энтропии идеального газа с произвольной матрицей плотности (см. § 7) лежат в основе изложенного здесь подхода к решению парадокса Гиббса.

Точка зрения, в идейном отношении аналогичная нашей, была высказана ранее в ряде работ Ланде [16—18]. Однако конкретная реализация этой точки зрения в работах Ланде является ошибочной. Исходя из неверных физических предпосылок, автор получает выражение для величины ΔS , по виду сходное с формулой (54) и также удовлетворяющее неравенствам $0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2$, но содержащее $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2$ вместо $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$:

$$\Delta S' = -kN (1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2) \ln \left[\frac{1}{2} (1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2) \right] - \\ - kN (1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2) \ln \left[\frac{1}{2} (1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2) \right]. \quad (73)$$

Ошибка Ланде заключается в том, что газ, образующийся после перемешивания атомов, находящихся первоначально в состояниях $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$, он рассматривает как смесь атомов, находящихся в состоянии $\psi^{(A)}$ и состоянии $\tilde{\psi}^{(A)}$, ортогональном $\psi^{(A)}$.

Как уже ранее подчеркивалось, на самом деле газ после перемешивания следует рассматривать как смесь атомов, находящихся в состояниях ψ_1 и ψ_2 , не совпадающих, вообще говоря, с $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$ (см. формулы (53)).

Формула, полученная Ландé, описывает не истинное изменение энтропии при перемешивании газов, а изменение энтропии в ситуации, когда после перемешивания все атомы газа подвергаются воздействию анализатора, выделяющего состояния $\psi^{(A)}$ и $\tilde{\psi}^{(A)}$. В соответствии с теоремой Клейна—фон Неймана (46) $\Delta S' > \Delta S$. Ландé специально подчеркивает то обстоятельство, что если рассматривать газ после перемешивания как смесь атомов, находящихся в состоянии $\psi^{(B)}$ и в состоянии $\tilde{\psi}^{(B)}$, ортогональном $\psi^{(B)}$, выражение (73) не изменится. Это Ландé считает решающим подтверждением правильности своего подхода. Разумеется, при двух равных объемах правильное выражение для ΔS должно быть симметричным относительно замены $\psi^{(A)} \rightarrow \psi^{(B)}$. Но это условие еще не является достаточным. Легко понять, что если начальные объемы V_1 и V_2 строго одинаковы, воздействие на атомы анализатора, выделяющего состояния $\psi^{(A)}$ и $\tilde{\psi}^{(A)}$, и воздействие на атомы анализатора, выделяющего состояния $\psi^{(B)}$ и $\tilde{\psi}^{(B)}$, приводят к одинаковому увеличению энтропии $\Delta S'' = \Delta S' - \Delta S$. Однако при *неодинаковых* объемах V_1 и V_2 подход Ландé приводит к разным значениям изменения энтропии $\Delta S'_A$ и $\Delta S'_B$. Таким образом, с точки зрения Ландé нельзя однозначно объяснить парадокс разрывности в изменении энтропии при перемешивании газов, находящихся первоначально в неравных друг другу объемах V_1 и V_2 . На этом основании Ландé делает вывод об отсутствии самого понятия энтропии смеси в случае, когда количества смешиваемых газов неодинаковы. Такой вывод противоречит общепринятым представлениям об энтропии, как функции состояния *).

В заключение следует отметить, что наш подход к решению парадокса Гиббса был недавно подвергнут резкой критике в статьях И. П. Базарова [19]. На наш взгляд, аргументы И. П. Базарова являются несостоятельными; это показано в наших работах [20].

*) Как следует из § 9, однозначное (и правильное) выражение для энтропии системы после перемешивания имеет вид

$$S = -k(N_1 + N_2)(\rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2) + k(N_1 + N_2) \ln(1/n) + k(N_1 + N_2)f(T),$$

где ρ_1 и ρ_2 определяются по формулам (69), $n = N_1/V_1 = N_2/V_2$.

ПАРАДОКС ЭЙНШТЕЙНА ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ КВАНТОВЫХ ГАЗОВ

§ 1. Формулировка парадокса Эйнштейна

Парадокс Гиббса — это лишь один из парадоксов разрывности, связанных с переходом от близких по своим свойствам частиц к частицам полностью одинаковым. Хотя он формулируется по отношению к энтропии, в конечном итоге, как уже ясно из предыдущей главы, его решение не связано со специфическими свойствами энтропии. Видимое отсутствие непрерывности характерно и для других физических величин, чувствительных к тому, являются ли частицы различными (хотя и близкими по своим свойствам) или полностью тождественными. Легко видеть, что можно сформулировать парадоксы, аналогичные парадоксу Гиббса, для любой аддитивной величины. Как будет ясно из дальнейшего, речь может идти не только об аддитивных, но и локальных величинах, которые являются функциями концентрации частиц.

Для внутренней энергии и давления кажущееся наличие разрывности при переходе от близких по своим свойствам газов к газам, полностью тождественным, отметил еще Эйнштейн в своей первой работе по квантовой теории идеальных газов [1]. Эйнштейн видел парадокс в том, что, согласно развитой им теории, смесь из N_1 атомов одного сорта и N_2 атомов другого сорта, в которой атомы первого и второго сортов отличаются друг от друга как угодно мало, при данной температуре имеет иное давление, иную энергию и иное статистическое распределение по состояниям, чем однокомпонентный газ с числом атомов $N_1 + N_2$, находящихся в том же объеме и обладающих практически той же массой. Термин «парадокс Эйнштейна» впервые был введен Эренфестом и Уленбеком [2].

Рассмотрим подробнее количественную формулировку парадокса Эйнштейна. В гл. 1 было показано, что

зависимость энтропии однородного тела от объема и числа частиц при фиксированной температуре имеет структуру $S = N\varphi(N/V)$. Существенно, что при доказательстве этой формулы использовалось только свойство аддитивности энтропии. Поскольку внутренняя энергия — также аддитивная величина, ясно, что аналогичный результат справедлив и для внутренней энергии. Таким образом, при фиксированной температуре внутренняя энергия имеет общий вид

$$U = N\varphi(N/V), \quad (1)$$

где N — число атомов, $\varphi(N/V)$ — функция концентрации (зависимость от температуры и массы атомов мы обсудим в § 3). Для бoльцмановского одноатомного идеального газа $\varphi = \text{const} (= \frac{3}{2}kT)$. При достаточно низких температурах и больших плотностях мы имеем дело с идеальными газами Бозе — Эйнштейна либо Ферми — Дирака. Тогда функция φ уже сложным образом зависит от концентрации атомов $x = N/V$. Если объем V заполняют два разных квантовых идеальных газа A и B , то, согласно общим принципам статистики, внутренняя энергия такой смеси равна сумме внутренних энергий отдельных компонентов:

$$U = N_1\varphi_1(N_1/V) + N_2\varphi_2(N_2/V), \quad (2)$$

где N_1 — число атомов A , N_2 — число атомов B . Мы будем считать, что газы A и B близки по своим свойствам, в частности, массы и спины атомов A и B совпадают. В этом случае, как будет показано в § 3, $\varphi_1(N/V) = \varphi_2(N/V)$, и вместо (2) можно написать

$$U = N_1\varphi(N_1/V) + N_2\varphi(N_2/V). \quad (3)$$

Если же мы имеем однокомпонентный газ с числом атомов, равным $N_1 + N_2$, внутренняя энергия

$$U' = (N_1 + N_2)\varphi[(N_1 + N_2)/V]. \quad (4)$$

Заметим, что давление идеального газа связано с его энергией простым соотношением $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$. Поэтому соответствующие формулы для давления смеси газов и

чистого газа имеют вид

$$p = \frac{2}{3} (N_1/V) \varphi(N_1/V) + \frac{2}{3} (N_2/V) \varphi(N_2/V),$$

$$p' = \frac{2}{3} [(N_1 + N_2)/V] \varphi[(N_1 + N_2)/V].$$
(5)

Парадокс Эйнштейна заключается в том, что как бы ни были близки по своим свойствам два газа A и B , образующие смесь, если N_1 и N_2 не равны нулю, а φ — не константа, то

$$U' \neq U, \quad p' \neq p^*).$$
(6)

Сформулируем теперь парадокс Эйнштейна на привычном для нас примере перемешивания двух близких по своим свойствам газов, находящихся в двух равных объемах, при равных давлениях и температурах. До перемешивания внутренняя энергия системы равна

$$U' = 2N\varphi(N/V).$$
(7)

После изотермического перемешивания внутренняя энергия смеси газов в объеме $2V$, согласно (3), равна

$$U'' = N\varphi(N/2V) + N\varphi(N/2V) = 2N\varphi(N/2V).$$
(8)

Отсюда изменение энергии в результате перемешивания составляет

$$\Delta U = 2N[\varphi(N/2V) - \varphi(N/V)].$$
(9)

Изменение давления с учетом (5) равно

$$\Delta p = \frac{2}{3} (N/V) [\varphi(N/2V) - \varphi(N/V)].$$
(9')

*) По сути дела, аналогичным образом можно сформулировать и парадокс Гиббса, если рассмотреть свойства энтропии смеси двух газов в объеме V при фиксированном числе частиц. В больцмановском случае, как бы ни были близки по своим свойствам газы A и B , энтропия смеси N_1 атомов A и N_2 атомов B равна

$$S = kN_1 \ln(V/N_1) + kN_2 \ln(V/N_2) + (N_1 + N_2)f(T),$$

где $f(T)$ — функция, не зависящая от объема и числа частиц. В то же время энтропия смеси $(N_1 + N_2)$ полностью тождественных атомов равна

$$S' = k(N_1 + N_2) \ln[V/(N_1 + N_2)] + (N_1 + N_2)f(T),$$

т. е. $S' \neq S$. Ясно, что рассмотренный парадокс эквивалентен парадоксу Гиббса в его обычной формулировке.

Если же смешиваемые газы абсолютно одинаковы, то

$$\Delta U = 2N[\varphi(2N/2V) - \varphi(N/V)] = 0, \quad \Delta p = 0. \quad (10)$$

В логическом плане данная ситуация ничем не отличается от парадокса Гиббса *). В то же время внутренняя энергия, в отличие от энтропии, никак не связана со вторым началом термодинамики. Это лишний раз свидетельствует о том, что принципиально неправильно связывать решение парадокса Гиббса с особыми свойствами энтропии **).

В дальнейшем, говоря о парадоксе Эйнштейна, мы будем иметь в виду рассмотренный выше скачок в изменении внутренней энергии и давления при перемешивании близких по своим свойствам, но чем-то различающихся квантовых идеальных газов и при перемешивании абсолютно одинаковых газов ***).

Рассмотрим некоторые свойства функции $\varphi(x)$, входящей в формулы (7) — (10). Прежде всего, поскольку для любой устойчивой термодинамической системы (см., например, [3], §§ 12, 21)

$$p > 0, \quad (\partial p / \partial V)_{N, T} < 0,$$

ясно, что функция $\varphi(x)$ при $x > 0$ как в случае ферми-газа, так и в случае бозе-газа должна удовлетворять

*) Разумеется, парадокс Гиббса может быть сформулирован и для энтропии квантовых газов. Учет вырождения приводит лишь к тому, что изменения энтропии при изотермическом и адиабатическом смешивании разных газов уже не равны друг другу и не равны величине $2kN \ln 2$, а описываются более сложными выражениями; для полностью тождественных газов $\Delta S = 0$. Мы не будем специально останавливаться на решении парадокса Гиббса в случае вырожденных газов, поскольку соответствующие формулы, описывающие зависимость ΔS от непрерывных параметров, по своей структуре полностью аналогичны выражениям для изменения внутренней энергии, которые будут приведены ниже.

***) В случае бoльцмановского газа функция φ не зависит от концентрации N/V , и изменение внутренней энергии и давления после изотермического перемешивания как для различных, так и для одинаковых газов тождественно равно нулю. Исторически, по-видимому, именно по этой причине парадокс разрывности был первоначально сформулирован только для энтропии.

****) Заметим, что сам Эйнштейн ситуацию с перемешиванием первоначально разделенных квантовых газов непосредственно не обсуждал.

условиям

$$\varphi(x) > 0, \quad d(x\varphi(x))/dx \geq 0.$$

При этом $\lim_{x \rightarrow 0} x\varphi(x) = 0$, $d(x\varphi(x))/dx|_{x=0} = \varphi(0)$, где величина $\varphi(0)$ совпадает со значением φ для бoльцмановского идеального газа.

Из распределения Бозе — Эйнштейна непосредственно следует, что для всех газов, атомы которых обладают целым спином, производная от функции $\varphi(x)$ при $x > 0$ обязательно отрицательна. Это означает, что при фиксированном числе частиц внутренняя энергия бозе-газа увеличивается с увеличением объема. Из распределения Ферми — Дирака следует, что для всех газов, атомы которых обладают полуцелым спином, наоборот, производная $d\varphi(x)/dx > 0$. В результате при фиксированном числе частиц внутренняя энергия ферми-газа уменьшается с увеличением объема (доказательство см. в приложении В).

С учетом сказанного ясно, что для бозе-газов $\varphi(N/2V) > \varphi(N/V)$, и следовательно, в соответствии с равенствами (9), (9') и (10),

$$\Delta U \geq 0, \quad \Delta p \geq 0. \quad (11)$$

Для ферми-газов $\varphi(N/2V) < \varphi(N/V)$ и

$$\Delta U \leq 0, \quad \Delta p \leq 0. \quad (11')$$

Знак равенства в (11) и (11') относится к случаю полностью тождественных газов.

В заключение настоящего параграфа приведем еще одну формулировку парадокса Эйнштейна. Рассмотрим диффузионное перемешивание первоначально разделенных газов в теплоизолированной системе (в этом случае внутренняя энергия остается постоянной). Так как при фиксированных значениях N и V внутренняя энергия обязательно увеличивается при повышении температуры (теплоемкость $c_v = (\partial U / \partial T)_{N, V} > 0$, см. [3], § 21), мы сразу заключаем, что, в соответствии с результатом (11) для изотермического процесса, в случае различающихся бозе-газов после адиабатического перемешивания происходит понижение температуры ($\Delta T < 0$), компенсирующее увеличение внутренней энергии за счет уменьшения

плотности отдельных компонентов. В случае разных ферми-газов, наоборот, имеет место повышение температуры ($\Delta T > 0$), компенсирующее уменьшение внутренней энергии в соответствии с (11'). Для одинаковых газов всегда $\Delta T = 0$. На первый взгляд мы снова сталкиваемся со скачком при переходе от «близких» друг к другу газов к полностью идентичным.

§ 2. Решение парадокса Эйнштейна

Парадокс Эйнштейна решается точно так же, как и парадокс Гиббса. Скачок величины ΔU (или ΔT) при переходе от «близких» газов к абсолютно одинаковым имеет место лишь в том случае, когда атомы газов, которые мы считаем «близкими», все же отличаются друг от друга каким-либо дискретным квантовым числом. В такой ситуации параметр различия дискретен: для одинаковых газов степень неортогональности внутренних состояний атомов, находящихся в разных объемах, равна единице, а для разных газов — нулю. Поскольку параметр близости (различия) газов меняется дискретно, в наличии скачка величин ΔU или ΔT нет ничего парадоксального. Если же рассмотреть ситуацию, когда параметр различия газов может изменяться непрерывно, то естественно ожидать, что изменение внутренней энергии ΔU и изменение температуры ΔT , о которых шла речь в § 1, будут непрерывными функциями этого параметра, и соответствующие скачки исчезают.

Как было показано в § 8 гл. 2, универсальным непрерывным параметром близости и различия газов является степень неортогональности внутренних состояний $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$. Когда $0 < |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| < 1$, формула (8) для внутренней энергии газа после изотермического перемешивания в объеме $2V$ становится несправедливой. Здесь следует учесть, что если до перемешивания в первом и втором объемах содержалось по N атомов, находящихся в неортогональных друг другу внутренних состояниях $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$, то после перемешивания газу в объеме $2V$ отвечает некогерентная смесь $N(1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|)$ атомов в состоянии ψ_1 и $N(1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|)$ атомов в состоянии ψ_2 . При этом ортогональные друг другу внутренние волновые функции

ψ_1 и ψ_2 выражаются через $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$ в соответствии с формулами (53) гл. 2. Энергия смеси двух различающихся газов определяется по общей формуле (2). Введем обозначение

$$\alpha = |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|.$$

Если учесть, что для компонентов ψ_1 и ψ_2 вид функций $\varphi_1(N/V)$ и $\varphi_2(N/V)$ совпадает (см. § 1), мы получим для внутренней энергии системы после изотермического перемешивания газов выражение

$$U'' = N(1+\alpha)\varphi(N(1+\alpha)/2V) + \\ + N(1-\alpha)\varphi(N(1-\alpha)/2V). \quad (12)$$

Отсюда изменение внутренней энергии при изотермическом перемешивании будет иметь вид

$$\Delta U(N, V, \alpha) = N(1+\alpha)\varphi(N(1+\alpha)/2V) + \\ + N(1-\alpha)\varphi(N(1-\alpha)/2V) - 2N\varphi(N/V). \quad (13)$$

Мы видим, что $\Delta U(N, V, \alpha)$ — непрерывная функция степени неортогональности α . При $\alpha=1$ (идентичные газы) $\Delta U=0$, при $\alpha=0$ (полностью различимые газы) ΔU определяется по формуле (9).

На основе распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака можно показать (см. приложение В), что помимо уже отмеченного соотношения

$$\frac{d\varphi(x)}{dx} (-1)^{2s} < 0 \quad (14)$$

(здесь s — спин атома) справедливо также неравенство

$$(-1)^{2s} \frac{d^2}{dx^2} (x\varphi(x)) \leq 0^*). \quad (14')$$

Нетрудно заметить, что если $d^2(x\varphi(x))/dx^2 < 0$ (бозе-газ**), то функция $\Delta U(N, V, \alpha)$ монотонно убывает в

*) В формулах (14) и (14') значения x положительны.

***) Для бозе-газов $d^2(x\varphi(x))/dx^2 < 0$ при отсутствии бозе-конденсации. При больших x , когда наступает бозе-конденсация, $d^2(x\varphi(x))/dx^2 = 0$. Этот случай требует специального рассмотрения (см. § 6). В случае ферми-газов всегда $d^2(x\varphi(x))/dx^2 > 0$.

интервале $0 \leq \alpha \leq 1$. Действительно,

$$\frac{\partial \Delta U(N, V, \alpha)}{\partial \alpha} = N \frac{d}{dx} (x\varphi(x)) \Big|_{x=\frac{N(1+\alpha)}{2V}} - \\ - N \frac{d}{dy} (y\varphi(y)) \Big|_{y=\frac{N(1-\alpha)}{2V}},$$

и поскольку $x \geq y$, при указанном условии производная $\partial \Delta U(N, V, \alpha) / \partial \alpha \leq 0$ (знак равенства соответствует значению $\alpha = 0$). Это означает, что справедливы неравенства

$$\Delta U(N, V, 1) = 0 \leq \Delta U(N, V, \alpha) \leq \Delta U(N, V, 0) = \\ = 2N \left(\varphi\left(\frac{N}{2V}\right) - \varphi\left(\frac{N}{V}\right) \right). \quad (15)$$

Для изменения давления при изотермическом перемешивании и изменения температуры при адиабатическом перемешивании получаем аналогичные соотношения

$$0 \leq \Delta p(N/V, \alpha) \leq 2/3(N/V) [\varphi(N/2V) - \varphi(N/V)], \quad (15')$$

$$\Delta T(0) \leq \Delta T(\alpha) \leq \Delta T(1) = 0. \quad (16)$$

В случае ферми-газов, когда $d^2(x\varphi(x))/dx^2 > 0$, имеем

$$2N(\varphi(N/2V) - \varphi(N/V)) = \Delta U(N, V, 0) \leq \\ \leq \Delta U(N, V, \alpha) \leq \Delta U(N, V, 1) = 0, \quad (17)$$

$$2/3(N/V)(\varphi(N/2V) - \varphi(N/V)) = \Delta p(N/V, 0) \leq \\ \leq \Delta p(N/V, \alpha) \leq \Delta p(N/V, 1) = 0, \quad (17')$$

$$\Delta T(1) = 0 \leq \Delta T(\alpha) \leq \Delta T(0). \quad (17'')$$

Приведенные выше неравенства показывают, что формула (13) дает полное решение парадокса Эйнштейна для перемешивания двух газов: величины ΔU , Δp и ΔT ведут себя непрерывно.

§ 3. Энергия и давление квантового газа с произвольной спиновой поляризацией

В этом параграфе мы остановимся на некоторых конкретных свойствах поляризованных одноатомных газов, подчиняющихся квантовой статистике, которые будут нам необходимы для дальнейшего анализа.

Мы уже отмечали в предыдущей главе, что ансамблю атомов со спиновой матрицей плотности $\hat{\rho}$ отвечает некогерентная смесь газов, атомы которых находятся в собственных состояниях $\hat{\rho}$. Если полное число атомов равно N , то i -й компонент газовой смеси содержит $N\rho_i$ атомов, где ρ_i — собственное значение матрицы *).

Внутренняя энергия идеального газа с матрицей плотности $\hat{\rho}$ равна сумме внутренних энергий каждого из компонентов. Поэтому мы можем написать

$$U_p(N, V, T) = \sum_i N\rho_i \varphi(N\rho_i/V, m, T) = \\ = N \text{Sp } \hat{\rho} \varphi(N\hat{\rho}/V, m, T), \quad (18)$$

где m — масса атома, T — температура (в §§ 2 и 3 параметры m и T мы опускали). Давление определяется по формуле

$$p = 2/3(N/V) \text{Sp } \hat{\rho} \varphi(N\hat{\rho}/V, m, T). \quad (19)$$

На основе распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака (см. приложение В) легко показать, что функция $\frac{1}{kT} \varphi(N\rho_i/V, m, T)$ зависит лишь от одного безразмерного параметра:

$$\frac{1}{kT} \varphi(N\rho_i/V, m, T) = 3/2 f(x_i), \quad (20)$$

где

$$x_i = (N\rho_i/V) (\hbar^3/(mkT))^{3/2},$$

\hbar — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана.

Таким образом, энергия однокомпонентного идеального газа имеет вид

$$U = 3/2 kT f(N\hbar^3/V(mkT)^{3/2}). \quad (20')$$

*) Речь здесь идет о спиновой матрице плотности, усредненной по импульсному распределению атомов. В отличие от поляризации идеальных газов, подчиняющихся статистике Больцмана, в рамках квантовой статистики спиновая поляризация, вообще говоря, зависит от импульса атома. Исключения составляют случаи полностью неполяризованного и полностью поляризованного газов (под полностью поляризованным газом мы понимаем газ, все атомы которого находятся в одинаковых чистых спиновых состояниях).

То, что энергия квантового идеального газа имеет структуру (20'), было впервые отмечено Эйнштейном (см. [1], стр. 487). Фактически мы имеем две универсальные функции: $f_+(x)$ для всех бозе-газов и $f_-(x)$ — для всех ферми-газов.

При этом, в соответствии со статистикой Больцмана, $f_+(0) = f_-(0) = 1$. Отметим, что производные функций $f_+(x)$ и $f_-(x)$ при $x=0$ равны по абсолютной величине и противоположны по знаку

$$f'_+(0) = -f'_-(0) = -\pi^{1/2}/2. \quad (21)$$

Функции $f_+(x)$ и $f_-(x)$ удовлетворяют следующим неравенствам (см. формулы (14), 14')):

$$\frac{df_+(x)}{dx} < 0, \quad \frac{d^2}{dx^2}(xf_+(x)) \leq 0, \quad \frac{df_-(x)}{dx} > 0, \quad \frac{d^2}{dx^2}(xf_-(x)) > 0. \quad (22)$$

Из свойств функций f_{\pm} следует также, что

$$f_+(x) > 0, \quad f_-(x) > 0, \quad \frac{d}{dx}(xf_+(x)) \geq 0, \quad \frac{d}{dx}(xf_-(x)) > 0. \quad (23)$$

Знак равенства в (22) и (23) относится к так называемой «конденсации Бозе — Эйнштейна» (накапливанию частиц в состоянии с нулевым импульсом), которая наступает при значениях ([3], § 59)

$$x \geq x_0 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1} \approx 1/6.$$

В этих условиях

$$f_+(x) = \left(\frac{\sqrt{2}}{3\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^z - 1} \right) \frac{1}{x} \approx 0,0853 \frac{1}{x}. \quad (24)$$

Специфические особенности перемешивания газов при конденсации Бозе — Эйнштейна мы специально рассмотрим в § 6.

* Функции $f_+(x)$ и $f_-(x)$ удовлетворяют также еще одному неравенству: $d(f_{\pm}(x)/x^{2/3})/dx < 0$, физический смысл которого заключается в том, что теплоемкость $c_V = (\partial U/\partial T)_{N, V} > 0$ (см. приложение В).

В случае сильно вырожденных ферми-газов

$$f_-(x) = 1/5 (6\pi^2)^{2/3} x^{2/3}. \quad (25)$$

Если газ не поляризован (именно свойства неполяризованных газов обычно рассматриваются в литературе), то, согласно формуле (18), его внутренняя энергия и давление определяются по формулам

$$U_{\pm}(N, V, T) = 3/2 p_{\pm} V = \\ = 3/2 N k T f_{\pm}(N \hbar^3 / (2s+1) V (m k T)^{3/2}). \quad (26)$$

В случае слабо вырожденных неполяризованных газов $pV = 2/3 U =$

$$= N k T \{1 - (-1)^{2s} \pi^{3/2} \hbar^3 N / 2 (2s+1) V (m k T)^{3/2}\}. \quad (26')$$

где s — спин атома (см. формулу (55.15) монографии [3]).

Непосредственный анализ выражения (18) для внутренней энергии показывает, что в случае статистики Бозе — Эйнштейна при фиксированных значениях параметров N, V, T наибольшее значение внутренней энергии (и давления) соответствует неполяризованному газу, а наименьшее — газу, атомы которого находятся в чистом спиновом состоянии. При этом воздействие любого анализатора, классифицирующего атомы по состояниям, не совпадающим с собственными состояниями матрицы плотности, приводит к увеличению внутренней энергии и давления при фиксированной температуре. Эти утверждения можно кратко записать в виде неравенств, аналогичных соотношениям (44') и (46) гл. 2 для энтропии:

$$f_+ \left(\frac{N}{V} \frac{\hbar^3}{(m k T)^{3/2}} \right) \leq \text{Sp } \hat{\rho} f_+ \left(\frac{N}{V} \frac{\hbar^3}{(m k T)^{3/2}} \hat{\rho} \right) \leq \\ \leq \sum_i \rho_{ii} f_+ \left(\frac{N}{V} \frac{\hbar^3}{(m k T)^{3/2}} \rho_{ii} \right) \leq f_+ \left(\frac{N}{V} \frac{\hbar^3}{(m k T)^{3/2} (2s+1)} \right). \quad (27)$$

В статистике Ферми — Дирака, наоборот, наибольшее значение внутренней энергии при фиксированном числе частиц, объеме и температуре соответствует газу, атомы которого находятся в чистом состоянии, а наименьшее — неполяризованному газу. В этом случае воздействие анализатора, классифицирующего атомы по состояниям, не совпадающим с собственными состояниями матрицы

плотности, приводит к уменьшению внутренней энергии (и давления) при фиксированной температуре. Вместо соотношений (27) мы должны теперь написать

$$f - \left(\frac{N}{V} \frac{\hbar^3}{(mkT)^{3/2}} \right) \geq \text{Sp } \hat{\rho} f - \left(\frac{N}{V} \frac{\hbar^3}{(mkT)^{3/2}} \hat{\rho} \right) \geq \\ \geq \sum_i \rho_{ii} f - \left(\frac{N}{V} \frac{\hbar^3}{(mkT)^{3/2}} \rho_{ii} \right) \geq f - \left(\frac{N}{V} \frac{\hbar^3}{(mkT)^{3/2} (2s+1)} \right). \quad (28)$$

Неравенства (27) и (28) легко доказать, используя соотношения (22) (см. приложение А).

§ 4. Перемешивание произвольно поляризованных газов

Рассмотрим теперь общий случай перемешивания двух произвольно поляризованных квантовых газов.

Будем считать, что в двух равных объемах, разделенных непроницаемой перегородкой, при одинаковой температуре находится равное число (N) атомов одного типа, различающихся спиновыми состояниями*). Согласно соотношениям (18) и (20) внутренняя энергия системы до перемешивания

$$U_{\pm}' = \frac{3}{2} NkT \{ \text{Sp } \hat{\rho}^{(A)} f_{\pm}(y \hat{\rho}^{(A)}) + \text{Sp } \hat{\rho}^{(B)} f_{\pm}(y \hat{\rho}^{(B)}) \}, \quad (29)$$

где $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$ — спиновые матрицы плотности,

$$y = [\hbar^3 / (mkT)^{3/2}] (N/V). \quad (29')$$

После перемешивания матрица плотности $\hat{\rho} = = 1/2 (\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)})$ (см. гл. 2, § 8). Подчеркнем, что $\hat{\rho}$, так же как и начальные матрицы $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$, характеризует спиновое состояние атомов, усредненное по импульсному распределению (см. примечание на стр. 92). Изменение

*) Как видно из формул (18) и (19), энергии и давления в обоих объемах, вообще говоря, разные; они равны друг другу только в случае, когда матрицы $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$ имеют одинаковые собственные значения. В частности, это справедливо для чистых состояний.

внутренней энергии при постоянной температуре, очевидно, равно

$$\Delta U_{\pm} = \frac{3}{2}kTN \{ \text{Sp} (\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}) f_{\pm} (y (\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)})/2) - \\ - \text{Sp} \hat{\rho}^{(A)} f_{\pm} (y \hat{\rho}^{(A)}) - \text{Sp} \hat{\rho}^{(B)} f_{\pm} (y \hat{\rho}^{(B)}) \}. \quad (30)$$

Для случая чистых спиновых состояний соотношение (30) переходит в формулу (13), которую можно также переписать в виде

$$\Delta u(y, \alpha) = (1/N) \Delta U(N, V, T, \alpha) = \\ = \frac{3}{2}kT [(1 + \alpha) f_{\pm}(y(1 + \alpha)/2) + \\ + (1 - \alpha) f_{\pm}(y(1 - \alpha)/2) - 2f_{\pm}(y)]. \quad (31)$$

Дифференцируя (31) по переменной α , легко показать, что для бозе-газов производная $\partial(\Delta u(y, \alpha))/\partial\alpha \leq 0$; (см. доказательство неравенства (15) в § 2). Следовательно, в этом случае

$$\Delta u(y, 1) = 0 \leq \Delta u(y, \alpha) \leq \Delta u(y, 0) = \\ = 3kT [f_{+}(y/2) - f_{+}(y)]. \quad (32)$$

Для ферми-газов $\partial(\Delta u(y, \alpha))/\partial\alpha > 0$, и вместо (32) получаем

$$3kT (f_{-}(y/2) - f_{-}(y)) = \Delta u(y, 0) \leq \\ \leq \Delta u(y, \alpha) \leq \Delta u(y, 1) = 0. \quad (33)$$

Вернемся к общей формуле (30). Мы видим, что изменение внутренней энергии непрерывно зависит от элементов матриц плотности $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$. Если $\hat{\rho}^{(A)} = \hat{\rho}^{(B)}$, то, согласно (30), $\Delta U = 0$. Матричное равенство $\hat{\rho}^{(A)} = \hat{\rho}^{(B)}$, как уже указывалось в гл. 2, представляет собой условие тождественности смешиваемых газов.

На основе неравенств (22) можно показать (см. приложение Б), что если $\hat{\rho}^{(A)} \neq \hat{\rho}^{(B)}$, то при перемешивании бозе-газов $\Delta U > 0$ (если нет бозе-конденсации*), а при перемешивании ферми-газов величина ΔU всегда отрицательна. Следует отметить, что, в отличие от измене-

*) В случае конденсации Бозе — Эйнштейна величина ΔU может быть равной нулю и при $\hat{\rho}^{(A)} \neq \hat{\rho}^{(B)}$ (см. § 6).

ния энтропии при перемешивании различающихся классических газов (см. гл. 1 и 2), для квантовых газов изменение внутренней энергии ΔU при условии $\hat{\rho}^{(A)}\hat{\rho}^{(B)} = 0$ не является универсальной величиной и зависит от конкретной структуры матриц $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$ *). Эти утверждения, конечно, остаются справедливыми, если расширить понятие «спина» и ввести дополнительные внутренние квантовые числа. При этом под $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$ в общем случае следует понимать матрицы, определенные в пространстве всех возможных внутренних состояний атома. Отметим, в частности, что при смешивании «однотипных» атомов, находящихся в ортогональных друг другу чистых спиновых состояниях, изменение энергии, согласно формуле (31), равно

$$\Delta U_{\pm} = 3kTN[f_{\pm}(y/2) - f_{\pm}(y)]. \quad (32')$$

В то же время, если речь идет о двух неполяризованных газах A и B , атомы которых обладают одними и теми же спинами и массами, но различаются каким-либо дополнительным внутренним квантовым числом, то

$$\Delta U_{\pm} = 3NkT[f_{\pm}(y/2(2s+1)) - f_{\pm}(y/(2s+1))]. \quad (32'')$$

Остановимся теперь на диффузионном перемешивании поляризованных газов при отсутствии теплообмена с внешней средой. В общем случае изменение температуры ΔT определяется из уравнения $\Delta U = 0$, или

$$(T + \Delta T) \cdot \text{Sp}(\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}) f_{\pm} \left(\frac{\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}}{2} y \left(\frac{T}{T + \Delta T} \right)^{2s} \right) - \\ - T \{ \text{Sp} \hat{\rho}^{(A)} f_{\pm}(y \hat{\rho}^{(A)}) + \text{Sp} \hat{\rho}^{(B)} f_{\pm}(y \hat{\rho}^{(B)}) \} = 0, \quad (34)$$

где по-прежнему $y = (\hbar^2/mkT)^{3/2} (N/V)$.

При $\hat{\rho}^{(A)} = \hat{\rho}^{(B)}$ температура не изменяется. Так как при изотермическом перемешивании в случае $\hat{\rho}^{(A)} \neq \hat{\rho}^{(B)}$ изменение внутренней энергии удовлетворяет условию $\Delta U(-1)^{2s} > 0$ (см. формулы (11) и (11)'), то из требования положительности теплоемкости вытекает, что $\Delta T(-1)^{2s} < 0$.

*) Сказанное справедливо и для энтропии квантовых газов.

Для начальных чистых спиновых состояний соответствующие уравнения будут иметь вид

$$(T + \Delta T) \left\{ (1 + \alpha) f_{\pm} \left(y \left(\frac{T}{T + \Delta T} \right)^{3/2} \frac{1 + \alpha}{2} \right) + \right. \\ \left. + (1 - \alpha) f_{\pm} \left(y \left(\frac{T}{T + \Delta T} \right)^{3/2} \frac{1 - \alpha}{2} \right) \right\} - 2T f_{\pm}(y) = 0, \quad (35)$$

где $\alpha = |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$.

Решения этих уравнений $\Delta T_+(y, \alpha)$ и $\Delta T_-(y, \alpha)$ при произвольных значениях y удовлетворяют соответственно неравенствам (16) и (17''). При этом в обоих случаях абсолютная величина ΔT максимальна, когда начальные спиновые функции ортогональны друг другу.

§ 5. Предельные случаи слабого и сильного вырождения

Рассмотрим решение парадокса Эйнштейна в предельных случаях малых и больших значений параметра $y = (\hbar^3 / (mkT))^{3/2} (N/V)$, когда конкретные формулы существенно упрощаются, и анализ становится более наглядным.

Если квантовые поправки к термодинамическим функциям одноатомного идеального газа малы ($y \ll 1$), то, согласно формулам (18), (20) и (21), энергия идеального газа со спиновой матрицей плотности $\hat{\rho}$ равна

$$U_{\rho}(N, V) = {}^{3/2} kTN [1 - (-1)^{2s} \frac{\pi^{3/2}}{2} y \text{Sp} \hat{\rho}^2], \quad (36)$$

где s — спин атома.

При прежних начальных условиях (см. §§ 1, 2, 3) изменение внутренней энергии после изотермического перемешивания будет равно

$$\Delta U = (-1)^{2s} (3\pi^{3/2}/8) NkTy \text{Sp} (\hat{\rho}^{(A)} - \hat{\rho}^{(B)})^2. \quad (37)$$

При $\hat{\rho}^{(A)} = \hat{\rho}^{(B)}$ (идентичные газы) $\Delta U = 0$. Максимальное значение величина $|\Delta U|$ принимает при условиях

$$\text{Sp} \hat{\rho}^{2(A)} = 1, \quad \text{Sp} \hat{\rho}^{2(B)} = 1, \quad \text{Sp} \hat{\rho}^{(A)} \hat{\rho}^{(B)} = 0. \quad (38)$$

Первые два равенства (38) могут быть справедливы только для чистых состояний $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$ (см. гл. 2, § 6).

В этом случае $\text{Sp} \hat{\rho}^{(A)} \hat{\rho}^{(B)} = |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2 = \alpha^2$. Следовательно, условия (38) отвечают ортогональности друг другу чистых спиновых состояний.

Мы видим, что изменение внутренней энергии при изотермическом перемешивании бозе-газов удовлетворяет двойному неравенству

$$0 \leq \Delta U \leq \frac{3}{4} \frac{N^2 kT}{V} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2}; \quad (39)$$

при перемешивании ферми-газов

$$\frac{3}{4} \frac{N^2 kT}{V} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \leq \Delta U \leq 0. \quad (40)$$

Подставим теперь в уравнение (34) для ΔT функцию

$$f(x) = 1 + (-1)^{2s+1} (\pi^{3/2}/2) x,$$

соответствующую случаю слабого вырождения. После элементарных вычислений мы получим для изменения температуры при адиабатическом диффузионном перемешивании произвольно поляризованных газов простую формулу

$$\Delta T = (-1)^{2s+1} (\pi^{3/2}/8) y T \text{Sp} (\hat{\rho}^{(A)} - \hat{\rho}^{(B)})^2. \quad (41)$$

Очевидно,

$$0 \leq \Delta T (-1)^{2s+1} \leq \frac{TN}{4V} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2}. \quad (42)$$

Если до перемешивания атомы в двух равных объемах находились в чистых спиновых состояниях $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$ (при этом равному числу частиц и одинаковой температуре отвечают одинаковые давления), то после изотермического перемешивания изменение внутренней энергии, отнесенное к одному атому, согласно формуле (37), составляет

$$\Delta u(y, \alpha) = \Delta U/N = (-1)^{2s} (3\pi^{3/2}/4) kTy (1 - \alpha^2). \quad (43)$$

Для изменения давления при изотермическом перемешивании получим выражение

$$\Delta p = (-1)^{2s} \frac{\pi^{3/2}}{4} \frac{N}{V} kTy (1 - \alpha^2), \quad (44)$$

а для изменения температуры при адиабатическом перемешивании будем иметь

$$\Delta T = (-1)^{2s+1} T (\pi^{3/2}/4) y (1 - \alpha^2). \quad (45)$$

Из формул (43)—(45) четко видно, что степень неортогональности α представляет собой непрерывный параметр близости (различия) газов. При $\alpha=1$ все интересующие нас изменения величин равны нулю, а при $\alpha=0$ они достигают максимального значения (по модулю).

Вернемся теперь к примеру с поляризованными атомами He^3 , который мы подробно обсуждали в гл. 2 в связи с решением парадокса Гиббса. В данном случае мы имеем дело с ферми-газом. Если вектор поляризации атомов в первом объеме \mathbf{P}_1 , а во втором \mathbf{P}_2 , то соответствующие спиновые матрицы плотности будут иметь вид $\hat{\rho}^{(A)} = 1/2(1 + \sigma \mathbf{P}_1)$ и $\hat{\rho}^{(B)} = 1/2(1 + \sigma \mathbf{P}_2)$. С учетом этого, для относительного изменения внутренней энергии при $T = \text{const}$ и относительного изменения температуры при $U = \text{const}$ мы получим выражения

$$\begin{aligned} (\Delta U/U)_{из} &\approx \Delta U/3kNT = -(\pi^{3/2}/8)y |\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|^2, \\ (\Delta T/T)_{ад} &= (\pi^{3/2}/8)y |\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|^2. \end{aligned} \quad (46)$$

Если $|\mathbf{P}_1| = |\mathbf{P}_2| = 1$ (спиновые состояния описываются волновыми функциями), то

$$\begin{aligned} (\Delta U/U)_{из} &= (\Delta p/p)_{из} = -(\Delta T/T)_{ад} = \\ &= -(\pi^{3/2}/4) (\hbar^3/(mkT))^{3/2} (N/V) \sin^2(\theta/2), \end{aligned} \quad (47)$$

где θ — угол между направлениями поляризаций атомов в первом и втором объемах.

Перейдем теперь к рассмотрению случая сильного вырождения ферми-газов, который интересует нас здесь только в чисто иллюстративном плане (сильно вырожденным бозе-газам посвящен § 6). При $y \gg 1$, когда $kT \ll (\hbar^2/m) (N/V)^{2/3}$, энергия поляризованного ферми-газа с матрицей плотности $\hat{\rho}$, согласно формулам (18), (20) и (25), равна

$$U_p(N, V) = 3/10 (6\pi^2)^{2/3} (\hbar^2/m) N (N/V)^{2/3} \text{Sp } \hat{\rho}^{5/3}. \quad (48)$$

В случае несовпадающих чистых спиновых состояний (остальные внутренние квантовые числа мы считаем одинаковыми) для изменения внутренней энергии при изотермическом перемешивании газов получаем

выражение

$$\Delta U(N, V, \alpha) = -\frac{3}{5} N (6\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \left[1 - \left(\frac{1+\alpha}{2}\right)^{5/3} - \left(\frac{1-\alpha}{2}\right)^{5/3} \right]. \quad (49)$$

Формула (49) непосредственно следует из приведенного ранее равенства (31).

Напомним, что для атомов со спином $1/2$ величина $\alpha = \cos(\theta/2)$, где θ угол между направлениями поляризации атомов в первом и втором объемах. При $\alpha = 1$ величина $\Delta U = 0$, при $\alpha = 0$

$$\Delta U = -^{3/5}(6\pi^2)^{2/3} (\hbar^2/m) N (N/V)^{2/3} (1 - (1/2)^{2/3}). \quad (50)$$

Заметим, что строго говоря, формула (49) справедлива только при условиях $y(1+\alpha)/2 \gg 1$, $y(1-\alpha)/2 \gg 1$. Если степень неортогональности α очень мало отличается от единицы, то после перемешивания концентрация компонента, которому отвечают спиновая функция ψ_2 и число атомов $N(1-\alpha)$, уже не будет достаточно велика для того, чтобы соответствующий газ считать полностью вырожденным. В итоге при $y \gg 1$ и $(1-\alpha) \ll 2/y$ вместо (49) мы должны написать

$$\Delta U(N, V, \alpha) \approx -N(1-\alpha) \left[\frac{1}{2} (6\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} - \frac{3}{2} kTf - \left(\frac{\hbar^3}{(mkT)^{3/2}} \frac{N}{V} (1-\alpha) \right) \right]. \quad (51)$$

Важно, что при $\alpha \rightarrow 1$ по-прежнему $\Delta U \rightarrow 0$.

Заметим, что при фиксированном числе частиц энергия сильно вырожденного ферми-газа в объеме $2V$ в $2^{2/3}$ раз меньше, чем энергия сильно вырожденного ферми-газа в объеме V . Это означает, что при неравновесном адиабатическом расширении газа с увеличением объема от V до $2V$ без изменения внутренней энергии условие сильного вырождения должно нарушаться. В результате температура системы должна повышаться на величину $\Delta T \sim (\hbar^2/mk) (N/V)^{2/3} \gg T$. Такое же по порядку величины повышение температуры имеет место и при адиабатическом перемешивании различающихся сильно вырожденных газов, находящихся первоначально в равных друг другу объемах V (при условии

$y(1-\alpha)/2 \gg 1$). После перемешивания параметр $y' = \frac{N}{V} (\hbar^2/mkT')^{3/2}$ уменьшается до величины порядка 1, и при вычислении энергии смеси нельзя уже пользоваться формулой (48). Изменение температуры в этом случае определяется из приближенного уравнения, следующего из (35)

$$\Delta T \left\{ (1 + \alpha) f - \left(\frac{\hbar^3}{(mk\Delta T)^{3/2}} \frac{N}{V} \frac{1 + \alpha}{2} \right) + \right. \\ \left. + (1 - \alpha) f - \left(\frac{\hbar^3}{(mk\Delta T)^{3/2}} \frac{N}{V} \frac{1 - \alpha}{2} \right) \right\} - \\ - \frac{2}{5} (6\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{mk} \cdot \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} = 0. \quad (52)$$

Здесь учитывается, что $\Delta T \approx T' \gg T$.

§ 6. Перемешивание бозе-газов при конденсации Бозе — Эйнштейна

Своеобразная ситуация возникает при перемешивании газов в случае, когда имеет место так называемая конденсация Бозе — Эйнштейна. Конденсация Бозе — Эйнштейна означает накапливание атомов в состоянии с нулевым импульсом. Для однокомпонентного газа, атомы которого обладают нулевым спином, как уже отмечалось в § 3, конденсация наступает, если

$$y = \frac{\hbar^3}{(mkT)^{3/2}} \frac{N}{V} \geq x_0 = \frac{1}{V\sqrt{2}\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1} \approx \frac{1}{6}.$$

При этом число частиц с отличной от нуля кинетической энергией равно

$$N_{\epsilon > 0} = Nx_0/y.$$

Остальные $N(1-x_0/y)$ атомов имеют нулевую кинетическую энергию; их вклад в полную внутреннюю энергию газа тождественно равен нулю. Внутренняя энергия в этом случае зависит только от объема и температуры и равна

$$U_{(V,T)} = \eta_0 \frac{(mkT)^{3/2} kT V}{\hbar^3}, \quad (53)$$

где

$$\eta_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi^2}} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^z - 1} \approx 0,128. \quad (53')$$

Заметим также, что $U = (\eta_0/x_0) N_{\varepsilon > 0} \cdot kT$.

Пусть теперь мы имеем многокомпонентный идеальный газ, и для каждого из компонентов выполнено условие бозе-конденсации. Энергия смеси газов представляет собой сумму энергий каждого газа в отдельности. Поэтому независимо от относительных концентраций внутренняя энергия такой смеси определяется по формуле

$$U_{(V, T)} = n\eta_0 [(mkT)^{3/2} kT / \hbar^3] V. \quad (54)$$

Здесь n — полное число компонентов газа, которым соответствуют ортогональные друг другу внутренние состояния атомов. В частности, если речь идет об однородном газе, атомы которого обладают отличным от нуля спином s , причем все собственные значения спиновой матрицы плотности удовлетворяют условиям

$$[\hbar^3 N / (mkT)^{3/2}] (\rho_i / V) \geq x_0, \quad (55)$$

то в формуле (54) параметр $n = 2s + 1$. Если все атомы газа находятся в определенном чистом спиновом состоянии, то $n = 1$. Если же имеется смесь m разнородных неполяризованных газов со спинами s_1 и s_2 , то

$$n = m(2s_1 + 1)(2s_2 + 1).$$

Предположим, что все компоненты газовой смеси A в первом объеме V_1 полностью отличаются от компонентов газовой смеси во втором объеме $V_2 = V_1$, причем после перемешивания условия конденсации Бозе — Эйнштейна не нарушаются. Это справедливо, если число атомов N_i для каждого из компонентов удовлетворяет неравенству

$$\frac{N_i \hbar^3}{2(mkT)^{3/2} V} \geq x_0.$$

Видно, что, согласно соотношению (53), в результате изотермического перемешивания внутренняя энергия каждого из компонентов удваивается. Следовательно,

удваивается и полная внутренняя энергия системы. При адиабатическом перемешивании, когда $U = \text{const}$, температура газа T' в объеме $2V$ определяется из очевидного соотношения

$$(2V)T'^{5/2} = VT^{5/2},$$

т. е.

$$T' = (1/2)^{2/5}T. \quad (56)$$

В общем случае, когда компоненты в разных объемах могут совпадать, отношение энергии системы после изотермического перемешивания к энергии системы до перемешивания (при прежних начальных условиях) равно

$$(U + \Delta U)/U = 2l_c/(l_A + l_B), \quad (57)$$

где l_c — число различных компонентов газа после перемешивания, l_A и l_B — число различных компонентов газов A и B в первоначальных объемах V_1 и V_2 . В частности, если речь идет о перемешивании одних и тех же, но по разному поляризованных атомов, причем $l_c = l_A = l_B$, то, согласно (57), величина $\Delta U = 0$. Подчеркнем, что в данном случае внутренняя энергия системы не меняется, хотя матрицы $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$, вообще говоря, могут не совпадать друг с другом.

Для изменения температуры при адиабатическом перемешивании мы получим выражение

$$\Delta T = -T \{1 - (2l_c/(l_A + l_B))^{-2/5}\}. \quad (58)$$

Формула (58) сразу следует из уравнения

$$U_c(2V, T + \Delta T) - U_A(V, T) - U_B(V, T) = \\ = V(m^{3/2}k^{5/2}/\hbar^3)\eta_0[2l_c(T + \Delta T)^{5/2} - (l_A + l_B)T^{5/2}] = 0. \quad (59)$$

На первый взгляд кажется, что при изменении элементов матриц плотности $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$ величины ΔU и ΔT изменяются скачком, т. е. возникает опять парадокс «разрывности»: ведь l_c , l_A и l_B — целые числа! Однако это не так. Дело в том, что формулы (57) и (58) справедливы только при условии, что все отличные от нуля собственные значения матриц $\hat{\rho}$, $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$ удовлетворяют неравенству (55). Если же хотя бы одно из собст-

венных значений меньше, чем $x_0 [N\hbar^3/V(mkT)^{3/2}]^{-1}$, то для соответствующего компонента газовой смеси конденсация Бозе — Эйнштейна уже не имеет места, и следует пользоваться общими соотношениями для бозе-газов. С учетом этого непрерывная зависимость величин ΔU и ΔT от внутренних состояний атомов до перемешивания восстанавливается. Это особенно хорошо видно на примере перемешивания атомов с неортогональными друг другу чистыми внутренними состояниями. Пусть в равных объемах при равных температурах находится по N «однотипных» атомов с целым спином. При этом атомам в первом объеме отвечает состояние $\psi^{(A)}$, а атомам во втором объеме — состояние $\psi^{(B)}$. После перемешивания газ представляет собой некогерентную смесь атомов, находящихся в ортогональных друг другу состояниях ψ_1 и ψ_2 *).

Будем считать, что

$$y = (\hbar^3/(mkT)^{3/2}) (N/V) > 2x_0 \approx 1/3. \quad (60)$$

Для компонента ψ_1 условие конденсации будет выполнено автоматически, а для компонента ψ_2 — только при значениях

$$\alpha = |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| \leq 1 - 2x_0/y. \quad (61)$$

При $\alpha \leq 1 - 2x_0/y$ изменение внутренней энергии описывается формулой (57) с $l_A = l_B = 1$, $l_C = 2$. Таким образом, при изменении α в интервале $0 \leq \alpha \leq 1 - 2x_0/y$ величина ΔU остается постоянной и равна

$$\Delta U = 2\eta_0 [(mkT)^{3/2}/\hbar^3] kTV. \quad (62)$$

Если $\alpha \geq 1 - 2x_0/y$, то внутреннюю энергию, соответствующую компоненту ψ_2 , следует вычислять уже по формуле (20)'. В результате вместо (62) мы получим выражение:

$$\Delta U(\alpha) = {}^{3/2}NkT(1-\alpha)f_+(y(1-\alpha)/2). \quad (63)$$

Так как при отсутствии конденсации Бозе — Эйнштейна,

*) Напомним, что волновые функции ψ_1 и ψ_2 выражаются через $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$ с помощью формул (53) гл. 2. В состоянии ψ_1 находится $N(1+\alpha)$ атомов, заполняющих объем $2V$, а в состоянии ψ_2 — $N(1-\alpha)$ атомов.

согласно неравенствам (23), $d(xf_+(x))/dx > 0$, ясно, что при изменении α в интервале $1 - 2x_0/y \leq \alpha \leq 1$ величина ΔU монотонно убывает от значения, которое определяется по формуле (62), до нуля. Заметим, что если $y \gg 1$, величина ΔU меняется лишь в очень узком интервале значений α , близких к единице. Но и в этом случае отсутствует скачок при переходе от различающихся газов ($\alpha = 0$) к полностью тождественным ($\alpha = 1$).

В случае адиабатического диффузионного перемешивания мы приходим к аналогичным результатам. Как и выше, обозначим температуры до и после перемешивания газов соответственно T и T' . Если

$$[\hbar^3/(mkT')^{3/2}] (N/V) (1-\alpha)/2 = y(T/T')^{3/2} (1-\alpha)/2 \geq x_0,$$

то, согласно формуле (56),

$$T' = T \cdot 2^{-2/5}.$$

Таким образом, при изменении α в интервале

$$0 \leq \alpha \leq 1 - 2x_0(mkT')^{3/2}V/\hbar^3N = 1 - (2x_0/y)2^{-3/5}$$

изменение температуры не зависит от α .

Если же $\alpha > 1 - (2x_0/y)2^{-3/5}$, то T' определяется из более общего уравнения

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} kT' (1-\alpha) f_+ \left(y \left(\frac{T}{T'} \right)^{3/2} \frac{1-\alpha}{2} \right) + \\ + 2\eta_0 \frac{m^{3/2} k^{5/2} V}{N \hbar^3} (T'^{5/2} - T^{5/2}) = 0. \end{aligned} \quad (63')$$

При изменении α в интервале

$$1 - (2x_0/y)2^{-3/5} \leq \alpha \leq 1 \quad (64)$$

температура T' монотонно возрастает от значения, которое определяется по формуле (56), до значения $T' = T$. Естественно, что при $\alpha = 1$ (тождественные газы) температура системы не меняется ($\Delta T = T' - T = 0$).

§ 7. Заключительные замечания о парадоксе Эйнштейна

В заключение заметим, что при анализе перемешивания квантовых идеальных газов мы для простоты все время полагали, что начальные объемы одинаковы. Это условие, конечно, не является принципиально важным.

Аналогичное рассмотрение можно было бы провести и для неравных объемов. Соответствующая процедура подробно описана в § 9 гл. 2 для случая энтропии классического газа (когда $\varphi(N/V) = k \ln(V/N)$). Фактически эта процедура сводится к использованию более общего выражения (68) гл. 2 для матрицы плотности, характеризующей внутреннее состояние атомов газа после перемешивания. При этом изменяются только конкретные формулы для величин ΔU и ΔT . Все качественные выводы о поведении полностью различающихся и полностью тождественных газов и о непрерывном переходе между ними остаются прежними (см. приложение Б).

Мы специально говорили так подробно об энергии, давлении и температуре, чтобы показать, что парадоксы разрывности, одним из которых является парадокс Гиббса, по существу не связаны с особыми свойствами энтропии и со вторым началом термодинамики. Заметим, что большинство подходов к парадоксу Гиббса, которые до сих пор предлагались, основываются на анализе специфических свойств энтропии; известна даже точка зрения, связывающая парадокс Гиббса с мнимой невозможностью непосредственного измерения энтропии (см. § 6 гл. 1). С другой стороны, никто не сомневается в том, что энергия, давление и температура могут быть определены прямыми методами. Однако, как показано в настоящей главе, и для этих величин можно сформулировать парадоксы разрывности, которые решаются так же, как и парадокс Гиббса.

Все парадоксы, о которых мы уже говорили и еще будем говорить, в конечном итоге связаны с тем, что свойства системы тождественных частиц качественно отличаются от свойств системы различающихся частиц. На первый взгляд кажется, что это различие абсолютно и, следовательно, всегда дискретно. На самом деле, как было показано выше, в определенных условиях данное отличие может быть непрерывным. В этом — основа решения парадокса Гиббса, парадокса Эйнштейна и других подобных им парадоксов разрывности.

ПЕРЕМЕШИВАНИЕ НЕИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

§ 1. Обменное взаимодействие между тождественными частицами и общая характеристика явлений при перемешивании неидеальных газов

В предыдущих главах были подробно рассмотрены различные явления при перемешивании идеальных газов. Следует сразу подчеркнуть, что в интересующем нас смысле реальные газы мало чем отличаются от идеальных. Для реальных газов также можно указать кажущиеся скачки термодинамических величин при переходе от близких по своим свойствам газов к абсолютно одинаковым, которые устраняются при последующем рассмотрении.

Специфические эффекты при перемешивании неидеальных газов, которые нас здесь будут интересовать, связаны с наличием так называемого обменного взаимодействия между тождественными частицами. Обсуждению проблемы тождественности посвящены специальные гл. 5—7. Здесь мы лишь ограничимся кратким изложением необходимых сведений об обменном взаимодействии.

Понятие обменного взаимодействия вводится следующим образом. Предположим, что имеется система двух тождественных частиц (т. е. частиц с одинаковыми внутренними состояниями). Пусть одна из этих частиц находится в состоянии с координатной волновой функцией $\psi(\mathbf{r})$, а другая — в состоянии с координатной волновой функцией $\varphi(\mathbf{r})$, причем волновые функции $\psi(\mathbf{r})$ и $\varphi(\mathbf{r})$ ортогональны друг другу. Если потенциал взаимодействия между частицами равен $v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, то с учетом симметризации волновой функции системы двух тождественных частиц средняя энергия взаимодействия определяется выражением

$$v_{\text{ва}} = v_0 + (-1)^{2s} v_{\text{обм}}, \quad (1)$$

где s — спин частицы,

$$v_0 = \int |\Phi(\mathbf{r}_1)|^2 |\Psi(\mathbf{r}_2)|^2 v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2, \quad (2)$$

$$v_{\text{обм}} = \text{Re} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1) \Phi(\mathbf{r}_1) \Phi^*(\mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}_2) v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \quad (3)$$

Величина $v_{\text{обм}}$ называется обменной энергией. Для различающихся частиц при том же потенциале взаимодействия

$$v_{\text{вз}} = v_0. \quad (4)$$

Наличие разницы между выражением (1) для тождественных частиц и выражением (4) для различных частиц выглядит как новый парадокс разрывности: при переходе от двух сколь угодно близких, но различающихся частиц к полностью тождественным частицам энергия их взаимодействия меняется скачком. Этот парадокс решается просто. На основе результатов гл. 5 легко показать, что если частицы A и B находятся в неортогональных друг другу внутренних состояниях, средняя энергия взаимодействия (пропорциональная амплитуде рассеяния «вперед» без изменения внутренних квантовых чисел) равна

$$v_{\text{вз}} = v_0 + (-1)^{2s} |\alpha|^2 v_{\text{обм}}, \quad (5)$$

где, как и в гл. 3, α — степень неортогональности внутренних состояний (см. также [2]). Параметр α может меняться непрерывно. При $\alpha=0$ мы получаем выражение (4), а при $\alpha=1$ приходим к соотношению (1) для тождественных частиц.

Пусть две тождественные частицы с импульсами \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 заключены в большой объем V , линейные размеры которого существенно превышают эффективный радиус взаимодействия. Тогда можно положить $\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}_1\mathbf{r}/\hbar}$, $\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}_2\mathbf{r}/\hbar}$. Согласно (2) и (3)

$$v_0 = \frac{1}{V} \int_V v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \approx \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty v(r) r^2 dr, \quad (6)$$

$$v_{\text{обм}} = \frac{1}{V} \text{Re} \int_V e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}/\hbar} v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \approx \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty v(r) \frac{\sin(qr/\hbar)}{q/\hbar} r dr. \quad (7)$$

Здесь $\mathbf{q} = \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2$, $q = |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|$, $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

При усреднении выражения (7) по максвелловскому распределению относительных импульсов мы, с учетом равенства

$$\hbar \int_0^{\infty} \sin(qr/\hbar) e^{-q^2/4mkT} q dq \Big/ \int_0^{\infty} e^{-q^2/4mkT} q^2 dq = re^{-mkTr^2/\hbar^2},$$

получим

$$\bar{v}_{обм} = (4\pi/V) \int_0^{\infty} v(r) e^{-mkTr^2/\hbar^2} r^2 dr. \quad (8)$$

Обменное взаимодействие между атомами (или молекулами) вносит вклад в свободную энергию, внутреннюю энергию, давление, вязкость, теплопроводность, скорость звука и другие величины, характеризующие неидеальный газ.

Этот вклад в реальных условиях может быть очень мал, но для нас он имеет принципиальное значение. Видно, что в случае N тождественных атомов (находящихся в одинаковых внутренних состояниях) полная энергия обменного взаимодействия определяется по формуле

$$E_{обм} = (-1)^{2s} (N(N-1)/2) \bar{v}_{обм} = \\ = (-1)^{2s} 2\pi (N(N-1)/V) \int_0^{\infty} v(r) e^{-mkTr^2/\hbar^2} r^2 dr. \quad (9)$$

Таким образом, $E_{обм}$ зависит от концентрации тождественных атомов, т. е. от среднего расстояния между ними. При перемешивании даже очень близких по своим свойствам, но все же чем-то различающихся газов среднее расстояние между идентичными атомами увеличивается, что приводит к изменению обменной энергии. Необменная часть взаимодействия при таком перемешивании остается неизменной. Поэтому, например, при адиабатическом диффузионном перемешивании очень близких по своим свойствам газов, находящихся первоначально при одинаковых давлениях и температурах, имеет место изменение температуры и давления, которое отсутствует при «смешивании» идентичных газов*). То же самое

*) Такая же ситуация, как показано в гл. 3, имеет место и для квантовых идеальных газов Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака. Подчеркнем, что здесь речь идет о вкладе, который вносит в обсуждаемые эффекты взаимодействие между тождественными частицами.

можно сказать о вязкости, теплопроводности, скорости звука и т. д. Итак, мы снова сталкиваемся с парадоксами разрывности, сходными с парадоксом Гиббса.

§ 2. Свободная энергия, внутренняя энергия и давление неидеального газа

Прежде чем перейти к анализу свойств смеси неидеальных газов, следует хотя бы кратко остановиться на некоторых термодинамических соотношениях для однородного неидеального газа. Подчеркнем, что содержание настоящего параграфа носит чисто «учебный» характер. Мы дадим лишь сводку необходимых результатов. Подробное изложение можно найти, например, в книге [3].

Внутренняя энергия и давление одноатомного идеального газа связаны простым соотношением $pV = \frac{2}{3}U$. Для неидеального газа это соотношение становится уже несправедливым. В общем случае давление и внутреннюю энергию неидеального газа удобно определять через одну из основных термодинамических функций — свободную энергию. Свободная энергия связана с внутренней энергией и энтропией соотношением

$$F = U - TS. \quad (10)$$

Согласно распределению Гиббса свободная энергия непосредственно выражается через энергетический спектр системы

$$F = -kT \ln \sum_n e^{-E_n/kT}. \quad (10')$$

Величина $Z = \sum_n e^{-E_n/kT}$ называется статистической суммой. Дифференциал свободной энергии имеет вид

$$dF = -S dT - p dV, \quad (11)$$

где p — давление. Из (11) сразу следует, что

$$p = -(\partial F / \partial V)_T. \quad (12)$$

Объединяя (10) и (11), мы получаем для внутренней энергии формулу

$$U = F - T(\partial F / \partial T)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V. \quad (10'')$$

Свободную энергию больцмановского идеального газа можно представить в виде

$$F_{\text{кл}}^{(\text{ид})} = -kNT \ln(V/N) + kNTf(T). \quad (13)$$

Отсюда сразу следует, что давление классического идеального газа всегда равно

$$p_{\text{кл}} = NkT/V. \quad (13')$$

Функция $f(T)$ зависит от структуры атомных и молекулярных уровней и имеет вид

$$f(T) = -\ln CT^{3/2} + \ln \sum_n e^{-\varepsilon_n/kT}, \quad (14)$$

где C — несущественная для нас константа, ε_n — разность энергий n -го возбужденного уровня и основного уровня атома или молекулы. Первый член в (14) соответствует поступательному движению атомов (молекул). Для одноатомного газа при не слишком высоких температурах обычно $\varepsilon_n \gg kT$, и второй член в (14) не вносит вклада во внутреннюю энергию. Согласно (10'')

$$U_{\text{кл}}^{(\text{ид})} = 3/2 kTN. \quad (15)$$

При произвольных температурах формула (15) определяет лишь среднюю энергию поступательного движения молекул *).

Давление неидеального газа можно представить в виде ряда по степеням концентрации

$$p = (N/V) kT + kT \sum_{n=2}^{\infty} B_n(T) (N/V)^n. \quad (16)$$

Величина $B_n(T)$ называется n -м вириальным коэффициентом. Аналогичные разложения можно написать для

*) В дальнейшем мы все время будем предполагать, что вероятность возбуждения энергетических уровней мала, и внутренняя энергия целиком сводится к энергии поступательного движения. Такого же допущения (вполне разумного для одноатомного газа) мы придерживались в гл. 3 при обсуждении парадокса Эйнштейна.

свободной и внутренней энергии

$$F = F_{\text{кл}}^{(\text{ид})} + NkT \sum_{n=2}^{\infty} B_n(T) \frac{1}{n-1} \left(\frac{N}{V}\right)^{n-1}, \quad (17)$$

$$U = E_{\text{кл}}^{(\text{ид})} - NkT^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{dB_n(T)}{dT} \frac{1}{n-1} \left(\frac{N}{V}\right)^{n-1}. \quad (18)$$

Подчеркнем, что в формулы (16), (17) и (18) входят одни и те же функции $B_n(T)$.

В дальнейшем обсуждаются свойства «слабонеидеальных» газов, для которых к тому же малы эффекты отклонения от классической статистики, рассмотренные в гл. 3. В этом случае

$$B_2(T)N/V \ll 1, \quad (B_{n+1}(T)/B_n(T))N/V \ll 1,$$

и можно ограничиться учетом только второго вириального коэффициента.

Следует иметь в виду, что вклад во второй вириальный коэффициент вносит не только непосредственное парное взаимодействие между атомами, но и рассмотренный в предыдущей главе специфический эффект тождественности, который не исчезает и в случае идеального газа. Как ясно из сравнения формулы (18) с соотношением (26') гл. 3, справедливым в случае слабого вырождения, второй вириальный коэффициент идеального газа, атомы которого не имеют спина, равен

$$B_2^{(\text{ид})}(T) = -(\pi^{3/2}/2)(\hbar^3/(mkT)^{3/2}). \quad (19)$$

Учтем парное взаимодействие атомов с нулевым спином. Будем считать, что справедливо борновское приближение, и потенциал взаимодействия $v(r)$ можно рассматривать как возмущение. Это возможно при выполнении требования

$$v(a) \ll (\hbar/a) u_{\text{ср}} \sim \frac{\hbar}{a} \sqrt{kT/m}, \quad (20)$$

где a — эффективный радиус взаимодействия, $u_{\text{ср}}$ — средняя тепловая скорость атомов. В реальных условиях ($a \sim 10^{-8}$ см, $v(a) \sim 1$ эв, $m \approx 10^{-24}$ г, $T \sim (10^{-2} \div 10^3)$ К°) неравенство (20) заведомо не выполняется. Мы, однако,

считаем полезным рассмотреть борновский случай ввиду его методической важности.

В рамках термодинамической теории возмущений (см. [3], § 32) свободная энергия

$$F = F^{(\text{ид})} + \bar{v}_{\text{вз}}, \quad (21)$$

где $F^{(\text{ид})}$ — свободная энергия идеального газа, включающая квантовую поправку (19), $\bar{v}_{\text{вз}}$ — энергия взаимодействия, усредненная по максвелловскому распределению скоростей. Процедура такого усреднения уже обсуждалась в § 1 (см. формулы (7) и (8)). Учитывая, что

$$\text{число взаимодействующих пар равно } \frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2},$$

можно окончательно написать *)

$$B(T) = B_0(T) + B_{\text{обм}}(T), \quad (22)$$

где

$$B_0(T) = \frac{2\pi}{kT} \int_0^{\infty} v(r) r^2 dr, \quad (23)$$

$$B_{\text{обм}} = -\frac{\pi^{3/2} \hbar^3}{2(mkT)^{3/2}} + \frac{2\pi}{kT} \int_0^{\infty} v(r) e^{-mkTr^2/\hbar^2} r^2 dr. \quad (24)$$

Для давления и внутренней энергии в борновском приближении мы получим выражения

$$p = \frac{N}{V} kT - \frac{\pi^{3/2}}{2} \frac{\hbar^3}{(mkT)^{3/2}} kT \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \frac{2\pi N^2}{V^2} \int_0^{\infty} v(r) (1 + e^{-mkTr^2/\hbar^2}) r^2 dr, \quad (25)$$

$$E = \frac{3}{2} kTN - \frac{3}{4} \pi^{3/2} kT \frac{\hbar^3}{(mkT)^{3/2}} \frac{N^2}{V} + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^{\infty} v(r) \left[1 + e^{-mkTr^2/\hbar^2} \left(1 + \frac{mkTr^2}{\hbar^2} \right) \right] r^2 dr. \quad (26)$$

*) Индекс 2 для краткости опускается.

§ 3. Смесь неидеальных бесспиновых газов. Поляризованный газ

Рассмотрим теперь смесь неидеальных газов, атомы которых не имеют спина. Свободная энергия такой смеси может быть представлена в виде

$$F = \sum_i F_{\text{кл},i}^{(\text{ид})} + (kT/V) \sum_i N_i^2 B_{ii}(T) + (kT/V) \sum_{i \neq n} \sum B_{in}(T) N_i N_n. \quad (27)$$

В формуле (27) вириальные коэффициенты $B_{ii}(T)$ описывают взаимодействие друг с другом тождественных атомов одного сорта, а коэффициенты $B_{in}(T)$ — взаимодействие атомов i -го и n -го сортов между собой.

В общем случае функции $B_{ii}(T)$ и $B_{in}(T)$ зависят от индексов, и никакой связи между ними нет. Предположим теперь, что все атомы обладают близкими массами, а потенциал $v(r)$ не зависит от типа взаимодействующих атомов. Тогда все коэффициенты B_{in} должны быть равны друг другу. То же самое относится и к коэффициентам $B_{ii}(T)$; нужно, однако, учесть, что в случае одинаковых атомов отличны от нуля обменные эффекты. В соответствии со сказанным в рассматриваемом случае независимо от индексов

$$B_{in}(T) = B_0(T), \quad i \neq n, \quad B_{ii}(T) = B_0(T) + B_{\text{обм}}(T). \quad (28)$$

В рамках теории возмущений $B_0(T)$ и $B_{\text{обм}}(T)$ определяются по формулам (23) и (24).

Подставляя (28) в (27), мы получим соотношение

$$F = \sum_i F_{\text{кл},i}^{(\text{ид})} + (kT/V) N^2 B_0(T) + (kT/V) B_{\text{обм}} \sum_i N_i^2, \quad (29)$$

где $N = \sum_i N_i$.

Перейдем теперь к поляризованному газу. Такой газ, как уже неоднократно говорилось, представляет собой некогерентную смесь $(2s+1)$ газов, где s — спин атома. Каждому компоненту указанной смеси соответствует определенное собственное состояние спиновой матрицы плотности $\hat{\rho}$. Для вычисления свободной энергии поляризованного бозе-газа мы можем непосредственно воспользоваться формулой (29), положив $N_i = N \rho_i$, где ρ_i — соб-

ственное значение матрицы плотности. Если атомы обладают полужелым спином, то при том же потенциале $v(r)$ обменное взаимодействие имеет противоположный знак. Для чистых состояний в этом случае

$$B(T) = B_0(T) - B_{\text{обм}}(T). \quad (30)$$

В соответствии с этим перед третьим членом в формуле (29) следует поставить знак «минус». В результате мы приходим к следующей формуле для второго вириального коэффициента произвольно поляризованного газа

$$B(T) = B_0(T) + (-1)^{2s} B_{\text{обм}}(T) \text{Sp } \hat{\rho}^2. \quad (31)$$

Если же речь идет о неполяризованном газе,

$$B(T) = B_0(T) + (-1)^{2s} \frac{1}{2s+1} B_{\text{обм}}(T). \quad (32)$$

С учетом (31) общие формулы для давления и внутренней энергии одноатомного поляризованного газа имеют вид

$$p = \frac{NkT}{V} + kT \left(\frac{N}{V} \right)^2 (B_0(T) + (-1)^{2s} B_{\text{обм}}(T) \text{Sp } \hat{\rho}^2), \quad (33)$$

$$U = \frac{3}{2} kTN - \frac{N^2}{V} kT^2 \left(\frac{dB_0(T)}{dT} + (-1)^{2s} \frac{dB_{\text{обм}}(T)}{dT} \text{Sp } \hat{\rho}^2 \right). \quad (34)$$

Подчеркнем еще раз, что формулы (23) и (24) справедливы только в борновском приближении. При выходе за рамки этого приближения конкретные выражения для функций $B_0(T)$ и $B_{\text{обм}}(T)$ изменяются, однако структурные соотношения (29)—(32) по-прежнему остаются в силе (см. § 4). Заметим, что не только давление и энергия, но и другие величины, характеризующие «слабонеидеальный газ» (теплоемкость, скорость звука, вязкость и т. д.), с учетом обменного взаимодействия должны иметь вид

$$X = X_0 + (-1)^{2s} X_{\text{обм}} \text{Sp } \hat{\rho}^2. \quad (35)$$

*) Всяду предполагается, что потенциал взаимодействия не зависит от проекций спина.

§ 4. Формула Бэта — Уленбека *)

Бэт и Уленбек показали, что второй вириальный коэффициент можно выразить через парциальные фазы рассеяния. Для газа с бесспиновыми атомами (при отсутствии связанных состояний) соответствующая формула имеет вид

$$B(T) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{16}{\pi} \sum_{l_{\text{четн}}} \int_0^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mkT} dp \right). \quad (36)$$

Здесь δ_l — фаза рассеяния атомов, соответствующая орбитальному моменту l , p — импульс одного из атомов в системе центра инерции. Подчеркнем, что в формуле (36) суммирование распространяется только на четные значения l , что соответствует статистике Бозе—Эйнштейна (координатные волновые функции атомов симметричны относительно перестановки аргументов). Функцию $B(T)$ можно представить в виде

$$B(T) = B_0(T) + B_{\text{обм}}(T), \quad (36')$$

где

$$B_0(T) = -\frac{4}{\pi} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \sum_l \int_0^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mkT} dp, \quad (37)$$

$$B_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{8}{\pi} \sum_{l_{\text{четн}}} \int_0^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mkT} dp - \right. \\ \left. - \frac{8}{\pi} \sum_{l_{\text{нечетн}}} \int_0^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mkT} dp \right). \quad (38)$$

В формуле (37) суммирование проводится по всем значениям l , а в формуле (38) — отдельно по четным и нечетным значениям. Нетрудно убедиться в том, что в борновском приближении формула (37) совпадает

*) В этом параграфе рассмотрение носит, в основном, обзорный характер. Подробный вывод формулы Бэта — Уленбека можно найти в монографиях [3] (§ 77) и [4].

с выражением (23), а формула (38) — с выражением (24). В самом деле, согласно формуле Борна амплитуда рассеяния, отвечающая данному потенциалу взаимодействия $v(r)$ без учета тождественности, равна

$$f(\theta) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int v(r) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (39)$$

где \mathbf{q} — переданный импульс ($|\mathbf{q}| = 2p \sin(\theta/2)$), μ — приведенная масса, равная в данном случае $m/2$.

Для рассеяния «вперед» и «назад» ($\theta=0$ и $\theta=\pi$) имеем

$$f(0) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int v(r) d^3\mathbf{r} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty v(r) r^2 dr, \quad (40)$$

$$f(\pi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int v(r) e^{2i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} d^3\mathbf{r} = -\frac{\mu}{\hbar^2} \int v(r) \frac{\sin(2pr/\hbar)}{p/\hbar} r dr.$$

С другой стороны, из общего соотношения для амплитуды рассеяния

$$f(\theta) = (\hbar/2ip) \sum_l (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos\theta)$$

(здесь $P_l(\cos\theta)$ — полиномы Лежандра) следует, что, если $\delta_l \ll 1$, то

$$f(0) = \frac{\hbar}{p} \sum_l (2l+1) \delta_l, \quad (41)$$

$$f(\pi) = \frac{\hbar}{p} \left(\sum_{l_{\text{четн}}} (2l+1) \delta_l - \sum_{l_{\text{нечетн}}} (2l+1) \delta_l \right). \quad (42)$$

Сравнивая соответственно (40), (41) и (42), получаем

$$\sum_l (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dp} (pf(0)) = -\frac{m}{\hbar^3} \int_0^\infty v(r) r^2 dr, \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \sum_{l_{\text{четн}}} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} - \sum_{l_{\text{нечетн}}} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} &= \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dp} (pf(\pi)) = \\ &= -\frac{m}{\hbar^3} \int_0^\infty v(r) \left(\cos \frac{2pr}{\hbar} \right) r^2 dr. \quad (44) \end{aligned}$$

Если подставить выражения (43) и (44) в формулы (37) и (38), то после интегрирования по импульсу*) мы придем к полученным ранее соотношениям (23) и (24).

Рассмотрим теперь смесь различных неидеальных газов с бесспиновыми атомами. Если ввести относительные концентрации c_i ($\sum_i c_i = 1$), то для свободной энергии, в соответствии с (27), можно написать выражение

$$F = F_{\text{кл}}^{(\text{ид})} + \frac{N^2 kT}{V} B(T), \quad (45)$$

где «эффективный» второй вириальный коэффициент смеси имеет вид

$$B(T) = \sum_i \sum_n B_{ik}(T) c_i c_n. \quad (46)$$

При этом «диагональные» вириальные коэффициенты $B_{ii}(T)$ вычисляются по формулам (37) — (38), в которые следует подставить фазы рассеяния атомов i -сорта $\delta_l^{(i)}$ и массу m_i . Что касается «недиагональных» вириальных коэффициентов $B_{in}(T)$, то они отвечают взаимодействию атомов i -сорта с атомами n -сорта. Очевидно, $B_{in}(T) = B_{ni}(T)$. Для различающихся атомов вклад обменного взаимодействия равен нулю. Можно показать, что при $i \neq n$

$$B_{in} = -\frac{4}{\pi} \left(\frac{\pi \hbar^2}{2\mu kT} \right)^{3/2} \sum_l \int_0^\infty (2l+1) \frac{d\delta_l^{(i,n)}}{dp} e^{-p^2/2\mu kT} dp, \quad (47)$$

где $\delta_l^{(i,n)}$ — фазы рассеяния атомов i -сорта на атомах n -сорта, $\mu = m_i m_n / (m_i + m_n)$ — приведенная масса. При $m_i = m_n = m$, как и следовало ожидать, функции $B_{in}(T)$ и $B_0(T)$ в точности совпадают. В интересующем нас

*) Интегрирование в данном случае сводится к взятию двух интегралов Пуассона

$$J_1 = \int_0^\infty e^{-p^2/mkT} dp = 1/2 \sqrt{\pi mkT},$$

$$J_2 = \int_0^\infty \cos(2pr_l/\hbar) e^{-p^2/mkT} dp = 1/2 \sqrt{\pi mkT} e^{-mkTr_l^2/\hbar^2}.$$

случае, когда массы всех атомов одинаковы и взаимодействие не зависит от типа атомов, формула для второго вириального коэффициента смеси упрощается:

$$B(T) = B_0(T) + B_{\text{обм}}(T) \sum_i c_i^2. \quad (48)$$

В соответствии с этим для однородного газа с отличным от нуля целым спином второй вириальный коэффициент равен

$$B(T) = B_0(T) + B_{\text{обм}}(T) \text{Sp } \hat{\rho}^2, \quad (49)$$

где $\hat{\rho}$ — спиновая матрица плотности (см. § 3). Подчеркнем, что независимо от конкретного значения спина функции $B_0(T)$ и $B_{\text{обм}}(T)$ определяются по формулам (37) и (38).

В случае ферми-газа, атомы которого находятся в чистом спиновом состоянии, второй вириальный коэффициент определяется по формуле

$$B(T) = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{16}{\pi} \sum_{l \text{ нечетн}} \int_0^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mkT} dp \right). \quad (50)$$

Формула (50) отличается от соотношения (36) для бозе-газов. Первый член, соответствующий квантовой поправке для идеального ферми-газа, имеет противоположный знак, а второй член, связанный с взаимодействием атомов, содержит сумму уже не по четным, а по нечетным орбитальным моментам. Это и понятно: относительный орбитальный момент двух фермионов с одинаковыми внутренними состояниями может быть только нечетным, в то время как относительный момент двух бозонов с одинаковыми внутренними состояниями может быть только четным.

Легко видеть, что правая часть равенства (50) представляет собой разность прямого и обменного членов, которые по-прежнему определяются по формулам (37) и (38). Таким образом, в рассматриваемом случае мы получаем формулу (30):

$$B(T) = B_0(T) - B_{\text{обм}}(T);$$

в то же время для бозе-газов, все атомы которых

находятся в чистом спиновом состоянии, согласно (36'),

$$B(T) = B_0(T) + B_{\text{обм}}(T).$$

Следовательно, при одинаковых массах атомов и потенциалах взаимодействия вириальный коэффициент ферми-газа отличается от вириального коэффициента бозе-газа только тем, что обменный член берется с противоположным знаком. Что касается упомянутых выше «недиагональных» вириальных коэффициентов, отвечающих взаимодействию атомов, находящихся в ортогональных друг другу внутренних состояниях, то они независимо от типа статистики определяются по формуле (47) и для однородного поляризованного газа совпадают с $B_0(T)$. Таким образом, второй вириальный коэффициент произвольно поляризованного неидеального ферми-газа имеет вид

$$B(T) = B_0(T) - B_{\text{обм}}(T) \text{Sp } \hat{\rho}^2. \quad (51)$$

Объединяя соотношения (49) и (51), мы снова приходим к общему равенству (31), которое было получено нами ранее в предположении, что справедливо борновское приближение. Таким образом, равенство (31) имеет общее значение, но при выходе за рамки борновского приближения следует уже пользоваться вместо (23) и (24) общими соотношениями (37) и (38). Другой вывод формулы (31) рассмотрен в приложении Г.

§ 5. Квазиклассический случай *)

Вообще говоря, функции $B_{\text{обм}}(T)$ и $B_0(T)$ зависят от массы атома. В борновском приближении эта зависимость исчезает. Такая же ситуация имеет место и в случае, когда взаимодействие атомов описывается классической теорией (см., например, [3], § 72). При этом

$$\begin{aligned} B(T) = B_0(T) &= -\frac{1}{2} \int (e^{-v(r)/kT} - 1) dV = \\ &= -2\pi \int_0^{\infty} (e^{-v(r)/kT} - 1) r^2 dr. \end{aligned} \quad (52)$$

*) В общем плане настоящей книги содержание этого параграфа имеет вспомогательную роль.

В рамках чисто классической теории вклад обменного взаимодействия, естественно, равен нулю *).

Чтобы найти обменную поправку к классическому значению $B(T)$, необходимо явным образом учесть симметричность (или антисимметричность) координатных волновых функций системы тождественных атомов. Сделаем это следующим образом. Выражение (52) можно записать в виде

$$B(T) = -\frac{1}{2} V \{ \langle e^{-v(r)/kT} \rangle - 1 \}, \quad (53)$$

где $\langle e^{-v(r)/kT} \rangle$ означает среднее значение величины $e^{-v(r)/kT}$ по полному статистическому распределению (импульсному и пространственному) молекул идеального газа [4]. Действительно, по определению

$$\langle e^{-v(r)/kT} \rangle = \int e^{-v(r)/kT} W(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{r}, \quad (54)$$

где $W(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ есть вероятность найти два атома идеального газа с разностью импульсов $2\mathbf{p}$ на расстоянии \mathbf{r} друг от друга. В классической теории величина $W(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ не зависит от r :

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{V} \frac{e^{-p^2/mkT}}{\int e^{-p^2/mkT} d^3p} = \frac{1}{V} (\pi mkT)^{-3/2} e^{-p^2/mkT}. \quad (55)$$

В этом случае, очевидно, $\langle e^{-v(r)/kT} \rangle = \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty e^{-v(r)/kT} r^2 dr$.

Формула (53) остается справедливой и с учетом тождественности частиц, если принять во внимание изменение функции распределения $W(\mathbf{p}, \mathbf{r})$. Для атомов с нулевым спином

$$\begin{aligned} W(\mathbf{p}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{V} (\pi mkT)^{-3/2} |\psi_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 e^{-p^2/mkT} = \\ &= \frac{1}{V} (\pi mkT)^{-3/2} \left(1 + \cos \frac{2\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar} \right) e^{-p^2/mkT}. \end{aligned} \quad (56)$$

* Можно показать, что соотношение (52) непосредственно следует из общей формулы (37) в рамках квазиклассического приближения для фаз рассеяния (см. приложение Г). Условие применимости этого приближения имеет вид

$$2mkTa^2/\hbar^2 \gg 1,$$

где a — эффективный радиус взаимодействия между атомами. В реальных условиях для справедливости классической теории достаточно, чтобы данный параметр достигал значения 5—10.

Здесь $\psi_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — симметризованная волновая функция

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\mathbf{p}_1\mathbf{r}_1/\hbar} e^{i\mathbf{p}_2\mathbf{r}_2/\hbar} + e^{i\mathbf{p}_1\mathbf{r}_2/\hbar} e^{i\mathbf{p}_2\mathbf{r}_1/\hbar}) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(i \frac{(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}{2\hbar}\right) [e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} + e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}], \quad (57)\end{aligned}$$

причем $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)/2$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Член, пропорциональный $\cos(2\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar)$, соответствует именно обменному взаимодействию. При усреднении $\cos(2\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar)$ по импульсному распределению получаем

$$\begin{aligned}\overline{\cos(2\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar)} &= \\ &= (\pi mkT)^{-3/2} \int \cos(2\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar) e^{-p^2, mkT} d^3\mathbf{p} = e^{-mkTr^2/\hbar^2}. \quad (58)\end{aligned}$$

Переход к отличному от нуля спину мы уже неоднократно обсуждали, и в связи с этим нет необходимости специально рассматривать случай произвольно поляризованного газа. В итоге мы приходим к соотношению

$$B(T) = -1/2 \int (W(r) - 1) dV, \quad (59)$$

где

$$W(r) = e^{-v(r)kT} (1 + (-1)^{2s} e^{-mkTr^2/\hbar^2} \text{Sp } \hat{\rho}^2), \quad (60)$$

$\hat{\rho}$ — спиновая матрица плотности*).

Величина $W(r)$ называется функцией парной корреляции [4]; она пропорциональна вероятности обнаружить атомы газа на расстоянии r друг от друга. Для идеального газа, когда $v(r) = 0$,

$$W(r) = 1 + (-1)^{2s} e^{-mkTr^2/\hbar^2} \text{Sp } \hat{\rho}^2. \quad (61)$$

Легко видеть, что квантовые эффекты симметризации, связанные со вторым членом в (60), сказываются лишь на расстояниях $r \leq \lambda \sim \hbar/\sqrt{mkT}$, где λ — средняя деброй-

*) Чтобы избежать излишних осложнений, мы не учитываем квантовой поправки, пропорциональной \hbar^2 (см. [3], § 77), не связанной с обменным взаимодействием и несущественной при анализе процессов перемешивания атомов с равными массами.

левская длина волны *). Из равенств (59) и (60) следует компактная формула для $B_{\text{обм}}(T)$ в квазиклассическом приближении

$$B_{\text{обм}}(T) = -2\pi \int_0^{\infty} e^{-v(r)/kT} e^{-mkTr^2/\hbar^2} r^2 dr. \quad (62)$$

В случае $v(r) = 0$ равенство (62) совпадает с выражением (19) для идеального газа. При $v(r) \leq kT$, как и следовало ожидать, из формулы (62) непосредственно следует результат (24), полученный ранее на основе теории возмущений. Заметим, что в реальных случаях при $r \leq a$, где a — характерный размер атома, имеет место отталкивание, причем $v(r) \gg kT$. При $r > a$, наоборот, $v(r) < 0$ и $|v(r)| \ll kT$. С учетом неравенства $2mkTa^2/\hbar^2 \gg 1$, приведенного в примечании на стр. 122, из (62) следует, что в таких условиях величина $B_{\text{обм}}(T)$ экспоненциально мала. Эффекты симметрии практически не сказываются на свойствах газа, поскольку атомы могут приближаться друг к другу лишь на расстояние $\sim a \gg \hbar/\sqrt{mkT}$. Такая ситуация, в частности, имеет место в модели невзаимодействующих абсолютно твердых шариков с диаметром $a \gg \hbar/\sqrt{mkT}$. В этом случае при $r < a$ потенциал $v(r) = \infty$, при $r > a$ $v(r) = 0$ и, согласно (62),

$$B_{\text{обм}}(T) = -2\pi \int_a^{\infty} e^{-mkTr^2/\hbar^2} r^2 dr. \quad (63)$$

С точностью до членов порядка $\hbar^2/mkTa^2 \ll 1$

$$B_{\text{обм}}(T) = (-\pi \hbar^2 a / mkT) e^{-mkTa^2/\hbar^2}. \quad (64)$$

Формула (64) была получена в работе [5]**).

*) Отсюда, между прочим, следует, что требование симметризации волновой функции тождественных частиц, лежащее в основе применения квантовой статистики, не накладывает фактических ограничений на свойства атомов газа, достаточно удаленных друг от друга; корреляции охватывают только малые пространственные области со средним числом атомов $\sim \frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2}$.

***) В работе [5], по-видимому, впервые четко сформулирован вывод об экспоненциальной малости $B_{\text{обм}}(T)$ для реальных газов при не очень низких температурах. В связи с этим следует заметить,

§ 6. Изменение энергии, давления и температуры при перемешивании неидеальных газов

Вернемся теперь к задаче о перемешивании «слабо-неидеальных» газов. Все основные термодинамические характеристики таких газов могут быть связаны со вторым вириальным коэффициентом. Предположим, что внутренние состояния атомов описываются матрицей плотности $\hat{\rho}$. Если массы всех компонентов смеси, отвечающей собственным состояниям матрицы плотности, одинаковы и потенциал взаимодействия между атомами не зависит от их внутренних квантовых чисел, то, в соответствии с §§ 2—4, для энергии и давления, «слабо-неидеального» газа справедливы соотношения

$$U_p(N, V, T) = \frac{3}{2}kNT - \frac{N^2}{V} kT^2 \left(\frac{dB_0(T)}{dT} + \eta \text{Sp} \hat{\rho}^2 \frac{dB_{\text{обм}}(T)}{dT} \right),$$

$$p_p(N, V, T) = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{N}{V} (B_0(T) + \eta \text{Sp} \hat{\rho}^2 B_{\text{обм}}(T)) \right]. \quad (65)$$

Здесь $\eta=1$ для случая бозе-газов и $\eta=-1$ для случая ферми-газов.

Дальнейшее рассмотрение формально такое же, как и для слабовыврожденных идеальных газов (см. § 5 гл. 3). Если в двух равных объемах V при равных температурах T находится одинаковое число «однотипных» атомов, которым соответствуют матрицы плотности $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$, то после диффузионного перемешивания при постоянной температуре изменение внутренней энергии равно

$$\Delta U = U_{\hat{\rho}}(2N, 2V, T) - U_{\hat{\rho}^{(A)}}(N, V, T) - U_{\hat{\rho}^{(B)}}(N, V, T) =$$

$$= \eta \frac{N^2}{V} \frac{kT^2}{2} \frac{dB_{\text{обм}}(T)}{dT} \text{Sp} (\hat{\rho}^{(A)} - \hat{\rho}^{(B)})^2. \quad (66)$$

Здесь, как и в гл. 2 и 3, $\hat{\rho} = \frac{1}{2} (\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)})$. Если подставить в (66) выражение (19), мы получим формулу (37) гл. 3 для слабовыврожденного идеального газа.

что распространенное утверждение, согласно которому квантовая поправка ко второму вириальному коэффициенту неидеального газа, связанная с тождественностью атомов, пропорциональна \hbar^3 и всегда совпадает с обменной поправкой для идеального газа, является неверным,

Подчеркнем, что эффект связан исключительно со свойствами тождественных атомов и не зависит от $B_0(T)$ *). При $\hat{\rho}^{(A)} = \hat{\rho}^{(B)}$ (идентичные газы) $\Delta U = 0$. Максимальное значение величина $|\Delta U|$ принимает в случае, когда атомы в первом и втором объемах находятся в ортогональных друг другу внутренних состояниях (при этом $\text{Sp}(\hat{\rho}^{(A)})^2 = \text{Sp}(\hat{\rho}^{(B)})^2 = 1$, $\text{Sp} \hat{\rho}^{(A)} \hat{\rho}^{(B)} = 0$; см. § 5 гл. 3). Таким образом, абсолютная величина изменения внутренней энергии при изотермическом перемешивании как для бозе-газов, так и для ферми-газов непрерывно зависит от элементов матриц $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$ и удовлетворяет неравенствам

$$0 \leq |\Delta U| \leq (N^2/V) kT^2 |dB_{\text{обм}}(T)/dT|. \quad (67)$$

При адиабатическом перемешивании первоначально разделенных газов внутренняя энергия системы не меняется, но изменяется температура газа. Для слабо-неидеального газа отношение $\Delta T/T$ мало, и в первом приближении должно выполняться равенство

$$3/2 k (2N) \Delta T + \Delta U = 0. \quad (68)$$

Отсюда

$$\Delta T = -1/6 \eta (N/V) T^2 (dB_{\text{обм}}(T)/dT) \text{Sp}(\hat{\rho}^{(A)} - \hat{\rho}^{(B)})^2. \quad (68')$$

Если до перемешивания атомы в первом и втором объемах находились в чистых внутренних состояниях (например, были полностью поляризованы), то при вычислении ΔU и ΔT в формулы (66) и (68') следует подставить

$$1/2 \text{Sp}(\hat{\rho}^{(A)} - \hat{\rho}^{(B)})^2 = 1 - \alpha^2. \quad (69)$$

Здесь, как и прежде, степень неортогональности α представляет собой непрерывный параметр близости (или различия) атомов. При $\alpha = 1$ все интересующие нас величины не меняются, а при $\alpha = 0$ их изменение максимально по абсолютной величине.

*) Это справедливо только при условии независимости потенциала взаимодействия от проекций спина (см. § 3).

В частности, если речь идет о полностью поляризованных атомах He^3 (см. § 5 гл. 3), то

$$\begin{aligned} (\Delta U/U)_{T=\text{const}} &\approx -(\Delta T/T)_{U=\text{const}} = \\ &= -1/6 (N/V) T (dB_{\text{обм}}(T)/dT) \sin^2(\theta/2), \end{aligned} \quad (70)$$

где θ — угол между направлениями векторов поляризации атомов в первом и втором объемах, а величина $B_{\text{обм}}(T)$ определяется по общей формуле (38).

Рассмотрим теперь изменение давления при перемешивании газов. Если до перемешивания атомы находятся в чистых внутренних состояниях $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$, то при одинаковых значениях N , V и T оказываются равными также и давления в первом и втором объемах (конечно, при условии, что взаимодействие атомов не зависит от внутренних квантовых чисел). На основе (65) можно получить выражение для изменения давления в результате диффузии при постоянной температуре:

$$\Delta P_{\text{из}} = -\eta (N/V)^2 k T B_{\text{обм}}(T) (1 - \alpha^2) / 2. \quad (71)$$

Заметим, что, в отличие от случая идеальных газов, вообще говоря,

$$(\Delta U/U)_{T=\text{const}} \neq (\Delta P/P)_{T=\text{const}}.$$

При переходе к адиабатическому перемешиванию первоначально разделенных газов следует еще принять во внимание изменение температуры, которое мы только что рассмотрели. Очевидно, что в первом приближении

$$\Delta P_{\text{ад}} = (N/V) k \Delta T + \Delta P_{\text{из}}, \quad (72)$$

где ΔT и $\Delta P_{\text{из}}$ вычисляются по формулам (68') и (71). В итоге мы приходим к соотношению

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{ад}} = -1/6 \eta (N/V)^2 k T [2T (dB_{\text{обм}}(T)/dT + 3B_{\text{обм}}(T))] \times \\ \times (1 - \alpha^2). \end{aligned} \quad (73)$$

Заметим, что в случае идеального газа функция $B_{\text{обм}}$ (см. формулу (19)) удовлетворяет равенству

$$2T \frac{dB_{\text{обм}}(T)}{dT} + 3B_{\text{обм}}(T) = 0, \quad (73')$$

и следовательно, давление при адиабатическом перемешивании не меняется. Этот результат можно было,

конечно, предвидеть заранее, так как давление идеального газа пропорционально его энергии (см. § 1 гл. 3).

С учетом (73') можно написать

$$\Delta P_{ад} = -1/6 \eta \left(\frac{N}{V} \right)^2 kT \left(2T \frac{dB'_{обм}(T)}{dT} + 3B'_{обм}(T) \right) (1 - \alpha^2), \quad (74)$$

где

$$\begin{aligned} B'_{обм}(T) &= B_{обм}(T) - B_{ид}(T) = \\ &= -\frac{4}{\pi} \left(\frac{\pi \hbar^3}{mkT} \right)^{3/2} \left(\sum_{l_{четн}}^{\infty} \int_0^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mkT} dp - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{l_{нечетн}}^{\infty} \int_0^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mkT} dp \right). \quad (75) \end{aligned}$$

Из (74) следует, что изменение давления при адиабатическом перемешивании неидеальных поляризованных газов связано исключительно с обменным взаимодействием атомов.

При очень низких температурах ($T \ll \hbar^2/mka^2$, где a — эффективный радиус взаимодействия *) имеет место S-рассеяние. В этом случае вклад в функцию $B'_{обм}(T)$ вносит только фаза

$$\delta_0 = fp/\hbar. \quad (76)$$

Здесь f — длина рассеяния, совпадающая с реальной частью амплитуды рассеяния, которая в рассматриваемом приближении не зависит от энергии. Подставляя (76) в формулу (75), получаем

$$B'_{обм}(T) = - (2\pi \hbar^2/mkT) f, \quad (77)$$

и следовательно,

$$\Delta P_{ад} = \eta (\pi \hbar^2/3m) (N/V)^2 (1 - \alpha^2) f. \quad (78)$$

Согласно (78), для ферми-газов с отталкиванием ($f < 0$) и для бозе-газов с притяжением ($f > 0$) давление в результате диффузионного перемешивания в замкнутой

*) Конкретно речь может идти о поляризованных парах He^3 при температурах порядка $1^\circ K$.

системе увеличивается, а для бозе-газов с отталкиванием и ферми-газов с притяжением — уменьшается, причем эффект пропорционален длине рассеяния атомов.

Заметим, что нетрудно обобщить приведенные выше формулы на случай неравных начальных объемов (см. § 9 гл. 2, § 7 гл. 3). Если оба газа до перемешивания обладают одинаковыми температурами и одинаковыми плотностями, изменение энергии при изотермическом перемешивании описывается выражением

$$\Delta U = U_{\rho}(N_1 + N_2, V_1 + V_2, T) - U_{\hat{\rho}^{(A)}}(N_1, V_1, T) - U_{\hat{\rho}^{(B)}}(N_2, V_2, T),$$

где $\hat{\rho} = \frac{V_1 \hat{\rho}^{(A)} + V_2 \hat{\rho}^{(B)}}{V_1 + V_2}$. С учетом (65)

$$\Delta U = \eta \frac{N_1 N_2}{V_1 + V_2} kT^2 \frac{dB_{\text{осм}}(T)}{dT} \text{Sp}(\hat{\rho}^{(A)} - \hat{\rho}^{(B)})^2. \quad (79)$$

Можно убедиться в том, что при $V_1 \neq V_2$ выражения (68'), (71), (73), (74) и (78) для изменения температуры и давления при начальных равных объемах следует умножить на коэффициент

$$\beta = 4V_1 V_2 / (V_1 + V_2)^2. \quad (80)$$

При этом параметр N/V следует заменить на $n = N_1/V_1 = N_2/V_2$. Заметим, что изменение температуры ΔT пропорционально концентрации n каждого из газов до перемешивания, а изменение давления — квадрату концентрации n^2 .

§ 7. Заключительные замечания о перемешивании неидеальных газов

Мы подробно рассмотрели свойства «слабонеидеальных» газов, для описания которых достаточно знать второй вириальный коэффициент и его зависимость от температуры. Ясно, однако, что вывод о существовании непрерывного перехода от различающихся газов к тождественным газам остается справедливым для неидеальных газов с произвольной плотностью (а также и для жидкостей).

Действительно, предположим, что речь идет о смеси газов (или жидкостей), атомы которых обладают одинаковой массой, причем взаимодействие между ними не зависит от внутренних квантовых чисел. Без учета тождественности энергия, энтропия и любая другая аддитивная величина, характеризующая данную смесь, имеет такую же структуру, как и в случае однокомпонентного газа (жидкости): $U(N, V, T) = N\varphi(N/V, T)$, где N — полное число атомов. Вклад обменного взаимодействия между тождественными атомами i -го сорта можно представить в виде $N_i\psi_i(N_i/V, T)$. В рассматриваемом случае функция ψ не зависит от типа атомов. В итоге мы приходим к следующей структурной формуле:

$$U(N, V, T) = N\varphi(N/V, T) + \sum_i N_i\psi(N_i/V, T). \quad (81)$$

Если ввести матрицу плотности $\hat{\rho}$ в пространстве внутренних состояний, выражение (81) можно переписать в виде

$$U(N, V, T) = N\varphi(N/V, T) + N\text{Sp}\hat{\rho}\psi(N\hat{\rho}/V, T). \quad (82)$$

Для давления, скорости звука и других функций концентрации $n = N/V$ структурная формула будет иметь аналогичный вид

$$p(n, T) = v(n, T) + \text{Sp}\omega(n\hat{\rho}, T). \quad (83)$$

При этом $v(0, T) = \omega(0, T) = 0$.

Если, в частности, до перемешивания в равных объемах $V_1 = V_2 = V$ находилось по N атомов одного типа, находящихся в неортогональных друг другу спиновых состояниях, изменение аддитивной величины в результате диффузии при постоянной температуре описывается функцией ψ , связанной с обменным взаимодействием

$$\begin{aligned} \Delta U = N(1 + \alpha)\psi\left(\frac{N}{V}\frac{1 + \alpha}{2}, T\right) + \\ + N(1 - \alpha)\psi\left(\frac{N}{V}\frac{1 - \alpha}{2}, T\right) - 2N\psi\left(\frac{N}{V}, T\right) \end{aligned} \quad (84)$$

(ср. с формулой (13) гл. 3).

Для изменения давления, скорости звука и т. д. получаем выражения типа

$$\Delta P = \omega(n(1 + \alpha)/2, T) + \omega(n(1 - \alpha)/2, T) - \omega(n, T). \quad (85)$$

Согласно (84) и (85) при $\alpha=1$ интересующие нас величины не меняются, как и должно быть для идентичных газов и жидкостей. Хотя мы в общем случае не в состоянии указать конкретных свойств функций ψ и ω , ясно, что ΔU и ΔP — непрерывные функции степени неортогональности α . Как следует из рассмотрения, приведенного в § 2, гл. 3, если производные $\partial^2(x\psi(x, T))/\partial x^2$ и $\partial^2\omega(x, T)/\partial x^2$ имеют определенный знак при $x>0$ (положительный или отрицательный), то изменения энергии, давления и т. д. достигают максимального по абсолютной величине значения для ортогональных друг другу состояний*). Все сказанное, конечно, относится и к изменению температуры при адиабатическом перемешивании первоначально разделенных газов и жидкостей.

Заметим в заключение, что в общем случае перемешивания, когда массы атомов различаются и взаимодействие зависит от типа атомов, интересующие нас изменения термодинамических величин оказываются непрерывными функциями не только параметра α , но и разности масс, степени близости взаимодействия и т. д. Существенно, что во всех ситуациях отсутствует скачок при переходе от близких друг к другу состояний к состояниям, полностью тождественным.

*) Если даже знаковые условия не выполняются, это не имеет для нас принципиального значения. Важно лишь, что ΔU и ΔP — непрерывные функции α .

ПРОБЛЕМА ТОЖДЕСТВЕННОСТИ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

§ 1. Предварительные замечания

В предыдущих главах мы много говорили о «парадоксах разрывности», но самый глубокий из них в явном виде не обсуждали. Он вытекает из тех представлений о тождественности, которые обычно связывают с квантовой механикой. Считается, что, по сравнению с классическими, эти представления обладают рядом новых принципиальных особенностей.

1. Доказано существование абсолютно тождественных частиц и других микрообъектов (все электроны, все протоны, все атомы водорода в основном состоянии и т. д.).

2. Поведение системы двух (или нескольких) тождественных частиц качественно отличается от поведения системы сколь угодно близких частиц, т. е. физические свойства являются разрывной функцией непрерывных параметров, характеризующих степень близости тех частиц, из которых составлена система.

3. Разрыву в поведении соответствует разрыв в описании. Системе тождественных частиц соответствует симметризованная волновая функция, а в случае сколь угодно близких, но различных частиц волновая функция может быть в этом смысле произвольной.

Для полноты картины надо еще добавить, что все эти положения считаются, как правило, установленными окончательно. Такая точка зрения является в настоящее время общепринятой; излишне подтверждать ее литературными ссылками, каждый физик знает, что подавляющее большинство его коллег думает именно так*). Ниже

*) Единственным известным нам исключением является краткое замечание Э. Ферми, который допускал, что различные электроны могут чем-то отличаться друг от друга (см. [1], стр. 519). В лекциях Т. Д. Ли [2] содержится глухой намек, который как будто можно интерпретировать сходным образом.

мы убедимся в том, что нарисованная картина не является вполне точной и не вытекает из фактического содержания квантовой механики.

В классической физике все электроны или все атомы одного типа тоже считались тождественными, но это была совсем другая тождественность, она не рассматривалась как абсолютная. Тождественность являлась обычной физической идеализацией и вводилась только для того, чтобы можно было абстрагироваться от заведомо возможных, но несущественных отличий. Таким образом, тождественными считались не сами реальные объекты, а только отражающие их идеальные элементы теории. Поэтому переход от тождественных объектов к очень близким не приводил к радикальному изменению свойств составленной из них системы, никаких разрывов в поведении системы не было*).

Ясно, что классические представления о тождественности вступают в противоречие с приведенным выше описанием квантовомеханической концепции. И хотя сейчас это последнее обычно излагается как вполне естественное и само собой разумеющееся, в свое время, для того чтобы его утвердить, нужны были очень веские экспериментальные доказательства. Считается, что такие доказательства существуют, причем — однозначные и неопровержимые.

Рассмотрим для примера рассеяние частиц, следуя наиболее подходящим для наших целей путем, намеченным Р. Фейнманом [3]. Схема эксперимента изображена на рис. 5. В подходящих устройствах 1 и 2, которые мы будем далее называть «генераторами», образуются встречные пучки разных частиц $|A\rangle$ и $|B\rangle$, вблизи точки O частицы рассеиваются и попадают в счетчики 3 и 4; система центра тяжести частиц $|A\rangle$ и $|B\rangle$ считается совпадающей с лабораторной. Нас будет интересовать вопрос: какова вероятность совместного срабатывания счетчиков?

Это произойдет в двух случаях, а именно, когда обе частицы рассеиваются на угол θ (сплошные линии),

*) Идея разрывности в ее крайнем виде вообще чужда классической физике. За любыми абсолютными скачками и разрывами всегда скрывается какая-либо идеализация. Точки фазовых переходов также не составляют в этом смысле исключения.

либо — на угол $\pi - \theta$ (штриховые линии). Первому каналу соответствует амплитуда $f(\theta)$, второму — амплитуда $f(\pi - \theta)$. После рассеяния на угол θ в счетчике 3 окажется частица $|A\rangle$, в счетчике 4 — $|B\rangle$; при рассеянии

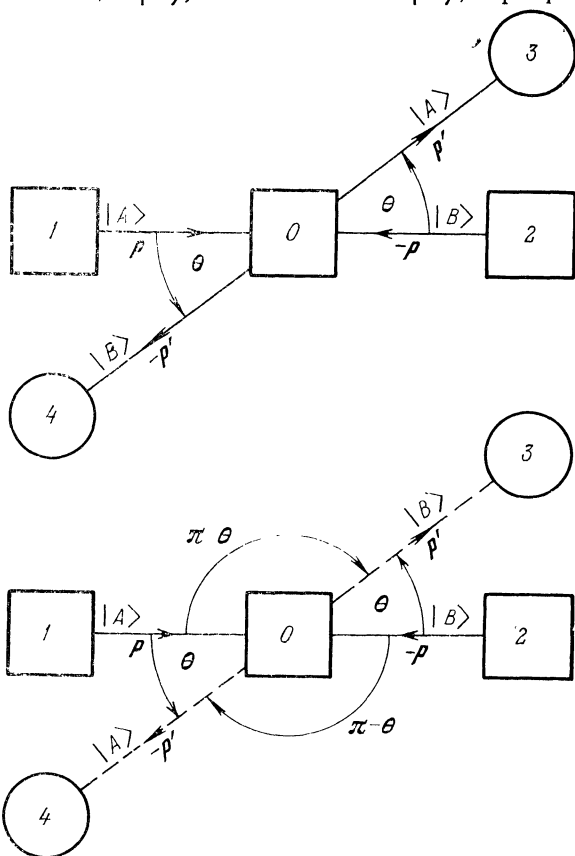


Рис. 5.

на угол $\pi - \theta$ картина будет обратной. Если $|A\rangle$ и $|B\rangle$ — разные частицы, хотя бы и близкие по своим свойствам, два возможных конечных состояния различимы. Значит, никакой интерференции нет и вероятность срабатывания счетчиков

$$W \propto |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2. \quad (1)$$

Степень различия $|A\rangle$ и $|B\rangle$ роли не играет, все рассуждение основано только на том, что частицы в принципе различимы. Поэтому при любой степени близости частиц рассеяние происходит в соответствии с (1).

А что будет, если $|A\rangle$ и $|B\rangle$ одинаковы, т. е. $|A\rangle \equiv \equiv |B\rangle$? Рассеянию тождественных частиц всегда можно поставить в соответствие процесс рассеяния близких к ним нетождественных частиц, различающихся какими-либо квантовыми числами, несущественными для рассматриваемого взаимодействия. Этому вспомогательному процессу пусть отвечают амплитуды $f(\theta)$ и $f(\pi-\theta)$; они же фигурируют и в дальнейших рассуждениях, касающихся рассеяния тождественных частиц. В последнем случае оба канала, — «прямой» и «обменный», — приводят к одному и тому же конечному состоянию: в каждый из счетчиков попадает частица типа $|A\rangle$. Следовательно, принципиально нельзя определить, какой из каналов «работает» в каждом конкретном акте рассеяния. В соответствии с общими принципами квантовой механики здесь возникает интерференция обоих каналов. Поскольку амплитуда прямого канала совпадает с $f(\theta)$, а амплитуда обменного канала может отличаться от $f(\pi-\theta)$ только фазой, вероятность срабатывания счетчиков

$$W \propto |f(\theta) + e^{i\delta} f(\pi-\theta)|^2. \quad (2)$$

Далее с помощью общеизвестных рассуждений, которые мы сейчас опускаем (см., впрочем, § 2 гл. 6), показывают, что фаза δ может быть равной только нулю или π ; известно также, что $\delta=0$ для бозонов и $\delta=\pi$ для фермионов. В итоге получаем для бозонов

$$W \propto |f(\theta) + f(\pi-\theta)|^2, \quad (3')$$

а для фермионов

$$W \propto |f(\theta) - f(\pi-\theta)|^2, \quad (3'')$$

причем обе формулы справедливы только при рассеянии полностью тождественных частиц (в частности, предполагается, что проекции спина у двух рассматриваемых частиц одинаковы).

Подчеркнем, что различия между (1), (3') и (3'') не являются следствием каких-то различий в потенциалах взаимодействий. В этой связи очень поучительно рассея-

ние двух атомов с одинаковыми электронными оболочками. Предположим сначала, что ядра атомов относятся к разным изотопам, затем выберем атомы с одинаковыми бесспиновыми ядрами и, наконец, — атомы с одинаковыми ядрами, обладающими полуцелыми спинами (и совпадающими проекциями спинов). Взаимодействия, а с ними и амплитуды $f(\theta)$ и $f(\pi-\theta)$ во всех трех случаях практически одинаковы, а вероятности рассеяния — разные: атомы с различными ядрами рассеиваются в соответствии с (1), одинаковым бесспиновым ядрам отвечает (3'), полуцелым спинам — (3'').

Эксперимент подтверждает эти и другие аналогичные выводы. Он, например, показывает, что α -частицы рассеиваются друг на друге в соответствии с (3'). Отсюда заключают, что все α -частицы абсолютно тождественны и что парадоксальный скачок при переходе от близких частиц к тождественным действительно существует. Фактов такого рода известно много. К их числу относятся наличие на K -оболочках атомов не более двух электронов, отсутствие некоторых вращательных уровней у двухатомных молекул с одинаковыми ядрами, существование двух квантовых статистик, отличающихся от статистики классической и т. д. Совокупность всех этих фактов и является той экспериментальной базой, на которой основана общепринятая концепция квантовой механической тождественности, органически связанная с «парадоксом разрывности» в поведении системы частиц.

В этих представлениях есть зерно истины, и нельзя отрицать, что они сыграли выдающуюся роль в становлении квантовой механики. Однако мы покажем, что рассматриваемые как абсолютные, они противоречат ее духу и букве. Ниже выяснится, что они отражают только некоторые, практически очень важные предельные ситуации, которые иногда хорошо (но все же не абсолютно!) соответствуют действительности, а иногда могут ей совершенно не соответствовать*). Подчеркнем, что речь здесь идет не о критике современной квантовой механики с какой-либо более общей точки зрения. На-

*) Последнее обстоятельство выявилось вполне отчетливо только сравнительно недавно, после концентрации внимания на нестационарных интерференционных явлениях в физике нейтральных K -мезонов и в других аналогичных случаях.

оборот, все последующее целиком основано на ее понятиях и на ее математическом аппарате. Критикуются не принципы квантовой механики, а только нечеткое и не вполне последовательное применение этих принципов к проблеме тождественности.

§ 2. Тождественность в квантовой механике и «парадокс разрывности»

Начнем наш анализ с «парадокса разрывности». В рамках общепринятых представлений его можно сформулировать так: для достаточно близких частиц поведение образованной ими системы не зависит от степени близости и изменяется скачком при переходе к тождественным частицам. Сходство с парадоксом Гиббса и другими «парадоксами разрывности», рассмотренными в предыдущих главах, очевидно *). Естественно ожидать, что и решение может быть получено тем же путем.

При такой постановке вопроса прежде всего следует выяснить, возможно ли фактически непрерывное сближение свойств частиц? Если — да, парадокс остается. Если — нет, т. е. если различия между частицами изменяются только дискретно, парадокс исчезает, ибо нет ничего удивительного в том, что при дискретном изменении характеристик частиц вероятность рассеяния и другие свойства системы также изменяются дискретно.

Во многих случаях реально осуществляется как раз вторая возможность, когда частицы $|A\rangle$ и $|B\rangle$ отличаются друг от друга какими-либо дискретными квантовыми числами: зарядом, барионным числом и т. д. Тогда параметры, определяющие степень близости частиц, не могут изменяться непрерывно. Следовательно, какие-либо основания для постановки вопроса о парадоксе отпадают **).

*) Стоит отметить любопытное изменение научной психологии, происшедшее в течение полувека: сравнительно частному парадоксу Гиббса посвящена громадная литература, а сходная и существенно более фундаментальная ситуация в квантовой механике большинством физиков даже не осознана в качестве парадоксальной.

***) Именно в этих (и только в этих!) условиях, когда отсутствуют непрерывные градации, появляется подчеркиваемая иногда возможность доказательства абсолютной тождественности частиц с помощью экспериментов, обладающих, как всякие реальные эксперименты, конечной точностью (см., например, [4, 5]).

Иногда различие в квантовых числах может показаться несущественным (вспомним пример рассеяния двух одинаковых атомов, когда величина спина ядра практически никак не влияет на взаимодействие атомных оболочек, приводящее к рассеянию). Но в интересующем нас сейчас отношении именно это различие является определяюще важным. Только на нем держится принципиальная возможность различить два состояния, в которых частицы $|A\rangle$ и $|B\rangle$ меняются местами, что, в конечном счете, приводит к отсутствию интерференции между этими состояниями (здесь снова бросается в глаза аналогия с парадоксом Гиббса; см. § 1 гл. 2).

Сказанное не исчерпывает, однако, вопроса, поскольку остается неучтенной одна из важнейших особенностей квантовой механики — принцип суперпозиции. Существование суперпозиций коренным образом изменяет всю ситуацию.

Вернемся для конкретности к задаче о рассеянии. Раньше предполагалось (см. рис. 5), что первый «генератор» поставляет частицы $|A\rangle$, второй — $|B\rangle$. Однако в общем случае в каждом из «генераторов» образуются некоторые суперпозиции внутренних состояний $|A\rangle$ и $|B\rangle$! Обозначим их соответственно $|C\rangle$ и $|D\rangle$:

$$|C\rangle = \alpha_1 |A\rangle + \beta_1 |B\rangle, \quad |D\rangle = \alpha_2 |A\rangle + \beta_2 |B\rangle. \quad (4)$$

Коэффициенты (α_1, β_1) и (α_2, β_2) определяются устройством «генераторов»*), их допустимые значения в принципе ограничены только условиями нормировки

$$|\alpha_1|^2 + |\beta_1|^2 = 1, \quad |\alpha_2|^2 + |\beta_2|^2 = 1. \quad (5)$$

В частности, набор коэффициентов $\alpha=1$ и $\beta=0$ приводит к состоянию $|A\rangle$, а набор $\alpha=0$ и $\beta=1$ дает состояние $|B\rangle$. Отличие от прежней точки зрения состоит в том, что теперь разрыв между базисными состояниями $|A\rangle$ и $|B\rangle$ ликвидирован; они включены в общее непрерывное семейство состояний, описываемое произвольными

*) Состояния $|A\rangle$ и $|B\rangle$ могут отличаться четностью, проекцией спина на какое-либо направление и т. д. Если у них различные значения зарядов или других квантовых чисел спинового типа, то по современным представлениям образование суперпозиций запрещено (так называемое правило суперотбора [6]). Такая ситуация нас сейчас не интересует, ибо, как уже было показано выше, при этом теряет смысл сама постановка вопроса о «парадоксе разрывности».

суперпозициями (4). Коэффициенты этих суперпозиций могут рассматриваться как непрерывные параметры близости между $|C\rangle$ и $|D\rangle$: при $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ и $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ состояния $|C\rangle$ и $|D\rangle$, непрерывно изменяясь, сливаются друг с другом.

Можно ли теперь утверждать, что при сколь угодно малом отличии α_1 от α_2 и β_1 от β_2 вероятность рассеяния $|C\rangle$ на $|D\rangle$ дается соотношением (1), а при $\alpha_1 = \alpha_2$ и $\beta_1 = \beta_2$, т. е. при $|C\rangle \equiv |D\rangle$, соотношением (3') или (3'')? Достаточно поставить этот вопрос, чтобы понять, что ответ может быть только отрицательным. В квантовой механике вероятность любого процесса определяется квадратичными выражениями, связанными с начальным и конечным состояниями. Поэтому вероятность рассеяния $|C\rangle$ на $|D\rangle$ является непрерывной функцией параметров α_i и β_i . Никаких скачков нет!

Что касается конкретного выражения для вероятности рассеяния, то оно зависит от характера взаимодействия. Ограничимся сначала простейшим, но важным случаем, когда потенциалы взаимодействия частиц $|A\rangle$ и $|A\rangle$, $|B\rangle$ и $|B\rangle$, $|A\rangle$ и $|B\rangle$ совпадают, причем разностью масс $|A\rangle$ и $|B\rangle$ можно пренебречь. Будем также считать, что превращения типа $|A\rangle + |A\rangle \rightleftharpoons |A\rangle + |B\rangle$ и $|A\rangle + |A\rangle \rightleftharpoons |B\rangle + |B\rangle$ запрещены.

Пусть, как и прежде, $f(\theta)$ — амплитуда рассеяния различающихся частиц $|A\rangle$ и $|B\rangle$ на угол θ , образованный начальным импульсом \mathbf{p} и конечным импульсом \mathbf{p}' одной из частиц. Кроме прямого процесса введем также обменный процесс, в котором либо начальные, либо конечные частицы меняются местами (т. е. $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ или $\mathbf{p}' \rightarrow -\mathbf{p}'$). Амплитуда обменного рассеяния на угол θ связана с амплитудой прямого рассеяния на угол $\pi - \theta$ простым соотношением

$$f_{\text{обм}}(\theta) = \pm f(\pi - \theta),$$

причем знак «плюс» соответствует бозонам, а знак «минус» — фермионам [3].

После рассеяния возможны четыре конечных состояния; они полностью различимы и поэтому друг с другом не интерferируют.

1. В оба счетчика попали частицы типа $|A\rangle$. Это может осуществляться при рассеянии частиц на угол θ ,

когда соответствующая амплитуда с учетом (4) равна $\alpha_1\alpha_2 f(\theta)$, и при рассеянии на угол $\pi-\theta$, которому отвечает амплитуда $\pm\alpha_1\alpha_2 f(\pi-\theta)$. Оба пути приводят к одному и тому же конечному состоянию. Поэтому они интерферируют, и с точностью до общей фазы результирующая амплитуда

$$F_1 = \alpha_1\alpha_2 \{f(\theta) \pm f(\pi-\theta)\}.$$

2. В счетчики попали частицы типа $|B\rangle$. Аналогично получаем

$$F_2 = \beta_1\beta_2 \{f(\theta) \pm f(\pi-\theta)\}.$$

3. В первом счетчике частица $|A\rangle$, во втором — $|B\rangle$. Рассеянию на угол θ соответствует амплитуда $\alpha_1\beta_2 f(\theta)$, рассеяние на угол $\pi-\theta$ происходит с амплитудой $\pm\beta_1\alpha_2 f(\pi-\theta)$. Конечные состояния снова совпадают и суммарная амплитуда

$$F_3 = \alpha_1\beta_2 f(\theta) \pm \beta_1\alpha_2 f(\pi-\theta).$$

4. В первом счетчике частица $|B\rangle$, во втором — $|A\rangle$. Аналогично получаем

$$F_4 = \alpha_2\beta_1 f(\theta) \pm \alpha_1\beta_2 f(\pi-\theta)^*.$$

Во всех приведенных выражениях для бозонов следует брать знак «плюс», для фермионов — «минус». Суммарное эффективное сечение рассеяния

$$d\sigma/d\Omega = |F_1|^2 + |F_2|^2 + |F_3|^2 + |F_4|^2$$

легко преобразуется к виду

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 + 2|\langle C|D\rangle|^2 \times \\ \times \text{Ref}(\theta) f^*(\pi-\theta) \quad (6)$$

для бозонов и к виду

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 - 2|\langle C|D\rangle|^2 \times \\ \times \text{Ref}(\theta) f^*(\pi-\theta) \quad (6')$$

для фермионов. Здесь

$$\langle C|D\rangle = \alpha_1\alpha_2^* + \beta_1\beta_2^* \quad (7)$$

— скалярное произведение внутренних состояний $|C\rangle$ и $|D\rangle$.

*) Если бы частицы $|A\rangle$ и $|B\rangle$ возникали не в виде суперпозиции, а независимо друг от друга, то в ситуациях, сходных с пп. 3 и 4, интерференция отсутствовала бы.

Величину $\alpha = |\langle C|D\rangle|$ мы будем, как и в гл. 2, называть степенью неортогональности внутренних состояний $|C\rangle$ и $|D\rangle$. Свойства этой величины были уже подробно обсуждены в связи с решением парадоксов Гиббса и Эйнштейна и парадоксов, возникающих при перемешивании неидеальных газов. Она может рассматриваться как универсальный параметр близости (или различия) внутренних состояний частиц. Для полностью тождественных $|C\rangle$ и $|D\rangle$, когда $\alpha_1 = \alpha_2$ и $\beta_1 = \beta_2$, скалярное произведение $\langle C|D\rangle = 1$. Если же $\langle C|D\rangle = 0$, то состояния $|C\rangle$ и $|D\rangle$ ортогональны; им отвечают разные собственные значения некоторого эрмитового оператора, разные внутренние квантовые числа. В этом случае частицы $|C\rangle$ и $|D\rangle$ в принципе могут быть полностью отделены друг от друга с помощью соответствующего анализатора (см. также §§ 8, 10 гл. 2). В промежуточной ситуации, когда

$$0 < |\langle C|D\rangle| < 1, \quad (8)$$

любой анализатор, выделяющий состояние $|C\rangle$, в некоторой мере «захватывает» и $|D\rangle$. Такие суперпозиции $|C\rangle$ и $|D\rangle$ не могут быть названы ни полностью тождественными, ни полностью различимыми.

Сказанное вполне соответствует структуре соотношения (6). Оно содержит в себе (1) и (3') в качестве предельных: при $\langle C|D\rangle \rightarrow 0$ возникает непрерывный переход к (1), при $\langle C|D\rangle \rightarrow 1$ соотношение (6) переходит в (3'). Аналогичным образом ведет себя и (6'). Изложенная теория описывает, в частности, рассеяние тождественных частиц со спином 1/2, если потенциал взаимодействия не зависит от ориентации спинов. При этом роль $|A\rangle$ и $|B\rangle$ играют состояния с определенными проекциями спина на выделенную ось, а $|\langle C|D\rangle| = \cos \varphi/2$, где φ — угол между направлениями поляризации двух частиц.

Заметим еще следующее. После рассеяния $|C\rangle$ на $|D\rangle$ возникает двухчастичное состояние

$$\begin{aligned} |X\rangle = & \{ \alpha_1 \alpha_2 f(\theta) \pm \alpha_1 \alpha_2 f(\pi - \theta) \} |A\rangle^{(p')} |A\rangle^{(-p')} + \\ & + \{ \beta_1 \beta_2 f(\theta) \pm \beta_1 \beta_2 f(\pi - \theta) \} |B\rangle^{(p')} |B\rangle^{(-p')} + \\ & + \{ \alpha_1 \beta_2 f(\theta) \pm \beta_1 \alpha_2 f(\pi - \theta) \} |A\rangle^{(p')} |B\rangle^{(-p')} + \\ & + \{ \beta_1 \alpha_2 f(\theta) \pm \alpha_1 \beta_2 f(\pi - \theta) \} |B\rangle^{(p')} |A\rangle^{(-p')}, \end{aligned}$$

которое можно также представить в виде

$$|X\rangle = f(\theta) |C\rangle^{(p')} |D\rangle^{(-p')} \pm f(\pi - \theta) |C\rangle^{(-p')} |D\rangle^{(p')}. \quad (9)$$

Здесь индекс p' относится к частицам, попадающим в счетчик 3 (и имеющим импульс p'), а индекс $(-p')$ — к частицам, попадающим в счетчик 4 (и имеющим импульс $-p'$). Если $|C\rangle \equiv |D\rangle$, то конечное двухчастичное состояние

$$|X\rangle = \{f(\theta) \pm f(\pi - \theta)\} |C\rangle^{(p')} |C\rangle^{(-p')}.$$

Значит, любые исходные тождественные суперпозиции остаются после рассеяния тождественными. Если изменить направления пучков рассеянных частиц, заставить их встретиться и испытать повторное рассеяние, то оно по-прежнему будет происходить в соответствии с (3') или (3''). В результате такого рассеяния снова образуется пара тождественных состояний $|C\rangle$. Все это будет выполняться тем точнее, чем меньше различие между $|C\rangle$ и $|D\rangle$, т. е. чем ближе α_1 и β_1 к α_2 и β_2 .

Окончательный вывод таков: «парадокс разрывности» полностью исчезает, а поведение рассмотренной системы оказывается непрерывной функцией параметров, определяющих степень близости частиц, образующих систему; вместо противопоставления абсолютно тождественных и абсолютно различных состояний мы приходим к более общему понятию частично различных состояний, включающему в себя оба крайних понятия в качестве предельных (см. также [7]).

Наши рассуждения основаны на анализе конкретного примера, однако уже становится ясно, что итоговое заключение имеет общее значение. В частности, если отказаться от принятых на стр. 139 ограничений характера взаимодействия, то, хотя (6) и (6') заменяются более сложными выражениями, конечный результат остается прежним:

при $|C\rangle \rightarrow |D\rangle$ свойства системы изменяются непрерывно,

переход к $|C\rangle \equiv |D\rangle$ никаким скачком не сопровождается (см. [8], а также § 7).

§ 3. Существуют ли абсолютно тождественные квантовые объекты?

Обратимся к утверждению о существовании абсолютно тождественных микрообъектов. Выше уже подчеркивалось, что в любых «генераторах» возникают суперпозиции внутренних состояний типа

$$|C\rangle = \alpha|A\rangle + \beta|B\rangle,$$

коэффициенты которых зависят от свойств «генераторов». Но всякий «генератор» включает в себя макроскопические элементы, и по этой причине его свойства могут непрерывно изменяться при изменении каких-то макроскопических параметров *). Это значит, что в действительности не существует двух абсолютно одинаковых «генераторов»; более того, даже один и тот же «генератор» не остается абсолютно неизменным от одного акта генерации до другого **).

Следовательно, нельзя создать состояние

$$|C\rangle = \alpha|A\rangle + \beta|B\rangle$$

с заранее заданными значениями коэффициентов α_0 и β_0 ; можно создать лишь такую суперпозицию по внутренним квантовым числам, в которой α и β близки к α_0 и β_0 с той или иной степенью точности, зависящей от точности изготовления и стабильности «генератора». Сходным образом можно создать две очень близкие суперпозиции, но нельзя создать две частицы с абсолютно тождественными внутренними состояниями. Сказанное в полной мере относится и к базисным состояниям $|A\rangle$ и $|B\rangle$, которые с рассматриваемой точки зрения являются всего лишь частными случаями суперпозиций.

В качестве иллюстрирующего примера рассмотрим частицы со спином $s=1/2$. Роль $|A\rangle$ и $|B\rangle$ играют здесь,

*) Иногда такие макроскопические факторы (внешние поля и др.) вводят сознательно, в других случаях от них стараются избавиться и фактически почти избавляются, но полное решение такой задачи принципиально недостижимо.

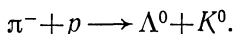
**) Строго говоря, отсюда следует, что в любом генераторе образуется не чистое состояние, а смесь, описываемая матрицей плотности. Однако в интересующем нас сейчас отношении это усложняющее обстоятельство не имеет принципиального значения, и мы не будем на нем специально останавливаться.

как уже отмечалось, состояния с проекциями спина $m = \pm 1/2$ на некоторое направление, различным суперпозициям отвечают соответствующие ориентации спина по отношению к избранной оси квантования. Непрерывным параметром близости двух состояний $|C\rangle$ и $|D\rangle$ является угол φ между направлениями спинов, степень неортогональности $|\langle C|D\rangle| = \cos(\varphi/2)$.

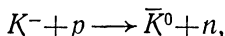
Два состояния со спинами, ориентированными в противоположных направлениях, полностью различимы, состояния с одинаковыми проекциями спина тождественны. «Генераторами» могут служить какие-либо магнитные поляризаторы. Ясно, что направления магнитных полей в таких поляризаторах нельзя фиксировать с абсолютной точностью. Поэтому крайние случаи полностью различимых и полностью тождественных состояний можно реализовать с любой конечной точностью, но только не с абсолютной.

В «генераторах» другого типа рассматриваемые частицы могут возникать в ходе какой-либо реакции или в процессе распада. Тогда их поляризация зависит от таких непрерывных параметров, как энергвыделение реакции, направление вылета и т. д. В интересующем нас сейчас отношении результаты будут такими же, как для «магнитных генераторов».

Интересный пример связан с нейтральными K -мезонами. Закон сохранения странности приводит к тому, что в некоторых реакциях могут генерироваться только суперпозиции типа $|K^0\rangle = (|K_1^0\rangle + |K_2^0\rangle)/\sqrt{2}$, независимо от энергии первичных частиц, импульсов вторичных и т. д. Представителем таких процессов служит реакция



В реакциях другого типа, например при перезарядке



возникают только ортогональные суперпозиции $|\bar{K}^0\rangle = (|K_1^0\rangle - |K_2^0\rangle)/\sqrt{2}$. Поэтому может показаться, что все частицы, относящиеся к какому-то одному из этих классов, строго тождественны, а частицы разных классов полностью различимы.

Но странность строго сохраняется лишь в сильных взаимодействиях, а генерация K -мезонов в некоторой мере обусловлена и слабыми взаимодействиями. Учет слабых взаимодействий немедленно приводит к зависимости коэффициентов суперпозиции от кинематических параметров реакции, которые не могут быть фиксированы с абсолютной точностью. Итог таков же, как и в предыдущих примерах: в последовательных актах генерации возникают несколько различающиеся суперпозиции, генерация абсолютно одинаковых суперпозиций невозможна *).

До сих пор мы сознательно обходили вопрос о массах базисных состояний $|A\rangle$ и $|B\rangle$. Строго говоря, предполагалось вырождение, когда эти массы совпадают и все внутренние состояния стационарны. Сами $|A\rangle$ и $|B\rangle$ при этом никак не выделены, роль стационарного базиса может играть любая пара ортогональных состояний. А что будет, если вырождения нет и стационарны, т. е. обладают определенными (и различающимися) массами, не любые состояния, а именно $|A\rangle$ и $|B\rangle$ **)?

*) Со слабыми взаимодействиями связаны, конечно, очень малые вариации коэффициентов рассматриваемых суперпозиций, но сейчас это не имеет принципиального значения. Известны, впрочем, и такие процессы, когда суперпозиции нейтральных K -мезонов могут варьироваться за счет сильных взаимодействий (образование K_1^0 -мезонов при столкновении K_2^0 -мезонов с нуклонами или ядрами).

**) Все остальные состояния не будут тогда иметь определенного значения массы, они будут нестационарными суперпозициями состояний с разными массами m_A и m_B . Иногда считают существование таких суперпозиций невозможным в связи с так называемым нерелятивистским правилом суперотбора Баргмана. (см., например, [9], стр. 384). Это — недоразумение. Достаточно сослаться на физику нейтральных K -мезонов, которая вся основана на представлении о существовании суперпозиций K_1^0 - и K_2^0 - мезонов, т. е. суперпозиций по разным массам. Заметим еще, что и для нерелятивистских частиц возможно более общее релятивистское описание, в рамках которого существование суперпозиций по массам ничем не запрещается. Следовательно, из правила суперотбора Баргмана следует не невозможность обсуждаемых суперпозиций, а всего — лишь недостаточность в этом пункте нерелятивистского описания с помощью уравнения Шредингера. Заметим в этой связи, что нестационарные суперпозиции разных атомных уровней, существование которых никто не оспаривает, по сути дела, также представляют собой суперпозиции состояний с разными массами.

Примерами могут служить основное и возбужденное состояния какого-либо атома, K_1^0 - и K_2^0 - мезоны и т. д.

Возникает вопрос, можно ли воспользоваться конечным различием масс $\Delta m = m_A - m_B$ для полного отделения $|A\rangle$ от $|B\rangle$ с помощью подходящего разделительного устройства («масс-спектрографа») и тем самым обеспечить генерацию абсолютно тождественных (или абсолютно различимых) частиц? Ответ оказывается отрицательным, этого сделать нельзя! Допустим, например, что частицы $|A\rangle$ и $|B\rangle$ возникают при столкновении каких-то других частиц, т. е. в результате некоторой реакции. Допустим также, что эта реакция является пороговой, т. е. при достаточно низкой энергии первичных частиц образование $|A\rangle$ и $|B\rangle$ запрещено законом сохранения энергии. Тогда существует такой интервал энергий первичных частиц, в котором генерация более легких частиц $|B\rangle$ уже разрешена, а генерация более тяжелых частиц $|A\rangle$ еще запрещена.

Казалось бы, возникает принципиальная возможность генерации абсолютно тождественных состояний $|B\rangle$ без какой-либо примеси $|A\rangle$. Но это не так из-за квантовомеханического соотношения неопределенности между энергией и временем. Для того чтобы первичные частицы имели вполне определенную энергию, необходима бесконечно большая длительность процесса их генерации. Но работа любого реального «генератора» всегда связана с существованием некоторого характерного времени установления Δt . В этих условиях первичные частицы в принципе могут с некоторой вероятностью иметь любую энергию, что нарушает сформулированные выше пороговые условия. Следовательно, в результате реакции вместо состояния $|B\rangle$ возникает некоторая суперпозиция $|A\rangle$ и $|B\rangle$ *). Примесь состояния $|A\rangle$ тем меньше, чем больше различаются m_A и m_B и чем больше время установления Δt , но совершенно избавиться от нее невозможно. Сказанное, конечно, относится не только к «масс-спектрографам», использующим пороговые реакции, но и ко всем другим мыслимым типам «масс-спектрографов».

*) Вообще говоря, возникает состояние, описываемое матрицей плотности, недиагональные элементы которой (в представлении стационарных состояний $|A\rangle$ и $|B\rangle$) отличны от нуля.

В настоящее время из-за крайней малости Δm практически безнадежны попытки кинематического разделения K_1^0 - и K_2^0 -мезонов или разных компонентов сверхтонкой структуры атомов; компоненты тонкой структуры разделяются уже лучше, а состояния атомов с различными электронными возбуждениями можно разделить почти полностью. Но абсолютно полная разделяемость здесь тоже недостижима и в принципиальном плане это важно *).

Подводя итоги содержания §§ 2 и 3, можно констатировать, что квантовая механика не предполагает существования каких-либо реальных абсолютно тождественных объектов. Такие состояния выступают только в качестве идеализаций, не отличаясь в этом отношении от многих других идеализированных понятий любой физической теории. В действительности существует непрерывное множество объектов, более или менее близких друг к другу; что же касается абсолютно тождественных состояний, то, строго говоря, они могут быть реализованы не более чем, например, идеальные эталоны измерения в классической физике.

В заключение заметим, что анализ проблемы тождественности в квантовой механике осложняется, помимо всего прочего, исторически сложившейся нечеткостью в терминологии. Внутренняя волновая функция нейтрального K -мезона в общем случае имеет вид

$$|K\rangle = \alpha_1 |K_1^0\rangle + \alpha_2 |K_2^0\rangle.$$

Аналогичный вид имеет и волновая функция частицы со спином $1/2$ (скажем, электрона):

$$|\psi\rangle = \alpha_1 |\psi_{+1/2}\rangle + \alpha_2 |\psi_{-1/2}\rangle,$$

где индексы $+1/2$ и $-1/2$ отвечают двум возможным проекциям спина s . С общей квантовомеханической точки зрения речь идет об одном и том же, имеет место пол-

*) Различие масс приводит при прочих равных условиях к различию импульсов $|A\rangle$ и $|B\rangle$. Легко убедиться, что воспользоваться этим обстоятельством для полного отделения $|A\rangle$ от $|B\rangle$ не позволяет соотношению неопределенности между координатой и импульсом, поскольку любой реальный «генератор» обладает конечными размерами.

ный изоморфизм. Вместе с тем, в соответствии с установившейся терминологией, в случае K_1^0 - и K_2^0 - мезонов (и в других аналогичных случаях) говорят о разных частицах, а электроны с противоположными проекциями спинов считают тождественными. Поскольку свойства $|K_1^0\rangle$ и $|K_2^0\rangle$ или $|K^0\rangle$ и $|\bar{K}^0\rangle$ резко различаются (внутренние состояния этих частиц ортогональны), естественно считать их, а вместе с ними и состояния с $m = +\frac{1}{2}$ и $m = -\frac{1}{2}$, различными частицами*). Во всяком случае такая точка зрения (касающаяся всех внутренних квантовых чисел) кажется нам вполне уместной при анализе проблемы тождественности. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что для частиц с ортогональными внутренними состояниями общие соотношения типа (6) и (6') переходят в соотношения типа (1), характерные для систем, составленных из различающихся частиц.

§ 4. Рассеяние частиц с нестационарными внутренними состояниями [11]

Рассмотрим снова задачу о рассеянии, но теперь уже при $m_A \neq m_B$. Допустим, что величина Δm достаточно мала и в обоих «генераторах» соответствующие энергии существенно выше пороговых; тогда в них могут возникать суперпозиции по внутренним квантовым числам (4), в которых коэффициенты α_1 и α_2 сопоставимы с β_1 и β_2 . Как изменятся соотношения (6) и (6'), которые ранее были получены в предположении равенства масс?

Ответ сводится к учету нестационарности состояний $|C\rangle$ и $|D\rangle$. Рассмотрим одно из них, например $|C\rangle$. В начальный момент времени имеем

$$|C\rangle_{t=0} = \alpha_1 |A\rangle + \beta_1 |B\rangle,$$

в момент времени t_1 на расстоянии x_1 от точки генерации соответствующая суперпозиция может быть записана в виде

$$|C\rangle_{x_1, t_1} = \alpha_1 e^{-i(E_A t_1 - p_A x_1)/\hbar} |A\rangle + \beta_1 e^{-i(E_B t_1 - p_B x_1)/\hbar} |B\rangle, \quad (10)$$

где E_A , p_A и E_B , p_B — энергии и импульсы, отвечающие

*) По этому поводу см. также замечание в книге С. Де Бенедетти [10].

компонентам $|A\rangle$ и $|B\rangle$. Они отличаются друг от друга, поскольку $m_A \neq m_B$, но величины $\Delta E = E_A - E_B$ и $\Delta p = p_A - p_B$ малы в силу малости Δm . В реальных условиях каждый из «генераторов» излучает не монохроматические волны, а пакеты. Если пакет достаточно узок (см. ниже), то величины x и t не независимы, они связаны равенством $x = vt$, где v — скорость частицы. Поэтому (10) переходит в

$$|C\rangle_{x_1, t_1} = \alpha_1 e^{-i(E_A - p_A v_A)t_1/\hbar} |A\rangle + \beta_1 e^{-i(E_B - p_B v_B)t_1/\hbar} |B\rangle. \quad (10')$$

Заметим, что

$$E_A - p_A v_A = m_A c^2 / \gamma_A, \quad E_B - p_B v_B = m_B c^2 / \gamma_B, \quad (11)$$

где $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ — лоренцевский фактор.

Малость величины $\Delta m = m_A - m_B$ позволяет считать, что пакеты, отвечающие состояниям $|A\rangle$ и $|B\rangle$, движутся с одинаковой скоростью (т. е. $v_A = v_B$, $\gamma_A = \gamma_B$).

Введем собственные времена, отсчитываемые от момента генерации каждого из пакетов до момента рассеяния:

$$\tau_1 = t_1 / \gamma_1, \quad \tau_2 = t_2 / \gamma_2.$$

Согласно (10') и (11) суперпозиции в точке рассеяния описываются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} |C\rangle_{x_1, t_1} &= \alpha_1 e^{-im_A c^2 \tau_1 / \hbar} |A\rangle + \beta_1 e^{-im_B c^2 \tau_1 / \hbar} |B\rangle, \\ |D\rangle_{x_2, t_2} &= \alpha_2 e^{-im_A c^2 \tau_2 / \hbar} |A\rangle + \beta_2 e^{-im_B c^2 \tau_2 / \hbar} |B\rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

Формулы (12) можно переписать в более симметричном виде:

$$\begin{aligned} |C\rangle_{x_1, t_1} &= e^{-i(m_A + m_B)c^2 \tau_1 / 2\hbar} \{ \alpha_1 e^{-i\Delta m c^2 \tau_1 / 2\hbar} |A\rangle + \\ &\quad + \beta_1 e^{i\Delta m c^2 \tau_1 / 2\hbar} |B\rangle \}, \\ |D\rangle_{x_2, t_2} &= e^{-i(m_A + m_B)c^2 \tau_2 / 2\hbar} \{ \alpha_2 e^{-i\Delta m c^2 \tau_2 / 2\hbar} |A\rangle + \\ &\quad + \beta_2 e^{i\Delta m c^2 \tau_2 / 2\hbar} |B\rangle \}. \end{aligned} \quad (12')$$

Из (12') следует, что коэффициенты суперпозиций периодически зависят от собственного времени; в лабораторной системе координат относительная фаза каждой

из суперпозиций (12') изменяется с частотой

$$\omega = c^2 \Delta m / \hbar \gamma, \quad (13)$$

где соответствующий лоренц-фактор γ отражает релятивистское изменение хода времени. Временной период

$$T = 2\pi \hbar \gamma / c^2 \Delta m; \quad (13')$$

связанный с ним пространственный период $\Lambda = Tv$, т. е.

$$\Lambda = 2\pi \hbar v \gamma / c^2 \Delta m^* \quad (13'')$$

Теперь можно перейти к эффективному сечению рассеяния. При ограничениях, сформулированных в § 2, оно по-прежнему определяется формулами (6) и (6'), но при вычислении степени неортогональности надо вместо $\langle C|D \rangle$ взять скалярное произведение состояний $|C\rangle_{x_1, t_1}$ и $|D\rangle_{x_2, t_2}$. Иными словами, в выражение (7) надо подставить коэффициенты суперпозиций (12'), зависящие от времени **):

$$\alpha_1(\tau_1) = \alpha_1 e^{-i\tau_1 c^2 \Delta m / 2\hbar}, \quad \beta_1(\tau_1) = \beta_1 e^{i\tau_1 c^2 \Delta m / 2\hbar},$$

$$\alpha_2(\tau_2) = \alpha_2 e^{-i\tau_2 c^2 \Delta m / 2\hbar}, \quad \beta_2(\tau_2) = \beta_2 e^{i\tau_2 c^2 \Delta m / 2\hbar}.$$

После простых преобразований получим

$$\begin{aligned} d\sigma/d\Omega = & |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm \\ & \pm 2 \left\{ |\langle C|D \rangle_0|^2 + 4 \sin \frac{\Delta m c^2 (\tau_1 - \tau_2)}{2\hbar} \times \right. \\ & \left. \times \operatorname{Im} (\alpha_1 \alpha_2^* \beta_2 \beta_1^* e^{-i\Delta m c^2 (\tau_1 - \tau_2) / 2\hbar}) \right\} \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi - \theta). \quad (14) \end{aligned}$$

*) Когда выше предполагалось, что длина пакета l достаточно мала, имелось в виду требование $l \ll \Lambda$, которое выполняется тем лучше, чем меньше Δm и больше γ . Вследствие расплывания пакета величина l постепенно увеличивается. Поэтому исходное неравенство $l \ll \Lambda$ может в конце концов нарушиться и превратиться в противоположное неравенство $l \gg \Lambda$. В этом случае пакетное приближение теряет смысл. Заметим также, что интересующие нас здесь интерференционные явления имеют место только тогда, когда пакеты, соответствующие состояниям $|A\rangle$ и $|B\rangle$, перекрываются как в обычном пространстве, так и в пространстве импульсов [12]. Легко показать, что расплывание пакетов не нарушает с течением времени этих условий, если они были выполнены с самого начала (о пакетном подходе см. также работы [12, 13]).

**) При этом в (12') можно опустить общие фазовые множители $\exp[-i(m_A + m_B)c^2\tau_1/2\hbar]$ и $\exp[-i(m_A + m_B)c^2\tau_2/2\hbar]$, выпадающие при вычислении любых квадратичных выражений.

Таким образом, эффективное сечение является периодической функцией $(\tau_1 - \tau_2)$, т. е. имеют место пространственные и временные «биения», связанные с нестационарностью рассеивающихся суперпозиций.

Если выполнено условие

$$c^2 \Delta m |\tau_1 - \tau_2| / \hbar \ll 1, \quad (15)$$

то вторым членом в фигурных скобках можно пренебречь и (14) переходит в (6) или (6'). Если к тому же начальные состояния совпадают, то, как и раньше, получаем соотношения (3') и (3''), характерные для тождественных бозонов и фермионов. Отступления от тождественности могут быть обнаружены только при достаточно большом различии расстояний от «генераторов» до точки рассеяния, тем большем, чем меньше Δm и чем больше величина $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$.

При достаточно большой разности масс Δm период пространственных биений Λ может оказаться малым по сравнению с линейными размерами «генераторов» и области рассеяния. Тогда (14) надо усреднить по величине $(\tau_1 - \tau_2)$, а это приводит к соотношению

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm \\ \pm 2(|\alpha_1 \alpha_2|^2 + |\beta_1 \beta_2|^2) \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi - \theta), \quad (16)$$

которое можно также записать в виде

$$d\sigma/d\Omega = (|\alpha_1|^2 |\alpha_2|^2 + |\beta_1|^2 |\beta_2|^2) |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2 + \\ + (|\alpha_1|^2 |\beta_2|^2 + |\beta_1|^2 |\alpha_2|^2) (|f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2). \quad (16')$$

Из (16') видно, что эффективное сечение рассеяния получается таким же, как если бы частицы $|A\rangle$ и $|B\rangle$ возникали независимо друг от друга, с вероятностями $|\alpha_1|^2$ и $|\beta_1|^2$ в первом «генераторе» и вероятностями $|\alpha_2|^2$ и $|\beta_2|^2$ — во втором [14]. Создается впечатление, что в рассматриваемых двух актах генерации могут возникать две тождественные частицы (AA или BB), либо две абсолютно различимые частицы (A и B).

Описанная ситуация встречается хотя и не всегда, но достаточно часто; важно отметить, что она характерна

для многих из тех систем, анализ которых сыграл определяющую роль на первых стадиях развития квантовой механики. Например, если речь идет о двух атомных уровнях, то соответствующий (13') период временных «биений» равен примерно 10^{-15} сек, для уровней ядра типичны значения $T \approx 10^{-20}$ сек. Эти периоды настолько малы, что в обоих случаях происходит практически полное осреднение «биений», т. е. рассеяние с громадной степенью точности описывается соотношением (16').

В этих условиях обычные представления о существовании дискретных абсолютно тождественных состояний с практической точки зрения являются правильными. Ясно, однако, что они отвечают только одному из возможных предельных случаев, и их абсолютизация не может считаться законной. В другом пределе, когда частота «биений» достаточно мала или даже равна нулю (так называемое вырождение, в частности, по проекциям спина), эти представления уже неприменимы.

Следует, впрочем, иметь в виду, что в первом предельном случае полностью теряет смысл утверждение о наличии скачка при переходе от близких частиц к тождественным (см. п. 2 § 1), поскольку исчезает возможность непрерывного изменения свойств частиц. В противоположном пределе картина обратная: возможно непрерывное изменение внутренних свойств, но не существует реальных абсолютно тождественных состояний (см. § 1, п. 1). Таким образом, традиционное мнение о совместной справедливости утверждений, сформулированных в пп. 1 и 2 § 1, вообще не имеет области применимости.

§ 5. Регистрация рассеяния стационарных состояний путем отбора фиксированных конечных суперпозиций

До сих пор предполагалось, что после акта рассеяния производится суммирование по всем возможным конечным состояниям. Предположим, теперь, что после рассеяния с помощью соответствующих анализаторов, расположенных на рис. 5 в точках 3 и 4, отбираются

некоторые определенные суперпозиции внутренних состояний

$$|L\rangle = \varepsilon_3|A\rangle + \mu_3|B\rangle \quad \text{и} \quad |M\rangle = \varepsilon_4|A\rangle + \mu_4|B\rangle^* \quad (17)$$

Остановимся сначала на простейшем случае и будем считать, что в «генераторах» 1 и 2 возникают не суперпозиции, а стационарные ортогональные состояния $|A\rangle$ и $|B\rangle$ соответственно. Амплитуды регистрации этих состояний детектором 3 определяются скалярными произведениями $\langle L|A\rangle$ и $\langle L|B\rangle$, т. е. пропорциональны ε_3^* и μ_3^* . Аналогично амплитуды регистрации $|A\rangle$ и $|B\rangle$ вторым детектором пропорциональны ε_4^* и μ_4^* .

Стационарность $|A\rangle$ и $|B\rangle$ означает, что эти состояния не изменяются во времени. Поэтому, в отличие от § 4, вероятность двойного совпадения не зависит от расстояний между «генераторами» и областью рассеяния. С другой стороны — и снова в отличие от § 4 — она зависит от расстояний между областью рассеяния и детекторами. Предположим сначала, что эти расстояния достаточно малы (или достаточно мала разность масс частиц $|A\rangle$ и $|B\rangle$).

К срабатыванию детекторов приводят два пути: рассеяние на угол θ , когда в детектор 3 попадает частица $|A\rangle$, а во второй детектор — $|B\rangle$, и рассеяние на угол $\pi - \theta$, после которого возникает обратная ситуация. Первому пути соответствует амплитуда $\varepsilon_3^* \mu_4^* f(\theta)$, второму — амплитуда $\pm \mu_3^* \varepsilon_4^* f(\pi - \theta)$. Конечные состояния «на выходе» каждого из детекторов всегда одни и те же ($|L\rangle$ и $|M\rangle$), поэтому обе амплитуды интерферируют. В результате вероятность регистрации соответственно для бозонов и фермионов можно записать в виде

$$W \propto |\varepsilon_3^* \mu_4^* f(\theta) \pm \mu_3^* \varepsilon_4^* f(\pi - \theta)|^2 \quad (18)$$

*) Суперпозиции $|L\rangle$ и $|M\rangle$ могут быть выбраны произвольно, они не обязаны ни совпадать, ни быть ортогональными. Поэтому, вообще говоря, отбирающие их детекторы должны соответствовать каким-то некоммутирующим физическим величинам, характеризующим внутреннее состояние частиц. Следовательно, они не могли бы функционировать одновременно, если бы находились в одном и том же месте. Однако такое затруднение не возникает, поскольку детекторы расположены в разных точках пространства.

Если отбираются одинаковые суперпозиции ($|L\rangle = |M\rangle$, $\varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon$, $\mu_3 = \mu_4 = \mu$), то (18) переходит в

$$W \propto |\varepsilon\mu|^2 \cdot |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2, \quad (18')$$

как и должно быть для тождественных частиц. Этот переход происходит без каких-либо скачков, поскольку вероятность W является непрерывной функцией параметров ε_3 , ε_4 , μ_3 и μ_4 .

Рассмотрим конкретный пример. Пусть частицы $|A\rangle$ и $|B\rangle$ являются бесспиновыми бозонами (скажем, \bar{K}^0 - и K^0 -мезонами) и динамика рассеяния такова, что оно происходит только при орбитальном моменте $l=1$. Тогда в формуле (18) надо брать знак «+», но амплитуда рассеяния антисимметрична, т. е. $f(\pi - \theta) = -f(\theta)$. В итоге (18) принимает вид

$$W \propto |\varepsilon_3\mu_4^* - \varepsilon_4\mu_3^*|^2 \cdot |f(\theta)|^2. \quad (19)$$

Поэтому при $\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_4$ и $\mu_3 \rightarrow \mu_4$ вероятность $W \rightarrow 0$, что находится в полном соответствии с известным правилом, запрещающим двум тождественным бесспиновым частицам иметь нечетный орбитальный момент*).

В рамках общепринятой трактовки проблемы тождественности может возникнуть впечатление, что запреты такого типа относятся только к полностью тождественным частицам и что они теряют свою силу при сколь угодно малом отступлении от тождественности. На самом же деле картина совсем другая: запреты оказываются просто предельными законами и выполняются тем лучше, чем ближе друг к другу отбираемые суперпозиции.

Вернемся к формуле (19). Обращение в нуль величины W при $|L\rangle = |M\rangle$ не означает, конечно, что вообще не происходит никакого рассеяния. Рассеяние безусловно происходит, но для его регистрации следует вы-

*) Область рассеяния можно считать просто «генератором», в котором образуется пара частиц. Поэтому полученный результат имеет общее значение: при любом способе генерации пары бесспиновых частиц в состоянии с нечетным орбитальным моментом вероятность регистрации одинаковых суперпозиций равна нулю (если выполнено условие, сходное по своему смыслу с (15)).

брать другие анализаторы. Действительно, для любых детекторов, выделяющих различные суперпозиции $|L\rangle$ и $|M\rangle$, вероятность срабатывания $W \neq 0$.

Суть дела выявится еще отчетливей, если попытаться выяснить, какая именно суперпозиция попадает «на вход» детектора 4 в предположении, что осуществляется срабатывание детектора 3, выделяющего состояние $|L\rangle = \varepsilon_3|A\rangle + \mu_3|B\rangle$. С амплитудой $f(\theta)$ происходит рассеяние на угол θ , при котором в детектор 3 попадает частица $|A\rangle$, а в направлении детектора 4 летит частица $|B\rangle$. Амплитуда рассеяния, сопровождающегося срабатыванием детектора 3, равна $\varepsilon_3^* f(\theta)$. Аналогично, при рассеянии на угол $\pi - \theta$, амплитуда интересующего нас процесса равна $\mu_3^* f(\pi - \theta)$.

Это значит, что в направлении детектора 4 летит частица, находящаяся в состоянии

$$|L'\rangle \simeq \mu_3^* f(\pi - \theta) \cdot |A\rangle + \varepsilon_3^* f(\theta) \cdot |B\rangle. \quad (20)$$

Вероятность срабатывания этого детектора определяется скалярным произведением выделяемого им состояния $|M\rangle$ и состояния $|L'\rangle$. Вычисление скалярного произведения $\langle M|L'\rangle$, как и следовало ожидать, приводит к прежнему выражению (18) для вероятности W , взятому со знаком «плюс».

В интересующем нас случае рассеяния с нечетным орбитальным моментом $f(\pi - \theta) = -f(\theta)$ и выражение (20) дает

$$|L'\rangle = -\mu_3^* |A\rangle + \varepsilon_3^* |B\rangle. \quad (20')$$

Скалярное произведение $\langle L|L'\rangle = -\varepsilon_3^* \mu_3 + \varepsilon_3 \mu_3^* = 0$, т. е. состояния $|L'\rangle$ и $|L\rangle$ ортогональны. Поэтому, если счетчик 4 выделяет такую же суперпозицию, как и счетчик 3, вероятность его срабатывания равна нулю. Иными словами, совместное срабатывание обоих детекторов оказывается запрещенным.

В связи с соотношением (20) уместно сделать еще несколько замечаний. Если детектор 3 выделяет только состояние $|A\rangle$, то двойные совпадения возможны только при рассеянии частиц на угол θ ; при регистрации одного только состояния $|B\rangle$ двойные совпадения

соответствуют рассеянию на угол $\pi - \theta$. Вероятности этих событий равны $|\mu_4 f(\theta)|^2$ и $|\varepsilon_4 f(\pi - \theta)|^2$ *).

Если детектор 3 регистрирует с равными вероятностями как $|A\rangle$, так и $|B\rangle$, то интерференция между рассеянием на углы θ и $\pi - \theta$ исчезает и вероятность двойного совпадения

$$W \propto |\mu_4 f(\theta)|^2 + |\varepsilon_4 f(\pi - \theta)|^2. \quad (21)$$

То же самое получается, когда детектор 4 одинаково реагирует на некоторое состояние $|M\rangle$ и на другое состояние, ортогональное $|M\rangle$ **).

Так, в частности, бывает, когда детектор 4 вообще отсутствует и регистрация рассеяния производится с помощью только одного детектора 3. Интерференция исчезает здесь просто потому, что последующее наблюдение за незарегистрированной частицей позволяет в принципе установить, в каком из двух ортогональных состояний она находится, в $|A\rangle$ или $|B\rangle$. Из общих принципов квантовой механики, как известно, следует, что в этих условиях интерференция невозможна.

§ 6. Регистрация рассеяния нестационарных суперпозиций при конечных расстояниях до «генераторов» и детекторов

Формулу (18) мы вывели уже дважды. Докажем ее еще третьим способом, более удобным для обобщения, учитывающего наличие каких-то расстояний от точки рассеяния до детекторов. Непосредственно после акта рассеяния состояние системы двух частиц можно, очевидно, записать в виде

$$f(\theta) |A\rangle_3 |B\rangle_4 \pm f(\pi - \theta) |B\rangle_3 |A\rangle_4, \quad (22)$$

где индексы в выражении $|A\rangle_3 |B\rangle_4$ указывают, что частица $|A\rangle$ летит в направлении третьего детектора, а $|B\rangle$ — в направлении четвертого; символ $|B\rangle_3 |A\rangle_4$ имеет аналогичный смысл.

*) Те же результаты следуют, конечно, и непосредственно из (18).

**) Вероятность регистрации каждого из этих состояний содержит свой интерференционный член, но при суммировании они полностью компенсируют друг друга.

При срабатывании детектора 3 попадающее на его «вход» одночастичное состояние проектируется на состояние $|L\rangle$, а срабатыванию второго детектора соответствует аналогичное проектирование на $|M\rangle$. Поэтому на основании (22) амплитуда совместности срабатывания детекторов пропорциональна выражению

$$f(\theta)\langle L|A\rangle\langle M|B\rangle \pm f(\pi-\theta)\langle L|B\rangle\langle M|A\rangle. \quad (23)$$

После вычисления скалярных произведений сразу получается выражение

$$\varepsilon_3 \mu_4^* f(\theta) \pm \varepsilon_4 \mu_3^* f(\pi - \theta),$$

квадрат модуля которого совпадает с (18).

Пусть теперь расстояния от точки рассеяния до детекторов волновые пакеты частиц проходят в течение собственных времен τ_3 и τ_4 . Тогда детекторы будут регистрировать не состояние (22), возникающее непосредственно после рассеяния, а состояние

$$f(\theta) e^{-im_A c^2 \tau_3 / \hbar} e^{-im_B c^2 \tau_4 / \hbar} |A\rangle_3 |B\rangle_4 \pm \\ \pm f(\pi - \theta) e^{-im_A c^2 \tau_4 / \hbar} e^{-im_B c^2 \tau_3 / \hbar} |B\rangle_3 |A\rangle_4^*. \quad (22')$$

Поэтому амплитуда двойного совпадения пропорциональна выражению

$$f(\theta) e^{-i(m_A \tau_3 + m_B \tau_4) c^2 / \hbar} \langle L|A\rangle \langle M|B\rangle \pm \\ \pm f(\pi - \theta) e^{-i(m_A \tau_4 + m_B \tau_3) c^2 / \hbar} \langle L|B\rangle \langle M|A\rangle,$$

а вероятность

$$W(\tau_3, \tau_4) \propto |f(\theta) e^{-i(m_A \tau_3 + m_B \tau_4) c^2 / \hbar} \langle L|A\rangle \langle M|B\rangle \pm \\ \pm f(\pi - \theta) e^{-i(m_A \tau_4 + m_B \tau_3) c^2 / \hbar} \langle L|B\rangle \langle M|A\rangle|^2. \quad (24)$$

Подставляя в (24) значения скалярных произведений, получаем окончательное выражение

$$W(\tau_3, \tau_4) \propto |\varepsilon_3 \mu_4^* f(\theta)|^2 + |\mu_3 \varepsilon_4^* f(\pi - \theta)|^2 \pm \\ \pm 2 \operatorname{Re} \{ \varepsilon_3 \mu_4^* \varepsilon_4 \mu_3^* f(\theta) f^*(\pi - \theta) e^{-i\Delta m c^2 (\tau_3 - \tau_4) / \hbar} \}. \quad (24')$$

* Выражение (22') справедливо в пакетном приближении. Противоположное приближение плоских волн рассмотрено в [12].

Вероятность содержит осциллирующий член, зависящий от разности времен, причем пространственный и временной периоды такие же, как в (13'') и (13') *). Если величина

$$|\Delta mc^2(\tau_3 - \tau_4)|/\hbar \ll 1,$$

то (24') переходит в (18), а для одинаковых детекторов — в (18'). При большой разности масс Δm пространственный период Λ настолько мал, что в реальных условиях приходится усреднять (24') по области рассеяния и по размерам детекторов. Тогда вместо (18) и (24') получаем выражение

$$W \propto |\varepsilon_3 \mu_4 f(\theta)|^2 + |\varepsilon_4 \mu_3 f(\pi - \theta)|^2, \quad (25)$$

не содержащее интерференционного члена и сходное по своей структуре с (1).

В специальном случае одинаковых детекторов, когда $\varepsilon_3 = \varepsilon_4$ и $\mu_3 = \mu_4$, из (25) следует

$$W \propto |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2,$$

т. е. можно констатировать полное совпадение с (1). Иными словами, соотношение (18'), характерное для тождественных частиц, заменяется формулой (1), характерной для частиц, полностью различающихся. Физический смысл этого перехода и условий, при которых он осуществляется, изложен в конце § 4. Дополнительно уместно отметить, что в обоих случаях поведение, близкое к поведению системы тождественных частиц, достигается соответствующим подбором коэффициентов конечных либо начальных суперпозиций и что эта близость сохраняется в течение тем большего времени, чем меньше разность масс Δm .

Откажемся теперь от ограничения, принятого в начале параграфа, и предположим, что в «генераторах»

* Заметим, что при $\varepsilon_3 = \varepsilon_4$ и $\mu_3 = \mu_4$ соотношение (24') переходит в

$$W \propto |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm 2 \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi - \theta) \cos(\Delta mc^2(\tau_3 - \tau_4)/\hbar),$$

т. е. периодически меняет свой вид от $W \propto |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2$ — как для тождественных бозонов — до $W \propto |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2$ — как для тождественных фермионов. Такая периодическая смена симметрии и антисимметрии возникает только при $|L\rangle \equiv |M\rangle$, в общем случае картина более сложная.

образуются, вообще говоря, неортогональные состояния $|C\rangle$ и $|D\rangle$, определяемые в соответствии с (4); что касается детекторов, то они пусть по-прежнему выделяют суперпозиции $|L\rangle$ и $|M\rangle$. Если все расстояния между «генераторами», детекторами и областью рассеяния достаточно малы, то, согласно (9), амплитуда «прямого» рассеяния на угол θ с последующим срабатыванием обоих детекторов равна $\langle L|C\rangle\langle M|D\rangle f(\theta)$. Аналогично для «обменного» рассеяния получаем амплитуду $\pm\langle L|D\rangle\langle M|C\rangle f(\pi-\theta)$. В связи с совпадением конечных состояний эти амплитуды интерферируют и вероятность срабатывания обоих детекторов

$$W \propto |\langle L|C\rangle\langle M|D\rangle f(\theta) \pm \langle L|D\rangle\langle M|C\rangle f(\pi-\theta)|^2. \quad (26)$$

Полученный результат включает в себя два несколько различных типа переходов к тождественности. Если $|L\rangle \equiv |M\rangle$, то, независимо от выбора $|C\rangle$ и $|D\rangle$, (26) приобретает вид, сходный с (3) и (3'), а именно:

$$W \propto |\langle L|C\rangle\langle L|D\rangle|^2 |f(\theta) \pm f(\pi-\theta)|^2. \quad (26')$$

То же самое происходит и при $|C\rangle \equiv |D\rangle$, когда, независимо от выбора $|L\rangle$ и $|M\rangle$,

$$W \propto |\langle L|C\rangle\langle M|C\rangle|^2 |f(\theta) \pm f(\pi-\theta)|^2 *). \quad (26'')$$

Оба перехода происходят непрерывно по мере сближения $|L\rangle$ и $|M\rangle$ либо $|C\rangle$ и $|D\rangle$.

Интересная особенность имеет место при совпадении $|C\rangle$ с $|L\rangle$ и $|D\rangle$ с $|M\rangle$. Тогда (26) принимает вид

$$W \propto |f(\theta) \pm |\langle C|D\rangle|^2 f(\pi-\theta)|^2. \quad (26''')$$

В соответствии с (9) величина $f(\theta)$ является амплитудой образования после акта рассеяния двухчастичного состояния $|C\rangle_3|D\rangle_4$, совпадающего в обсуждаемых условиях с состоянием $|L\rangle_3|M\rangle_4$. Тем не менее из (26''') следует, что амплитуда регистрации этого состояния

*) В связи с рассмотренным ранее примером рассеяния бесспиновых бозонов в P -состоянии заметим, что в случае $|C\rangle \equiv |D\rangle$ обращается в нуль вероятность регистрации такого рассеяния с помощью любых детекторов, т. е. исчезает само рассеяние. Тот же результат следует, конечно, и непосредственно из (6).

отличается от $f(\theta)$. Причина отличия связана с неортогональностью одночастичных состояний $|C\rangle$ и $|D\rangle$; если они ортогональны, второй член в (26''') исчезает и обе амплитуды оказываются равными друг другу, как и должно быть для полностью различающихся частиц. Аналогичная ситуация возникает, конечно, и тогда, когда $|C\rangle$ совпадает с $|M\rangle$ и $|D\rangle$ с $|L\rangle$.

Обсудим еще кратко процесс регистрации рассеяния $|C\rangle$ на $|D\rangle$ одним детектором \mathcal{Z} , расположенным вблизи точки рассеяния и выделяющим одночастичное состояние $|L\rangle$. Как уже отмечалось выше, акт рассеяния приводит к двухчастичному состоянию (9). Следовательно, при срабатывании детектора \mathcal{Z} в кинематически сопряженном направлении \mathcal{A} вылетает частица, находящаяся в состоянии

$$|Z\rangle = f(\theta) \langle L|C\rangle |D\rangle^{(-p')} \pm f(\pi - \theta) \langle L|D\rangle |C\rangle^{(-p')}.$$

Вероятность такого процесса определяется величиной $\langle Z|Z\rangle$, т. е.

$$\begin{aligned} W \propto & |f(\theta)|^2 \cdot |\langle L|C\rangle|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \cdot |\langle L|D\rangle|^2 \pm \\ & \pm 2\operatorname{Re}\{f(\theta)f^*(\pi - \theta)\langle L|C\rangle\langle L|D\rangle^* \langle C|D\rangle\}. \end{aligned}$$

При ортогональных $|C\rangle$ и $|D\rangle$ интерференционный член исчезает, как это и должно быть для полностью различающихся частиц. Если же $|C\rangle \rightarrow |D\rangle$, то вероятность регистрации

$$W \propto |\langle L|C\rangle|^2 |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2,$$

т. е. имеет место непрерывный переход к соотношению, характерному для рассеяния тождественных частиц.

Вернемся к (26). Учет влияния расстояний от «генераторов» до области рассеяния сводится к замене в (26) суперпозиций $|C\rangle$ и $|D\rangle$ на $|C\rangle_{x_1\tau_1}$ и $|D\rangle_{x_2\tau_2}$ в соответствии с (12) или (12'). Конечность расстояний от точки рассеяния до детекторов приведет к необходимости сходной операции над суперпозициями, образующимися непосредственно после акта рассеяния. В итоге вероятность регистрации рассеяния оказывается периодически зависящей от аргументов $\Delta mc^2(\tau_1 - \tau_2)/\hbar$ и $\Delta mc^2(\tau_3 - \tau_4)/\hbar$; в обоих случаях частота ω определяется равенством (13).

Соответствующие общие соотношения не содержат ничего принципиально нового, и мы не будем их сейчас выписывать*). Для очень малых Δt осуществляется естественный переход к (26). Если величина Δt велика, необходимо провести усреднение по размерам «генераторов», детекторов и области рассеяния.

При таком усреднении выпадают все зависящие от времени интерференциальные члены, и его результат почти очевиден. Основываясь на (16'), можно сказать, что в части событий — с вероятностью $|\alpha_1|^2|\alpha_2|^2$ — образуются и рассеиваются пары тождественных частиц $|A\rangle$. Соответствующий вклад в эффективное сечение равен $|\alpha_1|^2|\alpha_2|^2|f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2$, а с учетом вероятности регистрации — $|\alpha_1|^2|\alpha_2|^2|\epsilon_3|^2|\epsilon_4|^2|f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2$. Другая часть событий связана с парами тождественных частиц $|B\rangle$, и это дает слагаемое $|\beta_1|^2|\beta_2|^2|\mu_3|^2|\mu_4|^2|f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2$. С вероятностью $|\alpha_1|^2|\beta_2|^2$ в первом «генераторе» образуется частица типа $|A\rangle$, во втором — $|B\rangle$. При рассеянии на угол θ это дает вклад

$$|\alpha_1|^2|\beta_2|^2|\epsilon_3|^2|\mu_4|^2|f(\theta)|^2,$$

а при рассеянии на угол $\pi - \theta$ вклад

$$|\alpha_1|^2|\beta_2|^2|\mu_3|^2|\epsilon_4|^2|f(\pi - \theta)|^2,$$

т. е. в сумме получаем

$$|\alpha_1|^2|\beta_2|^2|\epsilon_3|^2|\mu_4|^2|f(\theta)|^2 + |\alpha_1|^2|\beta_2|^2|\mu_3|^2|\epsilon_4|^2|f(\pi - \theta)|^2.$$

Наконец, события, в которых из первого «генератора» вылетают частицы $|B\rangle$, а из второго — $|A\rangle$, дают

$$|\beta_1|^2|\alpha_2|^2|\mu_3|^2|\epsilon_4|^2|f(\theta)|^2 + |\beta_1|^2|\alpha_2|^2|\epsilon_3|^2|\mu_4|^2|f(\pi - \theta)|^2.$$

Затем складывая все вместе, для полной вероятности

*) Может быть, стоит обратить внимание на специальный случай одинаковых начальных состояний ($|C\rangle \equiv |D\rangle$), если «генераторы» расположены рядом с областью рассеяния ($\Delta mc^2|\tau_1 - \tau_2|/\hbar \ll 1$). Тогда, как показывает простой расчет, всегда $W \propto |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2$, причем от расстояний до детекторов зависит (периодически) только коэффициент пропорциональности. Такой же результат можно получить и непосредственно из (26''), если учесть, что это соотношение справедливо для любых детекторов независимо от выделяемых ими состояний $|L\rangle$ и $|M\rangle$.

регистрации получаем

$$\begin{aligned}
 W \omega & (|\alpha_1|^2 |\alpha_2|^2 |\varepsilon_3|^2 |\varepsilon_4|^2 + |\beta_1|^2 |\beta_2|^2 |\mu_3|^2 |\mu_4|^2) |f(\theta) \pm \\
 & \pm f(\pi - \theta)|^2 + (|\alpha_1|^2 |\beta_2|^2 |\varepsilon_3|^2 |\mu_4|^2 + \\
 & + |\beta_1|^2 |\alpha_2|^2 |\mu_3|^2 |\varepsilon_4|^2) |f(\theta)|^2 + \\
 & + (|\alpha_1|^2 |\beta_2|^2 |\mu_3|^2 |\varepsilon_4|^2 + \\
 & + |\beta_1|^2 |\alpha_2|^2 |\varepsilon_3|^2 |\mu_4|^2) |f(\pi - \theta)|^2. \quad (27)
 \end{aligned}$$

§ 7. Более сложные случаи рассеяния

Изучая рассеяние частиц с неортогональными внутренними состояниями, мы сознательно ограничивались анализом простейших задач. Упрощения состояли в специальном выборе амплитуд взаимодействия (см. § 2, стр. 139) и в предположении о существовании только двух базисных состояний. Сейчас мы рассмотрим несколько очевидных обобщений и покажем, что в проблеме тождественности они не приводят ни к каким принципиальным изменениям.

Предположим, что имеется n ортогональных базисных состояний $|A_1\rangle, |A_2\rangle, \dots, |A_n\rangle$ и что амплитуды всех типов рассеяний $|A_i\rangle + |A_k\rangle \rightarrow |A_i\rangle + |A_k\rangle$ одинаковы (при $i=k$ речь идет об амплитуде процесса $|A_i\rangle + |A_i\rangle \rightarrow |A_i\rangle + |A_i\rangle$ без учета тождественности; см. § 2), а взаимные превращения запрещены, т. е. индексы состояний в процессе взаимодействия не изменяются*). Пусть в одном из «генераторов» образуется волновой пакет с внутренним состоянием $|C\rangle = \sum_i \alpha_i |A_i\rangle$, в другом — встречный пакет в состоянии $|D\rangle = \sum_k \beta_k |A_k\rangle$. Чему равно в этих условиях эффективное сечение рассеяния $ds/d\Omega$, просуммированное по всем возможным конечным состояниям?

*) Для суперпозиций любой природы удобно ввести понятие обобщенного спина $s = (n-1)/2$, где n — число базисных состояний. При этом базисным состояниям соответствуют определенные проекции обобщенного спина, принимающие целые или полуцелые значения от s до $-s$. Суммарный обобщенный спин системы, образованной двумя суперпозициями, определяется обычным правилом сложения моментов, он может быть равен любому целому числу от нуля до $2s$. Если взаимодействие одинаково для любых пар базисных состояний, обобщенный спин системы в процессе рассеяния сохраняется [8].

Сначала запишем суперпозиции $|C\rangle$ и $|D\rangle$ в более удобном виде, заменив их коэффициенты на соответствующие скалярные произведения

$$|C\rangle = \sum_i \langle A_i|C\rangle |A_i\rangle, \quad |D\rangle = \sum_k \langle A_k|D\rangle |A_k\rangle. \quad (28)$$

После акта рассеяния возникают полностью различающиеся конечные двухчастичные состояния $|A_i\rangle|A_k\rangle$, когда в направлении одного из счетчиков летит частица типа $|A_i\rangle$, а в направлении второго счетчика — типа $|A_k\rangle$. Полная вероятность рассеяния получается суммированием вероятностей образования всех этих конечных состояний.

Какова же парциальная вероятность, соответствующая конечному состоянию $|A_i\rangle|A_k\rangle$? Рассуждать здесь надо в точности так же, как в § 2. Из рис. 5 видно, что результирующая амплитуда F_{ik} складывается из амплитуд двух процессов. В одном из них состояния $|A_i\rangle$ первого пакета и $|A_k\rangle$ второго пакета рассеиваются на угол θ , во втором процессе индексы i и k меняются местами, а само рассеяние происходит на угол $\pi - \theta$. Поэтому

$$F_{ik} = \langle A_i|C\rangle \langle A_k|D\rangle f(\theta) \pm \langle A_k|C\rangle \langle A_i|D\rangle f(\pi - \theta). \quad (29)$$

Выбор знака зависит от типа базисных частиц, бозонам соответствует плюс, фермионам — минус (см. ниже, § 4 гл. 6). Эффективное сечение рассеяния

$$d\sigma/d\Omega = \sum_i \sum_k |F_{ik}|^2$$

или, в развернутом виде,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_i \sum_k |\langle A_i|C\rangle \langle A_k|D\rangle f(\theta) \pm \langle A_k|C\rangle \langle A_i|D\rangle f(\pi - \theta)|^2. \quad (30)$$

Коэффициент при $|f(\theta)|^2$ равен, очевидно,

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_k |\langle A_i|C\rangle|^2 |\langle A_k|D\rangle|^2 &= \\ &= \left(\sum_i |\langle A_i|C\rangle|^2 \right) \left(\sum_k |\langle A_k|D\rangle|^2 \right) = \langle C|C\rangle \langle D|D\rangle = 1. \end{aligned}$$

По тем же причинам коэффициент при $|f(\pi - \theta)|^2$ тоже равен единице.

Рассмотрим теперь член $f(\theta)f^*(\pi-\theta)$, который входит в (30) с множителем

$$\sum_i \sum_k \langle A_i|C\rangle \langle A_k|D\rangle \langle A_k|C\rangle^* \langle A_i|D\rangle^*.$$

На основании (28) можно записать скалярное произведение $\langle C|D\rangle$ в виде

$$\langle C|D\rangle = \sum_i \langle A_i|C\rangle^* \langle A_i|D\rangle.$$

Отсюда сразу следует, что интересующая нас двойная сумма равна $\langle C|D\rangle \langle C|D\rangle^* = |\langle C|D\rangle|^2$. Этой же величине равен и множитель при $f^*(\theta)f(\pi-\theta)$. Поэтому (30) сводится в конце концов к выражению

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \pm 2|\langle C|D\rangle|^2 \text{Re} f(\theta)f^*(\pi-\theta),$$

совпадающему с (6) или с (6'). Тем самым доказано, что важные для проведенного ранее анализа соотношения (6) и (6') не зависят от числа базисных состояний.

После рассеяния, очевидно, возникает двухчастичное состояние

$$|X\rangle = \sum_i \sum_k F_{ik} |A_i\rangle_3 |A_k\rangle_4, \quad (31)$$

в котором коэффициенты F_{ik} определяются равенствами (29). Возможна и другая запись, совпадающая по форме с (9):

$$|X\rangle = f(\theta) |C\rangle_3 |D\rangle_4 \pm f(\pi-\theta) |D\rangle_3 |C\rangle_4. \quad (31')$$

Выясним теперь, какова вероятность регистрации этого двухчастичного состояния детекторами, расположенными в точках 3 и 4 (рис. 5) и выделяющими одночастичные состояния

$$|L\rangle = \sum_l \langle A_l|L\rangle |A_l\rangle, \quad |M\rangle = \sum_m \langle A_m|M\rangle |A_m\rangle. \quad (32)$$

Из (31') следует, что эта вероятность дается выражением

$$W \propto |f(\theta)\langle L|C\rangle\langle M|D\rangle \pm f(\pi-\theta)\langle L|D\rangle\langle M|C\rangle|^2, \quad (33)$$

совпадающим с (26). Если детекторы одинаковы, то $|L\rangle \equiv |M\rangle$ и (33) переходит в (26'):

$$W \propto |\langle L|C\rangle\langle L|D\rangle|^2 |f(\theta) \pm f(\pi-\theta)|^2.$$

Если же $|L\rangle \neq |M\rangle$, но $|C\rangle \equiv |D\rangle$, то (33) переходит в (26''):

$$W \propto |\langle L|C\rangle \langle M|C\rangle|^2 |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2.$$

Таким образом, общие выводы, полученные ранее в § 6 в связи с формулой (26), также не зависят от числа базисных состояний.

Откажемся теперь от ограничений, наложенных ранее на амплитуды взаимодействия. Если в первом «генераторе» образуется частица $|A_i\rangle$ с импульсом \mathbf{p} , а во втором «генераторе» — частица $|A_k\rangle$ с импульсом $(-\mathbf{p})$, то после их столкновения в общем случае в направлении детектора 3 может вылететь частица $|A_l\rangle$ с импульсом \mathbf{p}' , а в направлении детектора 4 — частица $|A_m\rangle$ с импульсом $(-\mathbf{p}')$. Амплитуду такого события обозначим $F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$. После акта взаимодействия суперпозиций $|C\rangle^{(p)}$ и $|D\rangle^{(-p)}$, определяемых в соответствии с (28), очевидно, образуется двухчастичное состояние

$$|X\rangle = \sum_{l,m} \sum_{i,k} \langle A_l|C\rangle \langle A_k|D\rangle F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) |A_l\rangle^{(p')} |A_m\rangle^{(-p')}. \quad (34)$$

Чтобы определить структуру амплитуд $F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$, сравним обсуждаемый процесс с взаимодействием суперпозиций

$$|C\rangle^{(p)} = \sum_1^n \alpha_i |A_i\rangle^{(p)} \quad \text{и} \quad |\tilde{D}\rangle^{(-p)} = \sum_1^n \beta_k |\tilde{A}_k\rangle^{(-p)},$$

где состояния $|A_i\rangle$ отличаются от состояний $|\tilde{A}_i\rangle$ каким-либо сохраняющимся квантовым числом*). Амплитуду перехода из состояния $|A_i\rangle^{(p)} |\tilde{A}_k\rangle^{(-p)}$ в состояние $|A_l\rangle^{(p')} |\tilde{A}_m\rangle^{(-p')}$ обозначим $f_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$; здесь первый верхний и первый нижний индексы относятся к состояниям без волнистой черты, а вторые индексы — к состояниям с чертой. Будем считать, что квантовые числа, которыми различаются состояния $|A_i\rangle$ и $|\tilde{A}_i\rangle$, несущественны для рассматриваемого взаимодействия, т. е. амплитуды $f_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ зависят только от импульсов и квантовых

*) Речь идет о суперпозициях с одной и той же величиной обобщенного спина $s = (n-1)/2$. Вспомогательные квантовые числа при нумерации состояний $|A_i\rangle$ и $|\tilde{A}_i\rangle$ не учитываются, они играют роль метки.

чисел i, k, l и m^*). Это означает, что амплитуда $f_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ должна быть симметрична относительно перестановки состояний «с чертой» и «без черты» и, следовательно, справедливо равенство

$$f_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = f_{m,l}^{k,i}(-\mathbf{p}', -\mathbf{p}). \quad (35)$$

При сохранении четности имеет также место равенство

$$f_{m,l}^{k,i}(-\mathbf{p}', -\mathbf{p}) = f_{m,l}^{k,i}(\mathbf{p}', \mathbf{p}). \quad (35')$$

Комбинируя (35) и (35'), получаем еще соотношение

$$f_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = f_{m,l}^{k,i}(\mathbf{p}', \mathbf{p})^{**}. \quad (35'')$$

Пусть теперь состояния $|A_i\rangle$ и $|\bar{A}_i\rangle$ в точности совпадают. В этом случае «прямой» переход $|A_i\rangle^{(p)} \rightarrow |A_l\rangle^{(p')}$, $|A_k\rangle^{(-p)} \rightarrow |A_m\rangle^{(-p')}$ и «обменный» переход $|A_i\rangle^{(p)} \rightarrow |A_m\rangle^{(-p')}$, $|A_k\rangle^{(-p)} \rightarrow |A_l\rangle^{(p')}$ приводят к одному и тому же двухчастичному состоянию. Соответствующие им амплитуды должны интерферировать. По определению прямой процесс описывается амплитудой $f_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$; обменному процессу отвечает амплитуда $f_{l,m}^{(обм)i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$, удовлетворяющая равенствам

$$f_{l,m}^{(обм)i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \pm f_{m,l}^{i,k}(-\mathbf{p}', \mathbf{p})$$

и

$$f_{l,m}^{(обм)i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \pm f_{l,m}^{k,i}(\mathbf{p}', -\mathbf{p}).$$

Здесь, как и прежде, знак «плюс» относится к взаимодействию бозонов, знак «минус» — к взаимодействию фермионов. В итоге результирующая амплитуда $F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ будет представлена в виде

$$F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = f_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \pm f_{m,l}^{i,k}(-\mathbf{p}', \mathbf{p})$$

либо

$$F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = f_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \pm f_{l,m}^{k,i}(\mathbf{p}', -\mathbf{p}). \quad (36)$$

*). Примером может служить упомянутое уже в § 1 рассеяние атомов разных изотопов одного и того же химического элемента. Состояния $|A_i\rangle$ и $|\bar{A}_i\rangle$ относятся в этом случае к электронной оболочке; взаимодействие, приводящее к рассеянию, практически не зависит от барионных зарядов ядер и от их спинов.

**.) Если состояния $|A_i\rangle$ не имеют спина, то из условия изотропности пространства следует, что $f_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ зависит только от скалярного произведения $(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = |\mathbf{p}'| \cdot |\mathbf{p}| \cdot \cos \theta$. В этом случае равенство (35'') справедливо и при несохранении четности.

В предыдущих параграфах мы анализировали частный случай взаимодействия, когда амплитуда $f_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ имела вид $f_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = f(\theta) \delta_{il} \delta_{km}$; при этом

$$F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = f(\theta) \delta_{il} \delta_{km} \pm f(\pi - \theta) \delta_{im} \delta_{kl}. \quad (36')$$

Ясно, что амплитуда перехода из состояния $|C\rangle^{(p)} |D\rangle^{(-p)}$ в конечное состояние $|A_i\rangle^{(p')} |A_k\rangle^{(-p')}$, вычисленная на основе (36'), как раз описывается приведенной ранее формулой (29).

Если ввести обменный оператор $\hat{P}_{\text{обм}}$, матричные элементы которого имеют вид

$$P_{\text{обм} \, l,m}^{i,k} = \delta_{im} \delta_{kl},$$

то соотношение (36) можно переписать в матричной форме

$$\hat{F}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \hat{f}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \pm \hat{P}_{\text{обм}} \hat{f}(-\mathbf{p}', \mathbf{p})$$

или

$$\hat{F}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \hat{f}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \pm \hat{f}(\mathbf{p}', -\mathbf{p}) \hat{P}_{\text{обм}}, \quad (36'')$$

где $\hat{F}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ и $\hat{f}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ — n^2 -рядные матрицы с элементами $F_{l,m}^{i,k}$ и $f_{l,m}^{i,k}$ *).

Формулы типа (36'') применяются, в частности, при анализе упругого рассеяния двух одинаковых произвольно поляризованных частиц с отличным от нуля спином (например, двух электронов или протонов).

Вернемся к формуле (36). При сохранении четности (в ряде случаев это требование необязательно, см. примечание на стр. 166) амплитуда $F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$, в соответ-

*) Легко показать, что при двух базисных состояниях

$$\hat{P}_{\text{обм}} = 1/2 \left(1 + \sum_{i=1}^{i=3} \hat{\sigma}_i^{(1)} \times \hat{\sigma}_i^{(2)} \right),$$

где $\hat{\sigma}_i$ — двухрядные матрицы Паули. Для трех базисных состояний

$$\hat{P}_{\text{обм}} = \left(\sum_{i=1}^{i=3} \hat{s}_i^{(1)} \times \hat{s}_i^{(2)} \right)^2 + \sum_{i=1}^{i=3} (\hat{s}_i^{(1)} \times \hat{s}_i^{(2)}) - 1,$$

где \hat{s}_i — трехрядные матрицы проекций спина.

ствии с (35''), удовлетворяет как для бозонов, так и для фермионов, соотношениям

$$F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = F_{m,l}^{k,i}(\mathbf{p}', \mathbf{p}). \quad (35''')$$

Из инвариантности теории относительно обращения времени (вместе с сохранением четности) следует, что

$$F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = F_{i,k}^{l,m}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'). \quad (37)$$

Условия (35''') и (37) существенно уменьшают число независимых амплитуд $F_{l,m}^{i,k}$. Например, при двухкратном базисе среди 16 величин $F_{l,m}^{i,k}$ имеется только 7 независимых: $F_{1,1}^{1,1}$, $F_{1,2}^{1,2}$, $F_{1,2}^{2,1}$, $F_{2,2}^{2,2}$, $F_{2,1}^{1,1}$, $F_{1,1}^{2,2}$ и $F_{1,2}^{2,2}$ *). Для нас важно, что вследствие (36) амплитуды $F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ удовлетворяют помимо (35''') и (37) еще следующим условиям симметрии:

$$F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \pm F_{l,m}^{k,i}(\mathbf{p}', -\mathbf{p}), \quad F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \pm F_{m,l}^{i,k}(-\mathbf{p}', \mathbf{p}). \quad (38)$$

Если имеет место S - или D -рассеяние, то для бозонов $F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = F_{l,m}^{k,i}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$, а для фермионов $F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = -F_{l,m}^{k,i}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$; при P -рассеянии, наоборот, для бозонов $F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = -F_{l,m}^{k,i}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$, а для фермионов $F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = F_{l,m}^{k,i}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$. Если два начальных, или два конечных индекса совпадают, амплитуда симметрична или антисимметрична относительно замены $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ или $\mathbf{p}' \rightarrow -\mathbf{p}'$:

$$F_{l,m}^{i,i}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \pm F_{l,m}^{i,i}(\mathbf{p}', -\mathbf{p}), \quad F_{l,i}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \pm F_{l,i}^{i,k}(-\mathbf{p}', \mathbf{p}). \quad (38')$$

Рассмотрим теперь эффективное сечение процесса. Оно равно

$$d\sigma/d\Omega = \sum_{l,m} \left| \sum_{i,k} \langle A_i | C \rangle \langle A_k | D \rangle F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \right|^2. \quad (39)$$

*) Если речь идет о состояниях одинаковых частиц со спином $1/2$ (например, протонов), из требования сохранения полного углового момента и четности вытекает, что амплитуды $F_{1,1}^{1,1}$ и $F_{2,2}^{2,2}$, $F_{2,1}^{1,1}$ и $F_{1,2}^{2,2}$ с точностью до фазовых множителей соответственно равны друг другу. При этом остается только 5 независимых амплитуд.

Если $|C\rangle \equiv |D\rangle$, формулу (39) можно переписать в виде

$$d\sigma/d\Omega = 1/4 \sum_{l,m} \left| \sum_{i,k} \langle A_i|C\rangle \langle A_k|C\rangle \times \right. \\ \left. \times \{F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) + F_{l,m}^{k,i}(\mathbf{p}', \mathbf{p})\} \right|^2. \quad (40)$$

С учетом (38) вместо (40) можно написать

$$d\sigma/\Omega = 1/4 \sum_{l,m} \left| \sum_{i,k} \langle A_i|C\rangle \langle A_k|C\rangle \times \right. \\ \left. \times \{F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \pm F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', -\mathbf{p})\} \right|^2. \quad (40')$$

Полученный результат, конечно, отличается от (6) и (6'), однако в главном он обладает сходной структурой. Выражение, стоящее в фигурных скобках, в случае бозонов симметрично относительно пространственной перестановки начальных частиц (замены $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$), а в случае фермионов — антисимметрично относительно такой перестановки. В частности, соотношение (40') приводит к такой же системе запретов, а именно — из него следует невозможность взаимодействия тождественных бозонов при нечетном орбитальном моменте и тождественных фермионов — при четном орбитальном моменте.

Найдем теперь вероятность совместного срабатывания детекторов, выделяющих состояния $|L\rangle$ и $|M\rangle$, которые определяются равенствами (32). Для вычисления амплитуды этого события надо «спроектировать» состояние (34) на $|L\rangle$ и $|M\rangle$. Это дает

$$\Phi = \sum_{l,m} \sum_{i,k} \langle A_i|C\rangle \langle A_k|D\rangle \langle L|A_l\rangle \langle M|A_m\rangle F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}). \quad (41)$$

Вероятность $W \propto |\Phi|^2$, т. е.

$$W \propto \left| \sum_{l,m} \sum_{i,k} \langle A_i|C\rangle \langle A_k|D\rangle \langle L|A_l\rangle \langle M|A_m\rangle F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \right|^2. \quad (42)$$

Что будет, когда $|C\rangle \equiv |D\rangle$ либо $|L\rangle \equiv |M\rangle$? В первом случае

$$\Phi = 1/2 \sum_{l,m} \sum_{i,k} \langle A_i|C\rangle \langle A_k|C\rangle \langle L|A_l\rangle \langle M|A_m\rangle \times \\ \times \{F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) + F_{l,m}^{k,i}(\mathbf{p}', \mathbf{p})\}$$

или с учетом равенства (38) для перестановки начальных состояний

$$\Phi = 1/2 \sum_{l,m}^{i,k} \langle A_i|C \rangle \langle A_k|C \rangle \langle L|A_l \rangle \langle M|A_m \rangle \times \\ \times \{F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \pm F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', -\mathbf{p})\}. \quad (43)$$

Второй вариант дает

$$\Phi = 1/2 \sum_{l,m}^{i,k} \langle A_i|C \rangle \langle A_k|D \rangle \langle L|A_l \rangle \langle L|A_m \rangle \times \\ \times \{F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) + F_{m,l}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p})\}$$

или с учетом равенства (38) для перестановки конечных состояний

$$\Phi = 1/2 \sum_{l,m}^{i,k} \langle A_i|C \rangle \langle A_k|D \rangle \langle L|A_l \rangle \langle L|A_m \rangle \times \\ \times \{F_{l,m}^{i,k}(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \pm F_{l,m}^{i,k}(-\mathbf{p}', \mathbf{p})\}. \quad (44)$$

В отношении структуры (43) и (44) можно только повторить сказанное ранее в связи с формулой (40'). Она автоматически обеспечивает выполнение правил запрета, характерных для взаимодействий тождественных частиц, выполняющихся тем точнее, чем ближе $|C\rangle$ к $|D\rangle$ или $|L\rangle$ к $|M\rangle$.

В заключение сформулируем замечание, касающееся общей структуры двухчастичного состояния. В общем случае скалярные произведения $\langle A_i|C \rangle$ и $\langle A_k|D \rangle$ в (34) можно рассматривать как некоторые числа, не связанные с суперпозициями $|C\rangle$ и $|D\rangle$. С учетом этого, соотношение (34) является наиболее общей формой записи двухчастичного состояния, и ясно, что нет никакой необходимости считать, что это состояние возникает обязательно в результате рассеяния. Более того, само рассеяние можно рассматривать всего лишь как один из возможных способов генерации пары частиц, образующихся в состоянии (34). Поэтому следствия, вытекающие из (34), имеют общее значение и относятся к «генераторам» любого типа. В частности, это касается и отмеченных выше правил запрета при регистрации состояния (34) с помощью одинаковых детекторов. По этому поводу см. также примечание на стр. 154, § 5.

§ 8. Неортогональные квазистационарные состояния нестабильных частиц

Мы видели, что частицы с неортогональными внутренними состояниями нельзя считать ни абсолютно тождественными, ни полностью различимыми. Если речь идет о стабильных частицах в отсутствие вырождения, то из двух таких частиц по крайней мере у одной внутреннее состояние нестационарно, т. е. изменяется с течением времени. Суперпозиции нестабильных частиц могут вести себя иначе. Действительно, ортогональность невырожденных собственных состояний является следствием эрмитовости соответствующего оператора, а для нестабильных частиц эффективный гамильтониан неэрмитов: собственные значения энергии комплексны (а не действительны, как это должно быть для эрмитового оператора) и нормировка не сохраняется (экспоненциальный распад).

Поэтому так называемые квазистационарные состояния, т. е. состояния, внутренние свойства которых не изменяются во времени и которым соответствуют определенные значения комплексной энергии (или массы), могут оказаться неортогональными, хотя это и не обязательно. Возникает, следовательно, вопрос о критериях ортогональности или неортогональности и об определении степени неортогональности.

Предположим, что имеется нестабильная двухуровневая система. Пусть $|Q\rangle$ и $|S\rangle$ — нормированные и, вообще говоря, неортогональные квазистационарные состояния этой системы; им соответствуют комплексные энергии (или массы) $E_{Q,S} = \epsilon_{Q,S} - \frac{i}{2} \Gamma_{Q,S}$, где Γ_Q и Γ_S — ширины состояний $|Q\rangle$ и $|S\rangle$. Приготовим в начальный момент $t=0$ суперпозицию

$$|C\rangle_{t=0} = \alpha |Q\rangle + \beta |S\rangle. \quad (45)$$

Тогда в произвольный момент t она перейдет в суперпозицию

$$|C\rangle_t = \alpha e^{-iE_Q t/\hbar} |Q\rangle + \beta e^{-iE_S t/\hbar} |S\rangle. \quad (45')$$

Вероятность того, что за время t система не распадется,

$W = \langle C_0 | C_t \rangle$. На основании (45') имеем

$$W = |\alpha|^2 e^{-\Gamma_Q t/\hbar} + |\beta|^2 e^{-\Gamma_S t/\hbar} + 2e^{-(\Gamma_Q + \Gamma_S)t/2\hbar} \operatorname{Re} \{ \langle Q | S \rangle \alpha^* \beta e^{i(\epsilon_Q - \epsilon_S)t/\hbar} \}. \quad (46)$$

При помощи (46) можно определить скорость распада

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} = & -\frac{\Gamma_Q}{\hbar} |\alpha|^2 e^{-\Gamma_Q t/\hbar} - \frac{\Gamma_S}{\hbar} |\beta|^2 e^{-\Gamma_S t/\hbar} + \\ & + 2 \operatorname{Re} \left\{ \alpha^* \beta \langle Q | S \rangle \left[\frac{i}{\hbar} (\epsilon_Q - \epsilon_S) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\Gamma_Q + \Gamma_S}{2\hbar} \right] e^{i(\epsilon_Q - \epsilon_S)t/\hbar} \right\} e^{-(\Gamma_Q + \Gamma_S)t/2\hbar}. \quad (47) \end{aligned}$$

После распада система переходит в одно из возможных конечных состояний $|m\rangle$, амплитуды переходов из $|Q\rangle$ в $|m\rangle$ и из $|S\rangle$ в $|m\rangle$ обозначим соответственно f_{Qm} и f_{Sm} . Тогда амплитуда перехода из состояния $|C_t\rangle$ в $|m\rangle$ равна

$$\alpha e^{-iE_Q t/\hbar} f_{Qm} + \beta e^{-iE_S t/\hbar} f_{Sm}$$

и вероятность перехода равна

$$|\alpha e^{-iE_Q t/\hbar} f_{Qm} + \beta e^{-iE_S t/\hbar} f_{Sm}|^2.$$

Полное число актов распада в единицу времени дается выражением

$$\sum_m |\alpha e^{-iE_Q t/\hbar} f_{Qm} + \beta e^{-iE_S t/\hbar} f_{Sm}|^2, \quad (48)$$

в котором суммирование по индексу m включает также интегрирования по непрерывным переменным (углы вылета продуктов распада и т. д.). Выражение (48) можно представить также в виде

$$\begin{aligned} |\alpha|^2 e^{-\Gamma_Q t/\hbar} \left(\sum_m |f_{Qm}|^2 \right) + |\beta|^2 e^{-\Gamma_S t/\hbar} \left(\sum_m |f_{Sm}|^2 \right) + \\ + 2 \operatorname{Re} \left\{ \alpha^* \beta e^{i(\epsilon_Q - \epsilon_S)t/\hbar} e^{-(\Gamma_Q + \Gamma_S)t/2\hbar} \left(\sum_m f_{Qm}^* f_{Sm} \right) \right\}. \quad (48') \end{aligned}$$

С другой стороны, эта же величина совпадает с производной dW/dt , взятой со знаком минус, так как число актов распада равно уменьшению числа нераспавшихся

систем. Сравнение (47) и (48') приводит, если учесть произвольность коэффициентов α и β , к соотношениям

$$\Gamma_Q = \hbar \sum_m |f_{Qm}|^2, \quad \Gamma_S = \hbar \sum_m |f_{Sm}|^2, \quad (49)$$

$$\langle Q|S \rangle = \frac{\hbar \sum_m f_{Qm}^* f_{Sm}}{(\Gamma_Q + \Gamma_S)/2 - i(\epsilon_Q - \epsilon_S)}. \quad (50)$$

Равенства (49) имеют очевидный смысл и известны очень давно. Равенство (50) было получено всего лишь несколько лет тому назад Беллом и Штейнбергером [15] применительно к анализу распадов нейтральных K -мезонов. Из приведенного вывода, заимствованного из [16], видно, что оно имеет общее значение. Заметим еще, что для системы с несколькими квазистационарными состояниями соотношения типа (49) справедливы для каждого из этих состояний, а соотношения типа (50) — для каждой пары состояний. Доказательство аналогичное.

Согласно (50) степень неортогональности квазистационарных состояний $|Q\rangle$ и $|S\rangle$ полностью определяется их энергиями, ширинами и амплитудами возможных распадов. Если амплитуды f_{Qm} и f_{Sm} , а с ними и ширины Γ_Q и Γ_S стремятся к нулю, то при постоянной и отличной от нуля разности энергий $\epsilon_Q - \epsilon_S$ степень неортогональности $\langle Q|S \rangle$ также стремится к нулю. В пределе для стабильных частиц состояния $|Q\rangle$ и $|S\rangle$ оказываются точно ортогональными.

Ортогональными могут оказаться и нестабильные $|Q\rangle$ и $|S\rangle$, если $\sum_m f_{Qm}^* f_{Sm} = 0$ вследствие существования какой-либо симметрии. Это бывает, когда квазистационарные состояния обладают различными значениями квантовых чисел, *сохраняющихся* в процессе распада (полный угловой момент, изотопический спин — для сильных распадов, четность — для сильных и электромагнитных распадов и т. д.). В других случаях состояния $|Q\rangle$ и $|S\rangle$ неортогональны и величина $|\langle Q|S \rangle|$ заключена между нулем и единицей. Напомним в этой связи, что с учетом несохранения СР-четности квазистационарные состояния K_L^0 и K_S^0 являются неортогональ-

ными. Можно указать также на неортогональность перекрывающихся 2^+ -состояний Be^8 [16] и на другие сходные примеры.

Допустим, что $\Gamma_Q \cup \Gamma_S \cup \Gamma$. Если соответствующая симметрия не приводит к тому, что $\sum_m f_{Qm}^* f_{Sm} = 0$, то, вообще говоря, модуль этой суммы также может быть порядка Γ . Поэтому из (50) следует, что

$$\langle Q|S \rangle \approx \Gamma / (\Gamma + i(\epsilon_S - \epsilon_Q)). \quad (50')$$

Иными словами, существенно неортогональными могут быть только перекрывающиеся уровни, расстояние между которыми сопоставимо с их шириной *).

В частности, при $f_{Qm} = f_{Sm}$ соотношение (50) точно совпадает с правой частью (50'). Если в этих условиях с помощью подходящего взаимодействия уменьшать расстояние между уровнями, то степень неортогональности $|\langle Q|S \rangle| \rightarrow 1$. В пределе оба квазистационарных состояния совпадают друг с другом ($|Q\rangle \equiv |S\rangle$ **).

Неортогональные квазистационарные состояния играют существенную роль во многих явлениях, касающихся нестабильных частиц (см., например, [15, 17, 18, 19]). Однако сейчас они интересуют нас только в связи с проблемой тождественности. В частности, возникает вопрос о тех изменениях, которые нужно внести в анализ процесса рассеяния. Для этого в следующем параграфе мы рассмотрим несколько простых примеров, достаточных для выяснения сути дела. Структуру амплитуд рассеяния примем такой же, как в § 2.

*) Последнее обстоятельство не позволяет различить состояния $|Q\rangle$ и $|S\rangle$ путем измерения их масс. В противном случае $|Q\rangle$ и $|S\rangle$ были бы ортогональными, как это и имеет место для стационарных состояний стабильных частиц, если нет вырождения.

**) Это не означает, что система перестает быть двухуровневой. Ее состояния по-прежнему могут быть произвольной суперпозицией по двум различным значениям какого-либо внутреннего квантового числа (например, суперпозицией ортогональных состояний $|A\rangle$ и $|B\rangle$). Но среди всех таких суперпозиций только у одной (а в общем случае, — у двух!) внутреннее состояние сохраняется во времени, а нормировка изменяется по экспоненциальному закону. Отметим также связь этого вопроса с так называемыми «полюсами второго порядка»; подробности см., например, в [16].

§ 9. Рассеяние нестабильных частиц

Если расстояния от «генераторов» и детекторов до области рассеяния достаточно малы по сравнению с распадным пробегом и пространственным периодом «биений», то никаких изменений нет, все остается по-старому. В противном случае надо учесть, что внутренние состояния суперпозиций развиваются во времени несколько иначе, чем раньше.

Пусть, например, в первом и втором «генераторах» образуются квазистационарные суперпозиции

$$|Q\rangle = \alpha_1 |A\rangle + \beta_1 |B\rangle \quad \text{и} \quad |S\rangle = \alpha_2 |A\rangle + \beta_2 |B\rangle,$$

где $|A\rangle$ и $|B\rangle$ — некоторые базисные ортогональные состояния. Тогда на пути до точки рассеяния внутренняя структура $|Q\rangle$ и $|S\rangle$ не изменяется и эффективное сечение рассеяния определяется формулами (6) или (6') при любых временах τ_1 и τ_2 . Единственное очевидное отличие связано с учетом распада частиц от момента генерации до рассеяния; оно сводится к появлению множителя $e^{-\Gamma_Q c^2 \tau_1 / \hbar} e^{-\Gamma_S c^2 \tau_2 / \hbar}$.

Введем детекторы, выделяющие, как и прежде, суперпозиции $|L\rangle$ и $|M\rangle$; до первого из них частица после рассеяния долетает в течение собственного времени τ_3 , до второго — за время τ_4 . Чему равна вероятность срабатывания обоих детекторов? Согласно (9) непосредственно после акта рассеяния образуется состояние

$$f(\theta) |Q\rangle^{(p')} |S\rangle^{(-p')} \pm f(\pi - \theta) |S\rangle^{(p')} |Q\rangle^{(-p')}. \quad (51)$$

Оно развивается во времени по закону

$$\begin{aligned} & f(\theta) |Q\rangle^{(p')} |S\rangle^{(-p')} \times \\ & \times \exp\{-i(m_Q \tau_3 + m_S \tau_4) c^2 / \hbar - (\Gamma_Q \tau_3 + \Gamma_S \tau_4) / 2\hbar\} \pm \\ & \pm f(\pi - \theta) |S\rangle^{(p')} |Q\rangle^{(-p')} \times \\ & \times \exp\{-i(m_Q \tau_4 + m_S \tau_3) c^2 / \hbar - (\Gamma_S \tau_3 + \Gamma_Q \tau_4) / 2\hbar\}. \end{aligned}$$

Поэтому амплитуда срабатывания детекторов равна

$$\begin{aligned} & \langle L | Q \rangle \langle M | S \rangle f(\theta) \times \\ & \times \exp\{-i(m_Q \tau_3 + m_S \tau_4) c^2 / \hbar - (\Gamma_Q \tau_3 + \Gamma_S \tau_4) / 2\hbar\} \pm \\ & \pm \langle L | S \rangle \langle M | Q \rangle f(\pi - \theta) \times \\ & \times \exp\{-i(m_Q \tau_4 + m_S \tau_3) c^2 / \hbar - (\Gamma_Q \tau_4 + \Gamma_S \tau_3) / 2\hbar\}, \end{aligned}$$

а вероятность

$$\begin{aligned} W_{L,M}(\tau_3, \tau_4) \propto & \langle L|Q\rangle\langle M|S\rangle \times \\ & \times \exp\{-i(m_Q\tau_3 + m_S\tau_4)c^2/\hbar - (\Gamma_Q\tau_3 + \Gamma_S\tau_4)/2\hbar\} \pm \\ & \pm \langle L|S\rangle\langle M|Q\rangle \times \\ & \times \exp\{-i(m_Q\tau_4 + m_S\tau_3)c^2/\hbar - (\Gamma_Q\tau_4 + \Gamma_S\tau_3)/2\hbar\}^2. \end{aligned} \quad (52)$$

Если детекторы одинаковы ($|L\rangle \equiv |M\rangle$) и выполнены условия $\Delta mc^2|\tau_3 - \tau_4| \ll 1$, $|\Gamma_Q - \Gamma_S| \cdot |\tau_3 - \tau_4| \ll 1$, то из (52) следует, что

$$W \propto |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2.$$

Ситуация здесь аналогична той, которая имеет место для стабильных частиц (см. формулу (24')). Основное отличие от поведения суперпозиций стабильных частиц состоит в том, что при интегрировании (52) по τ_3 и τ_4 интерференционный член не исчезает; это следствие конечности эффективного времени, по которому ведется интегрирование ($\tau_{3,4} \propto \hbar/\Gamma_{Q,S}$). Если, например, $\Gamma_Q = \Gamma_S = \Gamma$, а детекторы одинаковы ($|L\rangle \equiv |M\rangle$), то (52) переходит в

$$\begin{aligned} W_{L,L}(\tau_3, \tau_4) \propto & e^{-\Gamma(\tau_3 + \tau_4)/\hbar} |f(\theta) e^{-i(m_Q\tau_3 + m_S\tau_4)c^2/\hbar} \pm \\ & \pm f(\pi - \theta) e^{-i(m_Q\tau_4 + m_S\tau_3)c^2/\hbar}|^2. \end{aligned} \quad (52')$$

После интегриации (52') по времени для величины

$$\bar{W}_{L,L} = \int_0^\infty \int_0^\infty W_{L,L}(\tau_3, \tau_4) d\tau_3 d\tau_4$$

получаем выражение

$$\begin{aligned} \bar{W}_{L,L} \propto & |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm \\ & \pm [2\Gamma^2 \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi - \theta)] / [\Gamma^2 + (m_Q - m_S)^2 c^4]. \end{aligned} \quad (53)$$

Если разность внутренних энергий квазистационарных состояний $|Q\rangle$ и $|S\rangle$ мала по сравнению с их шириной ($\Gamma \gg \Delta mc^2$), то $\Gamma^2 / [\Gamma^2 + (m_Q - m_S)^2 c^4] \approx 1$ и (53) переходит в

$$\begin{aligned} \bar{W}_{L,L} \propto & |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm 2\operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi - \theta) = \\ & = |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2. \end{aligned}$$

Таким образом, даже после интегриации по времени вероятность регистрации остается такой же, как для тожд-

дественных частиц. В противоположном предельном случае $\Gamma \ll \Delta mc^2$, в частности, для суперпозиций стабильных частиц с неравными массами, после усреднения по времени получилось бы

$$W \propto |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2,$$

т. е. они вели бы себя, как различающиеся частицы (см. § 6, стр. 158). Физический смысл этих результатов очевиден: в первом случае внутреннее состояние не успевает измениться за время жизни частиц, во втором случае оно изменяется много раз и интерференционный член полностью осредняется.

Для стабильных суперпозиций выделение состояний $|L\rangle$ или $|M\rangle$ возможно только с помощью каких-либо взаимодействий с веществом детекторов. Если частицы нестабильное, этот метод остается в силе, но возникает еще один: регистрация определенной моды распада. Например, регистрация распадов нейтральных K -мезонов на $\pi^+ + \pi^-$ равносильна выделению состояния K_1^0 , лептонные распады на $\pi^+ + \mu^- + \nu$ дают \bar{K}_0 и т. д.

Предположим, что один из детекторов отбирает распады в конечное состояние $|l\rangle$, другой — в состояние $|m\rangle$; амплитуды соответствующих распадов из квазистационарных суперпозиций $|Q\rangle$ и $|S\rangle$ обозначим a_{ql} , a_{qm} и a_{sl} , a_{sm} . Тогда из (51) следует, что вероятность совместной регистрации распадов в моменты τ_3 и τ_4 ,

$$\begin{aligned} W_{l,m}(\tau_3, \tau_4) \propto & |f(\theta) a_{ql} a_{sm} \times \\ & \times \exp\{-i(m_Q \tau_3 + m_S \tau_4) c^2 / \hbar - (\Gamma_Q \tau_3 + \Gamma_S \tau_4) / 2\hbar\} \pm \\ & \pm f(\pi - \theta) a_{qm} a_{sl} \times \\ & \times \exp\{-i(m_Q \tau_4 + m_S \tau_3) c^2 / \hbar - (\Gamma_Q \tau_4 + \Gamma_S \tau_3) / 2\hbar\} |^2. \end{aligned} \quad (54)$$

Если $\Gamma_Q = \Gamma_S = \Gamma$ и отбираются события с одинаковыми модами распада ($|m\rangle \equiv |l\rangle$), то

$$\begin{aligned} W_{l,l}(\tau_3, \tau_4) \propto & |f(\theta) e^{-i(m_Q \tau_3 + m_S \tau_4) c^2 / \hbar} \pm \\ & \pm f(\pi - \theta) e^{-i(m_Q \tau_4 + m_S \tau_3) c^2 / \hbar} |^2 e^{-\Gamma(\tau_3 + \tau_4) / \hbar}, \end{aligned}$$

т. е. вероятность выражается формулой (52'), а после

интеграции по времени — формулой (53) со всеми вытекающими из нее следствиями.

Рассмотрим теперь процесс регистрации рассеяния с помощью одного детектора. После рассеяния стационарных ортогональных состояний $|A\rangle$ и $|B\rangle$ возникает конечное двухчастичное состояние (22). Если один из детекторов выделяет суперпозицию $|L\rangle$, то состояние частицы, летящей в кинематически сопряженном направлении, имеет вид

$$f(\theta)\langle L|A\rangle|B\rangle \pm f(\pi-\theta)\langle L|B\rangle|A\rangle.$$

Из ортогональности $|A\rangle$ и $|B\rangle$ следует, что вероятность срабатывания такого одиночного детектора

$$W \propto |f(\theta)\langle L|A\rangle|^2 + |f(\pi-\theta)\langle L|B\rangle|^2.$$

Отсутствие интерференционного члена связано с тем, что в принципе в кинематически сопряженном направлении можно поставить анализатор, разделяющий $|A\rangle$ и $|B\rangle$; такой анализатор показывал бы, какая именно частица, $|A\rangle$ или $|B\rangle$, вызвала каждый конкретный акт срабатывания детектора.

Иначе обстоит дело при рассеянии неортогональных квазистационарных состояний $|Q\rangle$ и $|S\rangle$. Здесь после рассеяния и срабатывания детектора в кинематически сопряженном направлении летит частица, состояние которой описывается суперпозицией

$$|Y\rangle = f(\theta)\langle L|Q\rangle \cdot |S\rangle \pm f(\pi-\theta)\langle L|S\rangle \cdot |Q\rangle. \quad (55)$$

Состояния $|Q\rangle$ и $|S\rangle$ неортогональны. Это значит, что не существует анализатора, способного их разделить; как следствие, вероятность срабатывания детектора содержит интерференционный член.

Предположим для определенности, что детектор отбирает распады фиксированного типа $|l\rangle$. Тогда состояние (55) следует заменить на

$$|Y\rangle_{\tau} = f(\theta) a_{Ql} e^{-im_Q c^2 \tau / \hbar - \Gamma_Q \tau / 2\hbar} |S\rangle \pm \pm f(\pi - \theta) a_{Sl} e^{-im_S c^2 \tau / \hbar - \Gamma_S \tau / 2\hbar} |Q\rangle. \quad (55')$$

Здесь τ — собственное время пролета от точки рассеяния до детектора.

Вероятность регистрации распада

$$W \propto \langle Y|Y \rangle_{\tau} = |a_{Ql}|^2 |f(\theta)|^2 e^{-\Gamma_Q \tau/\hbar} + \\ + |a_{Sl}|^2 |f(\pi - \theta)|^2 e^{-\Gamma_S \tau/\hbar} \pm 2e^{-(\Gamma_Q + \Gamma_S)\tau/2\hbar} \times \\ \times \operatorname{Re} \{ a_{Ql} a_{Sl}^* f(\theta) f^*(\pi - \theta) \langle Q|S \rangle e^{i(m_Q - m_S)c^2 \tau/\hbar} \}. \quad (56)$$

Разные моды распада по определению приводят к ортогональным конечным состояниям. Поэтому для получения эффективного сечения рассеяния надо просуммировать (56) по l и проинтегрировать от $\tau=0$ до $\tau=\infty$, т. е. учесть все возможные типы распадов в любой момент времени. С учетом (49) и (50) это приводит к выражению $d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm 2|\langle Q|S \rangle|^2 \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi - \theta)$, совпадающему, как и следовало ожидать с (6) и (6'), если заменить $|C\rangle$ на $|Q\rangle$ и $|D\rangle$ на $|S\rangle$ *).

Анализируя рассеяние неортогональных квазистационарных состояний, мы до сих пор исходили из простейшего предположения о структуре амплитуд взаимодействия. Если отказаться от этого ограничения, то характер явлений усложняется, но никаких принципиально новых особенностей не возникает (см. также § 7). Ясно также, что в этом случае точку рассеяния можно считать просто некоторым «генератором» пар частиц, в котором образуются двухчастичное состояние самого общего типа, включающее пары $|Q\rangle|Q\rangle$, $|S\rangle|S\rangle$, $|Q\rangle|S\rangle$ и $|S\rangle|Q\rangle$. Явления, связанные с регистрацией таких состояний, описаны в работах [12, 19].

Сейчас мы остановимся только на одной проблеме, возникающей при генерации так называемых резонансов, т. е. нестабильных частиц с настолько малым временем жизни, что фиксация момента распада становится практически невозможной. Тогда целесообразно изменить постановку вопроса и интересоваться не развитием процесса во времени, а распределением эффективных масс продуктов распада.

*) Эти же результаты получаются при суммировании с учетом (49) и (50) вероятности регистрации двух распадов (54) по всем каналам l и m с последующей интеграцией по τ_3 и τ_4 :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_l \sum_m \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} W_{l,m}(\tau_3, \tau_4) d\tau_3 d\tau_4.$$

Для того чтобы не вводить без нужды новой терминологии, будем по-прежнему обозначать амплитуды генерации состояний $|Q\rangle^{(p')} |S\rangle^{(-p')}$ и $|Q\rangle^{(-p')} |S\rangle^{(p')}$ через $f(\theta)$ и $f(\pi - \theta)$, хотя фактическое наблюдение рассеяния теперь уже невозможно, и речь может идти только об акте парной генерации. Для простоты предположим еще, что пары типа $|Q\rangle|Q\rangle$ и $|S\rangle|S\rangle$ не образуются. В этом случае генерируется двухчастичное состояние

$$f(\theta) |Q\rangle^{(p')} |S\rangle^{(-p')} \pm f(\pi - \theta) |S\rangle^{(p')} |Q\rangle^{(-p')},$$

причем как $|Q\rangle$, так и $|S\rangle$ могут затем распадаться с образованием конечных состояний типа $|l\rangle$ и $|n\rangle$.

Чему равна в этих условиях вероятность $d^2W_{l,n}$ того, что в одном из кинематически сопряженных направлений произойдет распад типа $|l\rangle$ с эффективной массой конечных продуктов в интервале dM_1 , а во втором — распад типа $|n\rangle$ с эффективной массой в интервале dM_2 ? Если учесть, что амплитуда распада зависит от эффективной массы в соответствии с законом Брейта — Вигнера, то распределение по M_1 и M_2 будет иметь вид

$$d^2W_{l,n} \propto \left| \frac{a_{Ql} a_{Sn} f(\theta)}{(M_1 - m_Q + i\Gamma_Q/2)(M_2 - m_S + i\Gamma_S/2)} \pm \frac{a_{Ql} a_{Sn} f(\pi - \theta)}{(M_1 - m_S + i\Gamma_S/2)(M_2 - m_Q + i\Gamma_Q/2)} \right|^2 dM_1 dM_2. \quad (57)$$

Если $|Q\rangle \rightarrow |S\rangle$, то (57) непрерывно переходит в соотношение, описывающее корреляцию разных типов распадов тождественных резонансов:

$$d^2W_{l,n} \propto \frac{dM_1 dM_2}{\{(M_1 - m)^2 + \Gamma^2/4\} \{(M_2 - m)^2 + \Gamma^2/4\}} \times |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2. \quad (58)$$

Такой же непрерывный переход происходит и когда $|Q\rangle \neq |S\rangle$, но отбираются одинаковые моды распада ($|l\rangle \equiv |n\rangle$) и $M_Q - i\Gamma_Q/2 \rightarrow M_S - i\Gamma_S/2$. В обоих пределах процесс осуществляется только за счет четных орбитальных моментов системы (Q, S) , если резонансы являются бозонами, и только с участием нечетных моментов для фермионных резонансов. Подробности можно найти в [13, 20].

ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ СИСТЕМЫ ДВУХ ЧАСТИЦ

§ 1. Волновая функция, амплитуда перехода и вектор состояния

Для обобщения результатов, полученных в предыдущей главе, следует проанализировать понятие волновой функции системы частиц.

Начнем с утверждения, что в рамках общепринятых представлений о квантовомеханической тождественности существует общий «парадокс разрывности», связанный с перестановкой частиц. Пусть система состоит из двух частиц $|A\rangle$ и $|B\rangle$. Тогда, сколь бы ни были близки друг к другу по своим внутренним свойствам рассматриваемые частицы, при их перестановке (т. е. при замене $|A\rangle$ на $|B\rangle$ и $|B\rangle$ на $|A\rangle$) возникает новое состояние системы, ортогональное к прежнему (оба двухчастичных состояния полностью различимы); если же частицы одинаковы, перестановка не изменяет состояния системы. Именно об этом парадоксе идет, по сути дела, речь, когда говорят о необходимости симметризации волновой функции системы тождественных частиц, в отличие от системы частиц как угодно близких, но все же различающихся.

В задаче о рассеянии решение перестановочного «парадокса разрывности» было найдено при переходе к анализу рассеяния неортогональных суперпозиций. Несколько позже мы увидим, что аналогичный прием пригоден и в общем случае. Пока же в целях уточнения необходимых в дальнейшем понятий остановимся на некоторых вопросах, связанных с поведением системы абсолютно тождественных частиц*).

*) Постановка такой задачи несколько не противоречит прежнему утверждению об отсутствии реальных абсолютно тождественных частиц, поскольку вполне реализуемы системы, составленные из частиц, сколь угодно близких к этому идеализированному пределу.

Обычно все этапы процессов в таких системах описывают с помощью симметризованных волновых функций. С другой стороны, в гл. 5, рассматривая рассеяние тождественных частиц в качестве предельного случая рассеяния нетождественных суперпозиций, мы получили правильный результат, даже не упоминая о симметризации волновой функции системы до рассеяния. Отсюда следует, что такая симметризация не является необходимой. Для того чтобы понять в чем тут дело, надо сначала уточнить смысл волновой функции $\psi(x_1, x_2)$.

Главное состоит в четком разделении двух связанных между собой, но все же разных понятий, которые, к сожалению, часто не различают. Одно из этих понятий — волновая функция, другое — состояние (или вектор состояния). Если начальное состояние задано, то с помощью какого-либо анализатора его можно перевести с той или иной вероятностью в соответствующие конечные состояния — собственные состояния анализатора. Амплитуда этих переходов (т. е. амплитуда регистрации) и является по Дираку [1] волновой функцией в представлении, определяемом выбором анализатора. Если система содержит две частицы, а анализаторы — их теперь два — отбирают одночастичные конечные состояния, то амплитуда перехода зависит от квантовых чисел этих одночастичных состояний; она является функцией двух совокупностей независимых переменных. В частных случаях это могут быть координаты анализаторов, отбираемые импульсы и т. д.

Итак, волновая функция связана с процессом изменения и является амплитудой перехода между начальным и конечным состояниями*). Именно амплитуда перехода оказывается *математической функцией* координат, импульсов и других квантовых чисел, чего по самому смыслу слов нельзя сказать о состояниях, между

*) Следует подчеркнуть, что для частицы, обладающей внутренними степенями свободы, или для системы частиц последнее понятие несколько шире первого: волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера, по необходимости относится к какому-то единственному моменту времени t , а амплитуда перехода имеет смысл и тогда, когда два анализатора срабатывают в разные моменты t_1 и t_2 . Поэтому в дальнейшем, если не оговорено противное, речь будет идти именно об амплитуде перехода.

которыми происходит переход *). Раз это так, то вопрос о симметризации начального или конечного состояния не имеет физического смысла: пока речь идет о векторах состояний, нет функций, нет аргументов и не по чему проводить симметризацию **).

Другое дело — амплитуда перехода. Она является функцией своих аргументов, и вопрос о том, симметрична ли эта функция относительно перестановки аргументов, имеет четкий смысл. Как мы видели ранее в гл. 5, правильный учет интерференционных принципов квантовой механики приводит к тому, что при рассеянии тождественных частиц амплитуда перехода *автоматически* оказывается симметричной (или антисимметричной) функцией своих аргументов: при замене θ на $\pi - \theta$ амплитуда рассеяния либо вообще не изменяется, либо меняет один только знак. Подчеркнем также, что при вычислении амплитуды рассеяния стандартное описание начальных состояний частиц с помощью симметризованной волновой функции в x -представлении является совершенно излишним и бесполезным; нас ведь интересует не амплитуда регистрации частиц в точках x_1 и x_2 до рассеяния, а амплитуда их регистрации с импульсами p' и $-p'$ после рассеяния.

Если считать, что вне всякой связи с процессом измерения симметризованными являются сами начальные состояния (а не амплитуды перехода из начальных состояний в конечные), то можно сразу же прийти к ряду странных выводов. Рассмотрим систему из двух одинаковых бесспиновых частиц, летящих навстречу друг другу и рассеивающихся после столкновения. Допустим также, что эти частицы созданы двумя независимыми «генераторами», расположенными в разных областях пространства (один — «на Земле», другой — «на Луне»; см. также [2, 3]). Из симметризации начального состояния системы (если бы эта операция имела смысл) следовало бы, что такая система, сама по

*) Косвенно это отражается и в терминологии. Мы говорим, например, что частица находится в потенциальной яме, что один электрон расположен на K -оболочке атома, другой — на L -оболочке и т. д.

***) Напомним в этой связи, что понятие симметризации векторов состояний тождественных частиц отсутствует в аппарате вторичного квантования.

себе и безотносительно к процессу измерения, имеет только четные относительные угловые моменты и не имеет нечетных моментов. Раз так, сразу же возникает вопрос: каким образом каждая из частиц «узнает» о существовании и движении другой частицы до момента взаимодействия, пока волновые пакеты частиц еще не перекрываются?

Может показаться, что речь идет о чисто словесном парадоксе, поскольку реально наблюдаемые следствия из симметризации начального состояния проявляются лишь в результате взаимодействий, которые становятся возможными только после перекрывания волновых пакетов (для простоты мы считаем силы короткодействующими). Однако такая точка зрения означала бы, что существуют теоретические утверждения, принципиально не проверяемые экспериментом. С другой стороны, можно привести примеры, свидетельствующие и об ее фактической несостоятельности.

Пусть в одном из независимых «генераторов» образуется пучок K^0 -мезонов, в другом — встречный пучок \bar{K}^0 -мезонов. Это — разные частицы, и их относительные моменты могут быть как четными, так и нечетными. По прошествии какого-то времени короткоживущие K_1^0 -компоненты распадутся и останутся два встречных пучка тождественных K_2^0 -частиц, относительные моменты которых могут быть только четными. Поскольку распады в каждом пучке происходят независимо и без взаимодействия с какими-либо третьими телами, такое «исчезновение» нечетных угловых моментов (связанное с попыткой симметризации прежде несимметризованного состояния) представляется крайне загадочным.

Еще один пример, в некотором смысле противоположный предыдущему. Если в обоих «генераторах» возникают K^0 -мезоны, то из симметризации начального состояния следовало бы, что частицы могут иметь только четные относительные моменты. Выберем теперь в одном из пучков область, настолько удаленную от соответствующего «генератора», что все K_1^0 -мезоны успевают распасться. Тогда в этом пучке летят уже не K^0 -мезоны, а K_2^0 -мезоны, т. е. частицы системы перестают быть одинаковыми. В результате «проявятся»

нечетные орбитальные моменты, отсутствовавшие до распада.

Затруднения такого рода имеют, конечно, общее значение, они не ограничиваются одними только распадами нейтральных K -мезонов, образующихся в независимых «генераторах»^{*}). Отсюда следует, что симметризация векторов состояний систем тождественных частиц влечет за собой включение в теорию не только ненужных, но и логически сомнительных элементов. С другой стороны, язык амплитуд перехода свободен от указанных выше затруднений просто потому, что любой переход всегда предполагает наличие соответствующего измерительного прибора, либо какого-то взаимодействия; к тому же амплитуды перехода зависят как от начальных, так и от конечных состояний и естественным образом изменяются при изменении этих состояний.

Итак, мы будем иметь дело с функциями, соответствующими амплитудам перехода. Если для определенности обратиться к координатному представлению, то речь будет идти о выражениях типа $F(x_1, x_2, t_1, t_2)$. Перед тем как двигаться дальше, надо еще остановиться на важном вопросе о точном смысле аргументов x_1, x_2, t_1 и t_2 . Обычный подход очень прост. Тождественные частицы представляют *пронумерованными* и считают, что x_1 и x_2 являются координатами первой и соответственно второй частиц.

Нам кажется, что такая точка зрения непоследовательна, так как тождественные частицы в рамках квантовой механики неразличимы и их нумерация является внутренне противоречивой процедурой. С другой стороны, по самому смыслу понятия амплитуды перехода ясно, что x_1 и x_2 совпадают с координатами анализаторов (счетчиков), локализирующих частицы (без указания их номера!), т. е. переводящих их в моменты времени t_1 и t_2 в одночастичные конечные состояния с фиксиро-

^{*}) При парной генерации нейтральных K -мезонов, а также в реакциях типа $\pi + N \rightarrow \sum + K$ с последующими распадами $\sum \rightarrow \pi + N, K \rightarrow \pi + \pi$ мы сталкиваемся с аналогичными проблемами. То же самое относится и к рассеянию нестационарных суперпозиций стабильных частиц, о которых шла речь в предыдущей главе.

ванными координатами x_1 и x_2 . Сказанное справедливо в любом представлении. Поэтому в дальнейшем под x_1 и x_2 мы будем понимать не только координаты, но также и любую совокупность непрерывных или дискретных квантовых чисел, характеризующих конечные одночастичные состояния. Во всех случаях индексы 1 и 2 нумеруют не тождественные частицы, а указанные квантовые числа, фиксируемые соответствующими анализаторами.

§ 2. Перестановочная симметрия амплитуд перехода [4]

Наша дальнейшая цель состоит в изучении симметрии амплитуды перехода $F(x_1, x_2, t_1, t_2)$ по отношению к перестановке аргументов. Обсуждение вопроса о симметрии волновой функции системы тождественных частиц обычно начинают с замечания, что в квантовой механике не существует внутренних «меток», отличающих одну тождественную частицу от другой*). Далее подчеркивают, что перестановка одинаковых частиц приводит к состоянию, совпадающему с исходным**), и, отождествляя аргументы волновой функции с номерами частиц, приходят к известным выводам о необходимости ее симметризации.

Следует, однако, иметь в виду, что в общем случае тождественные частицы не только нельзя переставить, но невозможно даже проверить, произведена ли эта

*) При этом иногда ошибочно утверждают, что в классической механике, в отличие от квантовой механики, имеется возможность пометить тождественные частицы, не изменяя существенным образом их свойств. Такое заключение кажется нам неверным. Во-первых, нельзя считать, что в квантовой механике любая «метка» существенно изменяет свойства объекта. Наоборот, существуют «метки», почти не влияющие на многие динамические свойства. Примером может служить внутреннее состояние атомного ядра, если изучаются свойства атомов, связанные электронной оболочкой. С другой стороны, если роль «меток» состоит в том, чтобы сделать тождественные частицы *различными* по каким-то внутренним признакам, их нельзя уже считать «несущественными» как в классической, так и в квантовой механике. В этом пункте классическая картина ничем не отличается от квантовомеханической.

**) Заметим, между прочим, что и в этом отношении классическая ситуация ничем не отличается от квантовомеханической.

перестановка фактически или не произведена. Поэтому нам кажется, что обычные рассуждения о симметрии волновой функции системы тождественных частиц, связанные с их перестановкой, равно как и формулировка окончательного вывода, согласно которому волновая функция тождественных частиц должна быть симметричной или антисимметричной относительно координат этих частиц, являются неудачными (см. также [2]). Речь, конечно, идет не о самих соотношениях

$$\psi(x_1, x_2) = \pm \psi(x_2, x_1). \quad (1)$$

$$F(x_1, x_2, t_1, t_2) = \pm F(x_2, x_1, t_2, t_1), \quad (1')$$

а только об интерпретации их смысла.

Как уже подчеркивалось, неразличимым тождественным частицам не вполне последовательно присваивать какие-либо номера. Нумеруя частицы и говоря затем об их перестановке, мы тем самым как бы допускаем возможность различия между ними. При таком подходе перестановка частиц и последующая симметризация выглядят как чисто формальные операции, которые лишь пост-фактум учитывают неразличимость частиц и оправданы только тем, что приводят к правильным окончательным результатам. Создается также впечатление (как будет видно дальше — очень неточное), что симметризация волновых функций тождественных частиц представляет собой дополнительный принцип, не связанный с общими интерференционными принципами квантовой механики.

Ниже соотношения (1) и (1') будут получены именно на основе указанных интерференционных принципов и с учетом истинного смысла аргументов x_1 и x_2 . Предположим, что одна из тождественных частиц находится в одном состоянии $|a\rangle$, а другая — в ортогональном ему состоянии $|b\rangle$ *). В этом случае вектор двухчастичного состояния $|c\rangle$ представляет собой прямое произведение векторов одночастичных состояний $|a\rangle$ и $|b\rangle$, т. е.

*) Внутренние состояния частиц считаются сейчас одинаковыми и символы $|a\rangle$ и $|b\rangle$ характеризуют только движение каждой из частиц как целого. Позднее, когда речь пойдет и о внутренних состояниях, мы будем обозначать их, как и в гл. 5, большими буквами $|A\rangle$, $|B\rangle$ и т. д.

$|c\rangle = |a\rangle \cdot |b\rangle$. Чтобы построить соответствующую волновую функцию в \mathbf{x} -представлении, рассмотрим переход из начального состояния $|c\rangle = |a\rangle \cdot |b\rangle$ в конечное состояние $|\mathbf{x}_1\rangle \cdot |\mathbf{x}_2\rangle$, происходящий в результате измерения координат частиц двумя подходящими одночастичными анализаторами.

Такой переход может идти двумя путями:

1) состояние $|a\rangle$ переходит в $|\mathbf{x}_1\rangle$, а состояние $|b\rangle$ — в $|\mathbf{x}_2\rangle$;

2) состояние $|a\rangle$ переходит в $|\mathbf{x}_2\rangle$, а состояние $|b\rangle$ — в $|\mathbf{x}_1\rangle$.

С точностью до постоянного фазового множителя амплитуда, соответствующая первому пути

$$F_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle \cdot \langle \mathbf{x}_2 | b \rangle, \quad (2)$$

а амплитуда, отвечающая второму пути,

$$F_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \langle \mathbf{x}_2 | a \rangle \cdot \langle \mathbf{x}_1 | b \rangle. \quad (2')$$

Здесь скалярные произведения $\langle \mathbf{x} | a \rangle = \varphi_a(\mathbf{x})$ и $\langle \mathbf{x} | b \rangle = \varphi_b(\mathbf{x})$ — нормированные волновые функции одночастичных состояний $|a\rangle$ и $|b\rangle$ в \mathbf{x} -представлении.

Ввиду тождественности частиц оба пути неразличимы, поэтому должна иметь место интерференция. Общая амплитуда перехода из $|a\rangle |b\rangle$ в $|\mathbf{x}_1\rangle |\mathbf{x}_2\rangle$

$$F_{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = e^{i\delta} \cdot \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle \langle \mathbf{x}_2 | b \rangle + e^{i\mu} \langle \mathbf{x}_2 | a \rangle \langle \mathbf{x}_1 | b \rangle. \quad (3)$$

Соотношение (3) должно быть справедливо независимо от типа регистрирующих приборов (т. е. не только в координатном представлении, но также и в любом другом). Это означает, что фазы δ и μ не зависят от квантовых чисел анализаторов \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 .

Легко показать, что фазы δ и μ не зависят также от выбора начальных состояний. Предположим, что одно из начальных состояний представляет собой суперпозицию $|d\rangle = \alpha |b\rangle + \beta |b'\rangle$. Тогда, согласно принципу суперпозиции,

$$F_{ad}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \alpha F_{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \beta F_{ab'}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad (4)$$

где $F_{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ определяется согласно (3), а

$$F_{ab'}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = e^{i\delta'} \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle \langle \mathbf{x}_2 | b' \rangle + e^{i\mu'} \langle \mathbf{x}_2 | a \rangle \langle \mathbf{x}_1 | b' \rangle. \quad (3')$$

С другой стороны,

$$F_{ad}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = e^{i\delta'} \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle (\alpha \langle \mathbf{x}_2 | b \rangle + \beta \langle \mathbf{x}_2 | b' \rangle) + \\ + e^{i\mu''} \langle \mathbf{x}_2 | a \rangle (\alpha \langle \mathbf{x}_1 | b \rangle + \beta \langle \mathbf{x}_1 | b' \rangle). \quad (3'')$$

Равенства (3'), (3'') и (4) совместны только при условии $\delta = \delta' = \delta''$ и $\mu = \mu' = \mu''$. Найдем теперь разность фаз δ и μ . По определению величины $F_{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ и $F_{ab}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$ представляют собой амплитуды одного и того же процесса, а именно — регистрации двух тождественных частиц в точках \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 . Поэтому должно иметь место равенство

$$|F_{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = |F_{ab}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)|^2. \quad (5)$$

Из соотношений (5) и (3) сразу следует, что

$$e^{i(\delta-\mu)} = e^{-i(\delta-\mu)}, \quad (6)$$

т. е.

$$e^{i(\delta-\mu)} = \pm 1. \quad (7)$$

Таким образом, разность фаз $(\delta - \mu)$ может быть равна 0 или π . Фазу δ мы можем без потери общности рассуждения положить равной нулю. Возвращаясь к (3), мы теперь можем написать

$$F_{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle \langle \mathbf{x}_2 | b \rangle \pm \langle \mathbf{x}_2 | a \rangle \langle \mathbf{x}_1 | b \rangle. \quad (8)$$

Вопрос о выборе знака в нерелятивистской квантовой механике может быть решен только постулативно. Сопоставление с экспериментом подсказывает, что для систем тождественных бозонов надо взять знак «плюс», для фермионов — «минус». Как известно, в рамках квантовой теории поля этот выбор строго обосновывается и перестает быть постулатом [5]. На основании сказанного (8) можно переписать в виде

$$F_{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle \langle \mathbf{x}_2 | b \rangle + (-1)^{2s} \langle \mathbf{x}_2 | a \rangle \langle \mathbf{x}_1 | b \rangle, \quad (9)$$

где s — величина спина тождественных частиц.

Таким образом, волновые функции и амплитуды переходов системы двух бозонов с одинаковыми внутренними состояниями всегда симметричны по отношению к перестановке аргументов, а для фермионов — антисимметричны. Системы из многих тождественных

частиц ведут себя аналогично. Стоит подчеркнуть, что сказанное относится не только к перестановке конечных состояний $|x_1\rangle$ и $|x_2\rangle$, но в равной мере — и к начальным состояниям $|a\rangle$ и $|b\rangle$. Еще одно замечание касается зависимости от времени, которая в (9) явно не раскрыта, но фактически вытекает из зависимости от времени начальных состояний $|a\rangle$ и $|b\rangle$. Более общая формула имеет вид

$$F_{ab}(x_1, x_2, t_1, t_2) = \langle x_1, t_1 | a \rangle \langle x_2, t_2 | b \rangle + (-1)^{2s} \langle x_2, t_2 | a \rangle \langle x_1, t_1 | b \rangle. \quad (10)$$

Сформулированный выше вывод о симметрии (или антисимметрии) амплитуд перехода остается в силе, если вместе с пространственными координатами x_1 и x_2 переставлять также соответствующие им моменты времени t_1 и t_2 .

В заключение заметим, что избранное нами доказательство симметричных свойств амплитуд перехода не является, конечно, единственно возможным (см. [6]). Оно обладает тем преимуществом, что свободно от избыточных построений, связанных с использованием уравнений движения, и явным образом основано на общем квантовомеханическом принципе суперпозиции и на столь же общем принципе интерференции амплитуд, соответствующих различным путям, приводящим к одному и тому же конечному состоянию; при этом выясняется, что единственным дополнительным моментом является только постулат о выборе знака. В § 4 будет показано, что сходный постулат следует также ввести при анализе поведения систем частиц с несовпадающими внутренними состояниями. Таким образом, и в этом последнем пункте речь идет об общем квантовомеханическом принципе, выходящем за те рамки, которыми обычно ограничивают проблему тождественности.

§ 3. Нормировка волновой функции

При обсуждении свойств амплитуды перехода речь может идти об амплитуде $F(x_1, x_2, t_1, t_2)$, зависящей от двух несовпадающих моментов времени t_1 и t_2 , либо — о более узком классе задач, описываемых волновой

функцией $\psi(x_1, x_2, t) = F(x_1, x_2, t)$, содержащей только один, единый аргумент t . Ниже мы ограничимся анализом нормировки именно волновой функции. Заметим также, что волновая функция $\psi(x_1, x_2, t)$ может и не зависеть от времени (с точностью до энергетического фазового множителя), если начальное двухчастичное состояние стационарно.

Равенство (10) при $t_1 = t_2 = t$ имеет вид

$$\psi_{ab}(x_1, x_2, t) = F_{ab}(x_1, x_2, t) = \\ = \langle x_1, t | a \rangle \langle x_2, t | b \rangle + (-1)^{2s} \langle x_2, t | a \rangle \langle x_1, t | b \rangle. \quad (11)$$

В дальнейшем наличие аргумента t будет подразумеваться, и тогда вместо (11) можно пользоваться соотношением (9). Величина $|\psi(x_1, x_2)|^2$ равна плотности вероятности найти две тождественные частицы в точках x_1 и x_2 . Если фиксировать показания первого и второго анализаторов в неперекрывающихся интервалах Δ_1 и Δ_2 , то при непрерывном спектре x_1 и x_2 суммарная вероятность регистрации тождественных частиц равна

$$P = \int_{\Delta_1} \int_{\Delta_2} |\psi(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2. \quad (12)$$

Для совпадающих интервалов ($\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$) в интеграле (12) дважды учитывается вероятность перехода в одно и то же состояние $|x_1\rangle \cdot |x_2\rangle$. Поэтому вероятность регистрации

$$P = 1/2 \int_{\Delta} \int_{\Delta} |\psi(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2. \quad (13)$$

Следовательно, условие нормировки имеет вид

$$1/2 \int \int |\psi(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 = 1, \quad (14)$$

где интегрирование распространяется на все возможные значения x_1 и x_2 .

Если квантовые числа x дискретны, то вместо (14) следует писать

$$\sum_x |\psi(x, x)|^2 + 1/2 \sum_{x_1 \neq x_2} |\psi(x_1, x_2)|^2 = 1. \quad (15)$$

Величина $\psi(x, x)$ в формуле (15) есть амплитуда вероятности регистрации двух тождественных частиц

в состояниях с одинаковыми наборами квантовых чисел (т. е. в одинаковых одночастичных состояниях)*).

Аналогично, для системы нескольких (N) тождественных частиц волновая функция $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ равна амплитуде вероятности зарегистрировать в момент времени t частицы в состояниях $|\mathbf{x}_1\rangle, |\mathbf{x}_2\rangle, \dots, |\mathbf{x}_N\rangle$, причем индексы $1, 2, \dots, N$ опять-таки нумеруют не частицы, а квантовые числа конечных одночастичных состояний. Условие нормировки при непрерывных значениях переменных имеет вид

$$\frac{1}{N!} \underbrace{\int \dots \int}_N |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = 1, \quad (16)$$

а для дискретных $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ вместо (16) следует написать

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{x}} |\psi(\mathbf{x}, \mathbf{x} \dots \mathbf{x})|^2 + \frac{1}{1!} \sum_{\mathbf{x}_1 \neq \mathbf{x}} \sum |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}, \mathbf{x} \dots \mathbf{x})|^2 + \\ + \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{x}_1 \neq \mathbf{x}_2 \neq \mathbf{x}} \sum \sum |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}, \mathbf{x} \dots \mathbf{x})|^2 + \\ + \dots + \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{x}_1 \neq \mathbf{x}_2 \neq \dots \neq \mathbf{x}_N} \sum \dots \sum |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N)|^2 = 1. \quad (17) \end{aligned}$$

Выше при выводе (11) неявно предполагалось, что векторы \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 соответствуют неодинаковым наборам квантовых чисел, т. е. что $\langle \mathbf{x}_1 | \mathbf{x}_2 \rangle = 0$. Ясно вместе с тем, что при непрерывном спектре равенство (11) остается справедливым и в пределе $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$ **). Это — следствие непрерывности волновой функции $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$. Заметим также, что в обсуждаемом случае автоматически выполняется равенство (14), т. е. волновая функция (11)

*) Хотя $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{x})$ входит в (15) иначе, чем $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, никакого разрыва непрерывности здесь нет, так как речь идет о дискретных квантовых числах. С другой стороны, для непрерывных состояний $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{x})$ входит в условие нормировки (14) так же, как и $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$.

**) Заметим, впрочем, что для непрерывных $|\mathbf{x}\rangle$ вопрос о структуре волновой функции $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}, t)$, т. е. при *точном* совпадении аргументов \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 , не имеет, по сути дела, значения, поскольку в этих условиях все наблюдаемые величины всегда относятся к каким-то конечным интервалам $\Delta \mathbf{x}_1$ и $\Delta \mathbf{x}_2$.

оказывается нормированной. Действительно,

$$\begin{aligned} \int \int_{\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2} |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = & \\ = \int \int_{\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2} \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle \langle \mathbf{x}_2 | b \rangle \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle^* \langle \mathbf{x}_2 | b \rangle^* d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + & \\ + \int \int_{\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2} \langle \mathbf{x}_2 | a \rangle \langle \mathbf{x}_1 | b \rangle \langle \mathbf{x}_2 | a \rangle^* \langle \mathbf{x}_1 | b \rangle^* d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + & \\ + (-1)^{2s} \int \int_{\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2} \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle \langle \mathbf{x}_2 | b \rangle \langle \mathbf{x}_2 | a \rangle^* \langle \mathbf{x}_1 | b \rangle^* d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + & \\ + (-1)^{2s} \int \int_{\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2} \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle^* \langle \mathbf{x}_2 | b \rangle^* \langle \mathbf{x}_2 | a \rangle \langle \mathbf{x}_1 | b \rangle d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. & \end{aligned}$$

Первый интеграл можно представить в виде произведения

$$\left(\int_{\mathbf{x}_1} \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle \langle \mathbf{x}_1 | a \rangle^* d\mathbf{x}_1 \right) \left(\int_{\mathbf{x}_2} \langle \mathbf{x}_2 | b \rangle \langle \mathbf{x}_2 | b \rangle^* d\mathbf{x}_2 \right) = \\ = \langle a | a \rangle \langle b | b \rangle = 1.$$

Этому же равен и второй интеграл. Остальные два, как показывает аналогичное рассуждение, равны $\langle a | b \rangle \langle a | b \rangle$, т. е. равны нулю. В итоге убеждаемся в справедливости условия нормировки (14), если исходные состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ ортогональны ($\langle a | b \rangle = 0$ *).

Заметим в этой связи, что в большинстве учебников и монографий (см., например, [7]) выражение для волновой функции двух тождественных частиц отличается от (11) множителем $1/\sqrt{2}$. Указанное отличие связано с тем, что обычно на волновую функцию тождественных частиц накладывается стандартное условие нормировки

$$\iint |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = 1,$$

не совпадающее с (14). При такой нормировке плотность вероятности регистрации двух тождественных частиц в точках \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 равна $2|\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2$, а не $|\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2$, как у нас.

*) Если спектр начальных состояний непрерывен, тот же результат, очевидно, сохраняет свою силу и при $|a\rangle \equiv |b\rangle$. Случай дискретного спектра требует специального рассмотрения (см. ниже).

Будем теперь считать, что величина x принимает дискретные значения, причем начальные состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ различаются ($\langle a|b\rangle=0$). Если $|x_1\rangle$ и $|x_2\rangle$ не совпадают, то структура волновой функции определяется в соответствии с (11). Однако при $|x_1\rangle=|x_2\rangle$ рассуждения с интерференцией двух амплитуд теряют свой смысл, и формула (11) становится неверной*). В этом случае для определения вида волновой функции следует воспользоваться условием нормировки (15).

Амплитуда перехода $\langle x|x|a\times b\rangle$ в конечное состояние $|x\rangle\cdot|x\rangle$ из начального состояния $|a\rangle\cdot|b\rangle$ может оказаться не равной функции $\psi_{ab}(x, x)$, которая получается, если подставить в (11) значения $x_1=x_2=x$. Поэтому имеет смысл ввести новую величину

$$\varphi_{ab}(x, x) = \langle x|x|a\times b\rangle.$$

Тогда равенство (15) запишется в виде

$$1/2 \sum_{x_1 \neq x_2} \sum |\psi_{ab}(x_1, x_2)|^2 + \sum_x |\varphi_{ab}(x, x)|^2 = 1, \quad (18)$$

равносильном также равенству

$$1/2 \left\{ \sum_{x_1} \sum_{x_2} |\psi_{ab}(x_1, x_2)|^2 - \sum_x |\psi_{ab}(x, x)|^2 \right\} + \sum_x |\varphi_{ab}(x, x)|^2 = 1. \quad (18')$$

Если выразить $\psi_{ab}(x_1, x_2)$ с помощью (11) и учесть тождества

$$\langle a|a\rangle = \sum_x \langle x|a\rangle \langle x|a\rangle^* = 1, \quad \langle b|b\rangle = \sum_x \langle x|b\rangle \langle x|b\rangle^* = 1$$

и

$$\langle a|b\rangle = \sum_x \langle x|a\rangle \langle x|b\rangle^* = 0,$$

то, как и в случае непрерывного спектра, легко показать, что

$$1/2 \sum_{x_1} \sum_{x_2} |\psi_{ab}(x_1, x_2)|^2 = 1.$$

Отсюда следует, что

$$\sum_x |\varphi_{ab}(x, x)|^2 = 1/2 \sum_x |\psi_{ab}(x, x)|^2. \quad (19)$$

*) Такое затруднение не возникает, если дело касается амплитуды $F_{ab}(x_1, x_2, t_1, t_2)$, определенной для двух разных моментов времени.

Для частиц с целым спином

$$\psi_{ab}(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = 2\langle \mathbf{x} | a \rangle \langle \mathbf{x} | b \rangle,$$

а для полуцелого спина $\psi_{ab}(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = 0$. Заметим, что амплитуда перехода из начального состояния $|a\rangle|b\rangle$ в конечное $|\mathbf{x}\rangle|\mathbf{x}\rangle$ по своему смыслу должна быть пропорциональна величине $\langle \mathbf{x} | a \rangle \langle \mathbf{x} | b \rangle$. Поэтому можно записать

$$\varphi_{ab}(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = \beta \langle \mathbf{x} | a \rangle \langle \mathbf{x} | b \rangle, \quad (20)$$

где β — константа, не зависящая от \mathbf{x} . Сопоставление (19) и (20) показывает, что для бозонов

$$\beta = \sqrt{2}, \quad (20')$$

а для фермионов

$$\beta = 0. \quad (20'')$$

Таким образом, при полуцелых значениях спина

$$\varphi_{ab}(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = 0, \quad (21)$$

что является математическим выражением принципа Паули *).

Остается рассмотреть две частицы, находящиеся в одном и том же исходном состоянии $|a\rangle$ (такие частицы могут, конечно, быть только бозонами). Здесь возникает такое же затруднение, как и при одинаковых конечных состояниях: нельзя уже говорить о двух различных путях и об интерференции между ними. Однако для нахождения амплитуды перехода от состояния $|a\rangle|a\rangle$ к состоянию $|\mathbf{x}_1\rangle \cdot |\mathbf{x}_2\rangle$ можно воспользоваться принципом, согласно которому амплитуды прямого и обратного процессов комплексно сопряжены. Поэтому, опираясь на (20) и (20'), получаем для волновой функции

$$\begin{aligned} \varphi_{aa}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \langle \mathbf{x}_1 \times \mathbf{x}_2 | a \times a \rangle = \langle a \times a | \mathbf{x}_1 \times \mathbf{x}_2 \rangle^* = \\ &= \sqrt{2} \langle a | \mathbf{x}_1 \rangle^* \langle a | \mathbf{x}_2 \rangle^*. \end{aligned}$$

* Амплитуда перехода $F_{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t_1, t_2)$, определенная для двух разных моментов времени, свойством (21) не обладает, т. е. при $\mathbf{x}_1 \rightarrow \mathbf{x}_2$ она, вообще говоря, в нуль не обращается. Вместе с этим из (10) видно, что $F_{ab}(\mathbf{x}, \mathbf{x}, t_1, t_2) \rightarrow 0$, если $t_1 \rightarrow t_2$.

Обращая порядок перехода еще один раз и соответственно производя еще одно комплексное сопряжение, приходим к окончательному результату

$$\varphi_{aa}(x_1, x_2) = \sqrt{2} \langle x_1 | a \rangle \langle x_2 | a \rangle. \quad (22)$$

При выводе (22) предполагалось, что $x_1 \neq x_2$. Если x — непрерывная величина, то тот же результат остается, очевидно, и для $x_1 = x_2$, причем автоматически выполняется также условие нормировки (14).

При дискретных x и $x_1 = x_2$ формула (22) уже не справедлива. Правильное выражение можно получить, опираясь на требование нормировки (15), рассуждая так же, как это было показано выше в случае различающихся начальных состояний. Результат имеет вид

$$\varphi_{aa}(x, x) = \langle x | a \rangle \langle x | a \rangle. \quad (23)$$

Мы всюду предполагали, что исходное двухчастичное состояние может быть представлено в виде произведения одночастичных состояний. Общий случай, когда оно является суперпозицией таких произведений, может быть проанализирован аналогичным образом. Подводя итоги, можно утверждать, что интерференция амплитуд неразличимых переходов в сочетании с условием нормировки вероятностей однозначно определяет структуру волновых функций тождественных частиц. Дополнительный постулат касается, как уже отмечалось выше, только проблемы выбора знаков в зависимости от спина, все остальное вытекает из самых общих принципов квантовой механики. Хотя в конкретных рассуждениях мы ограничились только двумя тождественными частицами, ясно, что сказанное относится, с соответствующими изменениями, и к системам, состоящим из любого числа частиц.

§ 4. Полная волновая функция двух частиц

Перейдем к системе частиц, обладающих внутренними квантовыми числами, не связанными с движением частицы как целого. Внутренние квантовые числа всегда дискретны и по определению характеризуют структуру частицы. Соответствующие операторы, действующие на суперпозиции, описывающие внутренние состояния, ком-

мутируют со всеми пространственными координатами и проекциями импульса частицы.

Начальное состояние одной из частиц системы запишем в виде $|a\rangle|C\rangle$, другой $|b\rangle|D\rangle$. Здесь $|a\rangle$ и $|b\rangle$ — ортогональные одночастичные состояния, характеризующие локализацию и движение частиц в пространстве, $|C\rangle$ и $|D\rangle$ — внутренние состояния, которые не предполагаются обязательно ортогональными. Конечное состояние формируется с помощью двух анализаторов, отбирающих одночастичные состояния типа $|x_1\rangle|X_1\rangle$ и $|x_2\rangle|X_2\rangle$; в частности, $|X_1\rangle$ и $|X_2\rangle$ могут относиться к определенным спиновым состояниям частиц. Состояния $|x_1\rangle$ и $|x_2\rangle$ снова считаются ортогональными, внутренние состояния $|X_1\rangle$ и $|X_2\rangle$ — произвольными*).

Как и раньше, в § 2, волновая функция ψ имеет смысл амплитуды перехода от начального состояния системы к конечному (для сокращения записи мы, как правило, не будем в явном виде детализировать, совпадают или не совпадают моменты срабатывания анализаторов t_1 и t_2). Буквальное повторение рассуждений, приводящих к соотношениям (9) и (10), показывает [4], что

$$\psi(x_1, x_2, X_1, X_2) = \langle X_1|C\rangle\langle X_2|D\rangle\langle x_1|a\rangle\langle x_2|b\rangle + \\ + (-1)^{2s}\langle X_1|D\rangle\langle X_2|C\rangle\langle x_1|b\rangle\langle x_2|a\rangle. \quad (24)$$

Выбор знаков предопределяется здесь тем обстоятельством, что при $|C\rangle \equiv |D\rangle \equiv |X_1\rangle \equiv |X_2\rangle$ соотношение (24) должно совпадать с (9) и (10). Следует специально подчеркнуть, что с точностью до множителя такой же результат автоматически вытекает и из более слабого требования совпадения только начальных или только конечных внутренних состояний (т. е. $|C\rangle \equiv |D\rangle$ либо $|X_1\rangle \equiv |X_2\rangle$).

*) Два анализатора, расположенные в одной пространственной области (когда $\langle x_1|x_2\rangle \neq 0$), могут отбирать либо ортогональные внутренние состояния ($\langle X_1|X_2\rangle = 0$) либо — совпадающие ($\langle X_1|X_2\rangle = 1$). Если же они находятся в разных местах (или, в более общем плане, — если $\langle x_1|x_2\rangle = 0$), степень неортогональности $|\langle X_1|X_2\rangle|$ может быть любой, т. е. внутренние состояния $|X_1\rangle$ и $|X_2\rangle$ могут быть отобраны произвольно.

Действительно, в любом из этих случаев соотношение (24) можно записать в виде

$$\psi \propto \langle x_1 | a \rangle \langle x_2 | b \rangle + (-1)^{2s} \langle x_1 | b \rangle \langle x_2 | a \rangle. \quad (24')$$

Вероятность перехода $P = |\psi|^2$. Если просуммировать ее по всем возможным внутренним квантовым числам конечных состояний, получим вероятность $W(x_1, x_2)$, соответствующую фиксированным пространственным конечным состояниям частиц системы. Легко показать, что

$$W(x_1, x_2) = |\langle x_1 | a \rangle|^2 \cdot |\langle x_2 | b \rangle|^2 + |\langle x_2 | a \rangle|^2 \cdot |\langle x_1 | b \rangle|^2 + 2 \cdot (-1)^{2s} \cdot |\langle C | D \rangle|^2 \cdot \text{Re}(\langle x_1 | a \rangle \langle x_2 | b \rangle \langle x_1 | b \rangle^* \langle x_2 | a \rangle^*). \quad (25)$$

Полученное выражение, как и следовало ожидать, имеет такую же структуру, как и формулы (6) и (6') гл. 5 для эффективного сечения рассеяния частиц с неортогональными внутренними состояниями. Вероятность $W(x_1, x_2)$ — непрерывная функция степени неортогональности $\langle C | D \rangle$ начальных внутренних состояний. При $\langle C | D \rangle = 1$ получаем выражение

$$W(x_1, x_2) = |\langle x_1 | a \rangle \langle x_2 | b \rangle + (-1)^{2s} \langle x_1 | b \rangle \langle x_1 | a \rangle|^2, \quad (25')$$

такое же, как для тождественных частиц без внутренней структуры (см. также (24')). С другой стороны, для ортогональных $|C\rangle$ и $|D\rangle$ (25) переходит в

$$W(x_1, x_2) = |\langle x_1 | a \rangle \langle x_2 | b \rangle|^2 + |\langle x_1 | b \rangle \langle x_2 | a \rangle|^2, \quad (25'')$$

что совпадает с вероятностью регистрации полностью различающихся частиц.

Аналогичный результат получается и при фиксации конечных внутренних состояний, сопровождаемой усреднением по всевозможным начальным состояниям, если $|C\rangle$, $|D\rangle$ и ортогональные к ним суперпозиции берутся с равными весами. Соответствующая вероятность

$$W(x_1, x_2, X_1, X_2) \propto |\langle x_1 | a \rangle|^2 \cdot |\langle x_2 | b \rangle|^2 + |\langle x_2 | a \rangle|^2 \cdot |\langle x_1 | b \rangle|^2 + 2 \cdot (-1)^{2s} \cdot |X_1 | X_2 \rangle|^2 \times \times \text{Re}(\langle x_1 | a \rangle \langle x_2 | b \rangle \langle x_1 | b \rangle^* \langle x_2 | a \rangle^*) \quad (26)$$

является теперь непрерывной функцией степени неортогональности конечных внутренних состояний $\langle X_1 | X_2 \rangle$;

два предельных случая, когда $|\langle X_1 | X_2 \rangle| = 1$ или $\langle X_1 | X_2 \rangle = 0$, соответствуют полностью тождественным и полностью различимым частицам. Как мы уже видели в связи с соотношением (24'), сходный непрерывный переход от не вполне различающихся частиц к тождественным следует также из (24) при фиксации начальных внутренних состояний и сближении конечных ($|X_1\rangle \rightarrow \rightarrow |X_2\rangle$) либо при фиксации конечных и сближении начальных ($|C\rangle \rightarrow |D\rangle$).

Полученные результаты относятся к любым переходам, т. е. имеют общее значение*). Поэтому, подводя итоги, можно констатировать, что квантовомеханический принцип интерференции амплитуд, соответствующих неразличимым путям, не только определяет структуру волновой функции (или амплитуды перехода) тождественных частиц, но приводит также и к непрерывному переходу между свойствами систем полностью различных и полностью тождественных частиц в случаях, когда возможны суперпозиции по каким-либо внутренним квантовым числам**).

Обратимся теперь к решению перестановочного «парадокса разрывности», сформулированного в начале § 1 (см. [8]). Если обсуждаемые там частицы не образуют из-за правила суперотбора суперпозиций (речь, скажем, идет об электроны и протоне), то их различие в рамках современной теории абсолютно, никакого непрерывного параметра близости не существует и нет ничего удивительного в том, что переход от пары таких частиц к

*) К случаям, когда начальные или конечные пространственные состояния совпадают, можно подойти так же, как в § 3; общая картина при этом не меняется, переход к тождественным частицам остается непрерывным. Ясно также, что вывод о непрерывности легко распространяется — с соответствующими очевидными изменениями — и на системы, содержащие несколько частиц.

**) Заметим, что рассуждения настоящего параграфа в принципе симметричны по отношению к взаимной перестановке внутренних и внешних состояний частиц. Поэтому начальные и конечные внутренние состояния можно было бы при желании выбрать ортогональными, а пространственные состояния — произвольными. Амплитуда перехода выражалась бы при этом по-прежнему с помощью (24), а вероятность перехода зависела бы непрерывно от величин $\langle a|b\rangle$ и $\langle x_1|x_2\rangle$, которые характеризовали бы степень близости пространственных состояний.

паре одинаковых частиц (скажем, к двум протонам) резко изменяет свойства системы.

Если суперпозиции возможны, положение изменяется. Пусть в ортогональных пространственных состояниях $|a\rangle$ и $|b\rangle$ находятся частицы, внутренним состояниям которых соответствуют некоторые суперпозиции $|C\rangle$ и $|D\rangle$. Тогда общее состояние системы можно записать в виде прямого произведения

$$|U\rangle = |a\rangle|C\rangle \times |b\rangle|D\rangle.$$

После перестановки $|C\rangle \rightleftharpoons |D\rangle$ получим новое состояние

$$|V\rangle = |a\rangle|D\rangle \times |b\rangle|C\rangle,$$

отличающееся, вообще говоря, от $|U\rangle$. Степень близости $|U\rangle$ и $|V\rangle$ можно, как обычно, характеризовать величиной $|\langle U|V\rangle|$. Поскольку скалярное произведение $\langle U|V\rangle$ является амплитудой перехода из состояния $|V\rangle$ в состояние $|U\rangle$, его следует вычислять по формуле (24), считая в конечном состоянии $|a\rangle = |x_1\rangle$, $|b\rangle = |x_2\rangle$, $|X_1\rangle = |C\rangle$ и $|X_2\rangle = |D\rangle$. Это приводит к равенству

$$\langle U|V\rangle = |\langle a|a\rangle| \cdot |\langle b|b\rangle| \cdot |\langle C|D\rangle| \cdot |\langle D|C\rangle| = |\langle C|D\rangle|^2,$$

т. е. степень неортогональности изменяется от единицы для одинаковых частиц (когда $|\langle C|D\rangle| = 1$) до нуля для частиц полностью различных (когда $\langle C|D\rangle = 0$). «Парадокс разрывности» исчез*).

* В этой связи обсудим еще процедуру реального превращения состояния $|U\rangle$ в $|V\rangle$. В той области пространства, в которой расположена частица, находящаяся в состоянии $|C\rangle$, надо поместить подходящее устройство, переводящее это внутреннее состояние в $|D\rangle$, а во второй из рассматриваемых областей — аналогичное устройство, превращающее $|D\rangle$ в $|C\rangle$. Если считать для определенности, что $|C\rangle$ и $|D\rangle$ соответствуют различным направлениям спина частицы, то речь может идти о поворотах спинов с помощью соответствующих магнитных полей. Чем ближе друг к другу состояния $|C\rangle$ и $|D\rangle$, тем меньшие углы поворота необходимы для осуществления преобразований $|C\rangle$ в $|D\rangle$ и $|D\rangle$ в $|C\rangle$; при $|C\rangle \rightarrow |D\rangle$ эти углы стремятся к нулю, чем обеспечивается непрерывный переход к системе тождественных частиц, когда $|C\rangle \equiv |D\rangle$ и $|U\rangle$ совпадает с $|V\rangle$.

К сходному выводу можно прийти и с помощью непосредственного сопоставления вида волновых функций состояний $|U\rangle$ и $|V\rangle$. Первому из них соответствует волновая функция

$$\psi(x_1, x_2, X_1, X_2) = \langle x_1|a\rangle\langle x_2|b\rangle\langle X_1|C\rangle\langle X_2|D\rangle + \\ + (-1)^{2s}\langle x_1, b\rangle\langle x_2, a\rangle\langle X_1|D\rangle\langle X_2|C\rangle,$$

второму — волновая функция

$$\psi(x_2, x_1, X_1, X_2) = \langle x_2|a\rangle\langle x_1|b\rangle\langle X_2|D\rangle\langle X_1|C\rangle + \\ + (-1)^{2s}\langle x_2|b\rangle\langle x_1|a\rangle\langle X_2|C\rangle\langle X_1|D\rangle^*).$$

Ясно, что при $|C\rangle \rightarrow |D\rangle$ обе функции непрерывно сближаются и переходят в функцию

$$\psi'(x_1, x_2, X_1, X_2) = \\ = \langle X_1|C\rangle\langle X_2|C\rangle\{\langle x_1|a\rangle\langle x_2|b\rangle + (-1)^{2s}\langle x_1|b\rangle\langle x_2|a\rangle\},$$

симметричную (либо антисимметричную) по отношению к перестановке пространственных координат x_1 и x_2 , как это и должно быть для тождественных частиц.

Заметим еще, что волновая функция ψ' совпадает с (9) не полностью, а лишь с точностью до множителя $\langle X_1|C\rangle\langle X_2|C\rangle$. Указанное отличие связано с тем, что ψ' является *полной* волновой функцией, в то время как волновая функция (9) зависит только от пространственных координат x_1 и x_2 . Если речь идет о частицах, внутренние состояния которых описываются суперпозициями, то естественным обобщением обычного понятия пространственной волновой функции может служить амплитуда регистрации частиц без изменения их внутренних состояний. Поэтому пространственную волновую функцию $\varphi(x_1, x_2)$ системы двух таких частиц можно получить, если в формулу (24) подставить $|X_1\rangle = |C\rangle$ и $|X_2\rangle = |D\rangle$. Это дает

$$\varphi(x_1, x_2) = \langle x_1|a\rangle\langle x_2|b\rangle + (-1)^{2s} \cdot |\langle C|D\rangle|^2 \langle x_1|b\rangle\langle x_2|a\rangle.$$

* Функция $\psi(x_2, x_1, X_1, X_2)$ получена из $\psi(x_1, x_2, X_1, X_2)$ в результате пространственной перестановки $x_1 \rightleftharpoons x_2$; если бы вместо нее была произведена перестановка внутренних квантовых чисел $X_1 \rightleftharpoons X_2$, то функция $\psi(x_1, x_2, X_1, X_2)$ превратилась бы в $\psi(x_1, x_2, X_2, X_1)$. Заметим, что $\psi(x_1, x_2, X_2, X_1) = (-1)^{2s} \psi(x_2, x_1, X_1, X_2)$.

Аналогично, $\varphi(x_2, x_1)$ получается, если в (24) подставить $|X_1\rangle = |D\rangle$ и $|X_2\rangle = |C\rangle$, т. е.

$$\varphi(x_2, x_1) = \langle x_2|a\rangle\langle x_1|b\rangle + (-1)^{2s} \cdot |\langle C|D\rangle|^2 \langle x_1|a\rangle\langle x_2|b\rangle.$$

При $\langle C|D\rangle = 0$ функции $\varphi(x_1, x_2)$ и $\varphi(x_2, x_1)$ резко отличаются друг от друга*). Чем ближе к единице величина $\alpha = |\langle C|D\rangle|$, тем меньше изменяется $|\varphi(x_1, x_2)|$ при перестановке аргументов x_1 и x_2 :

$$\begin{aligned} \varphi(x_1, x_2) - (-1)^{2s}\varphi(x_2, x_1) &= \\ &= (1 - \alpha^2) \{ \langle x_1|a\rangle\langle x_2|b\rangle - (-1)^{2s}\langle x_2|a\rangle\langle x_1|b\rangle \}. \end{aligned}$$

При $\alpha = 1$ получаем

$$\varphi(x_1, x_2) = \pm \varphi(x_2, x_1),$$

как и должно быть для тождественных частиц. Что же касается множителя $\langle X_1|C\rangle\langle X_2|C\rangle$, к которому сводится различие между $\psi'(x_1, x_2, X_1, X_2)$ и функцией (9), то в указанных условиях он обращается в единицу, т. е. обе волновые функции полностью совпадают.

§ 5. Полная перестановка

Под полной перестановкой понимают применение к некоторой двухчастичной волновой функции (амплитуде перехода) двух последовательных перестановок, координатной и внутренней, т. е. совместную операцию $x_1 \rightleftharpoons x_2$ и $X_1 \rightleftharpoons X_2$. Из (24) следует, что для частиц, образующих суперпозиции, полная перестановка либо не меняет амплитуды перехода (бозоны), либо изменяет только ее знак (фермионы**).

*) Заметим, что $\varphi(x_1, x_2) = \langle x_1|a\rangle\langle x_2|b\rangle$ и $\varphi(x_2, x_1) = \langle x_2|a\rangle\langle x_1|b\rangle$ совпадают в этом случае по смыслу (и по виду) с обычными волновыми функциями системы двух полностью различных частиц.

**) Амплитуда (24) зависит также от пространственных квантовых чисел начального состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ и от его внутренних квантовых чисел $|C\rangle$ и $|D\rangle$. Поэтому кроме полной перестановки, связанной с конечными состояниями, можно рассматривать и полную перестановку, связанную с начальными состояниями. Последняя операция обладает такими же свойствами как и первая, она не меняет амплитуды перехода для бозонов и меняет знак для фермионов.

Системы частиц, не образующих суперпозиций (например, протон и электрон или любые другие пары частиц, подчиняющиеся правилу суперотбора), ведут себя при полной перестановке точно так же [4, 9]. Действительно, рассмотрим две такие частицы $|X_1\rangle$ и $|X_2\rangle$, которые в целях терминологического удобства «объявляются» разными состояниями одной и той же частицы. Именно этот прием используется тогда, когда протон и нейтрон рассматриваются как разные состояния нуклона, π -мезоны с разными зарядами — как состояния пиона и т. д.

Волновая функция $\psi(x_1, x_2, X_1, X_2)$ имеет смысл амплитуды перехода к состоянию, в котором частица $|X_1\rangle$ оказывается в точке x_1 , а частица $|X_2\rangle$ — в точке x_2 . Поскольку волновая функция $\psi(x_2, x_1, X_2, X_1)$ связана с переходом в то же самое состояние (частица $|X_2\rangle$ в точке x_2 , частица $|X_1\rangle$ в точке x_1), должно иметь место равенство

$$\psi(x_2, x_1, X_2, X_1) = e^{i\delta} \psi(x_1, x_2, X_1, X_2), \quad (27)$$

справедливое для любых ψ , т. е. для любых начальных состояний (которые здесь явно не указаны) и любых конечных состояний*). Рассмотрим теперь вспомогательную амплитуду ψ' , определяемую соотношением

$$\psi'(x_1, x_2, X_1, X_2) = \psi(x_2, x_1, X_2, X_1). \quad (28)$$

Тогда на основании (27) имеем равенство

$$\psi'(x_2, x_1, X_2, X_1) = e^{i\delta} \psi'(x_1, x_2, X_1, X_2),$$

равносильное в связи с (28) равенству

$$\psi(x_1, x_2, X_1, X_2) = e^{i\delta} \psi(x_2, x_1, X_2, X_1). \quad (27')$$

Сопоставление (27) и (27') показывает, что

$$e^{2i\delta} = 1, \quad \text{т. е. } e^{i\delta} = \pm 1 \quad (**). \quad (29)$$

*) Конечное состояние, как и раньше, выделяется соответствующими анализаторами. Отличие состоит в том, что анализаторы могут теперь выделять только различающиеся внутренние состояния $|X_1\rangle$ и $|X_2\rangle$, но не могут выделять их суперпозиций.

**) Аналогичное соотношение (7) было доказано в свое время менее формальным путем, подчеркивающим интерференционный аспект проблемы. Если правила суперотбора запрещают существование суперпозиций состояний $|X_1\rangle$ и $|X_2\rangle$, то такой подход становится уже невозможным.

Поэтому (27) принимает вид

$$\psi(x_2, x_1, X_2, X_1) = \pm \psi(x_1, x_2, X_1, X_2), \quad (30)$$

т. е. амплитуда перехода действительно оказывается симметричной либо антисимметричной относительно полной перестановки. Выбор знака в нерелятивистской квантовой механике может быть только постулирован. С более общей точки зрения он вытекает из соответствующих теорем теории поля, согласно которым парам фермион — фермион отвечает знак «минус», а парам бозон — бозон и бозон — фермион — знак «плюс» *).

Если внутренние состояния частиц одинаковы, то симметрия по отношению к полной перестановке приводит, очевидно, к тем же следствиям, что и симметрия по отношению к перестановке пространственных координат. Определенные следствия имеют, как мы видели, место и в случае, когда внутренним состояниям частиц соответствуют суперпозиции со степенью неортогональности $\alpha \neq 1$. А что будет при ортогональных внутренних состояниях или когда частицы подчиняются правилу суперотбора и не образуют суперпозиций? Для ответа на этот вопрос надо сначала сказать несколько слов о системах, состояния которых не сводятся к прямому произведению одночастичных состояний, но могут быть представлены в виде суперпозиции таких произведений.

Ясно, что обсуждаемые системы не могут быть реализованы с помощью одночастичных анализаторов. Однако принципиально вполне возможны и фактически существуют анализаторы другого типа, не сводящиеся к совокупности независимых одночастичных анализаторов. Собственные состояния операторов, соответствующих таким анализаторам, характеризуются заданием квантовых чисел, относящихся ко всей системе в целом, в то время как внутренние квантовые числа отдельных частиц, образующих систему, оказываются неопределенными.

Обратимся, для примера, к системе двух π -мезонов — положительного и отрицательного, — связанных кулоновским притяжением. В основном состоянии ее орбитальный момент $l=0$. Попытка проанализировать

*) По этому поводу см., например, [10, 11]. Выбор знака для систем бозон — бозон и бозон — фермион согласуется с принципиальной возможностью «составить» бозон из четного числа фермионов.

импульсы π^+ и π^- показала бы, что одинаково часто встречаются состояния, в которых π^+ имеет импульс \mathbf{p} , а π^- — импульс $\mathbf{q} = -\mathbf{p}$, и состояния с обратными по знаку импульсами π^+ и π^- . Следовательно, в импульсном представлении рассматриваемая система описывается суперпозицией прямых произведений одночастичных состояний с определенными значениями импульсов. Возбужденному состоянию с орбитальным моментом $l=1$ соответствует сходная суперпозиция, но с другими значениями коэффициентов. В качестве анализатора, отделяющего состояние с $l=0$ от состояния с $l=1$, можно рассматривать превращение $(\pi^+\pi^-) \rightarrow 2\pi^0$, возможное только при четных орбитальных моментах.

Если от системы $\pi^+\pi^-$ перейти к позитронию, то возникает аналогичная картина, но кроме координатных состояний электрона и позитрона следует учитывать также их спиновые состояния. Анализатором, отделяющим ортопозитроний от парапозитрония (не сводящимся к совокупности одночастичных анализаторов), может служить аннигиляция: парапозитроний аннигилирует на два γ -кванта, ортопозитроний — на три. В качестве еще одного примера «коллективного анализатора» укажем на рассеяние каких-либо двух частиц, в ходе которого возникает промежуточный резонанс, т. е. отбираются состояния с определенными квантовыми числами всей системы в целом. Последний пример: в реакции $n+p \rightarrow \pi^0+d$ отбирается начальное состояние системы нуклонов с изотопическим спином $T=1$ и возникает конечное состояние нуклонов с $T=0$; проекции изотопических спинов каждого из нуклонов, входящих в состав дейтрона, определенного значения не имеют.

Рассматриваемые состояния, не сводящиеся к прямым произведениям одночастичных состояний, иногда можно представить в виде прямого произведения пространственного двухчастичного состояния на внутреннее двухчастичное состояние. Таким свойством обладают, в частности, парапозитроний и ортопозитроний в основном состоянии (у них орбитальный момент $l=0$, а спиновый момент j равен нулю и соответственно единице), дейтрон (у него изотопический спин $T=0$, спиновый момент $j=1$, а орбитальный момент является некоторой суперпозицией $l=0$ и $l=2$) и многие другие системы.

Подчеркнем, что, говоря о пространственных двухчастичных состояниях, мы в данном случае имеем в виду не движение всей системы в целом (оно нас сейчас не интересует), а только лишь относительное движение составляющих ее частиц.

Если состояние системы является прямым произведением двухчастичного пространственного состояния на двухчастичное внутреннее, то ее волновая функция оказывается произведением двух функций, пространственной и внутренней. Аргументы последней дискретны и относятся к соответствующему вспомогательному пространству: спиновому, изотопическому и т. д. При такой структуре волновой функции требование симметрии (или антисимметрии) относительно полной перестановки приводит к ряду важных выводов о свойствах и поведении системы, которые остаются в силе и при наличии правила суперотбора. Для того чтобы судить о характере этих выводов, лучше всего обратиться к конкретным примерам.

§ 6. Некоторые следствия из симметрии при полной перестановке

Система $\pi^+\pi^-$. Перестановка внутренних квантовых чисел означает здесь замену π^+ на π^- и π^- на π^+ , т. е. сводится к замене частицы на античастицу (зарядовому сопряжению). Если относительный орбитальный момент системы $\pi^+\pi^-$ четен, ее пространственная волновая функция симметрична, т. е. не меняется при перестановке координат частиц или их импульсов. По отношению к полной перестановке волновая функция системы бозонов также симметрична. Отсюда следует, что внутренняя часть волновой функции $\pi^+\pi^-$ симметрична по отношению к зарядовому сопряжению, т. е. система $\pi^+\pi^-$ обладает определенной зарядовой четностью $C = +1$. Аналогично доказывается, что при нечетном орбитальном моменте зарядовая четность системы $\pi^+\pi^-$ отрицательна, т. е. $C = -1$ *).

Подчеркнем, что все это остается справедливым и при несохранении зарядовой четности. Если же она

*) CP -четность системы $\pi^+\pi^-$ всегда равна $+1$. То же самое относится и к паре $K^0\bar{K}^0$ (см. ниже).

сохраняется, из сказанного немедленно следуют некоторые правила отбора. В частности, процесс $\pi^+ + \pi^- \rightarrow 2\gamma$ оказывается запрещенным при нечетном относительном орбитальном моменте, а процесс $\pi^+ + \pi^- \rightarrow 3\gamma$ — при четном (зарядовая четность фотона отрицательна).

Система $K^0\bar{K}^0$. Рассуждения, сходные с только что проведенными, приводят к следующим выводам: пары $K_1^0 K_2^0$ не могут иметь четного орбитального момента, пары $K_1^0 K_1^0$ и $K_2^0 K_2^0$ — нечетного (при этом следует учитывать, что относительная зарядовая четность K_1^0 - и K_2^0 -мезонов отрицательна). Сказанное, между прочим, объясняет, почему для ϕ^0 -мезона, имеющего спин $s=1$, распад $\phi^0 \rightarrow K_1^0 + K_1^0$ запрещен, а распад на пару $K_1^0 K_2^0$ разрешен.

Позитроний. Полная перестановка сводится здесь к трем операциям: перестановке координат электрона и позитрона, перестановке их спинов и зарядовому сопряжению. Если ограничиться S -состоянием, когда орбитальный момент $l=0$, то спин системы j может быть равен единице (ортопозитроний) либо нулю (парапозитроний). При $j=1$ спиновая волновая функция, как известно, симметрична относительно перестановки проекций спина. Координатная волновая функция s -состояния также симметрична. С другой стороны, волновая функция двух фермионов антисимметрична относительно полной перестановки. Отсюда вытекает, что зарядовое сопряжение должно изменять знак волновой функции, т. е. зарядовая четность ортопозитрония оказывается отрицательной ($C=-1$). Что касается парапозитрония, то спиновая часть его волновой функции антисимметрична, следовательно, его зарядовая четность положительна ($C=+1$).

В электромагнитных взаимодействиях зарядовая четность сохраняется. Это означает, что аннигиляция на два γ -кванта запрещена для ортопозитрония, а на три γ -кванта — для парапозитрония.

Система pp . Имеется в виду аналог позитрония, когда протон и антипротон связаны кулоновскими силами и их относительный орбитальный момент $l=0$. Ясно, что все сказанное о позитронии справедливо и здесь. Заметим также, что в общем случае, когда $l \neq 0$, систе-

ма $p\bar{p}$ обладает зарядовой четностью $C = (-1)^{j+1}$, где j — суммарный спиновый момент нуклонов. Поскольку внутренние четности p и \bar{p} противоположны, CP -четность системы $p\bar{p}$ равна $(-1)^{j+1}$. Это означает, что для синглетного состояния процессы аннигиляции $p\bar{p} \rightarrow \pi^+\pi^-$ и $p\bar{p} \rightarrow K^0\bar{K}^0$ запрещены.

Дейтрон. Для того чтобы произвести полную перестановку, надо переставить координаты нуклонов, их спины и осуществить изотопическое сопряжение, т. е. протон заменить нейтроном, а нейтрон — протоном. Как известно, полный момент дейтрона равен единице, а внутренняя четность положительна (если пренебречь вкладом слабых взаимодействий, не сохраняющих четность). Отсюда следует, что суммарный спиновый момент нуклонов равен единице, а пространственная часть волновой функции соответствует суперпозиции S - и D -состояний с орбитальными моментами $l=0$ и $l=2$. Стало быть, пространственная и спиновая перестановки не меняют знака волновой функции, а тогда изотопическая часть волновой функции обязана быть антисимметричной. Это означает, что изотопический спин дейтрона равен нулю.

Полученный вывод влечет за собой определенные физические следствия, если ввести какие-то дополнительные ограничения, связанные с изотопическим спином T . Речь может идти об изотопической инвариантности в сильных взаимодействиях, правиле отбора $\Delta T=0,1$ в электромагнитных взаимодействиях и т. д. В качестве примера укажем на известное утверждение о связи эффективных сечений реакций $p+p \rightarrow d+\pi^+$ и $n+p \rightarrow d+\pi^0$, вытекающее из закона сохранения изотопического спина в сильных взаимодействиях ($\sigma_{\pi^+} = 2\sigma_{\pi^0}$). Роль этого закона (и других аналогичных законов) сводится к установлению связи между изотопическими спинами нуклонов и пионов, к объединению их в единую логическую систему; без такого объединения изотопических спинов разных частиц получать какие-либо содержательные выводы было бы невозможно *).

*) По-видимому, имеет смысл говорить о следующей логической схеме: изотопический спин, зарядовая четность и другие внутренние квантовые числа системы сходного рода формально могут быть вве-

Снова два π -мезона. Раньше это были π^+ и π^- , сейчас — пионы с любыми зарядами. Из симметрии по отношению к пространственной перестановке сразу же следует, что пара одинаковых пионов ($\pi^+\pi^+$, $\pi^-\pi^-$ или $\pi^0\pi^0$) всегда имеет четный орбитальный момент. А что можно сказать о произвольной паре пионов — в том числе и разных, — исходя из требования симметрии при полной перестановке? Полная перестановка разделяется в данном случае на пространственную перестановку и перестановку зарядов частиц, т. е. перестановку проекций их изотопических спинов. Четному орбитальному моменту соответствует симметрия относительно пространственной перестановки. Следовательно, должна быть симметрия и при перестановке изотопической. А это, в свою очередь, означает, что изотопический спин системы T обязательно четен, т. е. $T=0$ или $T=2$. Для систем $\pi^+\pi^+$ и $\pi^-\pi^-$ этот вывод тривиален, так как для них проекция $T_z = \pm 2$ и значение $T=1$, конечно, исключается. Тривиальность исчезает для систем $\pi^+\pi^-$ и $\pi^0\pi^0$; что же касается систем $\pi^+\pi^0$ и $\pi^-\pi^0$, то для них возможность $T=0$ также исключается (так как проекция $T_z = \pm 1$) и остается только одно вполне определенное значение $T=2$. Для нечетных орбитальных моментов должна быть антисимметрия по изотопической перестановке, что совместимо только с изотопическим спином $T=1$.

Как и в предыдущем примере с дейтроном, полученные выводы с учетом дополнительного требования изотопической инвариантности или каких-то определенных правил ее нарушения (типа $\Delta T = 1/2$ в слабых взаимодействиях) приводят к определенным следствиям, регулирующим протекание различных конкретных процессов (например, в реакции $\pi^+d \rightarrow \pi^+ + \pi^0 + d$ и при распаде $K^0 \rightarrow \pi^- + \pi^0 + e^+ + \nu$ вероятность не должна изменяться при перестановке импульсов пионов [12, 13]).

дены в связи со свойствами полной перестановки; реальное значение они приобретают только на втором этапе, после установления законов сохранения или каких-либо других правил, регулирующих поведение этих квантовых чисел в ходе тех или иных физических процессов. Именно благодаря этим законам сохранения реализуются обсуждаемые двухчастичные состояния, волновая функция которых обладает определенной внутренней симметрией.

§ 7. «Энергетический спин»

Одно из приложений полной перестановки полезно проанализировать более подробно. Рассмотрим основное и возбужденное состояния некоторого ядра; определенности ради предположим, что ядро — бозон, его основное состояние не имеет спина, а спин возбужденного состояния равен единице*). Будем говорить, что основное и возбужденное состояния соответствуют двум разным проекциям так называемого «энергетического спина» [14], равного половине, и введем обычные в теории спина обозначения $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$.

Пусть теперь имеется система из двух таких ядер, находящихся в различных и фиксированных точках пространства. В энергетическом плане здесь есть три разные возможности, когда оба ядра находятся в основном состоянии, оба возбуждены либо возбуждено лишь одно ядро. Из этих возможностей в дальнейшем нас будет интересовать только последняя.

Если первое ядро возбуждено, а второе — нет, то состояние системы можно записать в виде $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2$, в об-

ратном случае имеем состояние $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2$. Состояния эти, очевидно, вырождены. Они же, если пренебречь излучением, стационарны. Учет излучения меняет картину.

Состояние $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2$ уже не является стационарным

(точнее, квазистационарным, так как есть излучение), потому что γ -квант, испущенный первым ядром, может поглотиться вторым ядром, а это равносильно переходу

$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2$ в $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2$. То же самое относится к состоянию

$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2$, оно также перестает быть стационарным.

*) Трехкратное вырождение возбужденного состояния по проекциям обычного спина не имеет принципиального значения в интересующем нас сейчас вопросе и для простоты в дальнейшем мы его не будем учитывать (см., впрочем, [15]).

Из симметрии задачи следует, что квазистационарными, т. е. обладающими определенными значениями энергии и определенными временами жизни, будут состояния

$$\frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2}{\sqrt{2}} \quad \text{и} \quad \frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2}{\sqrt{2}}.$$

Эти же состояния обладают определенными значениями полного «энергетического спина». Первому из них, симметричному по внутренней перестановке, соответствует «энергетический спин» единица, антисимметричному — нуль. Можно также показать, что симметричное состояние обладает меньшим временем жизни, а антисимметричное — большим; в длинноволновом пределе, когда длина волны γ -квантов велика по сравнению с расстоянием между ядрами, антисимметричное состояние оказывается стабильным, поскольку амплитуды излучения γ -кванта каждым из ядер взаимно гасятся [15].

Предположим, что рассматриваемые ядра входят в состав двухатомной молекулы. Пространственное состояние такой системы симметрично относительно координатной перестановки, если внутренний орбитальный момент l четен, и антисимметрично для нечетных l^*). Наши ядра — бозоны; следовательно, должна быть симметрия относительно полной перестановки. Отсюда вывод: четным l соответствуют «энергетический спин» единица и малое время жизни, нечетным l — нулевой «энергетический спин» и большое время жизни **).

*) Если момент электронной оболочки молекулы равен нулю, то каждому значению l , кроме $l=0$, соответствуют три стационарных состояния с полными моментами $j=l-1$, l и $l+1$. На интересующих нас выводах это обстоятельство существенно не отражается.

**) Детальный анализ всей проблемы выходит за рамки настоящей книги (см. в этой связи [15]). Заметим только, что для состояний с нечетным l в длинноволновом пределе излучение γ -кванта вообще запрещено. Доказательство такое же, как и для системы с закрепленными ядрами. Этот же вывод можно получить, основываясь на малости импульса отдачи, недостаточного для изменения орбитального момента молекулы в процессе излучения. Отсюда следует обсуждаемый запрет, так как в противном случае два одинаковых бесспиновых ядра имели бы после испускания γ -кванта нечетный относительный орбитальный момент.

Другие типы возбуждений. Говоря об «энергетическом спине», мы конкретно имели в виду возбужденные ядра, испускающие γ -кванты. В более общем плане ядра эти можно конечно заменить атомами или другими элементарными излучателями, а γ -кванты — более мягкими фотонами. Собственно говоря, теория «энергетического спина» первоначально была развита в длинноволновом пределе, т. е. как раз для этого случая [14]. Менее тривиальное обстоятельство состоит в том, что роль фотонов могут играть любые другие частицы.

Пусть, например, одно из ядер α -активно и после α -распада переходит в другое ядро, которое, поглощая α -частицу, в свою очередь, может превратиться в первое ядро. Тогда, повторяя шаг за шагом все прежние рассуждения, мы приходим к такой же картине, как и при излучении γ -квантов. Обсуждаемое различие времен жизни зависит от отношения длины волны излучаемых α -частиц к размерам молекулы. В реальной ситуации величина этого отношения настолько мала, что экспериментальное изучение явления в настоящее время практически невозможно. Академичность постановки вопроса не уменьшает по нашему мнению принципиальной важности конечных выводов, которые в других конкретных условиях могут оказаться и практически важными.

Подчеркнем, что рассматриваемые ядра имеют разные заряды и разные барионные числа, т. е. они подчиняются правилу суперотбора, запрещающему одночастичные суперпозиции. С другой стороны, эти ядра не относятся к одному изотопическому мультиплету (как это имело место в примерах с двумя нуклонами) и не являются частицей и античастицей (как в примерах с позитронием, $K\bar{K}$ и т. д.). И все же требование симметрии по отношению к полной перестановке приводит к вполне определенным и наблюдаемым следствиям о поведении систем, состоящих из таких ядер*).

От α -распада естественно перейти к испусканию какого-либо фермиона. Примером может служить нейт-

*) Дополнительный динамический принцип, играющий роль, аналогичную изотопической инвариантности или сохранению зарядовой четности, в данном случае состоит в отмеченной уже ранее симметрии резонансного взаимодействия через поле излучения относительно внутренней перестановки.

ронный резонанс, при распаде которого образуется свободный нейтрон и ядро в основном состоянии. Пусть двухатомная молекула содержит такое ядро и соответствующий резонанс. Тогда будут иметь место явления того же типа, как и в рассмотренном выше примере с α -распадом, т. е. вероятность испускания нейтрона будет зависеть от четности орбитального момента молекулы. Подчеркнем одну важную особенность, состоящую в том, что ядру-бозону обязательно соответствует нейтронный резонанс — фермион, а в паре с ядром-фермионом выступает резонанс — бозон. То же самое будет, очевидно, в любом процессе с излучением фермиона. Отсюда следует, что сформулированному ранее утверждению о наличии определенного типа симметрии в системе бозон — фермион (см. стр. 204) можно, вопреки первому впечатлению, придать физический смысл, несмотря на правило суперотбора, запрещающее суперпозиции между бозоном и фермионом. Как и в других сходных случаях, рассмотренных в § 5, причина состоит в том, что правило суперотбора запрещает интерференцию одночастичных состояний, но не накладывает ограничений на интерференцию различных двухчастичных состояний, в частности состояний систем типа бозон — фермион.

Говоря об «энергетическом спине», мы все время считали одну из частиц системы нестабильной (возбужденное ядро, резонанс и т. д.). Фактически это требование не обязательно, сходные явления могут быть и для пар частиц, которые сами по себе стабильны, но, находясь близко друг к другу, способны к обмену внутренними квантовыми числами. Для выяснения сути дела начнем с чисто академического примера. Пусть в одной точке находится дейтрон, в другой — ${}^3\text{He}$. Будучи изолированы, оба ядра стабильны, но когда они рядом, возможен переход протона от гелия к дейтрону. При таком переходе возникает новое состояние, в котором дейтерий и гелий меняются местами. Впрочем, из-за малости радиуса действия ядерных сил вероятность обмена резко падает с расстоянием между ядрами, и обычно с такой возможностью можно не считаться.

Бывают, однако, случаи, когда аналогичный обмен играет существенную роль. Один из них реализуется в системе, состоящей из атома водорода и дополнительного

«голового» протона. Миграция электрона от одного протона к другому, связанная с прохождением через потенциальный кулоновский барьер может здесь рассматриваться в терминах обмена внутренними квантовыми числами двух частиц — протона и атома водорода. Волновые функции стационарных состояний такой системы должны быть симметричными или антисимметричными по отношению к внутренней перестановке, т. е. должны обладать определенными значениями «энергетического спина». Дальнейшее развитие этих представлений позволяет построить теорию ионизированной молекулы водорода, обладающей только одним электроном (см. [16], гл. 8). Сходным образом можно подойти и к теории дейтрона, считая, что аналогом электрона в предыдущем примере является здесь π -мезон. Этот вопрос также рассмотрен в гл. 8 книги [16]. Заметим, что в данном случае «энергетический спин» совпадает с изотопическим.

§ 8. Условия возникновения интерференции

Почти все, о чем шла речь до сих пор, основывалось на интерференции и принципе суперпозиции. В связи с этим стоит специально обсудить в общих чертах условия, при которых их следует учитывать. Мы постараемся это сделать, не выходя слишком далеко за рамки, определяемые темой книги. Задача состоит в конкретизации общего квантовомеханического принципа, согласно которому интерференция имеет место тогда, когда несколько разных путей приводят к одному и тому же конечному состоянию.

Начнем с одиночного «генератора», создающего пучок частиц двух типов; соответствующие им состояния $|A\rangle$ и $|B\rangle$ будем считать ортогональными. Возникает вопрос, что именно образуется в «генераторе», — суперпозиция $|C\rangle = \alpha|A\rangle + \beta|B\rangle$ либо некогерентная смесь $|A\rangle$ и $|B\rangle$ с относительными вероятностями $|\alpha|^2$ и $|\beta|^2$? Единого ответа на этот вопрос нет, ответ зависит от конкретных условий генерации*).

*) Вообще говоря, речь может идти о смешанном состоянии, которое описывается матрицей плотности с не равными нулю недиагональными элементами (см. примечание на стр. 143).

Интересующее нас конечное состояние комбинируется из состояния «генератора» после акта излучения частицы и состояния самой частицы. Поэтому для возникновения суперпозиции необходимо, чтобы образование частиц обоих возможных типов приводило «генератор» в одно и то же конечное состояние.

Предположим, что частицы $|A\rangle$ и $|B\rangle$ отличаются электрическим зарядом. Тогда испусканию каждой из них соответствуют разные — отличающиеся величиной заряда — конечные состояния «генератора». Следовательно, суперпозиции нет, а есть некогерентная смесь: в одних актах образуются частицы типа $|A\rangle$, в других — типа $|B\rangle$. То же самое, конечно, верно и для частиц, отличающихся барионным или лептонным зарядами и т. д. В рассмотренном примере отсутствие суперпозиций связано с законом сохранения электрического заряда в любых мыслимых процессах.

Вместе с тем законы сохранения не всегда препятствуют образованию суперпозиций. Так, в частности, обстоит дело, когда состояния $|A\rangle$ и $|B\rangle$ отличаются друг от друга значениями внутренней четности, спина или изотопического спина (но не его проекции $T_z!$). Изотопический спин, как и электрический заряд, сохраняется в процессах генерации, связанных с сильными взаимодействиями. Однако правила сложения изотопических спинов таковы, что, несмотря на закон сохранения полного изотопического спина, при испускании частиц, обладающих разными T , «генератор» каждый раз может оказаться в одном и том же конечном состоянии, а в случае электрического заряда и других сходных с ним квантовых чисел такая возможность исключена.

Если частицам $|A\rangle$ и $|B\rangle$ соответствуют различные квантовые числа такой физической величины, которая не сохраняется в процессе генерации, то в «генераторе» заведомо могут возникать суперпозиции. В реакциях типа $\pi^- + p \rightarrow \Lambda^0 + K^0$ возникают суперпозиции по различным значениям комбинированной четности CP , имеющие вид $|K^0\rangle = (|K_1^0\rangle + |K_2^0\rangle)/\sqrt{2}$. CP -инвариантность взаимодействия не является здесь помехой, так как понятие комбинированной четности имеет определенный смысл только применительно к так называемым «абсолютно нейтральным» системам (K_1^0 - и K_2^0 -частицы,

π^0 -мезоны, совокупность нескольких π^0 -мезонов и т. д.); что касается начального и конечного состояний рассматриваемой реакции, то они к числу «абсолютно нейтральных» не принадлежат.

K_1^0 - и K_2^0 -частицы обладают не только разными CP -четностями, но и разными значениями массы. Поэтому в последнем примере мы сталкиваемся также с суперпозициями по массам. Условия возникновения таких суперпозиций уже обсуждались в § 3 гл. 5. Они сводятся к достаточной малости характерного времени, связанного с работой «генератора». Если это время слишком велико, суперпозиция переходит обычно в некогерентную смесь [9].

Процесс генерации является в нашем анализе только первым этапом. Если уже на этом этапе возникает некогерентная смесь, любые последующие интерференционные явления полностью исключаются. Генерация суперпозиции делает их возможными, но только при выполнении определенных дополнительных требований, связанных с условиями регистрации. Суть этих требований состоит в том, чтобы акт регистрации различных компонент суперпозиции приводил к одному и тому же конечному состоянию анализатора. Конкретный анализ сходен с тем, который был проведен применительно к акту генерации. Подчеркнем, что наблюдение интерференции при регистрации суперпозиции состояний с разными массами предполагает достаточную кратковременность работы анализатора. В противном случае интерференционные «биения» осредняются и результаты получаются такими же как для смеси.

Подводя итоги, можно сказать так: одиночная генерация частиц сопровождается интерференцией в тех случаях, когда, несмотря на наличие нескольких возможных путей (т. е. нескольких возможных промежуточных состояний), после акта генерации и последующего акта регистрации возникает одно и то же конечное состояние системы в целом.

Обратимся к парному рождению, когда частицы $|A\rangle$ и $|B\rangle$ возникают совместно, например, в акте рассеяния или распада. Вообще говоря, в таких процессах возможна также генерация пар тождественных частиц $|A\rangle + |A\rangle$ и $|B\rangle + |B\rangle$, но на поведении таких пар мы

сейчас для простоты останавливаться не будем. К тому же существуют реакции, в которых образование пар $|A\rangle + |A\rangle$ и $|B\rangle + |B\rangle$ запрещено. Примером может служить двухчастичный распад частицы с изотопическим спином $T=1$, если $|A\rangle$ имеет изотопический спин ноль, а $|B\rangle$ — изотопический спин единица с проекцией ноль*).

Итак, дальше мы будем считать, что возникают одни только пары $|A\rangle + |B\rangle$, и будем рассматривать их в системе центра инерции, в которой частицы летят в противоположных направлениях θ и $\pi - \theta$. Тогда возможны события двух типов: когда в направлении θ летит частица $|A\rangle$, а под углом $\pi - \theta$ летит $|B\rangle$ и когда импульсы частиц изменяются на обратные. Ясно, что в обоих случаях «генератор» может оказаться в одном и том же конечном состоянии**), поэтому возникает не смесь, а суперпозиция двухчастичных состояний $|A\rangle_1 |B\rangle_2$ и $|A\rangle_2 |B\rangle_1$. Если через $f(\theta)$ обозначить амплитуду вылета частиц типа $|A\rangle$ под углом θ , то на основании описанных ранее свойств полной перестановки эту суперпозицию следует записывать в виде, который, по существу, совпадает с формулой (9) гл. 5:

$$|X\rangle = f(\theta) |A\rangle_1 |B\rangle_2 \pm f(\pi - \theta) |A\rangle_2 |B\rangle_1. \quad (31)$$

Будет или не будет интерференция, зависит теперь от способа регистрации полученного состояния. В частности, она возникает, если имеются два независимых анализатора, каждый из которых выделяет некоторые определенные суперпозиции состояний $|A\rangle$ и $|B\rangle$, и не возникает, если хотя бы один анализатор выделяет какое-то из этих базисных состояний в чистом виде (см. § 5 гл. 5).

Допустим, что в отношении частиц $|A\rangle$ и $|B\rangle$ действует правило суперотбора, т. е. они обладают разными электрическими зарядами или разными значениями

*) Возникновение пары $|A\rangle + |A\rangle$ противоречит сохранению изотопического спина, образование $|B\rangle + |B\rangle$ также запрещено, поскольку коэффициент Клебша — Гордана $C_{10;10}^{10} = 0$.

**) Предполагается, что речь идет о действительно парном образовании двух частиц в одном акте, а не о двух независимых одиночных «генераторах», условно «объявленных» единой системой. В последнем случае вместо суперпозиции (31) возникает смесь состояний $|A\rangle_1 |B\rangle_2$ и $|A\rangle_2 |B\rangle_1$.

каких-либо других квантовых чисел такого же рода. Тогда любые одночастичные анализаторы регистрируют именно $|A\rangle$ и $|B\rangle$, но не их суперпозиции, и на первый взгляд кажется, что никакая интерференция вообще невозможна. Практически такой вывод почти всегда оказывается правильным, но в принципе возможны условия, обеспечивающие интерференцию и в этом случае.

Для ее возникновения достаточно свести каким-либо способом излученные частицы в одну точку и наблюдать результат их взаимодействия. На рис. 6 показана схема

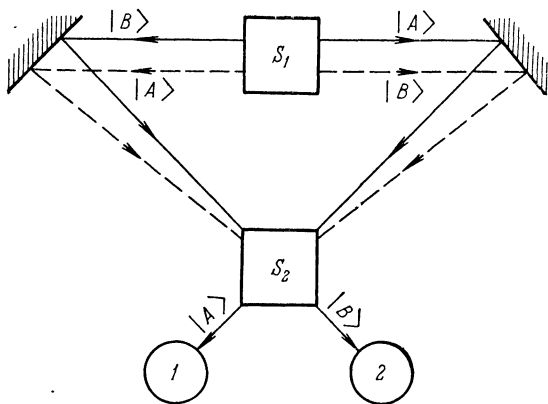


Рис. 6.

возможного эксперимента с зеркалами. Частицы $|A\rangle$ и $|B\rangle$ вылетают из источника S_1 , отражаются от зеркал, рассеиваются друг на друге (или на дополнительном рассеивателе) в точке S_2 , после чего регистрируются счетчиками 1 и 2. Возможны события двух типов: в первый счетчик попадает частица $|A\rangle$, а во второй — $|B\rangle$ и наоборот. Разумеется, никакой интерференции здесь нет, так как конечные состояния полностью различимы.

Однако в рамках каждого из типов (для определенности остановимся на первом), в свою очередь, есть два пути: один из них символически показан на рис. 6 сплошными линиями, другой — пунктиром. Для этих двух путей конечные состояния одинаковы, следовательно

но, их амплитуды интерферируют*). Заметим, что частицы $|A\rangle$ и $|B\rangle$ меняются местами дважды, сначала в точке S_1 , потом — в S_2 . Поэтому выбор знака в (31) для анализа обсуждаемой интерференции не имеет значения; амплитуды, отвечающие обоим путям, всегда складываются. Сходная интерференция будет иметь место для любого взаимодействия частиц $|A\rangle$ и $|B\rangle$ в точке S_2 — образования этими частицами связанной системы, аннигиляции (если речь идет о частице и античастице), генерации новых частиц и т. д.

§ 9. Заключительные замечания

Говоря о тождественности, мы все время имели дело только с очень простыми и общими квантовомеханическими идеями. Простота подхода в сочетании с его непривычностью может привести к ряду кажущихся затруднений. Некоторые из этих мнимых проблем рассмотрены ниже в форме вопросов и ответов.

Вопрос. Как можно связывать возможность непрерывного перехода от различных частиц к тождественным со свойствами суперпозиций, когда существуют правила суперотбора, запрещающие во многих случаях само существование суперпозиций?

Ответ. Действительно, K^0 -мезон и, скажем, ортопозитроний не образуют суперпозиций и соответственно между ними нет никакого непрерывного перехода. Но такой переход есть между K^0 -мезоном и \bar{K}^0 -мезоном, а также между ортопозитронием и парапозитронием. Во все не утверждается, что данное состояние образует суперпозиции с любым другим, но всегда найдутся такие состояния, которые образуют суперпозиции с данным. Поэтому нет состояний, выступающих изолированно по отношению ко всем другим, и любое состояние является членом какого-то непрерывного семейства (или каких-то непрерывных семейств) суперпозиций. В рамках каждого

* Сказанное справедливо, конечно, и для частиц $|A\rangle$ и $|B\rangle$, не подчиняющихся правилу суперотбора. Хорошим примером может служить пара фотонов с ортогональными поляризационными состояниями. В этом случае вполне возможна и фактическая реализация установки, изображенной на рис. 6.

из таких семейств имеется непрерывный переход от полностью различных состояний к полностью тождественным.

Вопрос. Правомочны ли рассуждения, связывающие амплитуду рассеяния тождественных частиц $F(\theta)$ с амплитудой $f(\theta)$, не учитывающей их тождественности? Надо ли доказывать соотношение $F(\theta) = f(\theta) \pm f(\pi - \theta)$, не следует ли его просто постулировать, не прибегая к интерференционным построениям с двумя каналами рассеяния? Не является ли амплитуда $f(\theta)$ фиктивной, какой физический смысл она может иметь, если реальные частицы тождественны?

Ответ. Амплитуда $f(\theta)$ ни в коем случае не может считаться фиктивной, ее величина определяется природой взаимодействия и в принципе может быть вычислена теоретически всякий раз, когда природа взаимодействия известна. Иллюстрирующим примером может служить хотя бы кулоновское рассеяние. Как специально подчеркивалось в § 1 гл. 5, рассеянию тождественных частиц всегда можно поставить в однозначное соответствие рассеяние нетождественных частиц, отличающихся каким-либо несущественным для взаимодействия квантовым числом. Амплитуда рассеяния таких нетождественных частиц и есть $f(\theta)$. При современном состоянии наших знаний величина $f(\theta)$ часто непосредственно не вычисляется, но иногда о ней можно получить некоторую экспериментальную информацию.

Так получается при рассеянии атомов двух изотопов, когда взаимодействие практически целиком определяется электронными оболочками; в этом случае $f(\theta)$ имеет смысл амплитуды рассеяния *разных* изотопов. С чисто динамической точки зрения кажется, что рассеяние двух совпадающих и двух разных изотопов должно было бы быть одинаковым. Однако учет интерференционных соображений, связанных с неразличимостью, приводит к тому, что для тождественных изотопов амплитуда рассеяния принимает вид $F(\theta) = f(\theta) \pm f(\pi - \theta)$, причем выбор знака зависит от спинов ядер, хотя сами ядра непосредственно между собой не взаимодействуют.

Подчеркнем еще, что существенным, если не главным, элементом нашей аргументации является то обстоятельство, что в рамках интерференционного подхода

осуществляется непрерывный переход от некогерентных амплитуд $f(\theta)$ и $f(\pi-\theta)$, соответствующих рассеянию полностью различающихся частиц, к единой амплитуде $F(\theta) = f(\theta) \pm f(\pi-\theta)$ для частиц полностью тождественных (см. гл. 5).

Вопрос. Из ортодоксальных представлений о квантовомеханической тождественности вытекают общеизвестные следствия о свойствах термодинамически равновесных состояний, прекрасно согласующиеся с экспериментом. Не противоречит ли это развиваемой схеме?

Ответ. Нет, не противоречит. Свойства равновесных состояний проявляются только асимптотически, при $t \rightarrow \infty$, и по этой причине совершенно не изменяются *). Однако релаксационный процесс достижения равновесия может в некоторых отношениях измениться существенно. Фактически эта проблема уже обсуждалась в гл. 2, посвященной парадоксу Гиббса. Поэтому сейчас достаточно ограничиться только несколькими дополнительными замечаниями.

Рассмотрим газ, атомы которого имеют какую-либо внутреннюю степень свободы. Для определенности будем говорить о спине, хотя все последующее рассуждение имеет общее значение. Пусть спин $s = 1/2$, что отвечает, в частности, газу ${}^3\text{He}$. С помощью так называемой «оптической накачки» можно, как отмечалось в § 3 гл. 2, получить значительную поляризацию ${}^3\text{He}$, которая сохраняется в течение суток или даже более [17].

Наполним некоторый объем таким полностью поляризованным гелием. Если в начальный момент имеются пространственные неоднородности плотности, макроскопические потоки и т. д., то газ находится в неравновесном состоянии. Очень скоро потоки затухнут, неоднородности плотности и температуры исчезнут; установится термодинамическое равновесие, такое же как в случае, когда все частицы одинаковы и не имеют никаких внутренних степеней свободы.

Это равновесие может быть выражено очень четко, но все же без внешнего магнитного поля оно оказывается

*) Здесь можно сослаться на аналогично с рассмотренным в §§ 4, 6 гл. 5 осреднением за достаточно большое время интерференционных членов в упругом рассеянии.

только временным, *промежуточным*; в результате взаимодействия между ядрами, хотя и очень медленно, но обязательно будет происходить деполяризация ${}^3\text{He}$. В конце концов установится окончательное термодинамическое равновесие. Оно будет описываться обычными квантовомеханическими формулами, исходящими из того, что половина атомов образует один газ, состоящий из тождественных частиц, а вторая половина — другой, независимый газ, образованный другими тождественными частицами *). Переход от промежуточного равновесия к окончательному сопровождается рядом наблюдаемых эффектов. В частности, в адиабатических условиях для вырожденных идеальных газов изменяется температура. То же самое можно сказать и о невырожденных реальных газах, если учитывать влияние обменных взаимодействий.

Длительность стадии промежуточного равновесия определяется в этом примере одними только релаксационными процессами. Если базисные состояния имеют разные энергии (спин во внешнем магнитном поле) или разные массы (газ из нейтральных K -мезонов, базисные состояния K_1^0 и K_2^0), то следует учитывать также влияние динамических процессов, сходных с «биениями», рассмотренными в гл. 5 в связи с упругим расстоянием. Существенную роль могут играть столкновения с атомами буферного газа и различные другие обстоятельства. Все эти детали сейчас не имеют значения, важен только общий вывод: общепринятая схема приложения квантовомеханических представлений о тождественности к термодинамическим проблемам имеет предельное, асимптотическое значение, и только поэтому рассматриваемые нами интерференционные явления остаются в ней незамеченными.

*) Между прочим, в этом пункте традиционный подход, по существу, противоречит тому, что «все атомы ${}^3\text{He}$ тождественны», происходит явное разделение на две группы полностью различающихся частиц. Заметим, что в работе [9] приведено неточное замечание о промежуточном статистическом равновесии; оно справедливо лишь в случае, когда в начальный момент внутренние состояния всех частиц системы одинаковы, т. е. соответствуют одной и той же суперпозиции (см. также [18]).

Вопрос. Известно, что на K -оболочках атомов не может быть более двух электронов и что это является следствием их тождественности. Справедлив ли этот вывод в рамках развиваемых представлений?

Ответ. Да, справедлив. Но он вытекает не из тождественности всех электронов, а из антисимметрии полной волновой функции, и из того факта, что спин электрона равен $1/2$; эти утверждения нашими построениями не затрагиваются и не изменяются. В частности, остается верным и то, что никакие три электрона не могут находиться в одном и том же координатном состоянии.

Вопрос. Чем бы ни объяснялись свойства K -электронов гелия, остается фактом, что в нерелятивистском приближении их спины строго антипараллельны; следовательно, в соответствии со всем сказанным ранее, эти электроны абсолютно различимы. С другой стороны, существуют и такие стационарные состояния атомов гелия, в которых спины электронов параллельны, т. е. электроны надо считать тождественными. Не разрушаются ли этими примерами развиваемые представления об отсутствии реальных абсолютно тождественных и абсолютно различимых электронов?

Ответ. Нет! Во-первых, указанные состояния являются существенно двухчастичными, не сводящимися к прямому произведению одночастичных состояний. Следовательно, интересующие нас одночастичные состояния электронов оказываются неопределенными и об их сопоставлении можно говорить только с большой долей условности*). Во-вторых, сами эти состояния — всего лишь теоретическая абстракция; их можно создать только с помощью «идеальных генераторов», обладающих бесконечно большим периодом установления. В реальных «генераторах» обязательно возникнут суперпозиции стационарных состояний атомов гелия, вследствие чего электроны таких атомов не могут считаться ни абсолютно тождественными, ни абсолютно различными. К сход-

*) Особенно ярко это проявляется в случае ортогогелия. В состояниях ортогогелия с $m = \pm 1$ спины электронов параллельны, а при $m = 0$ они, как известно, антипараллельны. Следовательно, любой суперпозиции по всем значениям m соответствуют состояния как с параллельными спинами электронов, так и с антипараллельными.

ному результату приводят и неоднородные магнитные поля, всегда присутствующие в любых реальных условиях и смешивающие синглетные и триплетные состояния. Так ли это?

Вопрос. Существование дискретных собственных состояний — один из центральных результатов квантовой механики. Два атома, находящиеся в одном из этих состояний, считаются тождественными, в разных — полностью различимыми. Поэтому ревизия квантовомеханических представлений о тождественности кажется направленной и против квантовомеханической дискретности. Так ли это?

Ответ. Да, так. Дискретность и тождественность связаны в квантовой механике очень тесно, критикуя одно, мы автоматически критикуем и другое. Исторически сложилась вполне естественная и понятная традиция подчеркивать в квантовой механике прежде всего дискретное, связанное с собственными состояниями и квантовыми числами. Элементы непрерывного не отрицаются, но обычно понимаются очень узко и часто сводятся к констатации существования в некоторых случаях участков сплошного спектра.

Однако даже для дискретных собственных значений гамильтониана (или какого-либо другого оператора) реальным квантовым объектам соответствуют не только собственные состояния, но и их суперпозиции, множество которых, в отличие от множества собственных состояний, всегда непрерывно. Следовательно, идея непрерывности проникает в современную квантовую механику значительно глубже, чем это обычно подчеркивается.

*) То же самое можно сказать о релятивистских поправках, действующих наподобие неоднородных впуриатомных полей.

ВОЗМОЖНЫ ЛИ СКРЫТЫЕ СУПЕР-ПОЗИЦИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ?

§ 1. Постановка вопроса. «Стерильные частицы»

Общие принципы квантовой механики в равной мере регулируют поведение всех типов микрочастиц, но конкретные свойства микрочастиц (их квантовые числа) извлекаются современной теорией из опыта и рассматриваются как нечто внешнее и заданное. Сейчас не известно, почему электроны или π -мезоны обладают присущими им спинами, зарядами или массами, почему существует только один тип устойчивых нуклонов и т. д. В этих условиях естественным образом возникает вопрос, насколько однозначно интерпретируются экспериментальные факты, поставляющие нам сведения о квантовых числах элементарных частиц и о типах элементарных частиц, существующих в природе?

История изучения нейтральных K -мезонов подсказывает, что такой вопрос заслуживает некоторого внимания, поскольку существование K_1^0 - и K_2^0 -мезонов было установлено далеко не сразу. Важную роль сыграли здесь два обстоятельства.

1. Разность масс Δm оказалась не слишком маленькой; пространственный период соответствующих интерференционных «биений» составлял в первых экспериментах несколько сантиметров, что позволило сравнительно просто обнаружить эти «биения» экспериментально.

2. Время жизни K_1^0 - мезонов оказалось не слишком большим; величина соответствующего распадного пробега, также исчисляемого несколькими сантиметрами, оказалась удобной для выявления существования долгоживущей компоненты.

Будь разность масс Δm на несколько порядков меньше, а время жизни — на несколько порядков больше, распады и интерференционные «биения» остались бы

незамеченными и то, что K^0 -мезоны, рождающиеся, например, в реакции $\pi^- + p \rightarrow \Lambda^0 + K^0$, являются суперпозицией $(K^0 + K_2^0)/\sqrt{2}$, было бы замаскировано. Добавим еще, что трудности усугубились бы в связи с так называемой когерентной регенерацией, из-за которой при достаточно малой величине Δt внутри вещества, в отличие от вакуума, стационарными становятся не K_1^0 и K_2^0 , а K^0 и \bar{K}^0 (о когерентной регенерации см., например, в [1, 2]).

Нельзя ли в свете сказанного предположить, что K_0^1 -мезоны, в свою очередь, являются суперпозицией каких-то неизвестных сейчас почти вырожденных состояний с ничтожной разностью масс, определяемой некоторым «экстремально слабым» взаимодействием, и что то же самое относится к K_2^0 -мезонам, электронам с фиксированной проекцией спина, π -мезонам и всем другим типам элементарных частиц? Ниже проанализирован один из возможных вариантов такой гипотезы и показано, что при всех вытекающих из него необычных выводах он не содержит ни внутренних логических противоречий, ни противоречий с установленными экспериментальными фактами.

Мы, конечно, не утверждаем, что подобная схема действительно реализуется или что в настоящее время в ее пользу говорят какие-либо специальные соображения. Напротив, представления об абсолютной тождественности тех идеализированных стационарных состояний, с которыми обычно имеют дело в квантовой механике, кажутся сейчас во многих отношениях более естественными. И все же заслуживает внимание и то обстоятельство, что эти представления, вопреки традиционному мнению, нельзя считать однозначно доказанными.

Обратимся к частицам некоторого определенного типа $|a\rangle$ и предположим — в качестве гипотезы, — что они являются суперпозицией двух стационарных состояний $|a_1\rangle$ и $|a_2\rangle$ с очень близкими массами. Эти состояния одинаковым образом участвуют во всех известных сейчас взаимодействиях *) — сильных, слабых и электромаг-

*) Кроме гравитационных; о них см. ниже, в § 3.

нитных, т. е. все их квантовые числа, связанные с указанными взаимодействиями, одинаковы. Вместе с тем состояниям $|a_1\rangle$ и $|a_2\rangle$ соответствуют разные значения какого-то квантового числа, связанного с «экстраслабым взаимодействием», приводящим к появлению упомянутой ранее разности масс Δm .

Поскольку «экстраслабое взаимодействие» предполагается ничтожно малым по сравнению с другими, оно не дает сколько-нибудь заметного вклада в амплитуды генерации или исчезновения состояний $|a_1\rangle$ и $|a_2\rangle$, в амплитуды их рассеяния и т. д. Поэтому мы будем считать — и это есть одно из основных исходных предположений развиваемой схемы, — что для всех наблюдаемых процессов амплитуды с участием $|a_1\rangle$ практически совпадают (с точностью до вклада «экстраслабых» взаимодействий) с соответствующими амплитудами для $|a_2\rangle$.

Остановимся на каком-либо определенном процессе, скажем, на генерации. Раз состояния $|a_1\rangle$ и $|a_2\rangle$ возникают с одинаковыми амплитудами g' , это равносильно генерации симметричной суперпозиции $(|a_1\rangle + |a_2\rangle)/\sqrt{2}$ с амплитудой $\sqrt{2}g'$, в то время как антисимметричная суперпозиция $(|a_1\rangle - |a_2\rangle)/\sqrt{2}$ вообще не генерируется ($g'/\sqrt{2} + g'/\sqrt{2} = \sqrt{2}g'$, $g'\sqrt{2} - g'\sqrt{2} = 0$). Поэтому суперпозицию $(|a_1\rangle + |a_2\rangle)/\sqrt{2}$ можно просто отождествить с наблюдаемыми нами обычными частицами $|a\rangle$, если амплитуду их генерации g положить равной $\sqrt{2}g'$. Ясно, что в пренебрежении «экстраслабыми взаимодействиями» сказанное справедливо для *любых* процессов генерации (и исчезновения) частиц.

Сходное утверждение относится и ко всем другим процессам, в частности к рассеянию. Пусть амплитуда рассеяния $|a_1\rangle$ на каком-то центре (т. е. амплитуда перехода $|a_1\rangle \rightarrow |a_1\rangle$) равна f' . Тогда, в соответствии со сделанным ранее предположением, амплитуды переходов $|a_1\rangle \rightarrow |a_2\rangle$, $|a_2\rangle \rightarrow |a_2\rangle$ и $|a_2\rangle \rightarrow |a_1\rangle$ также равны f' . Легко заметить, что в этих условиях из исходного состояния $(|a_1\rangle + |a_2\rangle)/\sqrt{2}$ с амплитудой $2f'$ получается то же самое состояние $(|a_1\rangle + |a_2\rangle)/\sqrt{2}$. Вместе с тем амплитуда рассеяния антисимметричного состояния $(|a_1\rangle - |a_2\rangle)/\sqrt{2}$

равна нулю, т. е. оно вообще не рассеивается*). Для установления соответствия с общепринятой схемой достаточно положить амплитуду рассеяния f обычной частицы $|a\rangle$ равной $2f'$. Полученный результат вполне согласуется с предыдущим, так как рассеяние можно рассматривать как поглощение, сопровождаемое последующей генерацией ($\sqrt{2}\sqrt{2}=2$).

Указанные свойства амплитуды рассеяния удобно выразить, обозначая состояния $|a_1\rangle$ и $|a_2\rangle$ столбцами $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ и представляя амплитуду в виде матрицы

$$\hat{f} = \frac{1}{2} f_0 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Здесь f_0 — амплитуда рассеяния обычной частицы $|a\rangle$. Легко видеть, что матрица $\frac{1}{2} f_0 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ переводит суперпозицию $|C\rangle = \varepsilon \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \mu \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ в $f_0 \frac{\varepsilon + \mu}{\sqrt{2}} \frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}}{\sqrt{2}}$. Иными словами, любая суперпозиция $|C\rangle$ переходит после акта

*) Аналогичная ситуация в принципе могла бы осуществиться и при рассеянии нейтральных K -мезонов. Сохранение странности запрещает переходы $K^0 \rightleftharpoons \bar{K}^0$, т. е. амплитуды типа $\langle K^0 | \hat{f} | \bar{K}^0 \rangle$ и $\langle \bar{K}^0 | \hat{f} | K^0 \rangle$ равны нулю. Амплитуды рассеяния без изменения странности — $\langle K^0 | \hat{f} | K^0 \rangle = \alpha$ и $\langle \bar{K}^0 | \hat{f} | \bar{K}^0 \rangle = \beta$ — в общем случае отличны от нуля. Для амплитуды перехода типа $K_1^0 \rightarrow K_1^0$ справедливы равенства

$$\begin{aligned} \langle K_1^0 | \hat{f} | K_1^0 \rangle &= \left\langle \frac{K^0 + \bar{K}^0}{\sqrt{2}} | \hat{f} | \frac{K^0 + \bar{K}^0}{\sqrt{2}} \right\rangle = \frac{1}{2} \langle K^0 | \hat{f} | K^0 \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \langle K^0 | \hat{f} | \bar{K}^0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \bar{K}^0 | \hat{f} | K^0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \bar{K}^0 | \hat{f} | \bar{K}^0 \rangle = (\alpha + \beta)/2. \end{aligned}$$

Сходным образом получаем

$$\langle K_2^0 | \hat{f} | K_2^0 \rangle = (\alpha + \beta)/2, \quad \langle K_1^0 | \hat{f} | K_2^0 \rangle = \langle K_2^0 | \hat{f} | K_1^0 \rangle = (\alpha - \beta)/2.$$

Если бы по каким-либо причинам K^0 -мезоны слабо взаимодействовали с веществом ($|\beta| \ll |\alpha|$), то выполнялись бы приближенные равенства $\langle K_1^0 | \hat{f} | K_1^0 \rangle = \langle K_1^0 | \hat{f} | K_2^0 \rangle = \langle K_2^0 | \hat{f} | K_1^0 \rangle = \langle K_2^0 | \hat{f} | K_2^0 \rangle$. Реально, однако, $|\beta| \sim |\alpha|$.

рассеяния в симметричное состояние $|a\rangle$ с амплитудой

$$f = [(\varepsilon + \mu)/\sqrt{2}] f_0^*. \quad (2)$$

В частности, состояние $\frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}}{\sqrt{2}}$ вообще не рассеивается

($\varepsilon + \mu = 0$), а состояние $\frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}}{\sqrt{2}}$ рассеивается как обычная частица на потенциале, соответствующем f_0 .

Таким образом, имеются два ортогональных состоя-

ния $|a\rangle = \frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}}{\sqrt{2}}$ и $|a'\rangle = \frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}}{\sqrt{2}}$ с резко различаю-

щимися свойствами: одно из них «стерильное», никак не взаимодействующее с обычными частицами (не возникает, не поглощается и не рассеивается), другое взаимодействует обычным образом. Сами по себе эти состояния не являются стационарными, так как стационарны

исходные состояния $|a_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $|a_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Однако при

наличии обычных частиц или обычных полей влиянием «экстраслабого взаимодействия» можно пренебречь, и стационарными становятся состояния $|a\rangle$ и $|a'\rangle$, поскольку именно они, как легко видеть, являются собственными состояниями оператора взаимодействия (1). В реальных условиях невозможно полностью избавиться от присутствия вещества и полей. Поэтому при достаточно малых Δt в рассматриваемой схеме все наблюдаемые явления получаются практически такими же, как и в обычной квантовой механике (см. также § 3 и замечание о когерентной регенерации на стр. 226).

* Если бы переходы типа $|a_1\rangle \rightleftharpoons |a_2\rangle$ были запрещены, а амплитуды процессов $|a_1\rangle \rightarrow |a_1\rangle$ и $|a_2\rangle \rightarrow |a_2\rangle$ оставались по-прежнему одинаковыми, то рассеяние не изменяло бы вида любой суперпозиции $|C\rangle$. В примере с нейтральными K -мезонами, обсуждаемом в предыдущем примечании, это соответствовало бы условию $\alpha = \beta$. Выполнение условия $\alpha = 0$ привело бы к тому, что любая исходная суперпозиция превращалась бы в результате рассеяния в антисимметричное состояние $\bar{K}^0 = (K_1^0 - K_2^0)/\sqrt{2}$.

§ 2. Временные биения. «Зеркальный мир»

Естественно считать, что массы частиц имеют полевое происхождение, т. е. в конечном счете определяются характером присущих частицам взаимодействий. В этой связи возникает вопрос, каким образом состояния $|a\rangle$ и $|a'\rangle$ могут иметь — в пренебрежении «экстраслабым взаимодействием» — равные массы, если $|a'\rangle$ не взаимодействует с «обычными» частицами? Чтобы обойти это затруднение, можно предположить, что имеет место удвоение всех существующих частиц. Мы приходим к концепции *двух миров* (обычного и «зеркального»), причем частицы каждого из них «стерильны» по отношению к частицам другого. Однако частицы, «стерильные» по отношению к нашему миру, между собой взаимодействуют во всех отношениях подобно частицам нашего мира. Поэтому «зеркальный мир» совершенно идентичен с нашим, т. е. в пренебрежении «экстраслабыми взаимодействиями» имеет место всеобщее двукратное вырождение*). С учетом «экстраслабых взаимодействий» возникает расщепление масс Δm , величина которого может быть, конечно, разной для частиц разного типа**).

В дальнейшем мы ограничимся симметричной моделью, когда массовая матрица для *изолированных* частиц какого-нибудь определенного типа (например, электронов или π -мезонов) приобретает вид

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} m + \frac{1}{2}\Delta m & 0 \\ 0 & m - \frac{1}{2}\Delta m \end{pmatrix}. \quad (3)$$

*) «Удвоение» частиц в другой связи неоднократно обсуждалось в литературе (см., например, [3, 4]). Подчеркнем, что во всех таких схемах реальное существование «зеркального мира» в нашей области пространства вовсе не предполагается, подобно тому, как из существования античастиц не следует с необходимостью наличия также и «антимира». «Зеркальные» частицы в рамках обсуждаемой схемы могут, конечно, возникать при столкновениях или распадах обычных частиц, но только за счет «экстраслабого взаимодействия», т. е. с очень малой вероятностью.

) Снова напрашивается аналогия с нейтральными K -мезонами: **сильные взаимодействия K^0 и \bar{K}^0 с веществом резко различаются, но **массы** этих частиц совпадают, поскольку \bar{K}^0 взаимодействуют с **анти-веществом** (веществом) так же, как K^0 — с веществом (антивеществом). **Вырождение** снимается «включением» слабых взаимодействий.

Это означает, что в вакууме и вне каких-либо полей стационарны состояния $|a_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $|a_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, обладающие определенными значениями массы $m + 1/2\Delta m$ и $m - 1/2\Delta m$ соответственно. Состояние $|a\rangle = \frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}}{\sqrt{2}}$ не является стационарным, по истечении собственного времени τ оно переходит в состояние

$$|a\rangle_\tau = \frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\Delta mc^2\tau/2\hbar} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\Delta mc^2\tau/2\hbar}}{\sqrt{2}} = \cos(\Delta mc^2\tau/2\hbar) \cdot |a\rangle - i \sin(\Delta mc^2\tau/2\hbar) \cdot |a'\rangle. \quad (4)$$

Таким образом, через время $\tau = \pi\hbar/\Delta mc^2$ обычная частица становится «зеркальной», затем — снова обычной и т. д. В дальнейшем мы для простоты будем считать, что у всех типов частиц, кроме рассматриваемого, расщепление масс мало по сравнению с Δm , и им можно пренебречь (см. также примечание на стр. 236). Иными словами, для остальных частиц обсуждаемые «биения» предполагаются отсутствующими.

Интерференционные переходы $|a\rangle \rightleftharpoons |a'\rangle$ приводят к зависимости от времени амплитуд взаимодействия обсуждаемых суперпозиций с веществом (как с обычным веществом, так и с «зеркальным»). Возникающие в этой связи явления имеют общий характер, но для определенности мы рассмотрим их применительно к электромагнитным взаимодействиям. Соотношение (1) равносильно тогда утверждению, что электрическому заряду соответствует оператор

$$\hat{e} = \frac{1}{2} e \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (1')$$

где e — величина обычного заряда частицы.

Рассмотрим произвольную суперпозицию $|C\rangle = \epsilon \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \mu \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Ее средний заряд определяется, как обычно,

соотношением

$$\langle e_c \rangle = \langle C | \hat{e} | C \rangle,$$

которое означает, что

$$\langle e_c \rangle = 1/2 | \varepsilon + \mu |^2 e. \quad (5)$$

Из (5) следует, в частности, естественный результат: состояние $|a'\rangle$ не обладает электрическим зарядом, т. е. не взаимодействует с обычным веществом, а состояние $|a\rangle$ имеет заряд e . Пусть в начальный момент $\tau=0$ име-

ется обычная частица $|a\rangle = \frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}}{\sqrt{2}}$. Тогда с течением времени возникнет состояние $|a\rangle_\tau$, определяемое соотношением (4) и обладающее, в соответствии с (5), средним зарядом

$$\langle e_\tau \rangle = e \cos^2(\Delta mc^2 \tau / 2\hbar). \quad (6)$$

Изменение среднего заряда приводит, естественно, к зависимости от времени амплитуды рассеяния f . Комбинируя выражения (2) и (4), легко получаем искомый результат:

$$f = f_0 \cos(\Delta mc^2 \tau / 2\hbar) *). \quad (7)$$

«Зеркальные» частицы $|a'\rangle$ не взаимодействуют с обычным веществом, а по отношению к «зеркальному» веществу они ведут себя так же, как «обычные» частицы по отношению к обычному веществу. Математически это можно выразить введением оператора «зеркального заряда»

$$\hat{e}' = \frac{1}{2} e \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

описывающего взаимодействие произвольной суперпозиции $|C\rangle$ с «зеркальными» частицами и с создаваемыми

*) Зависимость амплитуд взаимодействия от времени не является исключительной особенностью рассматриваемой схемы. Сходные явления возникают, например, при рассеянии нейтральных K -мезонов (см. также §§ 4, 6 гл. 5).

ими полями. Сопоставление (1') и (8) приводит к соотношениям

$$\hat{e} + \hat{e}' = e \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{e}^2 + \hat{e}'^2 = e^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Первое является обобщением закона сохранения заряда («суммарный заряд» не изменяется во времени) *), второе соответствует равенству электромагнитных масс частиц обоих типов, а также — любых их суперпозиций **).

Из выражений (2) и (5) — (7) следует, что амплитуды и эффективные сечения взаимодействий состояний $|C\rangle$ с другими частицами (как с обычными, так и с «зеркальными») зависят от времени. То же самое относится, конечно, и к взаимодействиям двух суперпозиций рассматриваемого типа друг с другом. Для выяснения общей структуры таких процессов можно считать, что одна из рассеивающихся частиц, находящаяся в состоянии $|C_1\rangle = \varepsilon_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \mu_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, испускает виртуальную частицу,

поглощаемую второй частицей $(|C_2\rangle = \varepsilon_2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \mu_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix})$.

Применительно к электромагнитному взаимодействию соответствующие графики — их два — изображены на рис. 7. Виртуальными частицами являются здесь фотоны $|\gamma\rangle$ и $|\gamma'\rangle$, обычный на левом графике и «зеркальный» — на правом.

Напомним, что наши приборы регистрируют только обычные частицы, «зеркальные» частицы с ними не взаимодействуют. Поэтому выделяемые такими приборами вторичные частицы по необходимости должны находить-

*) Подчеркнем в этой связи, что слабая степень несохранения обычного заряда и возможное в этой связи наличие небольшой массы у фотонов не противоречат современным экспериментальным данным.

**) Последнее замечание связано с тем, что в данном случае оператор электромагнитной массы пропорционален $\hat{e}^2 + \hat{e}'^2$. Если от электромагнитных взаимодействий перейти к взаимодействиям другой природы, то аналогичные рассуждения приводят к сохранению во времени соответствующих «суммарных констант» этих взаимодействий и равенству полевых масс любых суперпозиций (в пренебрежении «экстраслабыми» добавками).

ся в состояниях типа $|a\rangle = \frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}}{\sqrt{2}}$. В этих условиях взаимодействие, которому соответствует правый график, не дает никакого вклада в обсуждаемый процесс

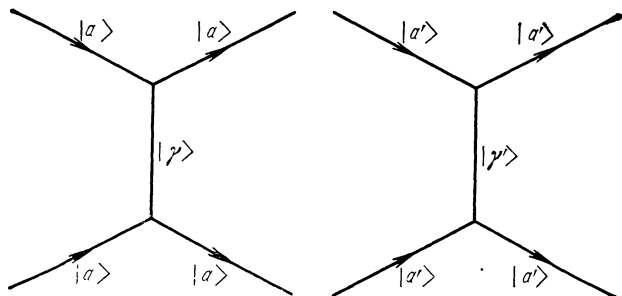


Рис. 7.

и учитывать следует только левый график рис. 7. Для вычисления амплитуды $F(\theta)$ надо дважды — в каждом из узлов левого графика — использовать результат (2). После простых вычислений это приводит (для бесспиновых частиц) к выражению

$$F(\theta) = 1/2 (\varepsilon_1 + \mu_1) (\varepsilon_2 + \mu_2) \{f(\theta) + f(\pi - \theta)\}, \quad (10)$$

где $f(\theta)$ — амплитуда рассеяния $|a\rangle$ на $|a\rangle$. Если рассеяние происходит через собственное время τ_1 после генерации состояния $|C_1\rangle$ и через время τ_2 после генерации состояния $|C_2\rangle$ и если каждая из этих суперпозиций в момент своего образования была обычной частицей, то

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\Delta mc^2 \tau_1 / 2\hbar}, & \mu_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\Delta mc^2 \tau_1 / 2\hbar}, \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\Delta mc^2 \tau_2 / 2\hbar}, & \mu_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\Delta mc^2 \tau_2 / 2\hbar}. \end{aligned}$$

Тогда (10) принимает вид

$$F(\theta) = \{f(\theta) + f(\pi - \theta)\} \cos(\Delta mc^2 \tau_1 / 2\hbar) \cos(\Delta mc^2 \tau_2 / 2\hbar), \quad (10')$$

а эффективное сечение

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 \cos^2(\Delta mc^2 \tau_1 / 2\hbar) \cos^2(\Delta mc^2 \tau_2 / 2\hbar) \quad (11)$$

Для вычисления эффективного сечения $d\sigma'/d\Omega$ образования в конечном состоянии двух «зеркальных» частиц надо воспользоваться аналогичным образом одним только правым графиком рис. 7. Тогда получим

$$d\sigma'/d\Omega = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 \sin^2(\Delta mc^2 \tau_1 / 2\hbar) \sin^2(\Delta mc^2 \tau_2 / 2\hbar). \quad (11')$$

Подчеркнем, что формулы (10), (10'), (11) и (11') справедливы не только в предположении об одночастичном обмене, их можно также получить без привлечения каких-либо конкретных представлений о механизме рассеяния. Для этого достаточно представить каждую из рассеивающихся частиц в виде суперпозиции обычного и «стерильного» состояний и учесть, что оба типа состояний взаимодействуют независимо друг от друга.

Таким образом, в рамках обсуждаемой схемы полученные результаты имеют общее значение и относятся ко всем типам известных взаимодействий (см. также [5], стр. 16)*).

§ 3. Сопоставление с обычной теорией

Таким образом, после генерации обычной частицы $|a\rangle$ характер ее взаимодействий с обычным веществом меняется во времени. В частности, при $\tau = \pi\hbar/\Delta mc^2$ эффективные сечения всех процессов обращаются в нуль**), затем снова возрастают и т. д. Если экспериментировать в течение достаточно большого времени τ , эти изменения в принципе возможно обнаружить. С другой стороны, при очень малых Δt необходимая длительность τ может оказаться практически недостижимой. В этом слу-

*) К сожалению, формулы (27) и (30) в работе [5] содержат опечатки (пропущены множители $1/2$), правильные выражения совпадают с (6) и (11). В этой связи см. также [6].

**) Это, конечно, не означает, что частица вообще исчезает, в ее существовании в принципе можно было бы убедиться по взаимодействиям с «зеркальным» веществом.

чае рассматриваемая схема приводит к таким же результатам, что и обычная теория*), хотя она основывается на предположении об «удвоении» числа существующих типов частиц.

Не надо также забывать, что массовая матрица (3) относится только к изолированным частицам. При нарушении строгой изоляции картина резко меняется. Если величина Δm мала по сравнению с энергией взаимодействия состояния $|a\rangle$ с обычным веществом или обычными полями, стационарными оказываются, как мы уже видели, не состояния $|a_1\rangle$ и $|a_2\rangle$, а состояния, почти совпадающие с $|a\rangle$ и $|a'\rangle$ ***). Поскольку в реальных условиях всегда есть какая-то среда и какие-то поля, то при достаточно малых Δm свойства обычных частиц перестают изменяться во времени, т. е. описываемая схема фактически неотличима от общепринятой. В частности, электроны в атомах все время находятся в обычных стационарных состояниях типа $|a\rangle$, примесь «зеркальных» частиц ничтожна, принцип Паули не нарушается и т. д.***).

Вместе с тем обе схемы не являются идентичными в строгом смысле этого слова, и их различие в принципе могло бы быть обнаружено с помощью подходящих экс-

*) Это относится не только к рассеянию, но и к любым другим процессам: рождению пар и одиночных частиц, тормозному излучению, различным типам аннигиляции и т. д.

**) Различие взаимодействия состояний $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ с веществом приводит к возникновению некоторого эффективного энергетического расщепления, которое предполагается очень большим по сравнению с Δmc^2 .

***) Можно показать, что в рамках рассматриваемой схемы для двухчастичных связанных состояний величина расщепления Δm пропорциональна квадрату константы «экстраслабого» взаимодействия, для трехчастичных — кубу и т. д. По этой причине для макроскопических скоплений взаимодействующих частиц величиной Δm можно полностью пренебречь, если даже для каждого типа изолированных частиц в отдельности она отлична от нуля. Следовательно, обычное макроскопическое тело никогда не становится «зеркальным» и не может содержать «зеркальных частей». Поэтому не возникает противоречия с экспериментами, доказывающими отсутствие систем, содержащих в одних и тех же квантовых состояниях наряду с известными электронами также и электроны какого-то другого сорта, обладающие вместе с тем обычными электромагнитными свойствами (см., например, [7]).

периментов. Ниже прокомментированы некоторые мыслимые возможности такого рода.

1. В столкновениях обычных частиц иногда могут возникать частицы «зеркальные». Внешне эти события выглядели бы как взаимодействия, сопровождаемые нарушением законов сохранения энергии и импульса. Их вероятность определяется константой «экстраслабого взаимодействия», и при достаточно малых Δt она становится ненаблюдаемо малой.

2. Через время $\tau = \pi\hbar/\Delta mc^2$ после акта генерации частицы, которые первоначально были обычными, становятся «зеркальными», т. е. «стерильными» по отношению к любым обычным детекторам. Однако для регистрации таких процессов кажущегося исчезновения частиц могут понадобиться опыты недостижимо большой длительности и, как уже подчеркивалось, почти полное отсутствие вещества и полей. Известно, что элементарные частицы, двигаясь прямолинейно в условиях технически достижимого вакуума, проходят без сколько-нибудь заметного изменения своих свойств путь порядка одного километра. Следовательно, период пространственных «биений» имеет большую величину, что приводит к оценке:

$$\Delta mc^2 \ll 10^{-10} \text{ эв}^*).$$

Если считать, что фотоны имеют массу, равную по порядку величины расщеплению Δt , то на основании известных сейчас соображений о верхней границе массы фотонов (см., например, [8, 9]) возможна более жесткая косвенная оценка: $\Delta mc^2 \ll 10^{-13} \text{ эв}$.

3. Существенные отличия от общепринятой теории возникают в связи с гравитацией, если считать, что соотношение между тяжелой и инертной массами одинаково для частиц всех типов. В этом случае гравитационное взаимодействие «зеркальных» частиц с обычным веществом должно быть таким же, как для обычных частиц, т. е. в отношении гравитации «зеркальные» частицы перестают быть «стерильными». Тогда возникают

*) В циклических ускорителях пути, проходимые частицами, на несколько порядков больше. Это не понижает оценку верхней границы величины Δt , так как внутри ускорителей всегда имеются достаточно сильные обычные поля.

важные изменения. В частности, при рассеянии на гравитационном поле переходы типа $|a_1\rangle \rightleftharpoons |a_2\rangle$ оказываются запрещенными, в то время как амплитуды упругих процессов $|a_1\rangle \rightarrow |a_1\rangle$ и $|a_2\rangle \rightarrow |a_2\rangle$ одинаковы и совпадают с амплитудой упругого рассеяния обычных частиц ($|a\rangle \rightarrow |a\rangle$). Отсюда, в свою очередь, следует, что эффективное сечение образования гравитонами «зеркальной» электрон-позитронной пары совпадает с сечением образования обычной пары, т. е. полное сечение удваивается. Соответствующие эксперименты вряд ли могут быть поставлены в течение обозримого будущего, и указанное отличие от обычной схемы нельзя сейчас рассматривать в качестве аргумента против «удвоения».

В итоге можно констатировать полную справедливость двух анонсированных в начале главы утверждений: во-первых, рассматриваемая теория в принципе отличается от общепринятой; во-вторых, она не противоречит ни одному из известных сейчас экспериментальных фактов. Как уже говорилось, мы несколько не настаиваем на действительном «удвоении» существующих типов частиц. Отражает ли такое «удвоение» фактическую ситуацию, сказать сейчас, конечно, нельзя, и здесь допустимы диаметрально противоположные априорные оценки: одним нарисованная картина покажется вполне естественной, другие вправе считать ее совершенно фантастической (и видеть в этом еще одно подтверждение правильности традиционных представлений). Важно только иметь в виду, что в чисто логическом плане она является вполне допустимой.

В заключение уместно поставить естественный вопрос: что будет, если от «удвоения» перейти к «утроению», «учетверению» и т. д.? В следующем параграфе показано, что такие построения также оказываются логически замкнутыми и не противоречащими эксперименту.

§ 4. n -кратное вырождение

Предполагается, что обычная частица определенного типа $|a\rangle$ является суперпозицией n ортонормированных стационарных состояний $|a_i\rangle$. В пренебрежении «экстраслабым взаимодействием» все они вырождены и образуются (а также поглощаются) с одинаковыми ам-

плитудами g' во всех взаимодействиях с обычным веществом. Это равносильно генерации симметричной суперпозиции

$$|a^{(1)}\rangle = \sum_1^n |a_i\rangle / \sqrt{n} \quad (12)$$

с амплитудой $g = \sqrt{n}g'$.

Рассеянию произвольной суперпозиции $|C\rangle = \sum_1^n \alpha_i |a_i\rangle$ на обычной частице соответствует матричная амплитуда

$$\hat{f} = \frac{1}{n} f \begin{pmatrix} 1 & \dots & 1 \\ \vdots & & \vdots \\ 1 & \dots & 1 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

где f — амплитуда рассеяния обычных частиц друг на друге. Как легко проверить, оператор (13) переводит суперпозицию $|C\rangle = \sum_1^n \alpha_i |a_i\rangle$ в симметричное состояние (12) с амплитудой

$$A = (1/\sqrt{n}) f \sum_1^n \alpha_i. \quad (14)$$

В частности, состояние $|a\rangle$ переходит само в себя с амплитудой $A = f$.

Собственные состояния оператора \hat{f} определяются равенством

$$\frac{1}{n} f \begin{pmatrix} 1 & \dots & 1 \\ \vdots & & \vdots \\ 1 & \dots & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Соответствующее секулярное уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} (1 - n\lambda/f) & 1 & \dots & 1 \\ 1 & (1 - n\lambda/f) & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \dots & \dots & (1 - n\lambda/f) \end{vmatrix} = 0,$$

что, как легко показать, равносильно уравнению

$$(1 - \lambda/f)\lambda^{n-1} = 0 \quad (16)$$

с корнями

$$\lambda_1 = f, \lambda_2 = \lambda_3 = \dots = \lambda_n = 0. \quad (17)$$

Собственному значению λ_1 соответствует, как и следовало ожидать на основании (14), обыкновенное состояние (12), все остальные собственные состояния оператора (13) «стерильны», амплитуды их взаимодействия с обычным веществом равны нулю*). Равенство масс всех n собственных состояний (с точностью до «экстраслабых» поправок) можно обеспечить введением, кроме обычного мира, $n-1$ дополнительных миров, если считать, что частицы каждого из n миров взаимодействуют друг с другом как обычные частицы и не взаимодействуют с частицами любого «чужого» мира.

Полностью изолированным частицам соответствуют стационарные состояния $|a_i\rangle$, при наличии вещества или поля любого типа (обычного либо «стерильного») стационарны собственные состояния $|a^{(1)}\rangle, |a^{(2)}\rangle, \dots, |a^{(n)}\rangle$ оператора рассеяния (13). Одно из этих состояний оказывается выделенным. Если речь идет об обычном веществе, то выделено обычное состояние $|a^{(1)}\rangle$. Именно оно входит в состав атомов и участвует во всех прочих взаимодействиях. Все остальные стационарные состояния, если и генерируются с ничтожным эффективным сечением за счет «экстраслабых процессов», то — не оказывая никакого последующего влияния на окружающие обычные частицы.

Какова структура спектра масс изолированных стационарных состояний $|a_i\rangle$? Ответ зависит от того, каким именно образом влияет «экстраслабое взаимодействие» на собственные состояния оператора рассеяния $|a^{(1)}\rangle, |a^{(2)}\rangle, \dots, |a^{(n)}\rangle$. Из различных возможных гипотез мы

*) Сопоставление с (14) показывает, что для любого «стерильного» состояния $\sum_1^n \alpha_i = 0$. Скалярное произведение суперпозиций $|C\rangle$ и

$$|a^{(1)}\rangle = \sum_1^n |a_i\rangle / \sqrt{n}, \langle a^{(1)}|c\rangle = (1/\sqrt{n}) \sum_1^n \alpha_i \langle a_i|a_i\rangle = (1/\sqrt{n}) \sum_1^n d_i$$

Отсюда следует еще одно доказательство «стерильности» всех состояний, ортогональных к обычному.

остановимся на простейшей и будем считать, что «экстраслабое взаимодействие» влияет на массы только из-за смешивания состояний $|a^{(1)}\rangle, |a^{(2)}\rangle \dots |a^{(n)}\rangle$, причем любые пары этих состояний смешиваются одинаково*). Иными словами, оператор дополнительной массы \hat{M} в представлении состояний $|a^{(1)}\rangle, |a^{(2)}\rangle \dots |a^{(n)}\rangle$ имеет вид

$$\hat{M} = G \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \dots & \dots & 1 & 0 & 1 \\ 1 & \dots & \dots & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (18)$$

т. е. его диагональные элементы равны нулю, все остальные — единице (коэффициент G пропорционален константе «экстраслабого взаимодействия»).

Вычисление собственных значений оператора (18) дает

$$m_1 = G(n-1), \quad m_2 = m_3 = \dots = m_n = -G. \quad (19)$$

Первому из них соответствует собственное состояние

$$|a_1\rangle = \sum_1^n |a^{(k)}\rangle / \sqrt{n}, \quad (20)$$

остальные собственные состояния вырождены и имеют более сложную структуру**). Среднее значение добавочной массы m для каждого из собственных состояний (13) равно соответствующему диагональному элементу оператора \hat{M} , а среднее значение квадрата массы определяется по тому же правилу диагональными элементами

*) Свобода выбора связана со спецификой задачи: достаточно показать, что существует хотя бы одна схема, свободная от внутренних противоречий.

***) Для любого из этих состояний должно быть выполнено равенство $\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_i^{(k)} = 0$, где $\alpha_i^{(k)}$ — коэффициенты в разложениях

$$|a_i\rangle = \sum_k \alpha_i^{(k)} |a^{(k)}\rangle.$$

оператора

$$\hat{M}^2 = \hat{M} \cdot \hat{M} = G^2 (n-1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{pmatrix}.$$

В результате для \bar{m} и дисперсии $D_m = \overline{m^2} - \bar{m}^2$ получаем выражения

$$\bar{m} = 0, \quad D_m = (n-1)G^2. \quad (21)$$

Отсутствие смещения среднего значения массы вполне согласуется с исходным предположением, согласно которому «экстраслабое» взаимодействие способно только смешивать состояния $|a^{(k)}\rangle$. Ширина интервала, в котором расположены массы рассматриваемых состояний, определяется при больших n приближительными равенствами

$$\Delta m \approx \sqrt{D_m} \approx G \sqrt{n}.$$

Можно показать, что по порядку величины эти равенства справедливы не только при специальном выборе оператора \hat{M} в виде (18), но и в более общем случае, когда

$$\hat{M} = G \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \dots & \alpha_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_{n1} & \dots & \alpha_{nn} \end{pmatrix}$$

и все α_{ik} примерно равны друг другу и не слишком отличаются от единицы.

На основании последнего утверждения можно заключить о принципиальной возможности существования не противоречащих эксперименту схем с очень большими n *). Центральным здесь является вопрос о частоте генерации «стерильных» частиц. При столкновении обыч-

*) Непосредственный переход от «очень больших n » к «сколь угодно большим» сталкивается с затруднением, связанным с гравитационными свойствами рассматриваемых схем: с увеличением n неограниченно растет суммарное эффективное сечение генерации гравитонами всех возможных типов «стерильных» электрон-позитронных пар (ср. с § 3). Нам кажется, что в настоящее время этому затруднению можно не придавать решающего значения.

ных частиц каждый из возможных типов «стерильных» частиц образуется с ничтожным эффективным сечением. Но каково суммарное эффективное сечение генерации всех $(n-1)$ типов «стерильных» частиц?

Ответ зависит от того, в каком порядке по константе G происходит рассматриваемая генерация. Разумно считать ее процессом первого порядка, поскольку в этом же порядке осуществляется смешивание обычных состояний со «стерильными». Во всяком случае, такая возможность не исключается какими-либо априорными соображениями. Тогда амплитуда генерации каждого фиксированного типа «стерильных» частиц пропорциональна G , эффективное сечение пропорционально G^2 , а суммарное сечение пропорционально nG^2 .

С другой стороны, дисперсию D_m естественно полагать в этом рассуждении величиной фиксированной. Поскольку, в соответствии с (21), она также пропорциональна nG^2 , следует заключить, что с ростом n суммарное эффективное сечение генерации всех типов «стерильных» частиц может оставаться примерно постоянным (и практически ненаблюдаемым). Следовательно, при любых сколь угодно больших значениях n рассматриваемая схема не противоречит эксперименту (см., впрочем, примечание на стр. 242). Не исключено, что полученный результат содержит в себе потенциальную возможность перехода от дискретного спектра базисных состояний к непрерывному, однако рассуждения на эту тему кажутся сейчас преждевременными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В принципиальном плане содержание книги можно сформулировать в виде нескольких итоговых выводов.

1. Внутренние состояния квантовомеханических объектов не являются дискретными в том смысле, что в связи с принципом суперпозиции для каждого из них можно указать бесконечное и непрерывное множество сколь угодно близких к нему состояний.

2. В рамках квантовой механики не существует реальных абсолютно тождественных состояний; такие состояния выступают только в качестве идеализированных элементов теории.

3. Квантовая механика ввела в рассмотрение частицы, которые не являются ни абсолютно тождественными, ни абсолютно различающимися; непрерывной мерой близости двух таких частиц с внутренними состояниями $|C\rangle$ и $|D\rangle$ является скалярное произведение $\langle C|D\rangle$.

4. При непрерывном изменении свойств суперпозиций $|C\rangle$ и $|D\rangle$ поведение составленной из них системы изменяется непрерывно, без каких-либо скачков; в частности, при $|\langle C|D\rangle| \rightarrow 1$ имеет место непрерывный переход к поведению системы полностью тождественных частиц, а при $\langle C|D\rangle \rightarrow 0$ возникает непрерывный переход к поведению системы полностью различающихся частиц.

5. Особенности поведения системы тождественных частиц вытекают не из каких-то специальных постулатов, а являются частным следствием общих интерференционных принципов квантовой механики.

6. Возникновение традиционной точки зрения на квантовомеханическую тождественность (наличие реальных абсолютно тождественных объектов, разрыв поведения системы при переходе от сколь угодно близких частиц к тождественным) связано с абсолютизацией важного предельного случая, когда из-за большой

разности масс базисных стационарных состояний эксперимент имеет дело только с результатами, усредненными по многим периодам интерференционных «биений».

7. Существование непрерывного параметра близости состояний позволяет по-новому подойти к решению парадокса Гиббса. Энтропия смешивания ΔS является непрерывной функцией степени неортогональности внутренних состояний смешиваемых газов $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$ и стремится к нулю, когда $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| \rightarrow 1$; разрыв ΔS при переходе от близких газов к одинаковым исчезает.

8. Парадокс Гиббса является всего лишь одним из примеров целого класса разнообразных «парадоксов разрывности». Решение во всех случаях однотипно; оно состоит в установлении факта непрерывного поведения соответствующей величины, когда скалярное произведение $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| \rightarrow 1$.

9. Многие из этих парадоксов не имеют никакого отношения ни к энтропии, ни ко второму началу термодинамики. В частности, можно указать на так называемый парадокс Эйнштейна, очень близкий по своей природе к парадоксу Гиббса, но относящийся не к энтропии смешивания, а к внутренней энергии. Отсюда следует, что, вопреки широко распространенному мнению, решение парадокса Гиббса нельзя связывать с анализом тех специфических свойств энтропии, которыми она отличается от других термодинамических функций.

10. Гипотетическая схема, согласно которой имеет место «удвоение» всех известных типов частиц, приводит к ряду необычных и странных выводов. Однако она является логически замкнутой и при достаточно малом расщеплении масс согласуется со всеми известными сейчас экспериментальными фактами.

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. Обобщенные соотношения Клейна — фон Неймана для матрицы плотности

1. *Теорема.* Если $\hat{\rho}$ — положительно-определенная эрмитовская m -рядная матрица со следом, равным единице, а $F(x)$ — монотонная дважды дифференцируемая функция, определенная в интервале $0 \leq x \leq 1$, причем в этом интервале вторая производная $F''(x) \geq 0$, то имеют место неравенства

$$\text{Sp } F(\hat{\rho}) \geq \sum_{i=1}^m F(\rho_{ii}) \geq mF(1/m). \quad (1)$$

Здесь ρ_{ii} — диагональные элементы матрицы $\hat{\rho}$ ($0 \leq \rho_{ii} \leq 1$); первый знак равенства в (1) соответствует представлению, в котором матрица $\hat{\rho}$ диагональна.

Доказательство. Элементы матрицы $\hat{\rho}$ в различных представлениях связаны друг с другом унитарными преобразованиями.

Рассмотрим изменение суммы $\sum_{i=1}^m F(\rho_{ii})$ для произвольного представления при бесконечно малом унитарном преобразовании. Такому преобразованию в общем случае соответствует оператор

$$\hat{U} = 1 + i \varepsilon \hat{H} - \frac{1}{2} \varepsilon^2 \hat{H}^2 + o(\varepsilon^3), \quad (2)$$

где \hat{H} — некоторая эрмитовская матрица, ε — действительный малый параметр. Видно, что

$$(\hat{U} \hat{\rho} \hat{U}^+)_{ii} = \rho_{ii} - 2\varepsilon \sum_{k=1}^m \text{Im}(H_{ik} \rho_{ki}) + o(\varepsilon^2). \quad (3)$$

С учетом (3) мы можем написать

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{i=1}^m [F((\hat{U} \hat{\rho} \hat{U}^+)_{ii}) - F(\rho_{ii})] = \\ &= - \sum_{i=1}^m 2\varepsilon F'(\rho_{ii}) \sum_{k=1}^m \text{Im}(H_{ik} \rho_{ki}) + o(\varepsilon^2) \end{aligned} \quad (4)$$

или, поскольку $H_{ik} = H_{ki}^*$, $\rho_{ki} = \rho_{ik}^*$,

$$Z = -\varepsilon \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m [F'(\rho_{ii}) - F'(\rho_{kk})] \operatorname{Im}(H_{ik}\rho_{ki}). \quad (5)$$

Ясно, что если в данном представлении диагональные элементы матрицы $\hat{\rho}$ не равны друг другу, а недиагональные элементы отличны от нуля, значение $\sum_{i=1}^m F(\rho_i)$ не может быть экстремальным. Действительно, в этом случае величина Z меняет свой знак при замене $\varepsilon \rightarrow -\varepsilon$. Следовательно, в зависимости от конкретного вида унитарного преобразования изменение суммы $\sum_{i=1}^m F(\rho_{ii})$ может быть как положительным, так и отрицательным.

Пусть теперь в рассматриваемом представлении матрица $\hat{\rho}$ диагональна, т. е. $\rho_{ik} = \rho_{ii}\delta_{ik}$; при этом по определению $\sum_{i=1}^m F(\rho_{ii}) = \operatorname{Sp} F(\hat{\rho})$. Согласно формуле (5) линейный по ε член в приращении Z в этом случае равен нулю (поскольку $\operatorname{Im} \sum_{k=1}^m H_{ik}\rho_{ki} = \operatorname{Im} H_{ii}\rho_{ii} = 0$). Вычислим вклад членов, пропорциональных ε^2 . Вместо (3) мы будем иметь

$$\begin{aligned} (\hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^+)_{ii} &= \rho_{ii} + \varepsilon^2 \sum_{k=1}^m |H_{ik}|^2 \rho_{kk} - \varepsilon^2 \rho_{ii} \sum_{k=1}^m |H_{ik}|^2 = \\ &= \rho_{ii} + \varepsilon^2 \sum_{k=1}^m |H_{ik}|^2 (\rho_{kk} - \rho_{ii}). \end{aligned} \quad (6)$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} Z &= -\varepsilon^2 \sum_{i=1}^m F'(\rho_{ii}) \sum_{k=1}^m |H_{ik}|^2 (\rho_{ii} - \rho_{kk}) = \\ &= -\frac{1}{2} \varepsilon^2 \sum_{i=k}^m \sum_{k=1}^m [F'(\rho_{ii}) - F'(\rho_{kk})] (\rho_{ii} - \rho_{kk}) |H_{ik}|^2. \end{aligned} \quad (7)$$

При условии $F''(x) \geq 0$

$$F'(\rho_{ii}) \geq F'(\rho_{kk}), \text{ если } \rho_{ii} \geq \rho_{kk};$$

$$F'(\rho_{ii}) \leq F'(\rho_{kk}), \text{ если } \rho_{ii} \leq \rho_{kk}.$$

Таким образом, всегда

$$[F'(\rho_{ii}) - F'(\rho_{kk})] (\rho_{ii} - \rho_{kk}) \geq 0. \quad (8)$$

Мы видим, что при любом значении ε величина $Z \leq 0$. Следовательно, если в данном представлении матрица $\hat{\rho}$ диагональна, сумма $\sum_{i=1}^m F((\hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^+)_{ii})$ достигает максимального значения при $\hat{U}=1$; ины-

ми словами, $\text{Sp } F(\hat{\rho}) = \max \left(\sum_{i=1}^m F(\rho_{ii}) \right)$.

Рассмотрим второй возможный экстремальный случай, которому, согласно (5), отвечает равенство диагональных элементов матрицы $\hat{\rho}$: $\rho_{ii} = \rho_{kk} = \dots = \rho_{ll} = 1/m$. Ниже мы покажем, что всегда можно указать представление, в котором такое равенство имеет место.

При этом $\sum_{i=1}^m F(\rho_{ii}) = mF(1/m)$ и приращение $Z \sim \varepsilon^2$. Вычислим вклад членов, пропорциональных ε^2 . Мы можем написать

$$Z = F'(1/m) \left(\sum_{i=1}^m (\hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^+)_{ii} - 1 \right) + \\ + 1/2 F''(1/m) \sum_{i=1}^m [(\hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^+)_{ii} - 1/m]^2 + \dots$$

По определению $\sum_{i=1}^m (\hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^+)_{ii} = \text{Sp } \hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^+ = \text{Sp } \hat{\rho} = 1$.

В итоге с учетом (3) получаем

$$Z = 2\varepsilon^2 \sum_{i=1}^m \left(\sum_{k=1}^m \text{Im}(H_{ik} \rho_{ki})^2 \right) F''(1/m) + o(\varepsilon^3). \quad (9)$$

Очевидно, при любых ε величина $Z \geq 0$. Таким образом, значение $mF(1/m)$ есть минимум суммы $\sum_{i=1}^m F(\rho_{ii})$. Итак, сумма $\sum_{i=1}^m F(\rho_{ii})$ имеет один минимум и один максимум, т. е.

$$\text{Sp } F(\hat{\rho}) \geq \sum_{i=1}^m F(\rho_{ii}), \quad (10)$$

$$\sum_{i=1}^m F(\hat{\rho}_{ii}) \geq mF(1/m). \quad (11)$$

Таким образом, неравенства (1) доказаны.

В частном случае, когда $F(x) = x \ln x$, из (10) следует неравенство Клейна — фон Неймана [1, 2]

$$\text{Sp } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \geq \sum_{i=1}^m \rho_{ii} \ln \rho_{ii}. \quad (12)$$

При этом, согласно (11),

$$\sum_{i=1}^m \rho_{ii} \ln \rho_{ii} \geq - \ln m. \quad (13)$$

Из неравенства (13) сразу следует соотношение (44') гл. 2.

2. Пусть при тех же условиях в интервале $0 \leq x \leq 1$ вторая производная $F''(x) \leq 0$. Тогда для функции $G(x) = -F(x)$ справедливо соотношение (1). Отсюда следует, что в рассматриваемом случае

$$mF(1/m) \geq \sum_{i=1}^m F(\rho_{ii}) \geq \text{Sp } F(\hat{\rho}). \quad (14)$$

3. Для выполнения соотношений (1) и (14) важен лишь определенный знак второй производной от функции $F(x)$.

Предположим теперь, что $F(x) = xf(x)$, и в интервале $0 \leq x \leq 1$ первая производная $f'(x) \geq 0$. Легко видеть, что в этом случае

$$\text{Sp } F(\hat{\rho}) \leq f(\rho_i^{(\max)}),$$

где $\rho_i^{(\max)}$ — наибольшее из собственных значений матрицы $\hat{\rho}$. Так как $0 \leq \rho_i^{(\max)} \leq 1$, а $f(x)$ — неубывающая функция, ясно, что

$$f(\rho_i^{(\max)}) \leq f(1) = F(1).$$

Таким образом,

$$\text{Sp } F(\hat{\rho}) \leq F(1). \quad (15)$$

Если $f'(x) \leq 0$, то, очевидно,

$$\text{Sp } F(\rho) \geq f(\rho_i^{(\max)}), \quad f(\rho_i^{(\max)}) \geq f(1) = F(1),$$

и следовательно,

$$\text{Sp } F(\hat{\rho}) \geq F(1). \quad (16)$$

Из неравенств (1) и (15) — соответственно (14) и (16) — следуют соотношения (27) и (28) гл. 3 для функций f_+ и f_- , определяющих внутреннюю энергию идеальных газов Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака.

4. Покажем теперь, что любая эрмитовская положительно определенная матрица $\hat{\rho}$ со следом, равным 1, может быть преобразована из диагонального представления к представлению, в котором все диагональные элементы равны друг другу, с помощью унитарного преобразования

$$\hat{\rho}' = \hat{U} \hat{\rho} \hat{U}^+,$$

где

$$U_{lk} = (1/\sqrt{m}) e^{i(2\pi/m)lk}. \quad (17)$$

Убедимся прежде всего, что \hat{U} — унитарная матрица. Для унитарной матрицы должно выполняться соотношение $\hat{U}\hat{U}^+ = 1$. Вычислим диагональные элементы матрицы $\hat{V} = \hat{U}\hat{U}^+$:

$$V_{ll} = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m e^{i(2\pi/m)lk} e^{-i(2\pi/m)lk} = 1.$$

Рассмотрим недиагональные элементы матрицы \hat{V} :

$$\begin{aligned} V_{kl} &= \frac{1}{m} \sum_{n=1}^m e^{i(2\pi/m)n(k-l)} = \\ &= \frac{1}{m} \frac{e^{i(2\pi/m)(m+1)(k-l)} - e^{i(2\pi/m)(k-l)}}{e^{i(2\pi/m)(k-l)} - 1}. \end{aligned}$$

Так как

$$e^{i(2\pi/m)(m+1)(k-l)} = e^{i(2\pi/m)(k-l)},$$

ясно, что при $k \neq l$ $V_{kl} = 0$.

Найдем теперь диагональные элементы матрицы $\hat{\rho}' = \hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^+$. Учтем, что $\hat{\rho}$ — диагональная матрица, причем $\sum_l \rho_{ll} = 1$. Мы можем написать

$$\rho'_{ii} = \sum_{l=1}^m |U_{il}|^2 \rho_{ll}.$$

Поскольку, согласно (17), $|U_{il}|^2 = 1/m$, то

$$\rho'_{ii} = (1/m) \sum_{l=1}^m \rho_{ll} = 1/m \quad (19)$$

при любых значениях i . Тем самым сформулированное нами утверждение доказано.

Б. Некоторые матричные неравенства

1. Рассмотрим полезные матричные соотношения, с помощью которых строго доказываются приведенные в гл. 2—4 неравенства для изменения энтропии и других термодинамических величин при перемешивании двух произвольно поляризованных газов.

Пусть \hat{A} и \hat{B} — эрмитовские, вообще говоря, не коммутирующие друг с другом положительно определенные матрицы ранга m со следом, равным 1. В частности, таким свойством обладают спиновые матрицы плотности $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$, которые мы ввели в гл. 2 (при этом $m = 2s + 1$, где s — спин частицы). 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 матрицей \hat{A} ;
 в) если пронумеровать собственные значения \hat{A} в порядке

$$a_1 \geq a_2 \geq a_3 \geq \dots \geq a_m, \quad (1)$$

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

$$\begin{aligned} b_1^{(1)} &\geq b_2^{(1)} \geq b_3^{(1)} \geq \dots \geq b_m^{(1)}, \\ b_1^{(2)} &\leq b_2^{(2)} \leq b_3^{(2)} \leq \dots \leq b_m^{(2)}. \end{aligned} \quad (2)$$

Например, если речь идет о матрицах плотности частиц со спином половина и

$$\hat{A} = 1/2(1 + p_1 \sigma \mathbf{n}), \quad \hat{B} = 1/2(1 - p_2 \sigma \mathbf{l}), \quad (3)$$

где \mathbf{n} и \mathbf{l} — единичные векторы, p_1 и p_2 — степени поляризации частицы, то для матриц $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$ можно написать простые выражения

$$\hat{B}^{(1)} = 1/2(1 + p_2 \sigma \mathbf{n}), \quad \hat{B}^{(2)} = 1/2(1 - p_2 \sigma \mathbf{n}). \quad (4)$$

Докажем следующее утверждение [3].

Пусть $F(x)$ — дважды дифференцируемая функция в интервале $0 \leq x \leq 2$. Если в этом интервале $d^2F(x)/dx^2 \geq 0$, то справедливы неравенства

$$\text{Sp } F(\hat{A} + \hat{B}^{(2)}) \leq \text{Sp } F(\hat{A} + \hat{B}) \leq \text{Sp } F(\hat{A} + \hat{B}^{(1)}); \quad (5)$$

если же $d^2F/dx^2 \leq 0$, то

$$\text{Sp } F(\hat{A} + \hat{B}^{(2)}) \geq \text{Sp } F(\hat{A} + \hat{B}) \geq \text{Sp } F(\hat{A} + \hat{B}^{(1)}) \quad (6)$$

(напомним, что $\text{Sp } F(\hat{A} + \hat{B}) = \sum_{i=1}^m F(\lambda_i)$, где λ_i — собственные значения матрицы $\hat{A} + \hat{B}$); очевидно, $0 \leq \lambda_i \leq 2$, причем $\sum_i \lambda_i = 2$.

Для определенности будем считать функцию $F(x)$ вогнутой ($d^2F(x)/dx^2 \geq 0$). Рассмотрим множество эрмитовских положительно определенных матриц \hat{B} , связанных друг с другом унитарными преобразованиями. Все матрицы этого множества обладают одними и теми же собственными значениями. Поэтому, если фиксировать матрицу \hat{A} , всем матрицам \hat{B} мы должны поставить в соответствие одни и те же матрицы $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$. Предположим, что 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

$$Z = \text{Sp } F(\hat{A} + \hat{U} + \hat{\tilde{B}}\hat{U}) - \text{Sp } F(\hat{A} + \hat{\tilde{B}}), \quad (7)$$

где \hat{U} — унитарная матрица. Для \hat{U} справедливо представление $\hat{U} = e^{i\varepsilon \hat{H}}$, где ε — действительная величина, \hat{H} — эрмитовская матрица. В соответствии с этим при малых значениях $|\varepsilon|$ можно написать $\hat{A} + \hat{U} + \hat{\tilde{B}}\hat{U} = \hat{A} + \hat{\tilde{B}} - i\varepsilon(\hat{H}\hat{\tilde{B}} - \hat{\tilde{B}}\hat{H}) + \varepsilon^2 \hat{H}\hat{\tilde{B}}\hat{H} - 1/2\varepsilon^2(\hat{H}^2\hat{\tilde{B}} + \hat{\tilde{B}}\hat{H}^2) + o(\varepsilon^2)$. (8)

Представим Z в виде

$$Z = \sum_{i=1}^m [F'(\lambda_i) (\lambda'_i - \lambda_i) + o((\lambda_i - \lambda'_i)^2)], \quad (9)$$

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

$$\lambda'_i - \lambda_i = 2\varepsilon \operatorname{Im} \sum_{k=1}^m H_{ik} \tilde{B}_{ki} + o(\varepsilon^2), \quad (10)$$

где H_{ik} и \tilde{B}_{ki} — элементы матриц \hat{H} и \hat{B} в представлении собственных состояний матрицы $\hat{A} + \hat{B}$.

По определению если \hat{B} отвечает максимуму величины $\operatorname{Sp}(\hat{A} + \hat{B})$, то независимо от знака ε и конкретного вида \hat{H} величина $Z \leq 0$; в случае минимума, наоборот, всегда $Z \geq 0$. Это означает, что если \hat{B} — матрица, которой соответствует экстремум величины $\operatorname{Sp}(\hat{A} + \hat{B})$, разности $\lambda'_i - \lambda_i$ не могут быть пропорциональны ε . В итоге с учетом (10) приходим к равенству

$$\operatorname{Im} \sum_{k=1}^m H_{ik} \tilde{B}_{ki} = 0, \quad (11)$$

которое должно быть справедливо для произвольных эрмитовских матриц \hat{H} . Отсюда следует, что

$$\tilde{B}_{ki} = \tilde{b}_i \delta_{ik}. \quad (12)$$

Иными словами, матрицы \hat{B} и $\hat{A} + \hat{B}$ одновременно приводятся к диагональному виду, и следовательно, коммутируют друг с другом. Это эквивалентно тому, что матрицы \hat{A} и \hat{B} также должны коммутировать. Очевидно, $\lambda_i = a_i + \tilde{b}_i$.

Будем сначала считать, что все собственные значения матрицы $\hat{A} + \hat{B}$ отличаются друг от друга. Воспользовавшись теорией возмущений при отсутствии вырождения, найдем $(\lambda'_i - \lambda_i)$ во втором порядке по параметру ε . Согласно (8) и (12) мы можем написать

$$\begin{aligned} \lambda'_i - \lambda_i &= \varepsilon^2 \sum_{l=1}^m |H_{il}|^2 \tilde{b}_l - \varepsilon^2 \tilde{b}_i \sum_{l=1}^m |H_{il}|^2 + \varepsilon^2 \sum_{l(\neq i)}^m \frac{|H_{il}|^2 (\tilde{b}_l - \tilde{b}_i)^2}{a_i + \tilde{b}_i - a_l - \tilde{b}_l} = \\ &= -\varepsilon^2 \sum_{l(\neq i)} |H_{il}|^2 \frac{(a_i - a_l) (\tilde{b}_l - \tilde{b}_i)^*}{a_i - a_l + \tilde{b}_l - \tilde{b}_i}. \end{aligned} \quad (13)$$

* В аналогичной формуле (16) работы [3] содержится типографская опечатка.

Подставляя (13) в (9), после перегруппировки членов в двойной сумме получаем

$$Z = -1/2 \varepsilon^2 \sum_{i \neq l} \sum_{l \neq i} \frac{F'(\lambda_i) - F'(\lambda_l)}{\lambda_i - \lambda_l} |H_{il}|^2 (a_i - a_l) (\tilde{b}_i - \tilde{b}_l). \quad (14)$$

С помощью теории возмущений при наличии вырождения легко показать, что если некоторые собственные значения матрицы $\hat{A} + \hat{B}$ совпадают, структура выражения для Z не меняется; например, при $\lambda_n = \lambda_k = \lambda$ в формуле (14) нужно лишь исключить член, соответствующий $i=n, l=k^*$).

Так как мы предположили, что $d^2F(x)/dx^2 \geq 0$, ясно, что все величины $K_{il} = (F'(\lambda_i) - F'(\lambda_l))/(\lambda_i - \lambda_l) \geq 0$. Ситуация, когда $K_{il} = 0$ при всех значениях i и l , соответствует линейной функции $F(x) = ax + b$. В этом случае, независимо от явного вида \hat{B} , $\text{Sp } F(\hat{A} + \hat{B}) = 2a + mb$, и соотношения (5) и (6) выполняются со знаком равенства. В нетривиальных случаях из условия максимума $Z \leq 0$ следует, что для всех i и l справедливо неравенство

$$(a_i - a_l) (\tilde{b}_i^{(\max)} - \tilde{b}_l^{(\max)}) \geq 0. \quad (15)$$

Аналогично, из условия минимума $Z \geq 0$ следует, что

$$(a_i - a_l) (\tilde{b}_i^{(\min)} - \tilde{b}_l^{(\min)}) \leq 0. \quad (16)$$

Условие (15) полностью эквивалентно определению матрицы $\hat{B}^{(1)}$, а условие (16) эквивалентно определению матрицы $\hat{B}^{(2)}$ по отношению к матрице \hat{A} (см. (1) и (2)).

Таким образом

$$\hat{B}^{(\max)} = \hat{B}^{(1)}, \quad \hat{B}^{(\min)} = \hat{B}^{(2)}. \quad (17)$$

Тем самым соотношение (5) доказано.

Если в интервале $0 \leq x \leq 2$ вторая производная $d^2F/dx^2 \leq 0$, то формула (5) должна быть справедлива для функции $G(x) = -F(x)$.

Отсюда сразу следует формула (6). При этом, очевидно, роли $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$ меняются; вместо (17), мы должны написать

$$\hat{B}^{(\max)} = \hat{B}^{(2)}, \quad \hat{B}^{(\min)} = \hat{B}^{(1)}. \quad (18)$$

2. Точно таким же методом может быть получен более общий результат.

*) Если $\lambda_n = \lambda_k = \lambda$, в формулу (9) входит член

$$F'(\lambda) (\lambda'_n + \lambda'_k - 2\lambda),$$

где

$$\begin{aligned} & \lambda'_n + \lambda'_k - 2\lambda = \\ & = -\varepsilon^2 \sum_{l(\neq k \neq n)} \frac{|H_{nl}|^2 (a_n - a_l) (\tilde{b}_n - \tilde{b}_l) + |H_{kl}|^2 (a_k - a_l) (\tilde{b}_k - \tilde{b}_l)}{\lambda - \lambda_l} \end{aligned}$$

Пусть $F(x)$ — дважды дифференцируемая функция в интервале $0 \leq x \leq \gamma$, где $\gamma > 0$. Если в этом интервале $d^2F(x)/dx^2 \geq 0$, то справедливы неравенства

$$\text{Sp } F(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}^{(2)}) \leq \text{Sp } F(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) \leq \text{Sp } F(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}^{(1)}); \quad (19)$$

если же $d^2F/dx^2 \leq 0$, то

$$\text{Sp } F(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}^{(2)}) \geq \text{Sp } F(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) \geq \text{Sp } F(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}^{(1)}). \quad (20)$$

Здесь \hat{A} и \hat{B} — по-прежнему эрмитовские положительно определенные матрицы со следом, равным 1, матрицы $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$ определены в соответствии с (1) — (2), числа α и β удовлетворяют условиям: $\alpha > 0$, $\beta > 0$, $\alpha + \beta = \gamma$.

3. Опираясь на соотношение (6), покажем, что изменение энтропии при смешивании поляризованных газов, вычисленное по формуле (48) гл. 2, удовлетворяет двойному неравенству

$$0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2.$$

Для удобства обозначим соответствующие спиновые матрицы плотности \hat{A} и \hat{B} и перепишем соотношение (48) гл. 2 в виде

$$\Delta S_{\hat{A}\hat{B}} = kN \left\{ \text{Sp } \hat{A} \ln \hat{A} + \text{Sp } \hat{B} \ln \hat{B} - \text{Sp}(\hat{A} + \hat{B}) \ln \frac{\hat{A} + \hat{B}}{2} \right\}. \quad (21)$$

Функция $[-(x/2) \cdot \ln(x/2)]$, удовлетворяет в интервале $0 \leq x \leq 2$ условию $d^2 \left(-\frac{x}{2} \ln \frac{x}{2} \right) / dx^2 < 0$. Поэтому, согласно (6),

$$\begin{aligned} -\text{Sp}(\hat{A} + \hat{B}^{(1)}) \ln \frac{\hat{A} + \hat{B}^{(1)}}{2} &\leq -\text{Sp}(\hat{A} + \hat{B}) \ln \frac{\hat{A} + \hat{B}}{2} \leq \\ &\leq -\text{Sp}(\hat{A} + \hat{B}^{(2)}) \ln \frac{\hat{A} + \hat{B}^{(2)}}{2}. \end{aligned} \quad (22)$$

С учетом (22) получаем

$$\Delta S_{\hat{A}\hat{B}^{(1)}} \leq \Delta S_{\hat{A}\hat{B}} \leq \Delta S_{\hat{A}\hat{B}^{(2)}}. \quad (23)$$

По определению матрицы $\hat{B}^{(1)}$ и $\hat{B}^{(2)}$ коммутируют с матрицей \hat{A} . Для коммутирующих матриц (которые одновременно приводятся к диагональному виду) выражение для $\Delta S_{\hat{A}\hat{B}}$ можно написать в виде

$$\Delta S_{\hat{A}\hat{B}} = kN \left(\sum_i a_i \ln a_i + \sum_i b_i \ln b_i - \sum_i (a_i + b_i) \ln (a_i + b_i) / 2 \right), \quad (24)$$

где $0 < a_i < 1$, $0 < b_i < 1$, $\sum_i a_i = 1$, $\sum_i b_i = 1$.

Как было показано в § 2 гл. 2, выражение (24) удовлетворяет соотношению $0 \geq \Delta S \geq 2kN \ln 2$.

Таким образом,

$$\Delta S_{\hat{A}\hat{B}}^{(1)} \geq 0, \quad \Delta S_{\hat{A}\hat{B}}^{(2)} \leq 2kN \ln 2. \quad (25)$$

С учетом (23) это означает, что

$$0 \leq \Delta S_{\hat{A}\hat{B}} \leq 2kN \ln 2. \quad (26)$$

Аналогично доказываются неравенства (64) гл. 2:

$$0 \leq \Delta S \leq kN_1 \ln(1 + V_2/V_1) + kN_2 \ln(1 + V_1/V_2) \quad (27)$$

для изменения энтропии при перемешивании газов, первоначально находящихся в неравных объемах (здесь $N_1/N_2 = V_1/V_2$). Применяя соотношение (20) с $\alpha = V_1/(V_1 + V_2)$, $\beta = V_2/(V_1 + V_2)$ — к функции $(-x \ln x)$, мы переходим к выводу, что изменение энтропии, вычисленное по формуле (65) гл. 2, удовлетворяет неравенствам (23). Для случая коммутирующих матриц плотности \hat{A} и \hat{B} доказательство соотношения (27) приведено в § 9 гл. 2 (см. формулы (62) — (64)). Таким образом,

$$0 \leq \Delta S_{\hat{A}\hat{B}}^{(1)} \leq \Delta S_{\hat{A}\hat{B}} \leq \Delta S_{\hat{A}\hat{B}}^{(2)} \leq kN_1 \ln(1 + V_2/V_1) + kN_2 \ln(1 + V_1/V_2). \quad (28)$$

4. Докажем соотношение, которое использовалось нами в гл. 2.

Пусть x_i и z_i — неотрицательные числа, удовлетворяющие условиям $\sum_{i=1}^m x_i = 1$, $\sum_{i=1}^m z_i = 1$. Тогда справедливо неравенство [4]

$$\sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \geq \sum_{i=1}^m x_i \ln z_i. \quad (29)$$

Для доказательства представим $\ln z_i$ в виде

$$\ln z_i = \ln x_i + (z_i - x_i) \frac{d(\ln x)}{dx} \Big|_{x=x_i} + \frac{1}{2} (z_i - x_i)^2 \frac{d^2(\ln x)}{dx^2} \Big|_{x=\xi_i}.$$

Здесь ξ_i — некоторое промежуточное число в интервале (x_i, z_i) . Поскольку при $x > 0$ вторая производная $d^2(\ln x)/dx^2 = -1/x^2 < 0$, мы можем написать

$$\begin{aligned} \ln z_i &\leq \ln x_i + (z_i - x_i)/x_i, \\ x_i \ln z_i &\leq x_i \ln x_i + z_i - x_i. \end{aligned} \quad (30)$$

Так как $\sum_{i=1}^m (z_i - x_i) = 0$, после суммирования получаем неравенство (29).

Соотношение (29) относится к конкретной функции $x \ln x$. Справедлива, однако, и более общая теорема:

Пусть $F(x)$ — дважды дифференцируемая функция в интервале $0 \leq x \leq 1$, x_i и y_i — неотрицательные числа, удовлетворяющие усло-

взяв $\sum_{i=1}^m x_i = 1$, $\sum_{i=1}^m y_i = 1$; если в указанном интервале $F''(x) = = d^2F/dx^2 \geq 0$, то выполняется неравенство

$$Z = \sum_{i=1}^m F(\alpha x_i + \beta y_i) - \alpha \sum_{i=1}^m F(x_i) - \beta \sum_{i=1}^m F(y_i) \leq 0, \quad (31)$$

где $\alpha \geq 0$, $\beta \geq 0$, $\alpha + \beta = 1$. Если же $F''(x) \leq 0$, то, наоборот, $Z \geq 0$. Для доказательства применим формулу Тэйлора:

$$F(x_i) = F(\alpha x_i + \beta y_i) + F'(\alpha x_i + \beta y_i) \beta (x_i - y_i) + 1/2 F''(\xi_i) \beta^2 (x_i - y_i)^2,$$

$$F(y_i) = F(\alpha x_i + \beta y_i) - F'(\alpha x_i + \beta y_i) \alpha (x_i - y_i) + 1/2 F''(\xi'_i) \alpha^2 (x_i - y_i)^2.$$

Здесь ξ_i и ξ'_i — числа, лежащие соответственно в интервалах $(x_i, \alpha x_i + \beta y_i)$, $(y_i, \alpha x_i + \beta y_i)$.

Легко видеть, что если $F''(x) \geq 0$, то

$$F(x_i) \geq F(\alpha x_i + \beta y_i) + F'(\alpha x_i + \beta y_i) \cdot \beta (x_i - y_i), \quad (32)$$

$$F(y_i) \geq F(\alpha x_i + \beta y_i) - F'(\alpha x_i + \beta y_i) \cdot \alpha (x_i - y_i), \quad (33)$$

$$\alpha F(x_i) + \beta F(y_i) \geq F(\alpha x_i + \beta y_i). \quad (34)$$

Отсюда сразу следует неравенство (31). Если же $F''(x) \leq 0$, то, наоборот,

$$\alpha F(x_i) + \beta F(y_i) \leq F(\alpha x_i + \beta y_i). \quad (35)$$

С учетом соотношений (19) и (20) можно написать аналогичные неравенства для положительно определенных, вообще говоря, не коммутирующих друг с другом эрмитовских матриц \hat{A} и \hat{B} со следом, равным 1*). Если в интервале $0 \leq x \leq 1$ вторая производная $F''(x) \geq 0$, то

$$\text{Sp } F(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) \leq \alpha \text{Sp } F(\hat{A}) + \beta \text{Sp } F(\hat{B}). \quad (36)$$

Если же $F''(x) \leq 0$, то

$$\text{Sp } F(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) \geq \alpha \text{Sp } F(\hat{A}) + \beta \text{Sp } F(\hat{B}) \quad (37)$$

(напомним, что $\alpha > 0$, $\beta > 0$, $\alpha + \beta = 1$).

В ситуации, рассмотренной в §4 гл. 3, выражение для изменения внутренней энергии при изотермическом перемешивании поляризованных идеальных газов с матрицами плотности \hat{A} и \hat{B} может быть

*) Если матрицы \hat{A} и \hat{B} коммутируют, то

$$\text{Sp } F(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) - \alpha \text{Sp } F(\hat{A}) - \beta \text{Sp } F(\hat{B}) =$$

$$= \sum_{i=1}^m F(\alpha a_i + \beta b_i) - \alpha \sum_{i=1}^m F(a_i) - \beta \sum_{i=1}^m F(b_i),$$

где a_i и b_i — собственные значения матриц \hat{A} и \hat{B} .

представлено в виде

$$\Delta U = \text{Sp } F \left(\frac{\hat{A} + \hat{B}}{2} \right) - \frac{1}{2} \text{Sp } F (\hat{A}) - \frac{1}{2} \text{Sp } F (\hat{B}), \quad (38)$$

где

$$F(x) = 3kT N x f_{\pm}(yx), \quad y = (\hbar^3 n / (mkT)^{3/2}), \quad n = N/V, \quad (39)$$

f_+ и f_- — функции, введенные в § 3 гл. 3.

В случае бозе-газов вторая производная $F''(x) \leq 0$ (см. гл. 3 и приложение В). Согласно неравенству (37) при этом всегда $\Delta U \geq 0$. Для ферми-газов, наоборот, $F''(x) \geq 0$, и $\Delta U \leq 0$.

Если речь идет об изотермическом перемешивании газов, находящихся первоначально в неравных объемах V_1 и V_2 (см. гл. 3, § 7), изменение внутренней энергии описывается выражением

$$\Delta U = \text{Sp } F (\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) - \alpha \text{Sp } F (\hat{A}) - \beta \text{Sp } F (\hat{B}), \quad (40)$$

где $F(x)$ по-прежнему определяется по формуле (39) (в которой $N = N_1 + N_2$ есть полное число частиц в объеме $V_1 + V_2$),

$$\alpha = V_1 / (V_1 + V_2), \quad \beta = V_2 / (V_1 + V_2).$$

Как ясно из формул (36) и (37), в общем случае изотермического перемешивания бозе-газов внутренняя энергия всегда увеличивается, а при изотермическом перемешивании ферми-газов — уменьшается.

В. Некоторые свойства квантовых идеальных газов

1. Внутренняя энергия и плотность смеси квантовых идеальных газов, как известно, задаются в параметрическом виде [5]

$$U = \sum_i U_i,$$

$$N/V = \sum_i (N_i/V), \quad (1)$$

где

$$\frac{N_i}{V} = \frac{(mkT)^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{z} dz}{\beta_i e^z - \eta}, \quad (2)$$

$$U_i = V \frac{(mkT)^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{\beta_i e^z - \eta}. \quad (3)$$

Для газов, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна,

$$\eta = (-1)^{2s} = +1,$$

а для газов, подчиняющихся статистике Ферми — Дирака,

$$\eta = (-1)^{2s} = -1.$$

Согласно (2) β_i есть функция переменной

$$x_i = [\hbar^3 / (mkT)^{3/2}] (N_i/V). \quad (4)$$

С учетом этого из (3) следует, что выражение для внутренней энергии можно представить в виде

$$U_{\pm} = \sum_i^{3/2} kTN_i f_{\pm}(x_i), \quad (5)$$

где $f_+(x_i)$ и $f_-(x_i)$ — универсальные функции соответственно для бозе- и ферми-газов (см. гл. 3). По принципу соответствия со статистикой Больцмана

$$f_+(0) = f_-(0) = 1. \quad (6)$$

В случае ферми-газов параметр β может принимать любое положительное значение от 0 до ∞ . При этом, как ясно из (2),

$$d\beta_-(x)/dx < 0. \quad (7)$$

В случае бозе-газов при значениях

$$0 \leq x < x_0 = \frac{1}{\sqrt{2}\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1} \approx \frac{1}{6} \quad (8)$$

параметр β может принимать любые значения в интервале $1 \leq \beta \leq \infty$. При $x > x_0$ параметр β не меняется и остается равным 1. Это соответствует так называемой конденсации Бозе — Эйнштейна (накапливанию частиц в состоянии с нулевым импульсом). Как видно из (2), при $0 \leq x \leq x_0$

$$d\beta_+(x)/dx < 0; \quad (9)$$

при $x \geq x_0$, очевидно, $d\beta_+(x)/dx = 0$.

Согласно формулам (3) и (5)

$$f_{\eta}(x) = \frac{\sqrt{2}}{3\pi^2} \frac{1}{x} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{\beta_{\eta}(x) e^z - \eta}. \quad (10)$$

Отсюда с учетом (8) и (9) следует, что как для ферми-газов, так и для бозе-газов при отсутствии конденсации Бозе — Эйнштейна

$$d(xf_{\eta}(x))/dx > 0. \quad (11)$$

В случае конденсации Бозе — Эйнштейна

$$f_+(x) = \left(\frac{\sqrt{2}}{3\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^z - 1} \right) \frac{1}{x} \approx 0,0853 \frac{1}{x}, \quad (12)$$

и следовательно, $d(xf_+(x))/dx = 0$.

Физический смысл полученных соотношений заключается в следующем: при фиксированном объеме и температуре внутренняя энергия и давление газов Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака увеличиваются с увеличением числа частиц. В режиме конденсации Бозе — Эйнштейна внутренняя энергия и давление при тех же условиях не зависят от числа частиц.

2. Рассмотрим теперь свойства производных $df_{\pm}(x)/dx$. Мы можем написать

$$\frac{d}{dx} f_{\eta}(x) = \frac{d}{d\beta} f_{\eta}(\beta) \cdot \frac{d\beta_{\eta}(x)}{dx}.$$

Согласно формулам (2), (4) и (10)

$$\frac{3}{2} f_{\eta}(\beta) = \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{\beta e^z - \eta} / \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{\beta e^z - \eta}. \quad (13)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} \frac{df_{\eta}(\beta)}{d\beta} = & - \left(\int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{\beta e^z - \eta} \right)^{-2} \times \\ & \times \left(\int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} e^z dz}{(\beta e^z - \eta)^2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{\beta e^z - \eta} - \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} e^z dz}{(\beta e^z - \eta)^2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{\beta e^z - \eta} \right). \quad (14) \end{aligned}$$

Разность произведений интегралов в формуле (14), которую мы обозначим K , после простых преобразований можно представить в виде двойного интеграла

$$K = \frac{\eta}{\beta} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dz dy (z - y) \frac{z^{1/2} y^{1/2}}{(\beta e^z - \eta)^2 (\beta e^y - \eta)}. \quad (15)$$

Если провести в формуле (15) замену переменных интегрирования $y \rightleftharpoons z$, мы получим

$$K = \frac{\eta}{\beta} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dz dy (y - z) \frac{z^{1/2} y^{1/2}}{(\beta e^y - \eta)^2 (\beta e^z - \eta)}. \quad (16)$$

Складывая (15) и (16) и разделив результат пополам, получаем окончательно

$$-K = \frac{\eta}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dz dy (y - z) (e^y - e^z) \frac{z^{1/2} y^{1/2}}{(\beta e^z - \eta)^2 (\beta e^y - \eta)^2}. \quad (17)$$

Подынтегральное выражение в (17) — неотрицательная величина,

так как

$$(y - z)(e^y - e^z) \geq 0$$

(знак равенства соответствует значениям $y = z$).

Таким образом, $-K\eta > 0$, и следовательно,

$$\eta \frac{df_\eta(\beta)}{d\beta} = -\frac{2}{3} \left(\int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{\beta e^z - \eta} \right)^{-2} \eta K > 0.$$

С учетом (7) и (9) приходим к неравенству

$$\eta \frac{d}{dx} f_\eta(x) < 0. \quad (18)$$

При конденсации Бозе — Эйнштейна мы можем вычислить $df_+(x)/dx$ непосредственно. Согласно (12) в этом случае

$$df_+(x)/dx = -0,0853 \frac{1}{x^2} < 0.$$

Таким образом, для бозе-газов ($\eta = +1$) всегда $df_+(x)/dx < 0$, а для ферми-газов ($\eta = -1$) всегда $df_-(x)/dx > 0$. Из этих неравенств непосредственно следует, что при изотермическом расширении идеального бозе-газа его внутренняя энергия всегда увеличивается, а при изотермическом расширении идеального ферми-газа его внутренняя энергия всегда уменьшается (см. §1 гл. 3).

3. Рассмотрим теперь вторые производные $d^2(xf_\eta(x))/dx^2$. Введем обозначение

$$G_\eta(\beta) = \frac{3}{2} \frac{d}{dx} (xf_\eta(x))$$

Согласно (2), (4) и (10)

$$G_\eta(\beta) = \int_0^\infty \frac{z^{3/2} e^z dz}{(\beta e^z - \eta)^2} \bigg/ \int_0^\infty \frac{z^{1/2} e^z dz}{(\beta e^z - \eta)^2}. \quad (19)$$

После дифференцирования (19) по параметру β получаем

$$\frac{1}{2} \frac{dG_\eta(\beta)}{d\beta} = - \left(\int_0^\infty \frac{z^{1/2} e^z dz}{(\beta e^z - \eta)^2} \right)^{-2} \times \\ \times \left(\int_0^\infty \frac{z^{3/2} e^{2z} dz}{(\beta e^z - \eta)^3} \cdot \int_0^\infty \frac{z^{1/2} e^z dz}{(\beta e^z - \eta)^2} - \int_0^\infty \frac{z^{3/2} e^z dz}{(\beta e^z - \eta)^2} \cdot \int_0^\infty \frac{z^{1/2} e^{2z} dz}{(\beta e^z - \eta)^3} \right). \quad (20)$$

Разность произведений интегралов в формуле (20), которую мы обозначим K' , представим в виде, аналогичном (15),

$$K' = \frac{\eta}{\beta} \int_0^\infty \int_0^\infty dy dz (z - y) e^z e^y \frac{z^{1/2} y^{1/2}}{(\beta e^z - \eta)^3 (\beta e^y - \eta)^2}. \quad (21)$$

Заменяя z на y и y на z , получаем

$$K' = \frac{\eta}{\beta} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dy dz (y - z) e^z e^y \frac{z^{1/2} y^{1/2}}{(\beta e^z - \eta)^2 (\beta e^y - \eta)^3}. \quad (22)$$

В итоге мы можем написать

$$K' = \frac{\eta}{2\beta} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{dy dz (z - y) e^z e^y z^{1/2} y^{1/2}}{(\beta e^z - \eta)^2 (\beta e^y - \eta)^2} \left(\frac{1}{\beta e^z - \eta} - \frac{1}{\beta e^y - \eta} \right),$$

или

$$2K' = -\eta \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dy dz \frac{(z - y) (e^z - e^y) e^z e^y z^{1/2} y^{1/2}}{(\beta e^z - \eta)^3 (\beta e^y - \eta)^3}. \quad (23)$$

Так как $(z - y) (e^z - e^y) \geq 0$, ясно, что $K'\eta < 0$, а

$$\eta \frac{d}{d\beta} G_{\eta}(\beta) = -2 \left(\int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} e^z dz}{(\beta e^z - \eta)^2} \right)^{-2} K'\eta > 0.$$

Поскольку

$$\frac{d^2}{dx^2} (xf_{\eta}(x)) = \frac{3}{2} \frac{dG_{\eta}(\beta)}{d\beta} \frac{d\beta_{\eta}(x)}{dx},$$

мы с учетом (7) и (9) приходим к неравенствам

$$d^2(xf_{+}(x))/dx^2 < 0, \quad d^2(xf_{-}(x))/dx^2 > 0. \quad (24)$$

Соотношения (24) использовались в гл. 3 и приложении Б при анализе изменения термодинамических величин в процессах диффузионно-го перемешивания идеальных квантовых газов.

Случай конденсации Бозе — Эйнштейна следует рассмотреть особо. В соответствии с формулой (12) при конденсации Бозе — Эйнштейна

$$d^2(xf_{+}(x))/dx^2 = 0.$$

Заметим, что при $x = x_0$ вторая производная $d^2(xf_{+}(x))/dx^2$ испытывает разрыв [5]. Действительно, при $x = x_0 - \varepsilon$ ($\varepsilon > 0$, $\varepsilon \ll 1$)

$$f_{+}(x) \approx 0,0853 \frac{1}{x} - 2\pi^2 \frac{x_0}{x} (x - x_0)^2.$$

Отсюда следует, что

$$d^2(xf_{+}(x))/dx^2 \Big|_{x=x_0-0} = -4\pi^2 x_0.$$

В то же время

$$d^2(xf_{+}(x))/dx^2 \Big|_{x=x_0+0} = 0.$$

4. В гл. 3 при обсуждении вопроса об изменении температуры при адиабатическом перемешивании идеальных и квантовых газов мы опирались на свойство положительности теплоемкости газов при постоянном объеме.

Покажем, что этот результат автоматически вытекает из распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака.

Теплоемкость однокомпонентного одноатомного идеального газа определяется по формуле

$$C_V^{(\pm)} = - \frac{9}{4} \frac{\hbar^5 N^{5/3}}{m^{5/2} k^{3/2} T^{5/2} V^{5/3}} \frac{d}{dx} \left(\frac{f_{\pm}(x)}{x^{2/3}} \right). \quad (25)$$

Заметим, что в случае бозе-газов из соотношения $df_+(x)/dx < 0$ (см. формулу (18)) сразу следует, что $C_V^{(+)} > 0$. Рассмотрим теперь случай ферми-газов. Легко убедиться в том, что, в соответствии с формулами (2), (4) и (10),

$$\frac{3}{\pi^{4/3} 2^{4/3}} \frac{f_-(x)}{x^{2/3}} = \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{\beta e^z + 1} / \left(\int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{\beta e^z + 1} \right)^{5/3}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{3}{\pi^{4/3} 2^{4/3}} \frac{d}{d\beta} \frac{f_-(x)}{x^{2/3}} &= - \left(\int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} e^z dz}{(\beta e^z + 1)^2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{\beta e^z + 1} - \right. \\ &\left. - \frac{5}{3} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{\beta e^z + 1} \cdot \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} e^z dz}{(\beta e^z + 1)^2} \right) \left(\int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{\beta e^z + 1} \right)^{-8/3}. \quad (26) \end{aligned}$$

Разность произведений интегралов в формуле (26) после интегрирования по частям можно представить в виде

$$\begin{aligned} K'' &= \frac{2}{3} \beta \left\{ \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} e^z dz}{(\beta e^z + 1)^2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} e^z dz}{(\beta e^z + 1)^2} - \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} e^z dz}{(\beta e^z + 1)^2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} e^z dz}{(\beta e^z + 1)^2} \right\} = \\ &= \frac{2}{3} \beta \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dy dz \frac{z^{3/2} y^{1/2} (y - z) e^{z+y}}{(\beta e^z + 1)^2 (\beta e^y + 1)^2}. \quad (27) \end{aligned}$$

Если произвести в (27) замену $z \rightleftharpoons y$, можно написать

$$K'' = - \frac{2}{3} \beta \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dy dz \frac{y^{3/2} z^{1/2} (y - z) e^{z+y}}{(\beta e^z + 1)^2 (\beta e^y + 1)^2}. \quad (28)$$

Отсюда следует (ср. с (17) и (22)), что

$$-K'' = \frac{1}{3} \beta \int_0^\infty \int_0^\infty dy dz \frac{y^{1/2} z^{1/2} (y-z)^2 e^{z+y}}{(\beta e^z + 1)^2 (\beta e^y + 1)^2}. \quad (29)$$

Так как подинтегральное выражение в (29) не отрицательно, $-K'' > 0$. Поскольку, согласно (7), величина $\frac{d\beta}{dx} < 0$, производная $\frac{d}{dx} \left(\frac{f_-(x)}{x^{2/3}} \right) = \frac{d}{d\beta} \left(\frac{f_-(x)}{x^{2/3}} \right) \frac{d\beta}{dx} < 0$ и, следовательно, теплоемкость $C_V^{(-)} > 0$.

Г. Формулы для второго вириального коэффициента

1. В гл. 4 была получена структурная формула (31) для второго вириального коэффициента поляризованного газа. Здесь мы приведем другой вывод этого соотношения. Возьмем за основу равенства (36) и (50) гл. 4. Если координатные волновые функции атомов симметричные, второй вириальный коэффициент имеет вид

$$B_+(T) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{16}{\pi} \sum_{l \text{ четн}} \int_0^\infty (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mkT} dp \right). \quad (1)$$

В случае антисимметричности координатных волновых функций

$$B_-(T) = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{16}{\pi} \sum_{l \text{ нечетн}} \int_0^\infty (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mkT} dp \right). \quad (2)$$

Рассмотрим поляризованный газ, атомы которого имеют спин s . Пусть спиновое состояние атома описывается матрицей плотности $\hat{\rho}$. В формулы (1) и (2) входит относительный орбитальный момент двух атомов. Известно, что орбитальный момент l связан с полным спином двух частиц j соотношением

$$(-1)^l = (-1)^j. \quad (3)$$

Это следует из того факта, что при перестановке частиц спиновая волновая функция, отвечающая полному спину j , умножается на множитель $(-1)^{j+2s}$, а знак симметрии полной волновой функции есть $(-1)^{2s}$ (см. [6], § 62). Таким образом, при четных значениях j следует пользоваться формулой (1), при нечетных — формулой (2).

Обозначим $W(j)$ вероятность того, что два атома имеют суммарный спин j . Тогда второй вириальный коэффициент можно записать в виде

$$B(T) = \sum_j W(j) \left[\frac{1 + (-1)^j}{2} B_+(T) + \frac{1 - (-1)^j}{2} B_-(T) \right]. \quad (4)$$

Введем обозначения:

$$B_0(T) = \frac{1}{2} (B_+(T) + B_-(T)), \quad (5)$$

$$B_{\text{обм}}(T) = \frac{1}{2} (B_+(T) - B_-(T)).$$

Видно, что согласно (1) и (2) функция $B_0(T)$ определяется по формуле (37) гл. 4, а функция $B_{\text{обм}}(T)$ — по формуле (38) гл. 4. Иными словами, полусумма функций $B_+(T)$ и $B_-(T)$ совпадает с необменной частью, а полуразность функций $B_+(T)$ и $B_-(T)$ — с обменной частью второго вириального коэффициента. Следовательно,

$$B(T) = B_0(T) \sum_j W(j) + B_{\text{обм}}(T) \sum_j (-1)^j W(j). \quad (6)$$

Найдем вероятность $W(j)$. Сначала предположим, что все атомы находятся в чистом спиновом состоянии $|\psi\rangle = \sum_M b_M |s, M\rangle$. Двухчастичное состояние можно представить в виде суперпозиции состояний с определенными значениями j :

$$|\psi\rangle_{(1)} \times |\psi\rangle_{(2)} = \sum_j \sum_{MM'} b_M b_{M'} C_{sMsM'}^{jM+M'} |j, M+M'\rangle. \quad (7)$$

Здесь $C_{sMsM'}^{jM+M'}$ — коэффициенты Клебша — Гордана (см., например, [6], § 106). Согласно (7)

$$W(j) = \sum_{\bar{M}} \left| \sum_{MM'} b_M b_{M'} C_{sMsM'}^{j\bar{M}} \right|^2. \quad (8)$$

При этом, если $\bar{M} \neq M+M'$, то $C_{sMsM'}^{j\bar{M}} = 0$. В случае смешанного ансамбля мы должны в соответствии со стандартной процедурой заменить произведения $b_M b_m^*$ и $b_{M'} b_{m'}^*$ на элементы матрицы плотности ρ_{Mm} и $\rho_{M'm'}$. В итоге получим выражение

$$W(j) = \sum_{\bar{M}} \sum_{MM'} \sum_{mm'} \left(\rho_{Mm} \rho_{M'm'} C_{sMsM'}^{j\bar{M}} C_{sMsM'}^{j\bar{M}} \right). \quad (9)$$

Ввиду ортонормированности коэффициентов Клебша — Гордана, как и следовало ожидать,

$$\sum_j W(j) = \sum_{MM'} \sum_{mm'} \rho_{Mm} \rho_{M'm'} \delta_{Mm} \delta_{M'm'} = \sum_{MM'} \rho_{MM} \rho_{M'M'} = 1. \quad (10)$$

Учтем теперь, что $C_{smsm'}^{j\tilde{M}} = (-1)^{j+2s} C_{sm'sm}^{j\tilde{M}}$. Тогда

$$\begin{aligned} \sum_j \sum_{\tilde{M}} (-1)^j C_{sMsM}^{j\tilde{M}} C_{smsm'}^{j\tilde{M}} &= (-1)^{2s} \sum_j \sum_{\tilde{M}} C_{sMsM}^{j\tilde{M}} C_{sm'sm}^{j\tilde{M}} = \\ &= (-1)^{2s} \delta_{Mm} \delta_{M'm'}. \end{aligned} \quad (11)$$

Поэтому

$$\sum_j (-1)^j W(j) = (-1)^{2s} \sum_M \sum_m \rho_{Mm} \rho_{mM} = (-1)^{2s} \text{Sp } \hat{\rho}^2. \quad (12)$$

Подставляя (10) и (12) в равенство (6), получаем окончательно

$$B(T) = B_0(T) + (-1)^{2s} B_{\text{обм}}(T) \text{Sp } \hat{\rho}^2. \quad (13)$$

2. Рассмотрим предельный переход от квантовомеханического выражения для второго вириального коэффициента неидеального газа к классической формуле

$$B_{\text{кл}}(T) = -2\pi \int_0^{\infty} (e^{-v(r)/kT} - 1) r^2 dr, \quad (14)$$

приведенной в § 5 гл. 4. Будем для определенности считать, что потенциал взаимодействия соответствует отталкиванию.

Исходное выражение для необменной части второго вириального коэффициента (см. равенство (37) гл. 4) имеет вид

$$B_0(T) = -\frac{4}{\pi} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \sum_l \int_0^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mkT} dp. \quad (15)$$

Как известно, в квазиклассическом приближении парциальная фаза рассеяния двух частиц с одинаковыми массами определяется по формуле ([6], § 123)

$$\begin{aligned} \delta_l = \frac{1}{\hbar} \int_{r_0(p,l)}^{\infty} \sqrt{\rho^2 - mv(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2}} dr - \\ - \frac{1}{\hbar} \int_{r'_0(p,l)}^{\infty} \sqrt{\rho^2 - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2}} dr. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь $r_0(p, l)$ и $r'_0(p, l)$ — значения r , при которых соответствующие подкоренные выражения обращаются в нуль. Таким образом, интегрирование в (16) проводится по классически доступной области движения. При этом предполагается, что потенциал взаимодействия v стремится к нулю при $r \rightarrow \infty$.

При переходе к классической механике основную роль играют орбитальные моменты $l \gg 1$. Поэтому мы можем заменить в выражении (15) суммирование по l интегрированием. Следовательно,

$$\sum_l (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} \approx \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty (2l+1) \left[\int_{r_0(p,l)}^\infty \frac{p dr}{\sqrt{p^2 - mv(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2}}} - \int_{r'_0(p,l)}^\infty \frac{p dr}{\sqrt{p^2 - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2}}} \right] dl. \quad (17)$$

Изменим в (17) порядок интегрирования. Тогда

$$\begin{aligned} \sum_l (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} = & \frac{p}{\hbar} \int_{r_0(p,0)}^\infty \left[\int_0^{l_0(r,p)} (2l+1) \frac{dl}{\sqrt{p^2 - mv(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2}}} \right] dr - \\ & - \frac{p}{\hbar} \int_0^\infty \left[\int_0^{l'_0(r,p)} (2l+1) \frac{dl}{\sqrt{p^2 - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2}}} \right] dr, \quad (18) \end{aligned}$$

где $l_0(r, p)$ — значение орбитального момента, удовлетворяющее равенству

$$p^2 - mv(r) - \frac{\hbar^2 l_0(l_0+1)}{r^2} = 0, \quad (19)$$

а $l'_0(r, p)$ удовлетворяет равенству

$$p^2 - \frac{\hbar^2 l'_0(l'_0+1)}{r^2} = 0. \quad (20)$$

При этом $r_0(p, 0)$ есть корень уравнения $p^2 - mv(r) = 0$.

После интегрирования по l получаем

$$\sum_l (2l + 1) \frac{d\delta_l}{dp} = \frac{2}{\hbar^3} \int_{r_0(p,0)}^{\infty} p r^2 \sqrt{p^2 - mv(r)} dr - \frac{2}{\hbar^3} \int_0^{\infty} p^2 r^2 dr. \quad (21)$$

Если теперь подставить (21) в (15), величина $B_0(T)$ запишется в виде двойного интеграла:

$$B_0(T) = -\frac{8}{\pi} \left(\frac{\pi}{mkT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \left\{ \int_{r_0(p,0)}^{\infty} r^2 \sqrt{p^2 - mv(r)} dr - \int_0^{\infty} p r^2 dr \right\} p e^{-p^2/mkT} dp. \quad (22)$$

Изменяя порядок интегрирования, мы с учетом равенства

$$\int_0^{\infty} p^2 e^{-p^2/mkT} dp = \frac{(\pi mkT)^{3/2}}{4\pi}$$

приходим к выражению

$$B_0(T) = -\frac{8}{\pi} \left(\frac{\pi}{mkT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \left[\int_{\sqrt{mv(r)}}^{\infty} p \sqrt{p^2 - mv(r)} e^{-p^2/mkT} dp - \frac{(\pi mkT)^{3/2}}{4\pi} \right] r^2 dr. \quad (23)$$

Обозначим $z^2 = p^2 - mv(r)$. Очевидно,

$$\int_{\sqrt{mv(r)}}^{\infty} p \sqrt{p^2 - mv(r)} e^{-p^2/mkT} dp = e^{-v(r)/kT} \int_0^{\infty} z^2 e^{-z^2/mkT} dz = e^{-v(r)/kT} \frac{(\pi mkT)^{3/2}}{4\pi}.$$

Отсюда сразу следует формула (14), которая, естественно, уже не содержит постоянной Планка \hbar .

ЛИТЕРАТУРА

К главе 1

1. У. И. Франкфурт и А. М. Френк, Джозайя Виллард Гиббс, «Наука», 1964.
2. O. Wiedeburg, Ann. d. Phys. 53, Н. 12 (1894).
3. H. Poincaré, Thermodynamique, Paris, 1892.
4. P. Duhem, Traite d'Energétique ou de Thermodynamique Générale, Paris, 1911.
5. Г. Вейнхард, ЖРФХО, физич. отд. 50, 21 (1918).
6. И. Е. Тамм, УФН 6, 81 (1926).
7. Б. М. Кедров, Парадокс Гиббса, «Наука», 1969.
8. Э. Шредингер, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1948.
9. Э. Ферми, Научные труды, «Мир», т. I, 1971.
10. A. Landé, New Foundations of Quantum Mechanics, Cambridge University Press, 1965.
11. Я. М. Гельфер, История и методология термодинамики и статистической физики, т. I, «Высшая школа», 1969, ч. II, гл. IV.
12. P. Ehrenfest, V. Trkal, Ann. d. Phys. 65, 609 (1921); см. также сб. «Paul Ehrenfest», Collected Scientific Papers, North—Holland Publishing Company, Amsterdam, 1959, p. 414.
13. А. Г. Самойлович, Термодинамика и статистическая физика, Гостехиздат, 1953.
14. В. К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, Учпедгиз, 1960.
15. M. J. Klein, Amer. J. Phys. 26, 80 (1958).
16. W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen, Leipzig, 1974.
17. Я. Вант-Гофф, Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов, ИЛ, 1902.
18. W. Rayleigh, Phil. Mag. (4) XLIX, 311 (1875).
19. L. Boltzmann, Wissenschaftliche Abhandlungen, Abt. II, Leipzig, 1909.
20. В. Нернст, Теоретическая химия, СПб., 1904.
21. М. Планк, Термодинамика, ГИЗ, 1925.
22. Г. Лоренц, Лекции по термодинамике, Гостехиздат, 1946.
23. И. фон Нейман, Математические основы квантовой механики, «Наука», 1964.
24. Т. Н. Воуер, Amer. J. Phys. 38, 771 (1970).
25. П. Шамбадаль, Развитие и приложение понятия энтропии, «Наука», 1967.

26. Д. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950.
27. P. Bridgman, The Nature of Thermodynamics, Cambridge, Mass. Harvard University Press, 1941.
28. А. Зоммерфельд, Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, 1955.
29. Г. Рейхенбах, Направление времени, ИЛ, 1962.
30. К. Шефер, Теория теплоты, ч. I, ГТТИ, 1933.
31. М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, Гостехиздат, 1952.
32. Ю. С. Варшавский, А. Б. Шейнин, ДАН СССР **148**, 1099 (1963).
33. И. П. Базаров, Ж. физ. химии **46**, 1892 (1972).
34. P. Rosen, Phil. of Science **31**, 232 (1964).
35. Я. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, ОНТИ, 1936.
36. Р. Кубо, Статистическая механика, «Мир», 1967.
37. Дж. В. Гиббс. Основные принципы статистической механики, Гостехиздат, 1946.
38. H. Grad, Comm. on Pure and Appl. Math. **5**, 455 (1952).
39. H. Grad, J. Phys. Chem. **56**, 1039 (1952).
40. R. M. Noyes, J. Chem. Phys. **34**, 1983 (1961).

К главе 2

1. А. Зоммерфельд, Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, 1955, § 13.
2. Б. М. Кедров, Парадокс Гиббса, «Наука», 1969, стр. 201.
3. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ДАН СССР **194**, 547 (1970).
4. В. Л. Любошиц, ДАН СССР **195**, 63 (1970).
5. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, УФН **105**, 353 (1971).
6. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, Препринт ОИЯИ Р4-5257, 1970.
7. Л. Бриллюэн, Наука и теория информации, Физматгиз, 1960, гл. 2.
8. Ю. С. Варшавский, А. Б. Шейнин, ДАН СССР **148**, 1099 (1963).
9. W. A. Fitzsimmons, G. K. Walters, Phys. Rev. Lett. **19**, 943 (1967).
10. Дж. фон Нейман, Математические основы квантовой механики, «Наука», 1964, гл. V.
11. А. М. Балдин, В. И. Гольданский, В. М. Максименко, И. Л. Розенталь, Кинематика ядерных реакций, ч. II, Атомиздат, 1968.
12. В. М. Файн, Фотоны и нелинейные среды (Квантовая радиофизика, т. I), «Сов. радио», 1972.
13. В. Л. Любошиц, Ядерная физика **3**, 895 (1966).
14. O. Klein, Zs. f. Phys. **72**, 767 (1931).
15. V. F. Weisskopf, CERN Courier **9**, 295 (1969).
16. A. Landé, Foundations of Quantum Theory, Yale Univ. Press, 1955.

17. A. Landé, From Dualism to Unity in Quantum Physics, Cambridge, 1980.
18. A. Landé, New Foundations of Quantum Mechanics, Cambridge University Press, 1965.
19. И. П. Базаров. Ж. физ. химии **46**, 1893 (1972); **47**, 2456 (1973).
20. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, Ж. физ. химии **46**, 1896 (1972); **48**, 2162 (1974).

К главе 3

1. А. Эйнштейн, Собрание научных трудов, т. 3, «Наука», 1966, стр. 488.
2. P. Ehrenfest, G. E. Uhlenbeck, «Paul Ehrenfest», Collected Scientific Papers, North — Holland Publishing Company, Amsterdam, 1959, стр. 539.
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964.
4. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, Препринт ОИЯИ Р4-5257, 1970.
5. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, УФН **105**, 353 (1971).

К главе 4

1. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий. УФН **105**, 353 (1971).
2. В. Л. Любошиц, Сообщения ОИЯИ Р2-4631, Дубна, 1969.
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964.
4. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961, гл. 6.
5. S. Y. Larsen, J. E. Kiplatrick, E. H. Lieb, H. J. Jordan, Phys. Rev. **140A**, 1929 (1965).

К главе 5

1. Э. Ферми, Научные труды, т. 1, «Наука», 1971.
2. T. D. Li, Symmetry Principles in Physics, Columbia University, New York, May 1970.
3. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс, Фейнмановские лекции по физике, т. 8, «Мир», 1966, гл. 2.
4. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, «Высшая школа», 1963, гл. XIX.
5. Р. Фейнман, А. Хибс, Квантовая механика и интегралы по траекториям, «Мир», 1968, гл. 1.
6. Р. Стриттер, А. Вайтман, РСТ. Спин, статистика и все такое, «Наука», 1966.
7. A. Landé, New Foundations of Quantum Mechanics, Cambridge University Press, 1965.
8. В. Л. Любошиц, Сообщения ОИЯИ Р2-4631, 1969.

9. Ф. Кемпфер, Основные положения квантовой механики, «Мир», 1967.
10. С. Де Бенедетти, Ядерные взаимодействия, Атомиздат, 1968, § 14.
11. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ЖЭТФ 60, 9 (1971).
12. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ЖЭТФ 55, 904 (1968).
13. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ЖЭТФ 57, 175 (1969).
14. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, Сообщения ОИЯИ P2-6116, 1971.
15. J. S. Bell, J. Steinberger, Proc. of the Intern. Conf. on Elementary Particles, Oxford, 1965.
16. В. Г. Барышевский, В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ЖЭТФ 57, 157 (1969).
17. R. T. Robiscoi, Phys. Rev. 138A, 22 (1965).
18. K. E. Lassila, V. Ruuskanen, Phys. Rev. Lett. 17, 490 (1966).
19. В. Л. Любошиц, Сообщения ОИЯИ P2-5328, 1970.
20. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, Препринт ОИЯИ P2-4145, 1968.

К главе 6

1. П. А. Дирак, Принципы квантовой механики, ГИФМЛ, 1960, гл. IX.
2. R. Mirman, Nuovo Cimento 18B, 110 (1973).
3. Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1959, § 32.
4. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, Сообщения ОИЯИ P2-5809, 1971.
5. В. Паули, Релятивистская теория элементарных частиц, ИЛ, 1947, стр. 72.
6. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, «Высшая школа», 1963, гл. XIX.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963, гл. IX.
8. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, Сообщения ОИЯИ P2-6116, 1971.
9. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ЖЭТФ 55, 904 (1968).
10. G. Luders, Zs. Naturforsch. 13a, 254 (1956).
11. H. Araki, J. Math. Phys. 2, 267 (1961).
12. В. Г. Гришин, М. И. Подгорецкий, Ядерная физика 8, 379 (1968).
13. О. В. Думбрайс, М. И. Подгорецкий, Ядерная физика 11, 232 (1970).
14. В. М. Файн, Фотоны и нелинейные среды, «Сов. радио», 1972, § 6, п. 8.
15. В. Л. Любошиц, ЖЭТФ 53, 1630 (1967).
16. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс, Фейнмановские лекции по физике, «Мир», 1966.

17. W. A. Fitzsimmons, G. K. Walters, Phys. Rev. Lett. **19**, 943 (1967).
18. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ЖЭТФ **62**, 1589 (1972).

К главе 7

1. M. L. Good, Phys. Rev. **106**, 591 (1957).
2. M. L. Good, Phys. Rev. **110**, 550 (1958).
3. T. D. Lee, C. N. Yang, Phys. Rev. **104**, 254 (1956).
4. И. Ю. Кобзарев, Л. Б. Окунь, И. Я. Померанчук, Ядерная физика **3**, 1154 (1966).
5. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ЖЭТФ **60**, 9 (1971).
6. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ЖЭТФ **62**, 1589 (1972).
7. E. Fischbach et al., Phys. Rev. Lett. **20**, 1012 (1968).
8. И. Ю. Кобзарев, Л. Б. Окунь, УФН **95**, 131 (1968).
9. A. S. Goldhaber, M. M. Nieto, Phys. Rev. Lett. **21**, 567 (1968).

К приложениям

1. Дж. фон Нейман, Математические основы квантовой механики, «Наука», 1964, гл. 5.
2. O. Klein, Zs. f. Phys. **72**, 767 (1931).
3. В. Л. Любошиц, ДАН СССР **195**, 63 (1970).
4. Л. Бриллюэн, Наука и теория информации, Физматгиз, 1960, гл. 2.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964, § 33.
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, «Наука», 1974.