

А. МАРХ

**ВВЕДЕНИЕ
В СОВРЕМЕННУЮ
АТОМНУЮ ФИЗИКУ**

ОИИИ НУТИ СССР 1986



EINFÜHRUNG IN DIE MODERNE ATOMPHYSIK

IN ALLGEMEINVERSTÄNDLICHER DARSTELLUNG

VON

Dr. ARTHUR MARCH

*Professor für theoretische Physik an der
Universität Innsbruck*

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH/LEIPZIG
1933

530
M29x
Депозитарий

А. МАРХ

Пров. 1965

ПРОВЕРЕНО
1960 г.

ВВЕДЕНИЕ
В СОВРЕМЕННУЮ
АТОМНУЮ ФИЗИКУ

Перевод с немецкого
Л. А. ТУМЕРМАНА

524
1392346
ПРОВЕРЕНО
1964 г.

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

ПРОВЕРЕНО
1966 г.

ОБЪЕДИНЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НКТП СССР
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ОБЩЕТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И НОМОГРАФИИ
МОСКВА 1936 ЛЕНИНГРАД

11 2 1935

АННОТАЦИЯ.

Настоящая книга представляет собой популярное изложение основ квантовой механики. Вначале книга сообщает основные экспериментальные факты, лежащие в фундаменте теории, затем преподносится физическая схема квантовой механики. Очень подробно изложен физический смысл так называемого соотношения неопределенностей.

В книге довольно подробно рассказано о применениях теории в различных областях физики. За исключением сведений из элементарной алгебры, книга не требует математической подготовки.



7099
36

Редакция М. А. *аркова* Оформление С. Л. *Дыман*.
Корректор О. Н. *Билиной*. Вручили Н. А. *Лавин*.
Сдано в производство 10/11 1935 г. Подготовлено к печати 14/11 1935 г.
Листов 74. Тираж 1 000. Формат 82x110/4. Печать, зал, и л. 39 000.
Заказ № 24. Гл. ред. общестехн. лит. № 3. Упо н. Главлита № В 28347.

Фабрика книги «Красная пролетария» Партиздата ЦК ВКП(б).
Москва, Краснопролетарская, 10

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА.

«Введение в современную атомную физику» А. Марха обладает большим достоинством — оно действительно дано в «общедоступном изложении».

Автору удалось больше чем кому-либо «без математики» рассказать широкому кругу читателей основные положения квантовой механики.

Автор подробно разбирает так называемый принцип неопределенности Гейзенберга, однако трактовку автора с философской точки зрения нельзя признать удачной.

Трактовка автором соотношения неопределенности Гейзенберга логически не противоречит формализму квантовой механики, но однозначно не следует из него, так как в основном, в крупных штрихах, трактовка соотношения Гейзенберга — это вопрос мировоззрения.

В противовес многим авторам автор настоящей книги ясно показывает, что квантовая механика не только не противоречит принципу причинности, но, наоборот, предполагает существование его. Только основываясь на нем, оказывается возможной сама квантовая механика как наука. Эта сторона вопроса часто забывается.

Трактуя соотношения Гейзенберга, автор ясно показывает, что здесь дело не в неправомерности принципа причинности, а в невозможности точного измерения начальных условий.

Дальше логически возможны две трактовки этой неточности измерения:

1) Для материальной частицы в каждый момент существуют точные значения импульса и координат; но эти значения никогда не могут быть одновременно точно измерены.

Соотношения Гейзенберга есть ограничение измерительной деятельности экспериментатора.

2) Старые понятия классической физики в некоторых пределах уже перестают объективно характеризовать состояние частицы.

Соотношения Гейзенберга (вне зависимости от наблюдателя) дают предел возможности применения старых понятий макрофизики к микромиру, а потому и предел точности измерения наблюдателем, а не наоборот.

Автор книги придерживается скорее первой точки зрения, но не последовательно, отклоняясь в сторону самых различных философских оттенков трактовки.

В основном эта точка зрения ведет к агностицизму, а потому совершенно неудовлетворительна.

Второй путь трактовки с точки зрения материалистической теории познания более приемлем и по сути своей более тесно связан с конкретным материалом квантовой механики: действительно в микромире перед нами открывается мир с совершенно новыми свойствами (прохождения через потенциальный барьер и т. д.), а не мир микроскопических частиц с классической механикой, слегка «попорченной» соотношением Гейзенберга.

Москва, октябрь 1934 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Настоящая книжка предназначена для широкого круга читателей, питающих интерес к новым результатам атомной теории, добытым работами де-Бройля, Шредингера, Гейзенберга и др., но заинтересованных в физических идеях, а не в их математической формулировке. Она имеет, таким образом, в виду прежде всего химика, инженера, естествоиспытателя. Однако я полагаю, что и всякий образованный неспециалист, обладающий некоторым знакомством с физикой, сумеет без труда прочесть ее по крайней мере в значительной части. Немногочисленные математические формулы, от которых нельзя было отказаться, являются настолько элементарными, что вряд ли они представят для кого-нибудь серьезное затруднение.

Автор.

Инсбрук, декабрь 1932 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

Глава первая.

Экспериментальные основы.

	Стр.
§ 1. Введение	9
§ 2. Опыт Франка и Герца. Серийные законы	11
§ 3. Фотоэлектрический эффект и эффект Комптона	14
§ 4. Дифракция электронных лучей	19

Глава вторая.

Идея волновой механики.

§ 5. Соотношения неопределенности Гейзенберга	21
§ 6. Статистический характер новой физики	25
§ 7. Принцип волновой механики	29
§ 8. Классическая механика как предельный случай волновой механики	36
§ 9. Движение частицы в заданном силовом поле	41
§ 10. Применение к отклонению α -частиц	46

Глава третья.

Применение волновой механики к теории атома.

§ 11. Волновое уравнение Шредингера	48
§ 12. Физическое значение собственных значений и характеристических функций	53
§ 13. Применение к атому водорода	56
§ 14. Импульс вращения атома водорода	62
§ 15. Новое понятие о состоянии и принцип суперпозиции	66
§ 16. Опыт Штерна и Герлаха. Спин электрона	74
§ 17. Вероятности перехода	79
§ 18. Волновая механика фотона	83

Глава четвертая.

Атомы с несколькими электронами.

§ 19. Атомы с несколькими электронами	84
§ 20. Запрещенные комбинации. Учет спина	89
§ 21. Запрещение эквивалентности и периодическая система	94

Глава пятая.

Квантовая механика и химия.

§ 22. Проблема сил валентности	100
§ 23. Молекула H_2	102
§ 24. Спин и валентность	105
§ 25. Пара- и орто-водород	109

Глава первая.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ.

§ 1. Введение. Основные факты атомной теории описывались уже столько раз, что некоторые вещи можно в настоящее время считать общеизвестными. Каждый знает, что атом состоит из положительно заряженного центрального тела (ядра) и отрицательных электронов, число которых равно порядковому номеру соответствующего элемента; отрицательный заряд электронов точно компенсирует положительный заряд ядра. Далее стало уже обще распространённым представление о том, что электроны обращаются вокруг ядра по замкнутым орбитам совершенно так же, как обращаются планеты вокруг Солнца, но с тем существенным ограничением, что по каким-то причинам природа допускает не все механически возможные движения электронов, а только те из них, которые кроме законов механики удовлетворяют еще известным дополнительным условиям. Именно это предположение, что каждый атом может иметь только ряд совершенно определенных состояний движения и потому только дискретный ряд значений энергии $E_1, E, E_3, \dots$ является основой

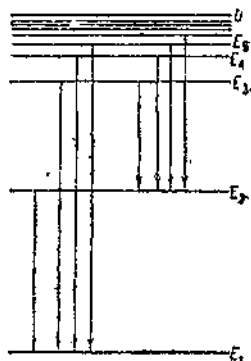


Рис. 1. Энергетические уровни атома водорода. Так как энергия отрицательна, то уровни отложены вниз от начального уровня нуль. Для экономии места уровень E_1 поднят; фактически он лежит значительно ниже. Ляпис-спектр при порции излучения от атома H , испускаемый при переходах на первый, второй и дальнейшие уровни.

атомной теории Бора, который сумел на ее основании объяснить сериальные законы линейных спектров. Рис. 1 должен напомнить теоретическое положение вещей. Каждый из уровней соответствует определенному «стационарному» состоянию атома; энергия этого состояния изображается высотой соответствующего уровня. Так

как все промежуточные уровни являются запрещенными, то энергия атома может изменяться только скачками, на величину $E_i - E_k$. Если уровень E_i расположен выше, чем уровень E_k , то энергия $E_i - E_k$ освобождается, и возникает возможность излучения, причем испускается свет с частотой $\nu = \frac{E_i - E_k}{h}$

в количестве одного «кванта» $h\nu$ (h — постоянная Планка, равная $6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек). Наоборот, при освещении светом того же цвета атом, поглотив соответствующий квант, может подняться с уровня E_k на уровень E_i .

Должны ли мы сейчас рассматривать все это, как уже пройденный этап? Оказались ли основные положения теории Бора неправильными? Нет. Теперь, как и прежде, мы верим в существование стационарных состояний, хотя мы и не можем теперь описывать их так наглядно, как прежде; точно так же мы сохранили и основное соотношение между разностью значений энергии и частотой излучения. Изменилось только одно: теперь мы можем отдать себе отчет в том, почему атомы обладают свойствами, для которых мы не имеем аналогии в мире нашего непосредственного макроскопического опыта. Чтобы подойти к этой загадке, Бор должен был воспользоваться неудовлетворительным компромиссом. С одной стороны, для атома должны иметь место законы обычной механики, с другой же — должно сказываться влияние еще какой-то таинственной силы, не дающей осуществляться механическим движениям, которые сами по себе, с механической точки зрения, являются возможными, но не удовлетворяют упомянутым выше дополнительным условиям. Недостатком этого окольного пути было также то, что он приводил к открытому противоречию с классической электродинамикой, которая требовала, чтобы движение электрона по его орбите сопровождалось излучением периодически меняющегося электромагнитного поля, т. е. световой волны, тогда как Бор был вынужден требовать, чтобы стационарные состояния движения не сопровождались излучением.

Это создавало впечатление, будто мельчайшие частицы материи подчиняются законам иной физики, нежели та, которая имеет место для макроскопических тел, являющихся объектами нашего обычного эксперимента. Можно было считать, что классическая физика, проверенная на макроскопическом мире, дает не истинные законы природы, а только приближение к ним, пригодное для тел большой массы и отказывающееся служить в применении к мельчайшим частицам. Если это предположение

правильно, то нужно было начать поиски новых физических принципов, которые в применении к телам большой массы давали бы результаты, совпадающие с подтвержденными опытом результатами классической физики, и одновременно были бы в состоянии объяснить все своеобразие атомных процессов, ранее не поддававшихся истолкованию.

Таков был объем задачи, за разрешение которой взялись де-Бройль, Шредингер, Гейзенберг, Дирак и др. Речь идет здесь не о какой-нибудь частной физической теории, а о всей физике в целом, система которой оказалась недостаточной в применении к атомам и которая должна была быть поставлена на новую более глубокую основу. Нас не должно поэтому удивлять, что разрешение этой задачи потребовало далеко идущего отказа от наглядности. Ибо то, что мы называем наглядностью, есть привычка располагать в пространстве и во времени тела большой массы; мы должны свыкнуться с тем, что этот способ размещения в применении к миру атома оказался неподходящим и что поэтому процессам, происходящим в атоме, нельзя дать «наглядного» в обычном понимании этого слова описания. Но никто и не смел надеяться, что удастся дать такое описание тех фактов, которые будут изложены в дальнейшем и истолкование которых составляет нашу задачу.

§ 2. Опыт Франка и Герца. Серийные законы. Мы начнем с знаменитого опыта Франка и Герца, который непосредственно демонстрирует тот факт, что атом может иметь только дискретный ряд значений энергии, и позволяет эти значения вычислить. Рис. 2 выясняет принцип установки для этого опыта. Раскаленная проволока D испускает электроны, которые попадают в пространство R , заполненное парами ртути. Буквой A отмечен улавливающий электроны электрод, соединенный через гальванометр с землей и имеющий, следовательно, потенциал нуль. Напротив, проволока D заряжается до некоторого регулируемого отрицательного потенциала, так что в пространстве R на электроны действует электрическое поле, устремляющее их по направлению к A . Непосредственно перед электродом A помещается сетка N , заряжаемая до небольшого положительного потенциала (приблизительно 0,5 вольта); эта сетка отбрасывает назад все электроны, скорость которых в направлении, перпендикулярном к N , недостаточна, чтобы преодолеть существующее между N и A поле противоположного направления. Опыт заключается в том, что постепенно повышается разность потенциалов между D и A и одновременно измеряется ток. Результат такого

измерения изображен на рис. 3, дающем графическое изображение зависимости между напряжением и соответствующей силой тока. Как мы видим, ток сначала возрастает, чтобы при критическом напряжении $V_k = 4,9$ вольт внезапно упасть до минимума, за которым следуют новые максимумы при $2V_k$, $3V_k$ и т. д.

Эти минимумы означают, что при соответствующих критических напряжениях происходит нечто, лишаящее значительную часть электронов их скорости, так что они больше не в состоянии преодолеть отталкивающее поле, мешающее им проникнуть к электроду А. Но электроны могут передать свою кинетическую энергию, приобретаемую ими в поле, только атомам ртути, с которыми они сталкиваются по пути. Таким образом минимумы,

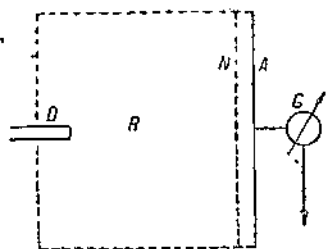


Рис. 2. Установка опыта Франка и Герца.

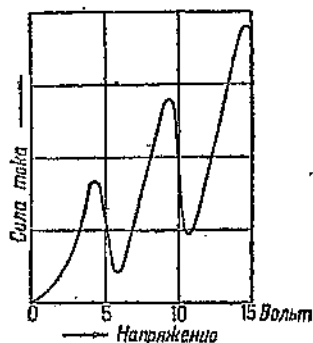


Рис. 3. Результаты опыта Франка и Герца для ртути.

очевидно, связаны с тем, что при ударе электронов достаточно большой скорости об атомы ртути последние реагируют на удар изменением своего стационарного состояния и тем самым связывают определенную энергию, которая заимствуется у электрона. Такое изменение, конечно, возможно только в том случае, когда энергия удара достаточна для перехода атома в состояние с большим запасом энергии. Если мы предположим, что вначале все атомы находятся в состоянии с наименьшей энергией E_1 , то при повышении напряжения V такой переход не может произойти, пока энергия $e \cdot V$ (это произведение из заряда электрона на напряжение дает энергию, приобретаемую электроном в электрическом поле) остается меньше разности $E_2 - E_1$. До достижения этого предела все удары происходят «упруго», т. е. электрон отражается от тяжелого атома по законам упругого удара, без

заметной потери энергии. Поэтому по мере повышения напряжения все большая часть приходящих к N электронов имеет нормальную к N составляющую скорости, достаточную для преодоления противодействующего поля. Этому соответствует некий подъем кривой на рис. 3. Но как только V достигает такого значения, при котором $e \cdot V = E_2 - E_1$, начинаются «неупругие» удары, при которых электрон передает атому всю свою энергию, что находит себе выражение в первом минимуме. Таким образом критическое напряжение V_k является мерой разности энергии между первыми двумя стационарными состояниями. Когда напряжение повышается дальше, то при неупругих ударах часть энергии остается неизрасходованной, вследствие чего ток начинает снова возрастать. Но при $V = 2V_k$ остаток оказывается снова достаточным для повторного неупругого удара, и потому ток для этого значения напряжения опять падает до минимума. Тот же процесс повторяется при $V = 3V_k$ и т. д. Для ртути такое же значение, как $V = 4,9$ вольт, имеют напряжения 6,7 и 10,4 вольта. Первое изм. разность энергии между уровнями E_2 и E_1 ; второе представляет собой так называемый потенциал ионизации и дает значение той энергии, которую нужно передать атому, чтобы отщепить от него один электрон.

Опыт Франка и Герца дает нам возможность установить для каждого элемента разность энергии между различными стационарными состояниями путем измерения критических напряжений. Но, кроме того, он допускает еще очень поучительное видоизменение. Направив на ртутные пары спектрограф, мы заметим, что в момент, когда напряжение достигает значения 4,9 вольта, пары испускают ультрафиолетовые лучи с длиной волны 257,3 $m\mu$. Если вычислить соответствующую этой длине волны частоту ν , пользуясь формулой

$$\nu = \frac{C}{\lambda},$$

где C — скорость света, то мы найдем, что частота связана с выраженным в абсолютных единицах напряжением $V = 4,9$ вольт соотношением

$$h \cdot \nu = e \cdot V,$$

которое можно написать в виде

$$\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h},$$

так как

$$e \cdot V = E_2 - E_1;$$

здесь h есть уже упоминавшаяся нами постоянная Планка. Мы

можем истолковать этот факт в духе теории Бора; наблюдаемое излучение происходит, когда атомы ртути возвращаются из состояния E_2 , в которое они были переведены ударами электронов при напряжении 4,9 вольта, обратно в состояние E_1 . Освобождающаяся при этом энергия $E_2 - E_1$ излучается в соответствии с указанным в § 1 соотношением. Если верно предположение, что все испускаемые атомом линии имеют такое происхождение, то мы должны быть в состоянии вычислить все частоты спектральных линий любого элемента на основании ряда термов; нужно только комбинировать все эти термы друг с другом и разность их делить на h . Термы представляют собой при этом не что иное, как значения энергии стационарных состояний.

В действительности все спектры всех элементов можно изобразить подобным образом, хотя не всякая из возможных комбинаций термов дает фактически наблюдающуюся линию. Например, термы водорода (если пренебречь тонкой структурой) выражаются формулой:

$$E_n = -R \frac{h}{n^2},$$

где $R = 3,89 \cdot 10^{15}$ (постоянная Ридберга), а $n = 1, 2, 3, \dots$. Комбинация термов $n = 3, 4, \dots$ с $n = 2$ дает так называемую серию Бальмера:

$$\nu = \frac{(E_n - E_2)}{h} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

которая, следовательно, возникает при переходе во второе стационарное состояние. Переход в основное состояние $n = 1$ дает линии серии Лаймана (Lyman)

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

и т. д.

§ 3. Фотоэлектрический эффект и эффект Комптона. Если мы обратимся теперь к опытам, дающим возможность сделать выводы о природе света, то нужно прежде всего указать на явления интерференции и дифракции, которые, повидимому, с непреложностью свидетельствуют о том, что в основе световых явлений лежит волновой процесс. Им, однако, противопоставляются факты, которые с такой же непреложностью говорят в пользу корпускулярной теории света. Уже своеобразные побочные

явления, упомянутые в предыдущем параграфе и сопровождающие излучение света, вряд ли можно объяснить в рамках волновой теории. Нужно было бы ожидать, что свет испускается при колебаниях электронов, причем испускаемый свет должен был бы иметь частоту ν , совпадающую с частотой колебаний электрона. Между тем фактически излучение связано с скачкообразным изменением состояния атома, и частота его не связана с частотой какого-нибудь колебания, а определяется исключительно значением энергии, превращающейся в излучение. Совершенно несовместим, однако, с волновой теорией света фотоэлектрический эффект, загадочную природу которого отметил Эйнштейн еще в 1905 г. Когда металлическая пластинка освещается ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами, то она испускает электроны, кинетическая энергия которых зависит только от частоты освещающих лучей ν , но не от интенсивности падающего света. Последняя влияет только на количество испускаемых в единицу времени электронов. Так же как и в процессе излучения, и здесь частота света ν связана с энергией, причем, как показывают измерения, в связывающее их соотношение входит в качестве множителя пропорциональности та же постоянная Планка h . Кинетическая энергия $\frac{mv^2}{2}$ электрона, освобожденного светом частоты ν , равна $h \cdot \nu - P$, где P есть зависящая от природы металла величина, о значении которой мы еще будем говорить ниже. Если сначала не обращать на нее внимания, то это соотношение выражает процесс, как раз обратный тому, какой имеет место при испускании света. В то время как там мы имели дело с превращением заданной энергии $E_i - E_k$ в «световой квант» $h \cdot \nu$, в фотоэлектрическом эффекте квант снова превращается в механическую энергию. Попытка объяснить этот факт, стоя на точке зрения волновой природы света, как мы сейчас увидим, ни к чему не приводит. Остается непонятным, почему световая энергия всегда передается атому в количестве одного кванта $h \cdot \nu$ и каким образом атом в состоянии эту энергию — в случае рентгеновских лучей довольно значительную — так быстро выхватить из поля излучения, что вырывание электронов практически начинается точно в момент начала освещения. Единственное согласующееся с опытом объяснение заключается в том, что в данном случае поведение света таково, как будто он состоит из небольших частиц («фотонов»), которые летят через пространство со скоростью света и каждая из которых несет запас энергии $h \cdot \nu$. Фотоэлектрический эффект объясняется

при этом тем, что атом металла поглощает ударяющуюся об него световую частицу и тратит сообщенный ему запас энергии $h \cdot \nu$ на то, чтобы передать его вырываемому из атома электрону. Часть этой энергии поглощается, однако, работой, которую должен совершить электрон, пронизывающий поверхность металла, против сил, удерживающих его внутри металла. Это объясняет, почему из энергии $h \cdot \nu$ вычитается упоминавшаяся выше величина P . Это есть работа, которую должен совершить электрон, чтобы вырваться на свободу.

Истолковывая таким образом фотоэлектрический эффект, мы отнюдь не утверждаем, что свет действительно состоит из частиц. Такого рода утверждение опровергалось бы каждым интерференционным или дифракционным опытом. Мы устанавливаем только, что столь же ложно было бы на основании этих опытов объяснять свет как исключительно волновой процесс, так как фотоэлектрический эффект совместим только с корпускулярной теорией света. Притом это представление о корпускулярной природе

света не только оказывается целесообразным для объяснения фотоэлектрического эффекта, но и дает возможность понять элементарный процесс поглощения света атомом. Действительно, если мы примем во внимание, что согласно сказанному в предыдущем параграфе энергия атома изменяется всегда скачком, путем перехода из состояния l в состояние k , и что этот переход (в направлении возрастания энергии) происходит в результате поглощения света, то атом должен мгновенно извлекать из излучения энергию $E_k - E_l$, которая необходима для этого перехода, а это возможно лишь в том случае, если энергия излучения сосредоточена в частицах. Переход при этом вызывается поглощением частицы с такой частотой ν , при которой $h \cdot \nu = E_k - E_l$.

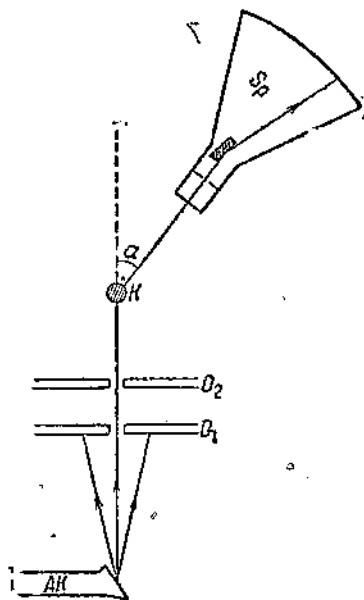


Рис 4. Опыт Компта.

света не только оказывается целесообразным для объяснения фотоэлектрического эффекта, но и дает возможность понять элементарный процесс поглощения света атомом. Действительно, если мы примем во внимание, что согласно сказанному в предыдущем параграфе энергия атома изменяется всегда скачком, путем перехода из состояния l в состояние k , и что этот переход (в направлении возрастания энергии) происходит в результате поглощения света, то атом должен мгновенно извлекать из излучения энергию $E_k - E_l$, которая необходима для этого перехода, а это возможно лишь в том случае, если энергия излучения сосредоточена в частицах. Переход при этом вызывается поглощением частицы с такой частотой ν , при которой $h \cdot \nu = E_k - E_l$.

Так как $\nu = \frac{(E_k - E_i)}{h}$ при этом есть одновременно и частота того света, который испускается атомом при переходе $k \rightarrow i$, то из этого в согласии с опытом вытекает, что каждый атом поглощает только те лучи, которые он сам в состоянии испускать.

Особенно убедительным подтверждением корпускулярной теории света является, однако, знаменитый опыт А. Комптона. На рис. 4 АК есть молибденовый антикатод рентгеновской трубки. Из испускаемого им излучения две диафрагмы D_1 и D_2 вызывают тонкий пучок лучей, который в К попадает на кусок угля и рассеивается им, так что от К отходят во все стороны рассеянные рентгеновские лучи. Sp — рентгеновский спектрограф, который можно поворачивать по окружности с центром в К и, стало быть, устанавливать так, чтобы в него попадали лучи, рассеянные под любым углом α . На снимках (спектрограммах) при этом всегда появляется определенная линия спектра молибдена (так называемая линия K_α), длину волны которой λ можно измерить. Если бы процесс протекал в согласии с волновой теорией, то эти измерения дали бы для λ всегда одно и то же численное значение, под каким бы углом ни происходило рассеяние лучей. Ибо согласно волновой теории рентгеновские лучи могут рассеиваться только так, что их колебания передаются электронам рассеивающего тела, превращая их в новые центры возбуждения, из которых рассеянные лучи исходят как вторичные волны. Этот процесс, очевидно, может изменить только направление луча, но не длину волны или частоту. Вместо этого измерения показывают, что λ для рассеянных лучей совпадает с длиной волны первичных лучей только при $\alpha = 0$. Для всех же остальных направлений длина волны рассеянных лучей больше на небольшую величину $\Delta\lambda$. Эта разница $\Delta\lambda$ возрастает по мере увеличения угла α по закону:

$$\Delta\lambda = 0,048 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

т. е. достигает при $\alpha = 180^\circ$ (для направления, противоположного направлению первичных лучей) максимального значения $0,048 \cdot 10^{-10} \text{ см} = 0,048 \text{ ангстремов}$.

Объяснение этого опыта возможно попрежнему только на основе корпускулярной теории. На рис. 5 стрелкой I отмечено направление, в котором принадлежащая рентгеновскому лучу частица с энергией $h \cdot \nu$ падает на электрон E, принадлежащий

атому угля. Она отражается от него, как упругий мяч, в некотором направлении 2, тогда как сам электрон получает при ударе скорость в направлении 3.

Если угол между направлениями 1 и 2 есть α , то отраженная частица принадлежит к излучению, рассеянному под углом α . Наша задача заключается в том, чтобы показать, что после отражения этой частице соответствует большая длина волны, т. е. меньшая частота, чем прежде. Это непосредственно вытекает из закона сохранения энергии. Первоначальная энергия частицы равнялась $h \cdot \nu$. При ударе часть этой энергии передается электрону, начинающему двигаться в направлении 3.

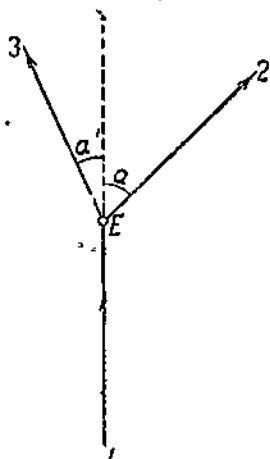


Рис. 5. К объяснению опыта Комптона.

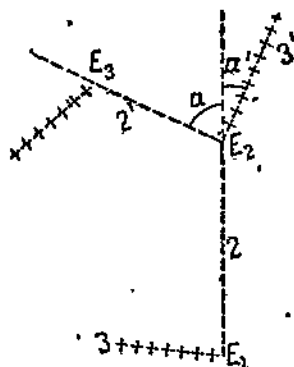


Рис. 6. Экспериментальное определение углов α и α' . Крестиками отмечены следы тумана.

Поэтому после удара энергия фотона должна стать меньше, чем $h \cdot \nu$, а это возможно лишь в том случае, если частота его при этом ν' будет меньше, чем ν , потому что иного пути для уменьшения энергии фотона нет. Этим и объясняется — пока только качественно — эффект Комптона. Элементарный расчет показывает, что теория дает и количественное объяснение процесса, если применить к нему законы сохранения энергии и импульса. Этот расчет дает для $\Delta\lambda$ как раз тот закон, который получается из опыта. Вычисление дает одновременно и значение угла α' , который при заданном направлении рассеянных лучей образует направление движения электрона после удара с направлением первичных лучей. Чтобы определить это направление

экспериментально, наблюдают рассеяние рентгеновских лучей в камере Вильсона. В ней приведенный фотоном в движение электрон оставляет след, состоящий из капелек воды, направление же отброшенного в сторону фотона дается прямой, соединяющей начало этого следа с точкой, в которой фотон вызывает новый эффект Комптона и создает новый туманный след (рис. 6). Такого рода опыты показывают, что углы α и α' действительно связаны тем соотношением, которого требует теория.

Мы не будем сейчас ставить вопрос о том, как же мы должны представлять себе процесс распространения света. Во всяком случае свет не представляет собой ни только волнового излучения, ни только корпускулярного. Ибо как волновой процесс свет не мог бы вызывать фотоэлектрический эффект и эффект Комптона, а как корпускулярное излучение он не мог бы давать явлений интерференции. Речь идет о процессе, который чудесным образом совмещает в себе волновой характер в одних экспериментах и корпускулярный в других. Естественно, что мы уже сейчас имеем основания считать, что этот процесс вообще нельзя истолковать наглядно.

§ 4. Дифракция электронных лучей. Однако световые явления оказываются не единственными, носящими характер загадки. Если до сих пор у нас не было никаких оснований сомневаться в корпускулярном характере электрона, то теперь опыт отнимает у нас и эту уверенность. В 1927 г. Дэвиссон и Джермер показали, что катодные лучи, т. е. лучи, состоящие из быстро движущихся электронов, испытывают дифракцию совершенно так же, как рентгеновские лучи. Рис. 7 дает представление об этой очень простой установке, построенной аналогично установке Лауэ. Принцип опыта Лауэ общеизвестен: когда мы направляем пучок рентгеновских лучей на кристалл, то из всех затронутых узловых точек кристаллической решетки исходят когерентные вторичные волны, которые в силу правильности решетки в одних направлениях взаимно усиливают друг друга, а в других взаимно уничтожаются. Поэтому на поставленной за кристаллом

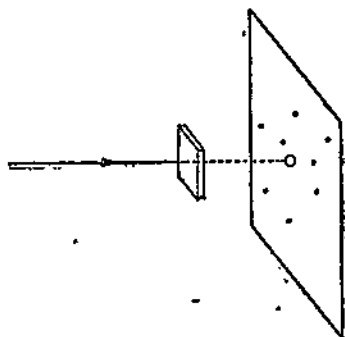


Рис. 7. Прохождение электронного луча сквозь кристалл.

фотографической пластинке появляются закономерно расположенные пятна почернения («диаграмма Лауэ»). На рис. 7 рентгеновские лучи заменены потоком электронов, которые с одной и той же скоростью v падают на кристалл. Удивительное заключается в том, что при этом на пластинке получается снова диаграмма Лауэ и притом точно такая, какую дали бы рентгеновские лучи с длиной волны $\lambda = \frac{h}{p}$, где p есть импульс электрона, т. е. произведение массы m на скорость v . Опыт производит еще большее впечатление, если, следуя методу Дебая-Шерера, направить пучок катодных лучей на тело, составленное из небольших кристалликов. При этом на пластинке получают дифракционные кольца, совершенно так же, как в соответствующем опыте с рентгеновскими лучами.

Таким образом и в материи проявляется та же двойственная природа, которую мы прежде обнаружили в свете. При прохождении через кристалл электронный луч ведет себя не так, как будто он состоит из дискретных частиц, а как волновое излучение, длина волны которого обратно пропорциональна скорости электронов. Но этот волновой процесс нельзя уловить: как только мы фиксируем его каким-нибудь измерительным прибором, например заставляем излучение действовать на фотографическую пластинку или воспринимающий электрод, оказывается, что его уже нет, что оно снова превратилось в частицы. Не нужно упускать из виду, что при дифракции рентгеновских лучей мы имеем по существу ту же картину. И там лучи дифрагируют как волны, чтобы вслед за тем поглотиться атомами светочувствительной пластинки как частицы. Поэтому нельзя не признать, что свет и вещество являются феноменами, во многом сходными друг с другом. Вначале это должно показаться нам странным, так как мы привыкли рассматривать их как вещи совершенно разнородные. Но если мы вспомним, что согласно теории относительности Эйнштейна энергия и масса эквивалентны и что поэтому всякий запас световой энергии, как и всякий кусок материи, обладает массой, то мы увидим, что свет и вещество при всем своем внешнем различии подчинены одному общему понятию — понятию массы. В частности фотон с энергией $h \cdot \nu$ мы можем в механическом отношении рассматривать точно так, как материальную частицу с массой $m = \frac{h \cdot \nu}{c^2}$ (а есть скорость света; согласно теории относительности между энергией и массой существует соотношение $m = \frac{E}{c^2}$) и с импульсом $mc = \frac{h \cdot \nu}{c}$.

ИДЕЯ ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКИ.

§ 5. Соотношения неопределенности Гейзенберга. Мы переходим теперь к изложению теории, которая учитывает все отмеченные выше факты. Каким образом вообще может быть построена такая теория? Единственный путь к ней заключается в том, чтобы абстрагировать из мира опыта соответствующие понятия и связать их исходными положениями в систему, охватывающую все опытные данные. Однако такого рода систему можно построить лишь в том случае, когда применяемые понятия построены целесообразно, условие, которое легче сформулировать, чем выполнить, ибо, создавая понятие, мы не имеем заранее никаких критериев его целесообразности. Ответ на этот вопрос дается только тем успехом, которого мы можем достигнуть с помощью данного понятия.* В нашем случае обстоятельства складываются так, что применение взятых из классической физики понятий к явлениям света и материи приводит к неразрешимой дилемме, так как процессы соответствуют то понятию о волне, то понятию о движущейся частице. Причину этих трудностей нужно видеть в том, что перенесенные из классической физики понятия, очевидно, оказываются неподходящими для построения теории процессов, происходящих в атоме. Поэтому мы начнем именно с пересмотра этих понятий.

Классическая физика принимала как нечто само собой разумеющееся, что мы имеем возможность, по крайней мере принципиальную, определить положение системы в некоторый момент (например положение и скорость частицы), с любой желательной степенью точности. Правда, она отдавала себе отчет в том, что со всяким измерением связано некоторое вторжение в систему, при котором мы изменяем ее состояние и тем самым искажаем результаты самого измерения, но она предполагала, что при этом идет речь о строго контролируемых изменениях, влияние которых на результат измерения можно впоследствии исключить. Теперь, когда мы знаем характер атомных процессов, мы знаем, что это было ошибкой; как мы увидим сейчас, изменения, вносимые процессом измерения, в действительности не являются полностью контролируемыми; это ставит и точности наблюдений известные принципиальные пределы, что ограничивает определенным характерным образом и смысл понятий, применяющихся в классической механике. В этом и заключается значение установленных Гейзенбергом фундаментальных

соотношений неопределенности, к установлению которых мы и переходим.

Рассмотрим в качестве примера случай простой частицы и поставим себе задачей определить положение и скорость этой частицы в некоторый заданный момент t . Положим, что нам удалось уже решить половину задачи, т. е. что мы знаем, например, скорость, с которой частица движется в данный момент времени; нам не хватает только сведений о ее положении. Тогда, едва лишь мы приступим к определению положения частицы, произойдет следующее. Под влиянием светового луча, которым мы неизбежно должны осветить ее, частица подвергнется комптоновскому процессу в результате столкновения ее с фотоном. Результатом этого будет то, что при столкновении скорость частицы изменится на некоторую величину, не превышающую определенных пределов, так что при точном измерении положения мы теряем точное значение скорости. Если мы попытаемся возместить эту потерю новым измерением скорости, то это нам будет стоить снова потери точного значения положения частицы. Таким образом следствием своеобразия атомных процессов является то, что невозможно одновременное точное определение положения и скорости. Чем точнее известна нам одна из этих величин, тем меньше знаем мы о другой. Вообще можно показать, что если измерение дает нам значение координаты x частицы с точностью Δx (т. е. если из измерения мы можем только заключить, что значение координаты лежит между x и $x + \Delta x$), то принципиально невозможно определить компоненту импульса $p = mv$ по оси x с большей точностью, чем до возможной ошибки в $\Delta p_x = \frac{h}{\Delta x}$. Таким образом произведение ошибок Δx и Δp нельзя сделать меньшим, чем h . То же относится и ко всякой другой паре сопряженных величин, определяющих состояние любой механической системы.

Для пояснения рассмотрим какой-нибудь опыт, который может служить для определения положения частицы. Всякая экспериментальная установка такого рода принципиально основана на том, что с помощью того или иного оптического приспособления (например с помощью глаза или микроскопа, или простой камеры с отверстием) на некоторый экран проектируется изображение данной частицы; по положению этого изображения мы и судим о положении самого предмета. По этому же методу поступаем мы и тогда, когда пытаемся локализовать предмет с помощью простого его рассматривания; в этом случае проек-

ционным экраном является сетчатая оболочка нашего глаза. На рис. 8 предполагается, что определение положения производится с помощью камеры с отверстием. Частица, находящаяся в P , освещается в направлении стрелки светом длины волны λ и посылает часть рассеянного света через маленькое круглое отверстие o в экране S ; изображение проектируется на экран S' . Относительно частицы мы, как и прежде, предполагаем, что скорость ее v , с которой она двигалась до момента освещения, известна точно. Как протекает теперь процесс, приводящий к возникновению изображения? Он начинается с того, что в момент t некоторый фотон ударяется о частицу (это связано с комптоновским процессом) и отражается от нее в направлении, проходящем через отверстие экрана S . Точнее, можно сказать, что для того чтобы изображение вообще могло возникнуть, нужно, чтобы направление движения отраженного фотона лежало внутри конуса, имеющего вершину в P и пересекающего экран S по окружности o . Однако при прохождении света через отверстие проявляется его волновая природа и имеет место дифракция. Если мы представим себе, что процесс производится не с одним фотоном, а с большим числом их, причем все они исходят из точки P и проходят сквозь отверстие o , то на экране S' мы получим дифракционную фигуру, состоящую из центрального светлого пятна и примыкающих к нему светлых и темных колец. На рисунке показано только центральное пятно, которое согласно теории дифракции будет тем меньше, чем меньше длина волны λ освещающего частицу света. В нашем эксперименте распределение интенсивности, соответствующее этой фигуре, возникнуть не может, так как мы производим эксперимент с одним только фотоном, который, правда, при прохождении отверстия ведет себя как волна, но на экране S' проявляется как частица, поглощаемая каким-нибудь атомом экрана. Поэтому для отдельного фотона мы можем истолковать дифракционную картину только так, что распределение интенсивности в ней определяет вероятность попадания данного фотона в различные места экрана S' . Интенсивность освещения фигуры в определенном месте является мерой вероятности того, что в эту точку попадет световая

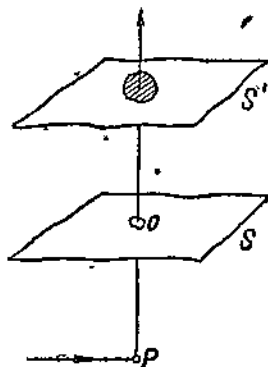


Рис. 8. Локализация частицы P с помощью камеры с отверстием.

частица и будет там поглощена. Так как наше отверстие создает картину, которая обладает значительной яркостью только в центральном кругу (примыкающие к нему кольца очень слабы по сравнению с центральной частью), то, стало быть, фотон может быть поглощен атомом только где-нибудь внутри этого круга, радиус которого обратно пропорционален длине волны λ . Если мы представим себе теперь идеального наблюдателя, который может указать этот атом, то он сумеет локализовать нашу частицу, проектируя место попадания фотона через отверстие, которое мы считаем бесконечно-малым, на плоскость частицы. Но эта проекция попадает как раз в надлежащее место лишь в том случае, когда фотон случайно попадает на экран S' точно в центре дифракционного круга. Во всех остальных случаях проектирующая прямая проходит мимо частицы, причем возможная ошибка зависит от размеров дифракционного круга, а так как последний возрастает при увеличении λ , то точность измерения положения частицы будет по существу определяться длиной волны применяемого света. Чем меньше та длина волны, при которой производится измерение, тем меньше ошибка, так что ничто не мешает нам производить определения положения частицы с какой угодно степенью точности.

Однако, уменьшая с этой целью длину волны, мы все больше будем терять контроль над скоростью v . Причина этого такова: скорость изменится при столкновении частицы с фотоном, причем это изменение мы могли бы вычислить, если бы мы точно знали направление, в котором отражается фотон от частицы. Но относительно этого направления мы знаем только, что оно лежит внутри упоминавшегося выше конуса; этим и обуславливается возможная ошибка в вычислении измененной скорости, причем эта ошибка возрастает пропорционально частоте ν , так как она, очевидно, возрастает пропорционально импульсу фотона, а последний, как было сказано выше, равен $\frac{h\nu}{c}$. Таким образом после определения положения частицы мы знаем ее импульс тем менее точно, чем меньше выбранная нами длина волны λ , т. е. чем точнее было произведено определение положения.

Одновременное точное определение положения и скорости оказывается, таким образом, невозможным; для каждого направления в пространстве мы можем измерить координату x и соответствующую компоненту импульса p_x лишь с возможными ошибками Δx и Δp_x , из которых одна возрастает прямо пропорционально λ , а другая — обратно пропорционально λ , так что

произведение их сохраняет постоянное значение. Простой подсчет показывает, что это постоянное значение равно постоянной Планка h , так что имеет место равенство:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h.$$

Это и есть соотношение неопределенности, установленное Гейзенбергом и Бором, в котором, однако, знак равенства может иметь место лишь в предположении идеальных условий наблюдения; так, например, наш наблюдатель должен быть в состоянии указать тот атом экрана S' , в который ударился фотон.

Если он этого не может сделать, или если на точности наблюдения сказываются другие условия, то знак равенства следует заменить знаком $>$. Соотношения неопределенности гласят вообще, что произведение $\Delta x \cdot \Delta p_x$ равно или больше h .

Особенности эксперимента, лежащего в основе измерения, не имеют при этом значения, никакой постановкой опыта этого соотношения обойти нельзя. Кроме того, мы примем на веру, без доказательства, что оно имеет место не только для координат и импульсов частицы, но и для всякой другой пары связанных (так называемых сопряженных) координат любой механической системы. Истинное основание этого соотношения неопределенности заключается в том, что ход элементарных процессов нельзя заранее предсказать. Действительно, при описанном измерении положения с помощью камеры с отверстием все было бы в порядке, если бы мы могли сказать что-нибудь определенное относительно того направления, в котором будет двигаться фотон после соударения с частицей, т. е. если бы мы могли ответить на вопрос о том, как протекает комптоновский процесс при взаимодействии светового луча определенного цвета и частицы с определенным импульсом. Но на этот вопрос нельзя дать ответа; мы знаем лишь, что процесс подчиняется законам сохранения энергии и импульса, направления же, в которых будут расходиться после столкновения фотон и частица, представляются нам либо зависящими от случая, либо определяющимися такими обстоятельствами, которые недоступны опыту.

§ 6. Статистический характер новой физики. Мы прежде всего убеждаемся в том, что законы новой физики по своему характеру должны существенно отличаться от законов механики Ньютона. Действительно, целью классической теории являлось установление соотношений, с помощью которых мы на основании точно наблюдаемого начального состояния системы могли

бы сделать заключение о ее будущем состоянии, причем и последнее предполагается точно наблюдаемым. Поэтому все ее уравнения носят такой характер, что в них входят только величины, поддающиеся точному измерению и относящиеся частично к состоянию системы в момент 0, частично к ее состоянию в некоторый более поздний момент t . Теперь, однако, мы знаем, что в действительности состояние системы всегда можно наблюдать только с известной погрешностью, и это заставляет нас требовать от теории, чтобы она вообще не занималась вопросом о том, что будет происходить с точно измеренным начальным состоянием, так как не существует эксперимента, который мог бы дать ответ на этот вопрос. Фактическим возможностям наблюдения соответствует совершенно иная постановка вопроса. Так как мы не знаем точно состояния системы в данный момент, то мы не можем точно знать, что с ней произойдет в будущем, а этим сказано, что согласно исходным положениям новой физики между настоящим и будущим существуют только соотношения вероятности.

Эта точка зрения никому не мешает стоять, как и прежде, на точке зрения строгой детерминированности явлений природы. Возможно, что состояние мира в момент t однозначно определяется его состоянием в момент 0, или, иначе говоря, что в замкнутой системе из одного и того же начального состояния всегда вытекает один и тот же ряд последующих состояний. Такого рода утверждения только являются для физики совершенно беспредметными. В самом деле, как мы могли бы вернуть заданную систему в прежнее начальное состояние, если это состояние не известно нам с полной точностью? И как мы могли бы установить тождественность последующих состояний? В действительности мы можем сделать только одно: в большом числе опытов мы приводим систему в одно и то же начальное состояние, причем слова «одно и то же» нужно понимать в смысле возможности наблюдения; это означает, что для каждой величины состояния x мы рассматриваем один и тот же интервал значений между x и $x + dx$. Вопрос заключается в том, что получается из этого начального состояния к моменту t . Чтобы ответить на этот вопрос, мы в каждом опыте производим в момент t измерение и устанавливаем точное значение некоторой величины состояния (например в случае частицы мы измеряем координату x или компоненту скорости p_x). Вследствие неопределенности начального состояния результат будет, вообще говоря, получаться каждый раз другой. Однако мы можем подметить статисти-

ческое распределение этих результатов и определить из него вероятность того, что измерение даст некоторую наперед заданную величину. Когда такого рода статистика установлена для всех рассматриваемых величин, то этим исчерпано все, что можно сказать о системе в момент t . Квантовая теория при этом строго ограничивается намеченными, как было указано, пределами экспериментальных возможностей; она не может давать больше того, что соответствует этим возможностям, и вынуждена ограничиться составлением уравнений, из которых при заданном начальном состоянии может быть определена вероятность того, что в момент t мы получим для той или иной величины состояния некоторое заданное значение. Таким образом квантовая механика носит по существу статистический характер. Вопрос никогда не ставится так: что будет в момент t (независимо от нашего наблюдения)? Напротив, всегда возможна только такая постановка вопроса: какова вероятность того, что наблюдение в момент t позволит констатировать то-то и то-то?

Таким образом сущность новой физики можно видеть в том, что она всегда учитывает процесс наблюдения, обнаруживающий существование вещей.

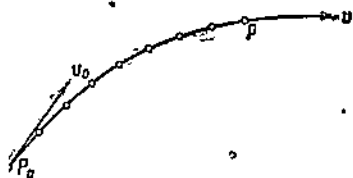


Рис. 9. Движение материальной точки согласно классической механике.



Рис. 10. То же движение в описании квантовой механики.

Рассмотрим в качестве простейшего примера движение частицы в заданном силовом поле. Согласно механике Ньютона это движение происходит по уравнению: масса $\times$ ускорение равна силе, из которого, когда задано начальное состояние, можно наперед вычислить положение и скорость частицы для любого момента t . Поэтому является целесообразным ввести понятие о «траектории» частицы, охватив одной кривой всю совокупность проходимых точкой положений, как это показано на рис. 9. Следующий рис. 10, дает представление о том, как описывается движение в квантовой механике. Начальному состоянию соответствует уже не точка с одной стрелкой (обозначающей скорость), а некоторый объем Δv_0 и пучок стрелок K_0 . Этот объем охватывает все

точки пространства, а пучок стрелок — все скорости, которые при данной точности измерения нужно учитывать как начальные положения и начальные скорости. Вместо уравнения Ньютона мы должны теперь дать указания, согласно которым для любого момента времени t можно было бы определить область пространства Δv и пучок стрелок K с такими свойствами: если в момент t мы произведем измерение положения или скорости, то точка окажется лежащей внутри Δv , а скорость — соответствующей одной из стрелок пучка K , причем каждой точке в Δv и каждой стрелке в K соответствует определенная вероятность того, что они явятся результатом измерения. Очевидно, что определить «траекторию» частицы в квантовой механике нельзя; если мы установили нахождение частицы в некоторый момент t в данной точке пространства P , то не существует никакой проходящей через P кривой, относительно которой мы могли бы утверждать, что она представляет собой траекторию движения. Быть может, можно было бы попытаться спасти понятие траектории, определив ее как совокупность тех точек, в которых мы нашли бы частицу, производя измерения ее положения в промежуточные моменты между 0 и t . Но такое определение приводит к совершенно бессодержательному понятию, ибо, производя фактически измерение в промежуточный момент времени между 0 и t , мы устанавливаем совершенно новое состояние, и вытекающее из него движение не имеет ничего общего с тем движением, которое было нарушено измерением. Из того, что квантовая механика верит в случай, еще далеко не следует, что она защищает полный индетерминизм. Этого она не может сделать хотя бы потому, что это значило бы отрицать вообще возможность существования физической науки.

Квантовая механика поэтому отнюдь не утверждает, что вообще нет никакой причинности; она говорит только, что эту причинность нельзя понимать в смысле классической механики. На основании заданного начального состояния системы мы не можем сделать точных заключений о ее будущем, так как для этого недостаточны те данные о начальном состоянии, которыми мы можем располагать. Эти данные, однако, достаточны для вычисления вероятности того, что произведенное в один из позднейших моментов исследование величин состояния даст некоторые наперед заданные значения. Утверждение, что в этом статистическом смысле мы можем делать заключение от прошлого к будущему, и составляет содержание квантово-механического принципа причинности. Это не значит, что мы ничего не-

знаем о будущем; мы только знаем его, как это видно из разобранного выше примера, во многом неточно. Ограничение «во многом» является необходимым; ибо и согласно квантовой механике существуют известные величины состояния, значение которых в каждый момент можно предсказать вполне точно, если они были точно известны для начального момента. К таким величинам прежде всего относится энергия. Закон сохранения энергии соблюдается в новой механике так же точно, как и в старой. Если мы знаем, что система в нулевой момент обладала энергией E , то мы можем быть уверены, что и дальнейшие измерения дадут то же значение энергии. Можно сказать, что только потому, что квантовая механика удержала закон сохранения энергии, она вообще в состоянии делать прогнозы вероятности для будущего.

§ 7. Принцип волновой механики. Ограничимся для начала простым случаем частицы, на которую не действуют никакие силы. Положим, что измерение, произведенное в момент t_0 , показало, что эта частица находится внутри определенного элемента объема Δv_0 и что скорость ее изображается вектором, принадлежащим определенному пучку K_0 . Тогда, стало быть, новая механика должна ответить, между прочим, и на такой вопрос: если мы в некоторый момент t произведем новое и на этот раз точное определение положения частицы, то какова будет относительная вероятность того, что в этот момент мы найдем частицу в некоторой заранее заданной точке P с координатами x, y, z ? Этот вопрос имеет смысл, потому что опыт дает возможность ответить на него; для получения этого ответа нужно в большом числе опытов исходить из одного и того же начального состояния и определять положение частицы в момент t . Можно было бы попытаться решать эту задачу, сохраняя классическую механику как таковую и давая ей только статистическую трактовку, наподобие того, как это делается в кинетической теории газов. Действительно, теория газов имеет дело с проблемами, которые совершенно аналогичны рассматриваемой проблеме; она также рассматривает частицы, начальные положения и начальные скорости которых известны неточно, и должна предсказать вероятную судьбу этих частиц. Это удастся ей благодаря тому, что она применяет уравнения классической механики, учитывая при этом неопределенность начального состояния, — метод, известный под наименованием статистической механики. Легко, однако, видеть, что этот метод здесь не может быть пригоден, хотя бы по одному тому, что применение его к частицам,

пронизывающим кристалл, никогда не может дать отклонений, соответствующих диаграмме Лауэ. Явление дифракции электронов не оставляет никаких сомнений в том, что в механику нужно ввести какую-то совершенно новую идею, связывающую определенным образом понятия частицы и волны. Это и сделал в 1924 г. Л. де-Бройль.

Основную идею «волновой механики», начала которой заложил де-Бройль, можно охарактеризовать, сказав, что она делает попытку понять механические явления в образе волнового движения. Вспомним еще раз основной факт дифракции электронов. Частицы с массой m летят со скоростью v сквозь кристалл и затем улавливаются на экран; оказывается, что они попадают на него в тех же точках, в каких рентгеновское излучение длины волны $\frac{h}{mv}$ дало бы пятна диаграммы Лауэ. Мы не станем требовать для этого явления «объяснения» в обычном смысле слова, ибо такое объяснение должно было бы сводиться к известным законам старой физики, что невозможно. Мы можем, однако, получить истолкование фактов, если будем представлять себе, что судьба частицы определяется волновым движением, длина волны которого λ связана с импульсом частицы $p = m \cdot v$ соотношением:

$$\lambda = \frac{h}{p}.$$

Мы не представляем себе при этом никакого действительного движения, происходящего в какой-то гипотетической среде; волна является для нас только образом, дающим нам возможность предсказывать результаты будущих измерений. Этой волне мы придаем следующее значение: квадрат амплитуды, которую волна имеет в момент t в некоторой точке пространства P , является мерой вероятности того, что измерение, произведенное в момент t , обнаружит частицу в точке P . Это положение — если, конечно, оно окажется верным — мы рассматриваем как физический принцип, не поддающийся в рамках настоящей теории дальнейшему обоснованию.

Согласно сформулированному выше основному положению дифракция электронов происходит так, что в кристалле дифрагирует связанная с электронами «волна вероятности»; последняя обладала при этом на экране отличной от нуля амплитудой лишь внутри определенных пятен, так что только в этих местах суще-

ствуется отличная от нуля вероятность нахождения электрона. Конечно, необходимой предпосылкой для возникновения полной диаграммы Лауэ является согласно этой теории наличие достаточно большого числа электронов, так как иначе может случиться, что некоторые пятна вообще не будут заняты электронами. Своеобразный способ, каким мы объединили понятия волны и частицы, имеет следствием то, что только при большом числе частиц возникает видимость их растворения в волновом движении. Отдельная частица не может создать дифракционной картины; при измерении положения она всегда будет найдена в какой-нибудь определенной точке, отношение которой к интерференционной картине можно установить лишь при многократном повторении опыта.

Одно затруднение мы, однако, не можем обойти молчанием. Если волна вероятности носит только символический характер, т. е. существует только в нашем представлении, то каким образом она может испытывать дифракцию на кристаллической решетке наподобие реальной волны? На этот вопрос мы еще ответим подробнее ниже, и ответ, который мы дадим, будет заключаться в новом допущении; мы должны представлять себе, что показатель преломления заполняющей пространство воображаемой среды, в которой распространяется волна вероятности, в каждой точке зависит от сил, действующих на частицу в этой точке, т. е. что среда обладает оптической неоднородностью, находящейся в известной связи с силовым полем. Вследствие этого каждый узел решетки, являющийся центром значительных сил, действующих на окружающие его точки, нарушает распространение волны, которая испытывает на нем рассеяние.

Однако пока мы оставим в стороне осложнения, создаваемые наличием сил (к этим осложнениям мы еще вернемся), и будем применять принципы волновой механики к частицам, движение которых происходит без действия сил. Частице такого рода можно сопоставить только волну, распространяющуюся в однородной среде, и вопрос может заключаться лишь в том, как следует выбрать форму этой волны, а также ее период и длину. Если мы рассмотрим сначала случай, когда импульс движения p измерен точно, то естественно попробовать разрешить вопрос следующим допущением: частице соответствует безгранично протяженное плоское ¹⁾ волновое движение, распространяющееся

¹⁾ Плоской, как известно, волна называется в том случае, когда во всех точках плоскости, перпендикулярной к направлению ее распространения, возбуждение одно и то же

в направлении скорости v с постоянной амплитудой, причем λ и ν определяются соотношениями:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad \nu = \frac{E}{h},$$

где E есть энергия частицы. Строго говоря, нет необходимости так точно определять волну, ибо согласно принципу неопределенности мы имеем во всех точках пространства одинаковую вероятность найти нашу частицу, импульс которой точно измерен¹⁾, а этому требованию мы удовлетворим, если только примем относительно сопряженной данной частице волны, что она бесконечно протяженна и всюду имеет одну и ту же амплитуду. Последнее условие согласно нашему принципу означает, что все точки пространства имеют одинаковую вероятность оказаться местоположением электрона. Если, кроме того, мы приписываем нашей волне определенное направление распространения и определенные значения λ и ν , то мы делаем это только потому, что такого рода предположение оказывается важным для частицы с неточно измеренным импульсом.

Обратимся теперь к той задаче, которую мы поставили перед собой в начале этого параграфа. Относительно частицы известно, что в нулевой момент она находилась в состоянии, определяемом элементом пространства Δx_0 и пучком стрелок K_0 . Как велика при этом вероятность того, что в момент t мы найдем нашу частицу в некоторой заданной точке пространства P ? Попробуем снова ответить на этот вопрос с помощью идеи волнового движения. Сразу, однако, видно, что в этом случае не имеет смысла приписывать частице одну волну с определенным направлением и длиной, так как, написав снова соотношение $\lambda = \frac{h}{p}$, мы должны для p принять во внимание все импульсы пучка K_0 . Поэтому естественно обратиться к помощи понятия о группе волн, в которой каждому импульсу p из K_0 соответствует волна с соответствующим направлением распространения, числом колебаний и длиной волны. Это прежде всего дает возможность учесть неопределенность начального импульса. Но для того чтобы наш волновой комплекс отображал все начальное состояние, он должен еще находиться в некоторой связи с элементом пространства Δx_0 .

1) Так как бесконечно малому Δx соответствует бесконечно большое Δx то точное знание импульса исключает всякое знание местоположения частицы.

такого рода связь легко установить, накладывая определенным образом волны друг на друга.

Действительно, с помощью соотношения

$$\Delta x \cdot \Delta p = h$$

мы можем так осуществить это наложение, чтобы волны создавали результирующее возбуждение, отличное от нуля, только внутри объема Δx_0 , а вне этого объема взаимно уничтожали друг друга в силу интерференции. Мы докажем это важное положение сначала для одного измерения, рассматривая совокупность волн, распространяющихся в одной и том же направлении (например в направлении оси x), причем длины их имеют значения, заключенные между пределами λ_1 и λ_2 , определяемыми соотношениями:

$$\lambda_1 = \frac{h}{p} \quad \text{и} \quad \lambda_2 = \frac{h}{p + \Delta p}.$$

При этом предполагается, что (лежащий в направлении оси x) импульс имеет значение, заключенное между p и $p + \Delta p$. Тогда можно показать, что волны, если их соответственным образом накладывать друг на друга, создают общее возбуждение, сосредоточенное на том отрезке Δx , в пределах которого заключена координата x частицы и который связан с Δp соотношением:

$$\Delta x \cdot \Delta p = h.$$

Рассмотрим для этого доказательства рис. 11, на котором изображены две волны с длинами λ_1 и λ_2 , наложенные друг на друга так, что в точке $x = 0$ они находятся в одной и той же фазе (для обеих волн в этой точке в рассматриваемый момент имеется вершина). Наложение обеих волн дает результирующее возбуждение, изображенное в нижней половине рисунка; амплитуда его, как видим, периодически изменяется вдоль оси x . За максимумом в точке $x = 0$, возникающим вследствие совпадения фаз обеих волн в этой точке, следует вправо в точке Q_2 и влево в симметричной точке Q'_1 минимум, так как в этих точках волны смещены одна относительно другой на половину длины волны. На удвоенном расстоянии смещение фаз достигает целой длины волны, вследствие чего амплитуда снова достигает

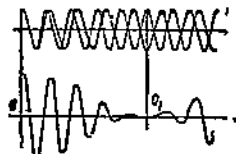


Рис. 11. Интерференция двух волн, близких по длине волн.

максимума и т. д. Если мы представим себе теперь, что к данным двум волнам присоединяется третья, длина волны которой имеет значение промежуточное между λ_1 и λ_2 , причем она совпадает по фазе с первыми двумя волнами в точке $x=0$, то, очевидно, возбуждение между точками Q_1 и Q'_1 будет усиливаться, а лежащие вне этого отрезка максимумы будут большей частью ослабляться, так как в них нарушается совпадение фаз. Полностью сгладятся все эти максимумы, если мы введем в рассмотрение и все остальные волны нашей совокупности, совпадающие по фазе в точке $x=0$. В местах прежних максимумов фазы будут иметь при этом все возможные значения, так что волны в них будут взаимно уничтожаться. Усиление имеет место только между Q_1 и Q'_1 , и на этом отрезке будет поэтому сконцентрировано все возбуждение.

Длину этого отрезка можно определить простым подсчетом. Так как волны λ_1 и λ_2 в точках Q_1 и Q'_1 смещены по фазе друг относительно друга на половину длины волны, то на отрезке $Q_1Q'_1$ должно укладываться волн с длиной λ_2 на одну больше, чем волн с длиной λ_1 . Отрезок $Q_1Q'_1$ мы будем в дальнейшем обозначать Δx . Тогда имеем соотношение:

$$\frac{\Delta x}{\lambda_2} = \frac{\Delta x}{\lambda_1} + 1$$

или, так как

$$\lambda_1 = \frac{h}{p} \quad \text{и} \quad \lambda_2 = \frac{h}{p + \Delta p},$$

то получаем:

$$\frac{\Delta x(p + \Delta p)}{h} = \Delta x \cdot \frac{p}{h} + 1,$$

откуда следует, что

$$\Delta x \cdot \Delta p = h.$$

Этим и доказывается наше положение о том, что все возбуждение сосредоточивается на отрезке, длина которого равна $\frac{h}{\Delta p}$; эта длина и представляет собой неопределенность Δx , соответствующую Δp . Сжать действие волн на еще более коротком отрезке невозможно, но мы всегда можем, отказавшись от точного совпадения фаз в точке $x=0$, дать области возбуждения любые размеры Δx , большие чем $\frac{h}{\Delta p}$.

Легко понять, как следует трактовать совокупность волн, не имеющих общего направления распространения; мы проектируем

каждую волну на три оси координат, применяем к каждой из проекций доказанное выше положение и можем таким образом показать, что возбуждение может быть сконцентрировано в области с размерами

$$\Delta x = \frac{h}{\Delta p_x}, \Delta y = \frac{h}{\Delta p_y}, \Delta z = \frac{h}{\Delta p_z}.$$

Подобным путем мы приходим к следующему положению: установленное в соответствии с принципом неопределенности, начальное состояние можно изобразить при помощи «волнового пакета», спектральный состав которого воспроизводит наши знания об импульсе, а занимаемое им пространство — наши знания о местоположении частицы. Только эта возможность изобразить каждое заданное состояние в картине волнового движения обуславливает пригодность волнового принципа. Без этого мы не знали бы, как следует трактовать состояние, импульс которого определен неточно. Теперь же мы можем дать такое указание: предоставим волновой пакет, изображающий начальное состояние частицы, самому себе и установим, как распределяются его волны в пространстве в момент t ; вероятность того, что в момент t частица находится в точке P , мы найдем, возвысив в квадрат амплитуду результирующей волны в точке P .

Читателя может испугать сложность наших построений для исследования такого простого случая, как движение частицы без действия сил. Старой механике достаточно было для этого случая простого закона инерции. Но этого достаточно было только для опытов значительно более простых, чем те, для истолкования которых предназначена волновая механика. Мы должны создать теорию, которая, с одной стороны, включала бы в себя классическую механику, как приближение для тел большой массы, а с другой стороны, была бы в состоянии объяснить те явления, в которых частица обнаруживает свойства волнового излучения. От теории такого рода нельзя требовать, чтобы она обладала простотой ньютоновской механики.

Вопрос заключается теперь в том, что произойдет с нашим волновым пакетом, когда мы предоставим его самому себе. Чтобы выяснить это, обратим внимание на то, что каждая из неограниченно протяженных плоских волн, входящих в состав пакета,

соответствует определенному импульсу p из пучка K_0 и поэтому определенной энергии E , соответствующей этому импульсу. Соотношение $\gamma = \frac{E}{h}$ относит таким образом каждой волне свое число колебаний γ , вследствие чего совпадение фаз, имевшее место в нулевой момент в пространстве Δv_0 , очень быстро нарушается и переносится в другую точку пространства. Возбуждение, таким образом, не остается неподвижным, а переносится в пространстве, захватывая все новые и новые области и затухая в прежних. При этом волновой пакет, вообще говоря, не сохраняет своей величины и формы: он сохраняется как таковой в течение более или менее длительного времени, но постепенно фигура теряет свои резкие очертания и начинает расплываться в неопределенное облачко. Это означает, что в качестве возможного положения частицы мы должны учитывать все большие области, т. е. по мере прошествия времени будущее становится все более неопределенным. При неопределенности начального состояния ничего иного и нельзя было ожидать.

§ 8. Классическая механика как предельный случай волновой механики. Мы заметили уже выше, что новая механика в применении к тяжелым телам макроскопического мира не может приводить к иным результатам, чем старая; ибо последняя, поскольку речь идет о телах достаточно большой массы, в полном объеме подтверждается опытом. Поэтому мы были бы вынуждены отказаться от волновой механики, если бы оказалось, что в указанной области применения ее нельзя привести к совпадению с классической точки зрения. Фактически, однако, можно показать, что если только масса рассматриваемого тела достаточно велика, то обе теории приводят к практически тождественным положениям. Прежде всего при этом исчезает противоречие, связанное с истолкованием возможности наблюдения. Как известно, соотношения неопределенности не играют никакой роли в макроскопическом мире. Ни один инженер еще не ошибся из-за того, что он не учитывал их при своих расчетах. Они не могут поэтому иметь значения для определения состояния тех тел, с которыми мы встречаемся в повседневной жизни, и причина этого коренится в малости постоянной Планка h . Представим себе, например, что производится измерение положения и скорости маленького шарика с массой, скажем, в 1 г. Положение центра этого шарика в нулевой момент фактически никогда нельзя определить точнее, чем до долей миллиметра. В масштабе постоянной h это означает чрезвычайно большую

неточность, так что соотношение Гейзенберга позволяет определить импульс чрезвычайно точно.

Действительно, при $\Delta x = 10^{-2}$ см мы имеем для Δp значение $\Delta p = \frac{h}{\Delta x} = 6,55 \cdot 10^{-27} : 10^{-2} = 6,55 \cdot 10^{-25}$ см·г·сек⁻¹, и так как $m = 1$, то такова же и ошибка Δv в определении скорости. Из этого видно, что соотношения неопределенности играют совершенно незначительную роль в определении состояния по сравнению с ошибками, обусловленными несовершенством измерительных приборов.

Таким образом новая механика совпадает со старой в том отношении, что она рассматривает место и скорость макроскопического тела как величины, которые могут быть точно определены одновременно. Кроме того, можно показать, что для движения такого тела без действия внешних сил сохраняется закон инерции Ньютона.

Действительно, применим к движению нашего шарика методы волновой механики. Волновой пакет, изображающий начальное состояние, состоит из волн, которые вследствие малости значений Δp лишь очень незначительно отличаются друг от друга по длине волны и по направлению и накладываются одна на другую, так что создаваемое ими возбуждение концентрируется в очень малом (в микроскопическом масштабе) элементе объема Δv_0 . Если мы предоставим этот пакет самому себе, то он начинает перемещаться в пространстве, и согласно сказанному выше мы должны ожидать, что он начнет расплываться. Но результатом незначительности различия отдельных волн пакета является то обстоятельство, что величина и форма пакета остаются практически неизменными и, кроме того, его движение происходит по прямолинейной траектории с начальной скоростью частицы v . Для того чтобы доказать это положение, рассмотрим, как интерferируют друг с другом отдельные волны пакета. Мы ограничим наше исследование сначала двумя произвольно выбранными из пакета волнами. Обе они являются бесконечно протяженными и имеют (почти точно) одно и то же направление распространения и очень близкие длины волн λ_1 и λ_2 . На рис. 12 эти волны изображены так, что в точках прямой O они совпадают по фазе. При этом возникает возбуждение, охватывающее область по обе стороны от прямой O до прямых I и I' , в точках которых волны имеют противоположные фазы. Рассмотрим теперь эти волны в некоторый последующий момент t и зададим себе вопрос, в какой

точке, теперь имеет место совпадение фаз. Чтобы найти эту точку, мы должны принять во внимание, что верхняя волна λ_1 , соответствующая импульсу p_1 и энергии E_1 , перемещается вправо с иной скоростью u_1 , чем нижняя волна, соответствующая значениям p_2 и E_2 и распространяется со скоростью u_2 . Действительно, подсчет показывает, что меньшим значениям длины волны соответствуют и меньшие значения скорости u .

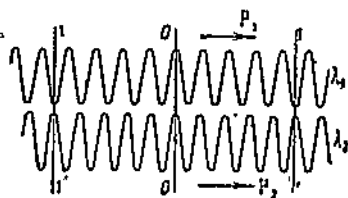


Рис. 12. К выяснению понятия о групповой скорости. Две волны с различной длиной волны λ и скоростью распространения u .

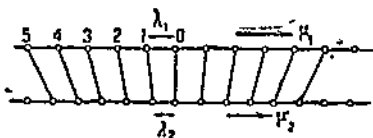


Рис. 13. К понятию о групповой скорости. Точками отмечено положение вершин волн по рис. 12.

Для каждой длины волны имеет место соотношение: скорость распространения равна длине волны, умноженной на число колебаний, т. е.

$$u = \lambda \cdot \nu = \frac{h}{p} \cdot \frac{E}{h} = \frac{E}{p}.$$

Согласно теории относительности энергии E и импульс p связаны со скоростью частицы v соотношением:

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}; \quad p = \frac{mv}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}},$$

где c есть скорость света в пустом пространстве.

Отсюда следует, что

$$u = \frac{c^2}{v},$$

а это и означает, что большим значениям v , т. е. (в силу равенства $\lambda = \frac{h}{mv}$) меньшим значениям λ , соответствуют меньшие значения u .

Чтобы легче было обозреть всю картину, отметим на рис. 13 только те точки, которым соответствует вершина волны. Задача при этом формулируется так: в нулевой момент в месте 0 две точки лежат на одной вертикали (что означает совпадение фаз); далее мы сдвигаем одну точку вправо на отрезок $u_1 t$, другую на отрезок $u_2 t$ и ищем то место, в котором теперь совпадают две точки. Положим, что это имеет место для двух точек, которые в нулевой момент лежали еще на наклонной прямой и из которых верхняя отстояла от точки 0 на расстоянии $n\lambda_1$, а нижняя — на расстоянии $n\lambda_2$. Горизонтальное расстояние этих точек равно, стало быть, $n \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)$. Если эти две точки должны совпасть в момент t , то смещение верхней $u_1 t$ должно быть на отрезок $n(\lambda_1 - \lambda_2)$ больше, чем смещение нижней. Это дает для n соотношение:

$$n(\lambda_1 - \lambda_2) = (u_1 - u_2) \cdot t,$$

откуда

$$n = \frac{(u_1 - u_2) \cdot t}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

Теперь уже легко определить, где будет иметь место совпадение в момент t ; это произойдет в точке, расположенной вправо от n на расстоянии $u_1 t$, а так как сама точка n смещена от точки 0 влево на расстояние

$$n\lambda_1 = \frac{(u_1 - u_2) \cdot t \cdot \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

то координата искомой точки, которая имеет положительные значения вправо от точки 0, определяется соотношением:

$$x = u_1 t - \frac{(u_1 - u_2) \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

Деля x на t , мы определяем так называемую групповую скорость V , с которой перемещается вправо точка совпадения, т. е. место одинаковой фазы. Очевидно

$$V = \frac{x}{t} = u_1 - \frac{(u_1 - u_2) \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{u_2 \lambda_1 - u_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{\frac{u_2}{\lambda_2} - \frac{u_1}{\lambda_1}}{\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}}.$$

Подставляя сюда для u_1 и u_2 значения $\lambda_1 v_1$ и $\lambda_2 v_2$, имеем:

$$V = \frac{v_2 - v_1}{\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}}$$

или в силу равенств $v = \frac{E}{h}$ и $\lambda = \frac{h}{p}$:

$$V = (E_2 - E_1)(p_2 - p_1) = \left(\frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_1^2}{2m} \right) (p_2 - p_1) = \frac{p_2 + p_1}{2m}.$$

Но значения p_1 и p_2 почти совпадают, и потому можно положить

$$p_1 + p_2 = 2mv,$$

где v есть (весьма точно измеренная) начальная скорость частицы. Таким образом мы приходим к окончательному заключению, что $V = v$, т. е. что точка, в которой обе рассматриваемые волны создают максимальное возбуждение, перемещается в пространстве со скоростью V , которая по величине и направлению совпадает с начальной скоростью частицы.

Это предложение, очевидно, останется в силе, когда мы наряду с данными двумя волнами рассматриваем и все остальные волны пакета. Если в нулевой момент все эти волны накладываются друг на друга, так что в центре объема Δv_0 фазы совпадают, то это совпадение в момент t переносится в точку, отстоящую от первой на расстояние $v \cdot t$. Поскольку это утверждение справедливо для любых двух волн, взятых из пакета, оно, очевидно, сохраняет силу и для всего комплекса в целом. Кроме того, легко видеть, что все это рассуждение можно перенести на те точки элемента пространства Δv_0 , в которых совпадение фаз неполное. Для этого достаточно только истолковать рис. 13 так, чтобы совпадение двух точек на нем означало определенную разность фаз (например половину длины волны). Если между двумя волнами в нулевой момент в точке P_0 существовала определенная разность фаз, то в момент t эта разность фаз переносится в точку P , удаленную от первой на расстоянии $v \cdot t$. Следствием этого является то, что возбуждение области Δv_0 переносится в пространстве, как твердое тело со скоростью v , т. е. волновой пакет, не меняясь, совершает движение, которого мы должны были согласно классической механике ожидать от частицы.

¹⁾ При этом используется соотношение $E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$.

Для тяжелой частицы, на которую не действуют никакие силы, мы имеем, таким образом, простой рис. 14: определение места, произведенное в момент t , несомненно даст нам для центра частицы положение внутри микроскопически малого пространства $\Delta v = \Delta v_0$ на расстоянии $v \cdot t$ от начального положения, так как вне области Δv возбуждение всюду равно нулю, что согласно волновому принципу означает заведомую невозможность найти там частицу. Таким образом оказывается, что в применении к макроскопическим частицам волновая механика теряет свою характерную неопределенность ¹⁾. Вероятностный характер ее высказываний уплотняется до достоверности. Мы оказываемся в состоянии делать совершенно определенные предсказания о будущих положениях частицы, и притом как раз предсказания, совпадающие с предсказаниями классической механики.

Вместе с тем — и этим полностью завершается совпадение со старой механикой — принимает вполне определенный смысл и понятие траектории, причём под траекторией, соединяющей точки P_0 и P , мы разумеем совокупность (лежащих на одной прямой) точек, в которых будет обнаружена наша частица, если мы станем определять ее положение в разные моменты между моментами 0 и t . Это определение теперь является законным, так как измерения можно фактически осуществить, не изменяя этим в заметной мере движения тяжелой частицы. Связанный с измерением положения комптоновский эффект может, конечно, заметно изменить скорость движения электрона, но не тяжелой частицы, так что в данном случае его действием можно пренебречь.

§ 9. Движение частицы в заданном силовом поле. После того как мы убедились для случая движения, происходящего без воздействия внешних сил, в том, что волновая точка зрения отнюдь не противоречит классической механике, но только ограничивает в соответствии с опытом область ее применения, мы обращаемся к таким движениям, при которых на частицу действует заданное силовое поле. Для атомной физики этот случай является, конечно, несравненно более важным, чем

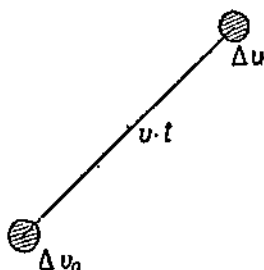


Рис. 14. Движение частицы большой массы без действия сил.

¹⁾ То обстоятельство, что в сказанном выше еще остается небольшая неопределенность Δv_0 , не имеет значения, так как практически мы не в состоянии произвести измерение даже и с такой точностью.

предыдущий. Достаточно вспомнить только, о теории атома водорода, где задача заключается в том, чтобы определить движение электрона, притягиваемого к ядру силами, подчиняющимися закону Кулона.

Силовое поле мы всегда можем представлять себе заданным так, чтобы для каждой точки, определяемой координатами x, y, z , была известна потенциальная энергия, которой обладает частица, находящаяся в этой точке. Так, например, для поля тяжести Земли потенциальная энергия частицы, находящейся на высоте z и обладающей массой m , равна $m \cdot g \cdot z$; для кулоновского поля атома водорода потенциальная энергия на расстоянии r от ядра имеет значение $-\frac{e^2}{r}$. В дальнейшем мы оставим

характер силового поля неопределенным и будем описывать это поле общей функцией $V(x, y, z)$ от координат; эта функция дает нам правило, по которому каждой точке пространства x, y, z мы можем отнести определенное значение потенциальной энергии.

Положим, что мы снова имеем частицу, начальное состояние которой в соответствии с соотношениями неопределенности задается элементом пространства Δv_0 и лучком стрелок K_0 . Поставим вопрос о том, где можно будет найти эту частицу в момент t . Как и прежде, мы дадим ответ на этот вопрос с помощью волнового пакета, который мы связываем определенным образом с частицей; результирующая амплитуда этого пакета, как мы много раз говорили, определяет вероятность нахождения частицы в определенной точке. Однако здесь сейчас же возникает некоторая трудность. Мы не можем установить соответствие между частицей и волновым пакетом так, как мы это делали прежде, потому что при построении волнового пакета мы должны учесть силовое поле. Естественнее всего попытаться сделать это с помощью представления о волнах, распространяющихся в неоднородной среде. Это дает нам возможность учесть влияние силового поля с помощью определенного соотношения, которое мы принимаем между полем и неоднородностью.

Чтобы выполнить этот план, мы должны сначала предпослать несколько замечаний о распространении света в неоднородной среде. Характер такой среды становится определенным, когда для каждой точки пространства x, y, z задан показатель преломления n , так что неоднородность однозначно описывается как функция n от координат x, y, z . Эту зависимость мы задаем равенством:

$$n = n(x, y, z).$$

Показатель преломления n в оптике определяется, как известно, как отношение, числителем которого является скорость света в пустоте c , а знаменателем — его скорость u в данной среде. Так как в данном случае речь идет не о распространении света, то это определение целесообразно изменить так, чтобы в числителе стояла скорость u_0 , с которой распространяются волны вероятности в пространстве, свободном от сил. В предыдущем параграфе мы показали, что эта скорость равна $u_0 = \frac{c^2}{v}$ ¹⁾.

Тогда

$$n(x, y, z) = \frac{u_0}{u(x, y, z)},$$

так что оптические свойства среды также определяются заданием зависимости n от координат x, y, z .

Для дальнейшего, кроме того, важно составить себе отчетливое представление о том, как распространяется в неоднородной среде волновое движение с некоторой частотой ν . Рассмотрим для этого рис. 15, на котором сплошные линии нужно рассматривать как сечения плоскостью чертежа поверхностей, проведенных через те точки пространства, в которых в данный момент возбуждение находится в одной и той же фазе, т. е. в которых, например, одновременно находится вершина волны.

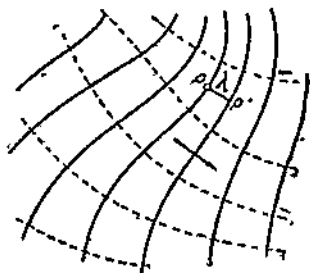


Рис. 15. Фазовые поверхности волнового движения.

Такие поверхности называют фазовыми поверхностями. Распространение волнового движения следует представлять себе как перемещение в пространстве, например в отмеченном стрелкой направлении фазовых поверхностей, причем форма их меняется так, что по истечении периода колебания (т. е. спустя время, равное $\frac{1}{\nu}$ сек.) каждая поверхность принимает форму и положение следующей за ней, по направлению стрелки. Таким образом в целом вся картина фазовых поверхностей остается при распространении волнового движения неизменной.

Отмеченные на рисунке пунктиром кривые, пересекающие каждую фазовую поверхность под прямым углом, являются лучами

¹⁾ v есть скорость частицы, которой соответствует волна.

волнового движения; лучи можно поэтому определить как ортогональные траектории фазовых поверхностей. Если волновое движение представляет собой процесс распространения плоских волн, то все фазовые поверхности являются параллельными плоскостями, а лучи представляют собой параллельные прямые, перпендикулярные к этим плоскостям. Наоборот, в неоднородной среде лучи должны быть, вообще говоря, кривыми линиями, так как они на своем пути испытывают непрерывное преломление; в соответствии с этим и фазовые поверхности должны быть искривленными. Плоская волна в такой среде возникнуть не может.

Вообще говоря, лучи имеют в каждой точке другую длину волны λ . Соответствующая некоторой точке P длина волны λ определяется отрезком луча от точки P до точки P' , в которой луч пересекает ближайшую следующую фазовую поверхность, так как точки P и P' являются двумя последовательными точками с одинаковой фазой. Таким образом длина волны меняется в зависимости от расстояния по перпендикуляру между поверхностями, а эта зависимость определяется распределением скорости распространения волны $u(x, y, z)$, так как в силу соотношения $\lambda = \frac{u}{\nu}$

значение λ в каждой точке пропорционально соответствующему значению u .

Для волновой механики существенно важно следующее: с одной стороны, силовое поле, в котором происходит движение частицы, описывается «силовой функцией» $V(x, y, z)$, а с другой стороны, среду распространения соответствующей волны можно охарактеризовать функцией $u(x, y, z)$. Таким образом задача заключается в том, чтобы найти связь между функциями V и u , и для этого мы поступим так. Представим себе, как и в предыдущем параграфе, тяжелую частицу, которую в нулевой момент можно локализовать в пространстве ΔV_0 , весьма малом с точки зрения макроскопических понятий. Тогда, как мы знаем, импульс p можно установить с большой степенью точности, и в соответствии с этим его вектор будет принадлежать очень узкому пучку K_0 . Этому состоянию частицы мы относим пакет бесконечно протяженных волн в среде, оптическую характеристику которой $u(x, y, z)$ мы пока оставляем неопределенной. Пакет включает для каждого импульса из пучка K_0 волну соответствующей частоты и построен так, что он создает возбуждение в области ΔV_0 . Теперь мы определяем функцию $u(x, y, z)$, исходя из следующего требования: пакет должен сохраняться при своем движении, не расплываясь,

и должен двигаться точно так же, как движется частица, начиная с данного момента, в соответствии с законами классической механики.

Выполнимо ли это требование (т. е. можем ли мы удовлетворить ему, подобрав соответственно оптические свойства среды)? На этот вопрос может ответить только вычисление. Оно показывает¹⁾, что пакет будет обладать требуемыми свойствами, если каждому вектору p из пучка K_0 мы отнесем волну с частотой $\nu = \frac{E}{h}$, распространяющуюся в среде, для которой

$$u(x, y, z) = \frac{h\nu}{\sqrt{2m[E - V(x, y, z)]}}.$$

При этом скорость распространения в том месте, где находится элемент объема ΔV_0 , должна совпадать с направлением импульса. Точнее, это нужно понимать так: каждому импульсу p соответствует определенная кинетическая энергия частицы, величина которой равна $\frac{p^2}{2m}$; прибавив к ней еще потенциальную энергию частицы $V(x, y, z)$ (x, y, z — координаты положения ΔV_0), мы получим для частицы определенную полную энергию E . Вычисленная таким образом энергия E определяет частоту волнового возбуждения ν , и сопряженную с импульсом p волну можно осуществить следующим образом: нужно представить себе бесконечно протяженную среду, для которой

$$u(x, y, z) = \frac{h\nu}{\sqrt{2m[E - V(x, y, z)]}},$$

создать в ней все возможные волны с частотой $\nu = \frac{E}{h}$ и отобрать из них те, которые в месте ΔV_0 создают луч, совпадающий по направлению с импульсом p . Подобным образом нужно поступить со всеми импульсами, принадлежащими пучку K_0 , причем важно отметить, что с энергией меняется и характер среды. Все эти волны затем накладываются друг на друга так, что возбуждение, отличное от нуля, сохраняется только в пространстве ΔV_0 . Построенный таким образом волновой пакет мы

¹⁾ В математическое доказательство мы здесь входить не можем, так как оно неосуществимо теми элементарными средствами, которыми мы ограничиваемся в настоящей книжке

предоставляем самому себе и рассматриваем квадрат амплитуды, которой он обладает в момент t в точке P , как меру вероятности того, что произведенное в этот момент измерение положения обнаружит частицу в P .

§ 10. Применение к отклонению α -частиц. Чтобы показать применение описанного метода на конкретном примере, рассмотрим изученное Резерфордом отклонение, которому подвергаются со стороны атомных ядер α -частицы, проходящие сквозь тонкий слой вещества. Примем точку, в которой находится атомное ядро, за начало координат и предположим, что скорость, с которой α -частица ударяется в направлении оси x об атомное ядро, измерена очень точно. Тогда согласно принципу неопределенности начальное положение частицы известно нам очень неточно, так как тонкому пучку K_0 тех импульсов, которые мы должны принимать в расчет, соответствуют очень большие значения неопределенности Δx , Δy , Δz . Поэтому о частице мы знаем только то, что в нулевой момент она находится внутри большого объема ΔV_0 , охватывающего ось x ; размеры этого объема суть Δx , Δy , Δz .

Так как вначале на частицу не действуют никакие силы, то пакет состоит из плоских волн, длины и скорости распространения которых очень мало отличаются друг от друга (в силу точного определения импульса). Поэтому с большим приближением мы можем пренебречь этими различиями и представлять себе, что пространство ΔV_0 заполнено только одним плоским волновым движением, которое распространяется к ядру в направлении оси x . Проследим теперь за лучами этого волнового движения и посмотрим, что происходит с ними, когда они попадают в силовое поле атомного ядра. Положительно заряженное ядро отталкивает одноименно заряженную α -частицу; поэтому потенциальная энергия $V(r)$ ¹⁾ на расстоянии r от ядра является положительной и имеет тем большее значение, чем меньше r . Это объясняется тем, что V есть работа, которую мы выигрываем, когда частица с расстояния r удаляется в бесконечность, и этот выигрыш, очевидно, в случае отталкивания будет положительным. Поэтому зависимость V от r изображается кривой которая падает от бесконечности до нуля, когда r возрастает от нуля до бесконечности. В силу соотношения

$$u(r) = \frac{h\nu}{\sqrt{2m[E - V(r)]}};$$

¹⁾ Вместо $V(x, y, z)$ мы пишем просто $V(r)$, так как V , очевидно, зависит только от r .

из этого вытекает, что скорость распространения волны вероятности $u(r)$ возрастает по мере уменьшения r , что означает убывание показателя преломления $n = \frac{u_0}{u}$. Стало быть, ядро ведет себя по отношению к лучам вероятности так, как будто оно окружено оболочкой, состоящей из концентрических шаровых слоев, которые по мере приближения к центру становятся оптически все менее плотными. Луч, проникающий в эту атмосферу, испытывает поэтому отклонение наружу, как это изображено на рис. 16. Рис. 17 дает понятие о судьбе всего пучка лучей, исходящего из пространства ΔV_0 . При прохождении у ядра этот пучок расходится в разные стороны и создает на экране S возбуждение, интенсивность которого слабеет по мере удаления от середины к краям, нигде не обращаясь в нуль. Это означает,

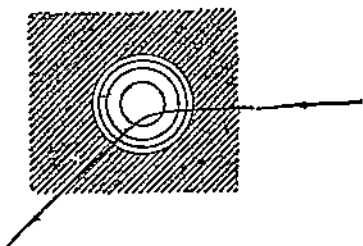


Рис. 16. Отклонение луча вероятности α -частицы в силовом поле атомного ядра.

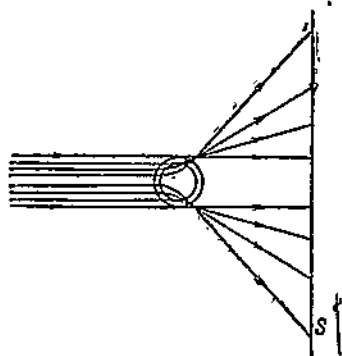


Рис. 17. Рассеяние лучей вероятности α -частицы атомным ядром.

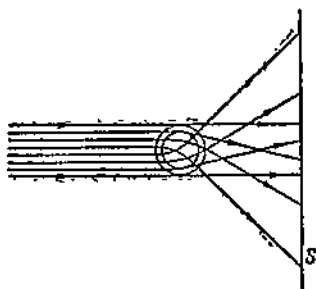


Рис. 18. Рассеяние лучей вероятности электронов атомным ядром.

что ядро может отклонить частицу от первоначального направления на любой угол от 0 до 180° , причем каждому отклонению соответствует определенная вероятность, которую можно вычислить из интенсивности волны, падающей под соответствующим углом на экран. Вычисление дает полное совпадение с результатами опы-

тов Резерфорда. Эти опыты, однако, могут получить удовлетворительное численное истолкование и на основе классической механики.

Так же как и к α -частицам, волновая механика может быть применена, конечно, и к исследованию отклонения атомным ядром электронов. В этом случае только потенциальная энергия отрицательна, и потому показатель преломления $n(r)$ возрастает по мере приближения к ядру. В соответствии с этим ядро окружено оболочкой, которая тем плотнее оптически, чем ближе она к ядру. Это значит, что лучи вероятности при проникновении в эту оболочку отклоняются, приближаясь к перпендикуляр (рис. 18). Только на основании этого можно понять, как происходит дифракция электронов. Хотя волны де-Бройля имеют только символическое значение и дают только наглядную картину функции распределения вероятности, однако, при прохождении через кристалл они ведут себя как настоящее волновое движение. Лучи отклоняются отдельными узлами решетки и в силу своей когерентности позади кристалла они усиливаются в направлениях, соответствующих диаграмме Лауэ, и взаимно уничтожают друг друга в остальных направлениях.

Глава третья

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКИ К ТЕОРИИ АТОМА.

§ 11. Волновое уравнение Шредингера. Мы знаем теперь, как нужно трактовать частицу, на которую влияет заданное силовое поле; можно было бы подумать, что достаточно только применить этот метод к электрону атома водорода, связанному кулоновыми силами чтобы тотчас же получить теорию этого атома. Однако этим путем мы ушли бы недалеко; в частности, мы не сумели бы истолковать тот основной факт, что произведенное измерение энергии этого атома дает всегда только величины определенного дискретного ряда $E_1, E_2, E_3, \dots$. Как раз в этой основной проблеме волновая механика отказывается служить, и мы должны были бы поэтому ее отклонить, если бы не выяснилось, что не теория виновата в плохих результатах, а ее неверное применение. Мы теперь не должны скрывать больше, что изображение состояния при помощи картины воли, распространяющихся в неоднородной среде, на деле совсем не является таким простым процессом, как мы раньше говорили. Наше правило

заключалось в том, что состоянию частицы с энергией E мы относили волну с частотой

$$\nu = \frac{E}{h},$$

причем эта волна распространялась в некоторой среде со скоростью

$$u(x, y, z) = \frac{h\nu}{\sqrt{2m[E - V(x, y, z)]}},$$

меняющейся от точки к точке. При этом мы считали само собой разумеющимся, что такие волны существуют, ибо такого рода среду всегда можно построить по крайней мере мысленно, и потому, создавая в какой-нибудь ее точке периодическое возмущение, мы получим волновое движение с требуемой частотой.

Нужно, однако, иметь в виду, что волновая механика имеет дело не с произвольными волнами, а с такими, у которых амплитуда, зависящая от координат x, y, z , не меняется с течением времени; это так называемые стационарные движения. Причиной этого является тот факт, что теория устанавливает известную связь между течением во времени волнового процесса и энергией частицы E ; это уясняет смысл соотношения $\nu = \frac{E}{h}$, с помощью которого энергия E волны выражается через частоту колебания ν , т. е. через величину, связанную с ходом волнового процесса во времени. Эта однозначная связь временного течения процесса и энергии была бы утеряна, если бы мы приписали волне кроме ее периодичности еще и изменяющуюся во времени амплитуду. Теперь можно показать следующее: стационарные волновые движения с частотой $\nu = \frac{E}{h}$ возможны в среде, определяющейся соотношением:

$$u(x, y, z) = \frac{h\nu}{\sqrt{2m[E - V(x, y, z)]}},$$

лишь в том случае, если энергия E имеет значения, принадлежащие определенному дискретному, зависящему от силовой функции $V(x, y, z)$ ряду $E_1, E_2, E_3, \dots$

Мы не можем здесь входить в математическое доказательство этого предложения, которое является для всей нашей теории основным. Мы хотим только опровергнуть одно возражение,

которое может притти в голову каждому при более детальном размышлении. Можно было бы подумать, что можно получить требуемое стационарное волновое движение для любого значения E при помощи такого построения. Возьмем в пространстве произвольную поверхность, которую мы рассматриваем как поверхность одинаковой фазы, восстановим в каждой точке этой поверхности нормаль к ней и отложим на этой нормали отрезок, равный длине соответствующей волны:

$$\lambda = \frac{u(x, y, z)}{\nu} = \frac{h}{\sqrt{2m[E - V(x, y, z)]}}.$$

Если через полученные, таким образом, точки мы проведем поверхность, то она будет второй фазовой поверхностью; продолжая это построение, мы получим совокупность всех фазовых поверхностей, которые, как на рис. 15, могут быть распределены во всем пространстве. Если мы припишем теперь каждой точке пространства произвольную (но всегда непрерывно зависящую от x, y, z) амплитуду и частоту $\nu = \frac{E}{h}$, то результатом будет стационарное волновое движение, которое распространяется в каждом месте с заданной скоростью. Недостаток этого построения в том, что в действительности его нельзя осуществить, так как существенным признаком действительного волнового процесса является определенная внутренняя связь между амплитудами, имеющими место в различных точках; эта связь вытекает из того, что возбуждение распространяется в среде от точки к точке и математически описывается определенным дифференциальным уравнением (так называемым волновым уравнением), которому должны удовлетворять амплитуды как функции от координат. Наше построение, приписывавшее волне произвольную функцию амплитуды, неосуществимо, потому что мы должны найти для него решение волнового уравнения, а при этом выясняется, что не для каждого значения E такое решение существует.

При таком положении вещей может показаться, что намеченный в предыдущем параграфе метод изучения частиц в заданном силовом поле неприменим, потому что нет материала, необходимого для построения волнового пакета. Здесь, однако, нам на помощь приходит то обстоятельство, что во многих случаях удастся решить волновое уравнение если не совсем строго, то по крайней мере приближенно, для любого значения E . Этот

лучай имеет место, если длина волны $\lambda = \frac{a}{\nu}$ повсюду так мала, что на этом расстоянии потенциальная функция не меняется заметным образом. Мы лучше всего уясним себе это при помощи следующей аналогии. Натянутая струна данной длины l сходна с нашей воображаемой средой постольку, поскольку в ней также могут возникать только волны с определенной частотой; как известно, должно быть выполнено условие, чтобы на отрезке струны длины l укладывалось целое число полуволн. Поэтому, если мы зададим произвольно длину волны λ , то ей, вообще говоря, не будет соответствовать ни одна возможная волна; например, нельзя создать стоячее колебание с $\lambda = \frac{5}{4} l$, у которого на обоих концах струны был бы узел. Но заданное λ можно будет по крайней мере приближенно осуществить, если оно очень мало по сравнению с l , потому что тогда достаточно будет очень незначительно изменить λ , чтобы на струне укладывалось целое число полуволн; действительно, если мы будем откладывать на струне заданное λ , то на ней останется от последнего узла до конечной точки очень небольшое расстояние, которое обратится в нуль, если мы увеличим или уменьшим λ на чрезвычайно малую величину. Конечно, этот случай во многих отношениях не аналогичен волнам вероятности, так как в одном случае мы вынуждены ограничиться определенным рядом частот в связи с пограничными условиями на концах струны, а в другом — в связи с неоднородностью среды. Но всегда можно представить себе, что в такой среде могут распространяться только волны, которые определенным образом приспособлены к неоднородности поля, и ясно, что при достаточно малых длинах волн всегда можно приближенно добиться такого приспособления. Вследствие этого описанный в § 9 метод волнового пакета применим только тогда, когда необходимые для пакета волны так коротки, что функция V (или, что сводится к тому же, скорость u) на отрезке длины λ остается почти без изменения. В качестве примера рассмотрим отклонение α -частицы атомным ядром. В опытах Резерфорда скорость частиц составляла $2 \cdot 10^9$ см·сек⁻¹, что соответствовало для волн де-Бройля значению:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,55 \cdot 10^{-27}}{6,6 \cdot 10^{-24} \cdot 2 \cdot 10^9} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см.}$$

Приблизительно таковы же размеры тяжелого ядра; если мы исключим его ближайшую окрестность (в которой происходят

самые сильные отклонения), то исходящее от ядра кулоновское поле на расстоянии λ может считаться приблизительно постоянным, и потому можно по крайней мере для небольших отклонений применять метод волнового пакета, как это было сделано в § 10.

Напротив, для теории атома этот метод совершенно не годится. Представим себе, например, электрон водородного атома; по теории Бора, которую мы тут используем только для того, чтобы получить отправную точку, основному состоянию водородного атома соответствует движение электрона по окружности радиуса $a = 0,532 \cdot 10^{-8}$ см с импульсом $p = \frac{h}{2\pi a}$. Основному состоянию соответствовала бы, таким образом, длина волны

$$\lambda = \frac{h}{p} = 2\pi a,$$

а на таком расстоянии потенциальная функция $\frac{e^2}{r}$ поля кулона на расстоянии a от ядра не может считаться даже приближенно постоянной, так что метод волнового пакета является здесь совершенно неподходящим и отпадает.

Если мы теперь спросим, что же в таком случае делать волновой механике, то заранее ясно, что дискретный ряд волновых движений, которые могут быть осуществлены в нашей среде, находится в какой-то связи с рядом стационарных состояний атома. Поэтому мы не будем рассматривать как случайность тот факт, что как раз тогда, когда мы должны разъяснить поразительную прерывность ряда возможных состояний, теория вдруг отклоняется от непрерывности к прерывному. После всего сказанного ясно, что этот поворот теории происходит благодаря тому, что названное именем Шредингера дифференциальное уравнение волнового движения с частотой

$$\nu = \frac{E}{h}$$

и скоростью распространения

$$u(x, y, z) = \frac{h\nu}{\sqrt{2m[E - V(x, y, z)]}}$$

обладает собственным спектром, зависящим от характера функции $V(x, y, z)$; это означает, что оно решается в волнах с неизменяющейся амплитудой только при определенных значениях E , которые называют собственными значениями уравнения.

эту амплитуду как функцию координат, потому что, вообще говоря, в каждой точке пространства она имеет свое значение), то ряду собственных значений $E_1, E_2, E_3, \dots$ соответствует бесконечная последовательность так называемых характеристических функций $\psi_1(x, y, z), \psi_2(x, y, z), \psi_3(x, y, z), \dots$, о которых ничего нельзя сказать, пока мы не примем определенного выражения для потенциальной функции $V(x, y, z)$. Эти функции надо понимать так: собственному значению $E = E_n$ соответствует волновое движение, при котором в любом месте среды x, y, z происходит колебание с частотой $\nu_n = \frac{E_n}{h}$ и амплитудой $\psi_n(x, y, z)$.

Для полного описания волнового процесса следовало бы еще указать фазовую поверхность, но об этих поверхностях нам не приходится говорить, потому что они для последующего не имеют значения. Впрочем математически дело обстоит так, что решения ψ_n уравнения Шредингера представляются комплексными функциями, которые при помощи искусственного приема дают для каждой точки пространства одновременно амплитуду и фазу.

§ 12. Физическое значение собственных значений и характеристических функций. Что нам теперь делать с собственными значениями и характеристическими функциями? Что касается первых, то их физический смысл, если они вообще что-нибудь значат, может быть только тот, что они определяют энергию различных стационарных состояний. На деле это предположение вполне подтверждается применениями теории, о которых речь впереди. Наоборот, смысл функций ψ_n не так ясен. Чтобы его раскрыть, нужно раньше всего ясно представлять себе, какие возможны наблюдения над атомом, энергия которого известна. Представим себе какой-нибудь атом (например атом водорода, с которым мы знакомы из опыта Франка и Герца). Положим, что у нас имеется идеальный наблюдатель, чьи чувства так обострены, что он в состоянии непосредственно локализовать электрон. Этому человеку мы поручаем наблюдать за нашим атомом и сообщать нам все, что он может узнать. В особенности он должен постараться определить, какой путь проходит электрон вокруг ядра и с какой скоростью он движется.

Сведения, которые такой наблюдатель мог бы нам дать, были бы удивительно скудны. Сначала он бы по заданию попробовал проследить путь электрона; для этого у него имеется только

одна возможность: локализовать электрон в разное время и через установленные точки провести кривую. Но при этом он дальше первого измерения не пойдет. Так как вообще, чтобы можно было видеть, ему нужно будет осветить электрон коротковолновым светом, то следствием этого будет сильный отброс электрона вследствие эффекта Комптона, который выбросит электрон из его траектории и разрушит наблюдаемое состояние; поэтому постановка дальнейших измерений становится бесцельной. Атом настолько чувствителен, что он — образно выражаясь — не переносит взгляда наблюдателя, и эта чувствительность делает невозможным зафиксировать больше, чем одну единственную точку на траектории электрона.

Не лучше обстоит дело и со скоростью. Мы можем потребовать от нашего наблюдателя, чтобы вместо измерения места он произвел измерение скорости (или какой-либо другой величины движения); он и тогда не может нам дать больше одного результата измерения. Из этого видно, что данное стационарное состояние не может быть ближе анализировано путем наблюдения, предпринятого на одном отдельном атоме, находящемся в этом состоянии, так как достаточно одного измерения, чтобы разрушить это состояние. Но есть способ обойти эти трудности. Представим себе, что состояние, характеризуемое энергией E_n , осуществляется не в одном, а в очень большом количестве атомов, и дадим нашему наблюдателю поручение взять все экземпляры под-ряд и в каждом определить место электрона (по отношению к ядру). Мы отмечаем указанные места и приходим таким образом к статистике, которая для каждой точки дает вероятность того, что мы найдем электрон в указанном месте. Таким образом в отношении измерения места мы достигаем предела экспериментальных возможностей, хотя принципиально исключена возможность следить за движением электрона, мы все-таки можем установить по крайней мере в мысленном опыте совокупность возможных положений, а также вероятность того, что электрон будет обнаружен в одном из них.

Теперь уже легко понять, что смысл характеристических функций заключается в следующем: квадрат амплитуды функции $\psi_n(x, y, z)$, умноженный на элемент объема dv , дает относительную вероятность того, что в результате измерения места, произведенного над атомом с энергией E_n , электрон будет найден в окружающей точку x, y, z элементе объема dv . Это истолкование функции ψ_n имеет по крайней мере

преимущество естественности; верно ли оно, нельзя решить простым опытом, выполнимым, конечно, только мысленно; сначала должны быть сделаны некоторые выводы. Примем его поэтому вначале без доказательства, несмотря на то, что нам придется вместе с тем принять один вывод, который на первый взгляд покажется странным.

На первый взгляд может показаться, что измерения, поставленные над очень большим атомом одного и того же состояния, обнаружат совокупность положений электрона, которые заполняют определенную кривую (траекторию), и что понятие о траектории и в новой механике имеет, таким образом, определенный смысл, хотя, конечно, в силу соотношений неопределенности его можно установить только окольным путем. Функция $\psi_n(x, y, z)$, соответствующая состоянию E_n , должна была бы при этом только для точек траектории иметь значение, отличное от нуля, а во всех остальных точках она должна была бы исчезать. Это ожидание, однако, не оправдывается; напротив, оказывается, что состояния атомов всегда характеризуются в волновой механике функциями, которые нигде в пространстве не исчезают, так что теоретически остается возможность при измерении места наткнуться на электрон в любом расстоянии от ядра. Волновая механика отрицает, следовательно, существование определенных траекторий электронов. Как мы увидим ниже, в собственных функциях водородного атома имеется лишь некоторый намек на боровские траектории, поскольку максимумы функции ψ_n лежат на поверхностях, которые находятся в известном соотношения с круговыми траекториями Бора. Наглядно можно охарактеризовать своеобразность точки зрения волновой механики, сказав, что каждая из траекторий Бора расплывается в бесконечно протяженное статистическое облако [плотности $\psi_n(x, y, z)^2$], в котором траектория заметна только как расплывчатое уплотнение.

Так же как и для положений электрона, можно, конечно, построить и статистику импульса или любой другой величины состояния, например, импульса вращения. Это приводит к другому описанию состояния E_n , при котором место функции ψ_n занимает функция $\psi_n(p_x, p_y, p_z)$ от компонент импульса p_x, p_y, p_z . Квадрат значения этой функции определяет вероятность того, что измерение импульса дает вектор с наперед заданными компонентами p_x, p_y, p_z , так же как и для функции ψ_n , наглядным образом этой функции служит облако вероятности. Мы истолковываем при этом трехмерное пространство так, что

каждой точке с координатами x, y, z или, что то же самое, импульсы с компонентами $p_x = x, p_y = y, p_z = z$ и представляем себе это пространство заполненным туманом, плотность которого в каждой точке p_x, p_y, p_z определяется квадратом значения функции $\varphi_n(p_x, p_y, p_z)$. Масса $\varphi_n^2 \cdot dv$, которой обладает некоторый элемент этого туманного облака, дает тогда вероятность того, что измерение установит для импульса вектор, изображаемый точкой этого элемента. Так как функцию φ_n , так же как ψ_n , можно найти экспериментально — хотя бы в мысленном эксперименте, — то в задачу теории входит учет и ее закономерностей, возможные только на основании нового принципа, который мы введем позже. Пока речь будет идти исключительно о функциях ψ_n .

§ 13. Применение к атому водорода. Мы сейчас же подвергнем испытанию нашу теорию собственных значений и характеристических функций, применяя ее к атому водорода. Для этого атома все энергетические термы были несомненно правильно установлены еще старой квантовой теорией, правда, с помощью метода, который сам по себе был непонятен и противоречив. Из общего числа всех допускаемых классической механикой круговых движений были выделены те, которые удовлетворяли известному квантовому требованию, и только такие траектории признавались возможными, относительно же всех других было принято, что по неизвестным причинам они не могут существовать. Для энергии стационарных состояний был получен ряд значений:

$$E_n = -R \cdot \frac{h}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots),$$

где

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}$$

(m — масса электрона, e — элементарный заряд). Эти значения совместно с формулой

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h}$$

дают чрезвычайно точное изображение водородного спектра. Отдельные термины оказались при этом (за исключением E_1) «выродившимися», т. е. каждому из них можно было приписать несколько стационарных состояний с различными круговыми орбитами электрона. Эти результаты дали теории Бора-Зоммерфельда достаточную эмпирически проверенную фактическую базу,

к которой мы еще вернемся, хотя сейчас мы считаем ошибочным различать состояния, соответствующие одному и тому же значению E_n по признакам, взятым из классической механики.

Волновая механика таким образом должна дать определенные термы энергии с правильной степенью вырождения, и притом она должна дать их из себя без того, чтобы было необходимо загружать ее дополнительными условиями. Успех новой механики именно в том и заключается, что она в известном смысле несет эти условия в себе, так что из нее естественно вытекают как энергетические термы, так и степень их вырождения; первые являются собственными значениями волнового уравнения Шредингера, вторая определяется как число различных собственных функций, являющихся решением этого уравнения при определенном значении E_n .

Для водородного атома потенциальная энергия $V(x, y, z)$, соответствующая положению электрона в точке с координатами x, y, z (относительно ядра), равна $-\frac{e^2}{r}$, где r есть расстояние электрона от ядра ($r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$), так что при решении уравнения Шредингера задача сводится к следующему: надо установить вокруг ядра волновое движение с частотой $\nu = \frac{E}{h}$, которое на расстоянии r от ядра распространяется со скоростью

$$u(r) = \frac{h\nu}{\sqrt{2m\left(E - \frac{e^2}{r}\right)}}$$

и которое в каждой точке имеет свою неизменяющуюся с течением времени амплитуду $\psi(x, y, z)$. Эта задача, однако, решается, как показывает расчет только для значений

$$E_n = -R \cdot \frac{h}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots),$$

откуда прежде всего видно, что наше толкование собственных значений правильно; они оказываются действительно идентичными с значениями энергии стационарных состояний. Далее, и толкование степени выражения состояний оказывается также верным, так как для каждого E_n (за исключением E_1) существуют несколько решений $\psi_n(x, y, z)$ волнового уравнения, каждое из которых описывает другое состояние. Математически это

выражается тем, что решением волнового уравнения для $E = E_n$ является функция $\psi_n(x, y, z)$, закон построения которой требует, чтобы раньше всего были установлены значения двух чисел ¹⁾. Эти числа, которые мы обозначим через l и m и с физическим смыслом которых мы еще познакомимся ниже, могут быть, произвольно выбраны в определенных пределах, причем каждой возможной паре значений l, m соответствует своя функция $\psi_n(r, y, z)$, так что целесообразно определенную функцию ψ_n , соответствующую энергии E_n , обозначать кроме индекса n еще индексами l и m .

Мы будем поэтому в дальнейшем писать $\psi_{nlm}(x, y, z)$, обозначая этим символом то стационарное состояние энергии E_n , которое соответствует паре чисел l, m . Пределы, внутри которых могут быть выбраны числа l и m , таковы: при данном значении n число l может иметь ряд значений $0, 1, 2, \dots$, вплоть до $n-1$, так что всего имеем n возможностей выбора; для величины же m можно при данном l , которое должно быть заранее выбрано, взять любые числа, которые лежат между $-l$ и $+l$, включая эти границы. Так, например, для $l=3, m=-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. Таким образом для каждого значения l возможно $2l+1$ различных значений m . Число характеристических функций ψ_n , соответствующих одному и тому же значению E_n , оказывается таким образом равным n^2 — потому что, если мы вычислим для каждого l между 0 и $n-1$ значение $2l+1$ и сложим все полученные числа, то получим арифметический ряд $1+3+5+\dots+(2n-1)=n^2$. Каждый энергетический уровень водородного атома вследствие этого является выродившимся, причем кратность его равна n^2 .

Читателю совершенно нет необходимости понимать, как математически получается описанная многократность решений; это не углубит его физического понимания. Потому следует просто принять все предыдущее, как изложение результатов вычислений, о ходе вывода которых ему не стоит задумываться. Для дальнейшего мы запомним только, что согласно волновой механике требуется задание трех целых чисел, чтобы можно было точно охарактеризовать стационарное состояние водородного атома. Это напоминает нам, что и старая квантовая теория определяла эти состояния тремя целыми числами, которые она вводила как так называемое радиальное, экваториальное и азимутальное

¹⁾ Чтобы понять, что мы хотим сказать, представим себе, например, выражение вида $\psi(x, y, z) = x^l \cdot y^m \cdot z$, из которого только после выбора определенных значений l и m возникает определенная функция.

квантовое число в много раз упоминавшиеся дополнительные условия. Но в таком виде целые числа, характеризующие состояние движения, являлись искусственно навязанными извне, между тем как теперь, при интегрировании волнового уравнения, они входят сами собою совершенно естественно. К этому прибавляется различие в значении этих чисел. Раньше они определяли задуманное в духе классической механики вращательное движение, между тем как теперь они устанавливают функцию вероятности $\psi_{nlm}(x, y, z)$. Водородный атом принимает из-за этого совершенно другой «вид». Его образом в волновой механике является нечто вроде окружающего ядро облако (рис. 19), плотность которого в каждой точке определяется квадратом соответствующего значения функции ψ_{nlm} .



Рис. 19. Состояние атома водорода в виде облака вероятности с плотностью $r^2\psi^2$.

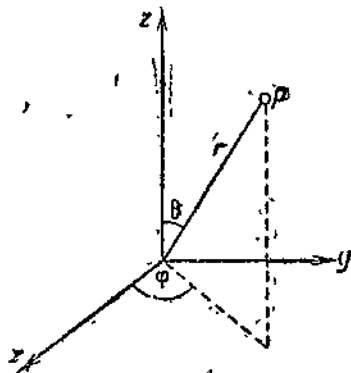


Рис. 20. К введению полярных координат r, θ, φ .

С этой функцией мы лучше ознакомимся при помощи графического изображения, которое имеет по сравнению с аналитической формулой преимущество наглядности. Чтобы сделать возможным такое изображение, целесообразно ввести вместо декартовых координат полярные: r, θ, φ . Их поясняет рис. 20: r —это расстояние точки P от начала координат; θ —угол между r и осью z ; φ —угол, который образует проекция r на плоскость x, y с осью x . Значениями этих трех величин r, θ, φ положение точки P , очевидно, точно определяется, так что функции от x, y, z можно с таким же успехом рассматривать, как функцию от r, θ, φ . Поэтому мы пишем теперь собственную функцию в форме $\psi(r, \theta, \varphi)$.

При этом переходе к полярным координатам выясняется, что каждая функция ψ может быть представлена как произведение двух функций, из которых первая зависит только от r , а вторая только от ϑ и φ , так что всегда

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \psi'(r) \cdot \psi''(\vartheta, \varphi),$$

если мы обозначим обе указанные функции соответственно через ψ' и ψ'' . Особенность представляет тот случай, когда речь идет о состоянии, для которого квантовое число l имеет значение нуль; в этом случае обращается в нуль также m , потому что для m допустимы только значения между $-l$ и $+l$; состояние, следовательно, имеет вид ψ_{n00} . При этом второй множитель оказывается постоянной величиной, так что ψ зависит теперь только от r и не зависит от ϑ и φ ; облако вероятности обладает, следовательно, шаровой симметрией, т. е. имеет одинаковую плотность во всех точках, находящихся на одинаковом расстоянии от ядра. Если мы ограничимся сначала этим случаем, то мы можем графически изобразить функцию ψ как кривую, отмечая для каждого r на оси абсцисс соответствующее ему значение функции как ординату. Для «основного состояния» $n=1$, т. е. для состояния наименьшей энергии, для которого возможно только значение $l=0$, потому что l имеет значения, не превышающие $n-1$, получается, таким образом, кривая, изображенная на рис. 21, где для расстояния выбран как единица радиус первой боровской орбиты $a \approx 0,532 \cdot 10^{-8}$ см. Как видим, плотность облака вероятности (эта плотность получается из кривой путем возвышения в квадрат ее ординаты) имеет непосредственно у ядра ($r=0$) максимум и отсюда асимптотично падает до нуля. Из этого можно было бы заключить, что легче всего встретить электрон в непосредственной близости к ядру. Это заключение было бы, однако, неверно, потому что кроме плотности облака нужно принять во внимание также пространственные соотношения. Это становится сразу понятным, если определить вероятность того, что электрон будет встречен на таком расстоянии от ядра, которое лежит между двумя заданными близкими пределами r и $r+\Delta r$. При подсчете этой вероятности нужно принять во внимание все пространство объема $4\pi r^2 \cdot \Delta r$, заключенное между сферическими поверхностями с радиусами r и $r+\Delta r$. Искомая вероятность равна поэтому $4\pi r^2 \cdot \Delta r \cdot \psi^2$. Из этого вытекает, что она определяется не величиной ψ^2 , а произведением $r^2 \cdot \psi^2$, поэтому, если мы хотим знать, на каком

расстоянии от ядра легче всего найти электрон, мы должны определить то значение r , которому соответствует максимум функции $r^2\psi^2$. Эта функция, которая изображена на рис. 22, достигает своего максимума в точке $r=a$, т. е. именно там, где лежат заброшенные колеи прежних круговых орбит. Изображение основного состояния в волновой механике еще хранит ясные рудименты этих траекторий. На этом основании, однако, не следует представлять себе, будто новое состоит только в размывании этих первоначально резких траекторий.

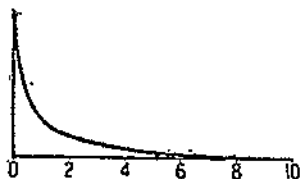


Рис. 21. Функция ψ для основного состояния водородного атома ($n=1$).

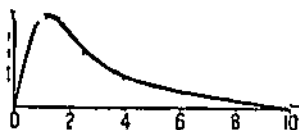


Рис. 22. Кривая для $r^2\psi^2$ в основном состоянии.

Изменилось еще и то, что в облаке вероятности, распределенном с шаровой симметрией, исчез всякий намек на плоскость траектории. Это обстоятельство чрезвычайно важного значения, которое мы здесь только отмечаем и к которому мы вернемся еще позже, когда будем говорить о вращении (спине) электронов.

Если мы рассмотрим еще состояния с шаровой симметрией для второго и третьего энергетического терма:

$$E_2 = -R\frac{h}{4} \text{ и } E_3 = -R\frac{h}{9},$$

для которых функции $\psi(r)$ и $[r\psi(r)]^2$ графически изображены на рис. 23 и 24, то мы заметим, что выражение $r^2\psi^2$ обладает теперь несколькими максимумами, отделенными друг от друга нулевыми точками. Следовательно, в этих состояниях существуют определенные сферические поверхности, на которых электрон заведомо никогда не может быть обнаружен. Для состояний, описываемых характеристическими функциями, для которых множитель $\psi''(\vartheta, \varphi)$ не представляет собой постоянной величины, так что плотность облака вероятности зависит не только от r , но и от ϑ (хотя угол φ и входит в функцию ψ , однако он не фигурирует в выражении для плотности), — мы графического изображения давать не будем.

§ 14. Импульс вращения атома водорода. Не следует забывать, что кроме координат электрона и энергии существуют еще и другие величины, которые можно измерять в атоме. Так, например, если мы попрежнему возьмем очень большое число атомов, находящихся в одном и том же стационарном состоянии, и произведем в каждом из них соответствующее измерение, то мы получим статистику распределения импульса p электрона, описываемую функцией $\Psi(p_x, p_y, p_z)$, о которой мы говорили уже в конце § 12. Точно так же мы можем исследовать и импульс вращения атома, имеющий особенно важное значение, так как он, как мы увидим дальше, определяет магнитные свойства атомов. В классической механике импульс вращения d

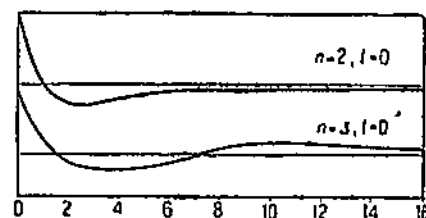


Рис. 23. Функция Ψ для состояний $n=2, l=0$ и $n=3, l=0$.

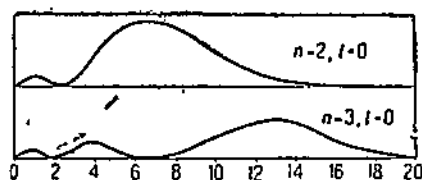


Рис. 24. Состояния $n=2, l=0$ и $n=3, l=0$, изображаемые при помощи произведения $p^2 \Psi^2$.

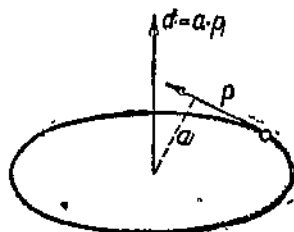


Рис. 25. К объяснению импульса вращения d .

при движении частицы по орбите определяется как вектор, направление которого не совпадает с направлением скорости, подобно направлению вектора импульса, а ориентировано перпендикулярно к плоскости траектории; численное значение этого вектора равно произведению импульса p на расстояние по нормали a между направлением импульса и некоторой неподвижной точкой, к которой относится импульс вращения. В нашем случае этой точкой является атомное ядро: $d = a \cdot p$ (рис. 25). Читатель должен вспомнить, что в обычной механике для импульса вращения имеет место закон сохранения; если движение происходит под влиянием силы, исходящей из некоторого центра, то импульс вращения остается постоянным по величине и направлению, как это выражает для движения планет второй закон Кеплера.

Для нас теперь, однако, важнее другое свойство импульса вращения, именно то, что благодаря ему атом превращается в небольшой магнит. Чтобы понять это действие, нужно вспомнить, что каждый электрический ток создает магнитное поле. Если речь идет о замкнутом токе силы I , охватывающем поверхность с площадью f , то магнитное поле таково же, как будто на этой поверхности, ограниченной контуром тока, лежит тонкая площадка, на одной стороне которой имеется северный магнитный полюс, а на другой — южный; величина μ обеих магнитных масс одна и та же. Между таким слоем с магнитным моментом M ¹⁾ и током I существует эквивалентность, если $M = I \cdot f$.

Это соотношение дает возможность вычислить магнитный момент, создаваемый в атоме движением электронов по орбитам. Если мы для простоты примем, что движение происходит с постоянной скоростью v по круговой траектории радиуса r , то электрон обойдет траекторию столько раз в секунду, сколько раз в отрезке v ,ходимом им за секунду, содержится длина окружности $2\pi r$, т. е. $\frac{v}{2\pi r}$ раз. Поэтому сила тока I , т. е. величина заряда, протекающего в секунду через поперечное сечение проводника, равна $\frac{ev}{2\pi r}$, так что для M мы получаем:

$$M = \frac{ev \cdot \pi r^2}{2\pi r} = \frac{evr}{2} = \frac{evr \cdot m}{2m} = \frac{ed}{2m}.$$

Таким образом атом всегда можно рассматривать как небольшой магнит, момент которого создается вращением электрона по орбите; этот момент пропорционален импульсу вращения. Поэтому прежде всего можно измерить импульс вращения, сообщив атому некоторое движение, и наблюдая отклонения от первоначального направления движения, испытываемое атомом в неоднородном магнитном поле. Как мы еще увидим ниже (в § 16), это отклонение зависит от магнитного момента M , так что на его основании можно вычислить значение d . Однако этот процесс сам по себе в настоящее время нас не интересует; мы примем только к сведению, что для данного атома существует возможность измерить как значение d импульса вращения,

1) Под магнитным моментом разумеют произведение из количества магнетизма или величины магнитного заряда μ на толщину слоя δ : $M = \mu \cdot \delta$.

так и значение компоненты d_x этого импульса по любому заданному направлению z .

На примере импульса вращения мы можем теперь пояснить принцип, играющий исключительную роль в квантовой механике. Речь идет о следующем. Если мы измеряем импульс вращения большого числа атомов, находящихся в одном и том же состоянии, характеризуемом определенной функцией ψ_{nim} , то результатом этого измерения является определенная функция $\chi(d_x, d_y, d_z)$, квадрат значения которой для каждого вектора d с компонентами d_x, d_y, d_z дает вероятность того, что именно этот вектор будет получен в результате измерения. Относительно этой функции $\chi(d_x, d_y, d_z)$ новая механика утверждает, что ее можно вычислить на основании функции $\psi_{nim}(x, y, z)$, так что нет нужды действительно производить измерения импульса вращения, результаты которых уже предопределены принятой нами статистикой положений электрона. Вообще можно — и это утверждение составляет содержание так называемого принципа преобразования — на основании имеющейся статистики одной величины получить статистику любой другой величины для того же атомного состояния. Это означает следующее. Пусть, например, мы имеем описание состояния в том смысле, что для каждого положения x, y, z мы знаем соответствующую вероятность. Тогда функция вероятности $\psi(x, y, z)$ статистически определяет состояние по отношению ко всем величинам. Нельзя, конечно, сказать наперед, верно ли это положение и, в частности, правилен ли процесс, который применяет волновая механика для перехода от одной величины к другой. На этот вопрос может ответить только сравнение законченной теории с опытом. Самый процесс нас здесь не интересует; он заключается в применении остроумного математического расчета, изложение которого, однако, невозможно без широкого применения формул.

Коротко говоря, метод заключается в том, что каждой физической величине относится определенное дифференциальное уравнение типа уравнения Шредингера, в которое значение данной величины входит как постоянная a . Вообще говоря, только для определенной последовательности значений $a_0, a_1, a_2, \dots$ этой постоянной уравнение решается в характеристических функциях $f_0(x, y, z), f_1(x, y, z), \dots$, и это обстоятельство истолковывается теорией так, что данная величина может принимать только значения $a_0, a_1, a_2, \dots$. Относительно функции $f_i(x, y, z)$ мы можем при этом считать, что она так же описывает состояние, соответствующее значению a_i , как характеристическая функция $\psi_i(x, y, z)$ уравнения Шредингера изображает состояние, характеризуемое энергией E_i . Задача теории преобразования сводится к следующему: мы имеем состояние, описываемое принятой статистикой положений электрона $\psi(x, y, z)$, и нужно определить,

какова вероятность того, что произведенное над атомом этого состояния измерение даст для величины a значение a_r . Для этого функция $\psi(x, y, z)$ разлагается в ряд, расположенный по функциям f_r , т. е. приводится к виду:

$$\psi(x, y, z) = c_0 f_0(x, y, z) + c_1 f_1(x, y, z) \dots;$$

в этом ряду $c_0, c_1, \dots$ суть постоянные числа, значения которых зависят от характера функции $\psi(x, y, z)$. Такое разложение можно проделать с любой функцией ψ ; квадраты «коэффициентов разложения» $c_0, c_1, \dots$ рассматривают как вероятности результатов измерения $a_0, a_1, \dots$

Если мы используем этот процесс, чтобы вычислить импульс вращения, соответствующий атому водорода в состоянии ψ_{nlm} , то мы получим очень простое истолкование чисел l и m . Именно, оказывается, что соответствующая функции ψ_{nlm} статистика импульсов вращения всегда заключается в некоторой достоверности, причем только для значений

$$d = \frac{h\sqrt{l(l+1)}}{2\pi}$$

получается отличная от нуля вероятность. Это означает, следовательно, что произведенное в состоянии ψ_{nlm} измерение величины d несомненно дает значение $\frac{h\sqrt{l(l+1)}}{2\pi}$. Из этого вытекает, что все состояния с $l=0$ не имеют импульса вращения и потому не имеют и магнитного момента; это наглядно выражалось шаровой симметрией распределения плотности в облаке вероятности для этих состояний.

Далее относительно состояния ψ_{nlm} можно еще утверждать, что при измерении компоненты импульса вращения d_z в направлении от z мы несомненно найдем значение $\frac{m \cdot h}{2\pi}$, это означает, что для угла ϑ , заключенного между вектором импульса и направлением от z , возможен только определенный дискретный ряд значений. Ибо, очевидно,

$$\cos \vartheta = \frac{d_z}{d}, \quad \text{т. е.} \quad \cos \vartheta = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}},$$

откуда следует что $2l+1$ состояний ψ_{nlm} , соответствующих одним и тем же значениям квантовых чисел n и l , отличаются друг от друга только направлением оси импульса. К этому обстоятельству, известному и в прежней теории как «пространственное квантование направления», мы вернемся еще при обсуждении опыта Штерна-Герлаха.

§ 15. Новое понятие о состоянии и принцип суперпозиции. Оставим теперь наше исследование атома водорода, чтобы познакомиться с одной характерной для новой физики точкой зрения, которая настолько далеко уходит от всех обычных представлений, что усвоение ее требует от читателя значительного напряжения. Она относится к понятию о «состоянии системы». Вспомним прежде всего, что соотношения неопределенности лишают нас возможности так определить состояние системы, чтобы мы точно знали значения всех величин состояния. Этого мы не можем достичь, так как каждой величине соответствует некоторая другая величина, которую мы не можем измерять одновременно с первой; вследствие этого число независимых друг от друга и точно измеримых величин уменьшается ровно вдвое. Поясним это на примере атома водорода. Классическая механика считала, что состояние, которое имеет эта система в некоторый момент t , является вполне определенным, если нам известно положение и импульс вращающегося электрона (ядро мы при этом считаем неподвижным). Так как положение определяется тремя координатами x, y, z , а импульс — тремя компонентами p_x, p_y, p_z , то, следовательно, для полного описания состояния системы мы должны были задать значения шести величин состояния. В действительности, однако, мы можем точно измерить только три из этих величин, так как величины x и p_x , y и p_y , z и p_z не поддаются одновременному точному измерению. Поэтому с точки зрения квантовой механики состояние атома водорода является уже исчерпывающе определенным, если мы знаем точные значения только трех из шести величин состояния. Каковы именно эти величины, для нас безразлично, лишь бы только они были независимы друг от друга и могли быть одновременно измерены. Это могут быть, например, величины x, y, z или p_x, p_y, p_z , или x, p_y, z и т. п. Конечно, мы вовсе не обязаны ограничиваться при этом только координатами и компонентами импульса электрона. С таким же успехом мы можем взять три другие величины состояния атома, например, его энергию E , импульс вращения d и компоненту этого импульса d_x , с помощью которых мы характеризовали выше состояние ψ_{nlm} .

Наряду с этим существуют и состояния, полностью определенные в смысле квантовой механики, хотя для них мы не знаем точного значения ни одной из величин. Этот случай мы имеем, если, отказавшись от всякого точного измерения, мы произведем неточное измерение совокупности всех величин, причем

будем стремиться к наибольшей точности, допускаемой соотношениями неопределенности. Подобным образом мы устанавливаем, очевидно, совершенно определенное состояние, хотя ни относительно одной величины мы не можем сказать, какое точное значение даст для нее измерение.

С выясненным таким образом понятием о состоянии связана та замечательная точка зрения, о которой мы говорили выше. Положим, что мы имеем состояние, которое является вполне определенным в указанном выше смысле, но которому не соответствует точное значение энергии. Чтобы детальнее исследовать это состояние, мы представим себе, что оно осуществлено в очень большом числе атомов N и что в каждом атоме мы производим измерение энергии. При этом будут получаться совершенно различные результаты; для одного количества атомов N_1 мы найдем значение энергии E_1 , для другого количества N_2 — значение энергии E_2 и т. д. Существует таким образом возможность охарактеризовать энергетические соотношения, указав вероятность того, что при измерении мы найдем определенное значение энергии E_1, E_2 и т. д. Эти вероятности определяются отношениями $\frac{N_1}{N} = c_1^2$, $\frac{N_2}{N} = c_2^2$ и т. д.¹⁾, к значению которых мы еще вернемся. Мы сознательно определили отношение $\frac{N_i}{N}$

как вероятность того, что измерение даст для энергии значение E_i , а не как вероятность того, что энергия имеет значение E_i , ибо это отнюдь не одно и то же. Оба эти определения совпадали бы только в том случае, если бы было верно кажущееся на первый взгляд самоочевидным предложение о том, что каждому атому соответствует некоторая определенная, но только неизвестная нам энергия E_i . Но квантовая механика не придерживается этого мнения. Напротив, она стоит на той точке зрения, что в рассматриваемых состояниях энергия вообще является неопределенной, так что нельзя приписывать атомам, находящимся в таком состоянии, определенное (хотя бы и неизвестное нам) значение энергии. Сначала это кажется бессмысленным, потому что идея состояния без определенной энергии не укладывается в рамки классической физики. Весь опыт, накопленный в макроскопическом мире, привел нас

1) Существуют известные формально-математические основания к тому, чтобы обозначать вероятности именно как квадраты c_i^2 , но на этом мы здесь останавливаться не будем.

к предвзятому мнению, будто каждому состоянию соответствует определенная энергия и потому требуется известное напряжение, чтобы свыкнуться с мыслью, что в микроскопическом мире атома возможны состояния, для которых старое понятие энергии теряет точный смысл. Однако для понимания новой физики совершенно необходимо с этой мыслью освоиться и рассматривать состояния, для которых измерением не установлено точное значение энергии, как состояния, энергетически не определенные.

Такой точке зрения, на первый взгляд, противоречит тот факт, что для атома, находящегося в такого рода состоянии, измерение устанавливает определенное значение энергии. Однако в этом может усмотреть затруднение только тот, кто не понимает смысла измерения. Всякое измерение означает вторжение в физическую систему и констатирует поэтому не то состояние, какое имело место раньше, а то, которое им самим устанавливается. Если, стало быть, мы производим измерение энергии над атомом с неопределенным запасом энергии и находим определенное значение E_i , то это не значит, что атом и раньше обладал этой энергией; наоборот, это значение только и создается самим измерением, которое разрушает первоначальное состояние атома и вынуждает его перейти в состояние с определенной энергией. При этом выясняется и истинное значение отношений $\frac{N_i}{N}$; они являются мерой вероятности того, что атом «сделает свой выбор» в пользу определенного значения E_i .

Так как эти вероятности и, следовательно, введенные выше числа c_i , очевидно, зависят от свойств состояния, то их можно использовать для характеристики состояния. Можно было бы думать, что их недостаточно для этой цели, так как характер состояния полностью определяется лишь в том случае, когда известны статистические значения $c_i', c_i'', \dots$ и для всех остальных величин, которые не имеют в данном состоянии определенного значения. Но из предыдущего параграфа мы знаем, что на основании статистики одной величины мы можем установить статистику каждой другой; поэтому мы можем рассматривать величины c_i как величины, однозначно характеризующие состояние. Во всяком случае, если мы имеем дело с выродившимися энергетическими уровнями E_i , то недостаточно знать только вероятность каждого отдельного значения E_i . Нужно еще специфицировать эти вероятности по различным стационарным состояниям, соответствующим одному и тому же значению E_i .

Таким образом согласно новой механике существуют состояния, которые мы, строго говоря, не можем представить себе привычным образом и относительно которых мы должны сказать, что они в известном смысле совмещают в себе признаки различных стационарных состояний. Если мы будем, например, рассматривать ряд всех состояний, для которых только два из чисел c_i — скажем c_m и c_n — отличны от нуля, то этот ряд дает непрерывный переход от стационарного состояния m в состояние n ; первое определяется парой значений: $c_m = 1, c_n = 0$, второе парой: $c_m = 0, c_n = 1$. Исходя из первой пары значений и заставляя c_n постепенно расти (тогда как c_m убывает), мы будем проходить ряд состояний, которые сначала будут очень близки к состоянию m , но постепенно будут от него отдаляться, воспринимая признаки, соответствующие второму состоянию, и становясь в конечном счете очень сходными с этим вторым состоянием. Это обстоятельство квантовая механика учитывает, приписывая состоянию, характеризующемуся определенной парой значений c_m, c_n , функцию вероятности $\psi(x, y, z, t)$, которую наглядно можно себе представить как наложение (суперпозицию) двух волновых движений. Мы имеем, действительно, соотношение:

$$\psi(x, y, z, t) = c_m \psi_m(x, y, z, t) + c_n \psi_n(x, y, z, t),$$

где ψ_m и ψ_n суть волновые функции, соответствующие состояниям m и n . Это значит, что функции ψ теперь уже представляют собой не независимые от времени характеристические функции уравнения Шредингера, дающие только амплитуды волнового движения, а описывают для каждой точки x, y, z существующее в этой точке колебание с частотой

$$\nu_i = \frac{E_i}{h}.$$

Таким образом наглядной картиной состояния является результирующее волновое движение, в котором волны состояний m и n находятся в определенном соотношении, определяемом числами c_m и c_n , как это соответствует характеру состояния.

Вообще волновая механика принимает, что состояние, определяемое числами $c_1, c_2, c_3, \dots$, можно изобразить путем наложения волновых функций:

$$\psi(x, y, z, t) = c_1 \cdot \psi_1(x, y, z, t) + c_2 \cdot \psi_2(x, y, z, t) + c_3 \cdot \psi_3(x, y, z, t) + \dots$$

Нужно отметить, что это предложение нельзя заранее считать правильным; оно нуждается в проверке, так как, вообще говоря, оно может оказаться и ложным. Суть дела в том, что это уравнение нельзя рассматривать просто как символическое соотношение; напротив, на его основе определяется функция $\psi(x, y, z, t)$, квадрат амплитуды которой в любой момент t определяет вероятность того, что произведенное в этот момент измерение обнаружит электрон в точке x, y, z . Процесс, очевидно, построенный по методу волнового пакета, может найти свое оправдание только в успехе, в сопадении теории с экспериментом. Сейчас мы отметим только, что принцип наложения дает возможность понять движение электрона (в смысле временной последовательности различных положений его). Описание стационарного состояния (т. е. состояния с определенной энергией) в духе волновой механики не сохраняет и намека на это движение. Оно осуществляется характеристической функцией уравнения Шредингера, которая имеет смысл амплитуды стационарного волнового движения и, как таковая, совершенно не связана с временем. Физически для этого существуют достаточные основания. Если мы вспомним, что энергия и временной ход движения в механике появляются как сопряженные величины, то положение дел станет ясным уже из соотношений неопределенности: точное установление энергии совершенно исключает возможность временного наблюдения хода движения. Движение может быть наблюдаемо лишь тогда, когда мы отказываемся от точного установления энергии. Фактически в волновой картине происходит следующее: наложение волн с различными частотами $\nu_i = \frac{E_i}{h}$

создает возбуждение, результирующая амплитуда которого, кроме координат, зависит и от времени. Благодаря этому в пространственном распределении интенсивности возникает нечто вроде движения; возникает область максимального возбуждения, которая определенным образом перемещается в пространстве; эта область тем более близка к точке, чем больше число наложенных волн, т. е. чем менее определенной является энергия данного состояния. «Движение» электрона в новой механике представляет собой, следовательно, своего рода компенсацию, при которой то, что состояние теряет в определенности одной величины, оно выигрывает в другой.

Не нужно, однако, полагать, что энергия является единственной величиной состояния, не имеющей в квантовой механике точно определенного значения в известных состояниях. Наоборот,

новая физика полагает, что таково же положение и со всякой другой величиной состояния. Если какая-нибудь величина, например координата электрона x или компонента его импульса p_x в данном состоянии, не имеет точно измеренного значения, то точное значение вообще не существует. Так, например, в случае стационарного состояния, описываемого определенной функцией $\psi(x, y, z)$, мы не можем сказать, что существует такая-то и такая-то вероятность нахождения электрона в том или ином месте, ибо это предполагает существование определенного, хотя и неизвестного места; правильнее говорить о вероятности найти в данном месте электрон, когда мы поставим новый эксперимент с целью точного определения места. При этом нужно иметь в виду, что такой эксперимент определяет не то точное место, которое частица занимала раньше, а сам устанавливает это место, разрушая первоначальное состояние и создавая новое, в котором электрон имеет точное положение, но зато теряет энергетическую определенность.

Чтобы усвоить эти представления, полезно воспользоваться следующей очень простой картиной. Представим себе в пространстве бесконечно большого числа измерений координатный крест K , состоящий, следовательно, из бесконечно большого числа взаимно перпендикулярных прямых. То обстоятельство, что, строго говоря, мы не в состоянии наглядно представить себе пространство бесконечно большого числа измерений, не мешает нам; идея такого пространства не представляет затруднений, и в дальнейшем мы просто будем представлять себе трехмерное пространство, свойства которого распространены на бесконечно большое число измерений. Отнесем теперь в этом пространстве каждой оси одно из возможных значений энергии $E_1, E_2, E_3, \dots$ рассматриваемой системы; тогда состояние, которое в отношении энергии характеризуется введенными выше числами $c_1, c_2, c_3, \dots$, можно изобразить в виде вектора, длина которого равна 1, именно в виде того вектора, который имеет компоненты $c_1, c_2, c_3, \dots$ по отношению к осям $E_1, E_2, E_3, \dots$. Кроме энергии мы хотим, однако, учесть в нашей картине и другие величины состояния. Это можно сделать, представив себе в том же пространстве другие координатные системы $K', K'', K''', \dots$ с той же начальной точкой, что и система K , и отнеся этим координатным системам другие величины состояния (координаты, компоненты импульса или импульса вращения и т. п.). Это отнесение делается в том смысле, что каждой оси приписывается определенное значение соответствующей величины. Тогда вектор,

изображающий состояние, можно разложить на компоненты и по отношению к этим системам $K', K'', K''', \dots$, и каждое такое разложение дает статистику рассматриваемого состояния (что, конечно, возможно лишь в том случае, когда системы $K, K', K'', \dots$ начерчены в совершенно определенном положении друг по отношению к другу). Может случиться, что определенное состояние атома является одновременно точно определенным по отношению к нескольким величинам; например, мы видели, что в стационарных состояниях атома водорода одновременно с энергией имеют точные значения импульс прращения d и его компонента d_z . Тогда координатные системы $K, K', K'', \dots$, соответствующие этим величинам, совпадают, причем каждой возможной комбинации значений всех одновременно измеряемых величин соответствует одна и та же ось. Так, например, для атома водорода существует n^2 осей для энергетического уровня E_n , так как существует n^2 комбинаций значений E_n .

$$d = \frac{h\sqrt{l(l+1)}}{2\pi} \text{ и } d_z = \frac{mh}{2\pi}.$$

Мы можем уяснить себе, что происходит с данным состоянием, когда мы производим измерение. Пусть мы имеем состояние, которое точно определено по отношению к некоторой произвольной величине, скажем энергии, а также по отношению к тем величинам, которые поддаются точному установлению одновременно с данной. Это состояние тогда изображается вектором, совпадающим по направлению с некоторой определенной осью (например, в случае атома водорода с осью, которой соответствуют определенные значения E, d и d_z). Будем теперь производить измерение некоторой величины (например координаты x электрона), для которой в направлении вектора нет оси. В рассматриваемом состоянии эта величина вообще не имеет определенного значения, и потому, если мы хотим ее измерить, то нужно сначала так изменить состояние, чтобы изображающий его вектор лежал в направлении одной из осей соответствующей величины. Именно это и осуществляет связанное с измерением вторжение в систему. Это вторжение влияет на систему так, что вектор состояния перескакивает в новое направление, и притом в такое, которое соответствует определенному значению измеряемой величины. При этом у него остается еще свободный выбор между бесчисленным множеством различных осей системы, соответствующих данной величине, и именно здесь согласно

квантовой механике в явления природы вьрывается случай. Выбор определяется случаем, и мы можем наперед указать лишь вероятность того или иного значения. Эта вероятность равна квадрату компоненты вектора состояния по соответствующему направлению и, стало быть, зависит от угла, который этот вектор образует с осью.

Такого рода рассуждения предъявляют, конечно, значительные требования к терпеливости читателя и его способности к наглядному представлению, но мы должны с самого начала понимать, что такой запутанный комплекс фактов, какой представляет физика атома, не поддается истолкованию на основе обычных представлений о времени и пространстве и что нам придется в значительной мере отказаться от наглядности, чтобы получить удовлетворительную теорию. Теперь настал момент для этого отказа. Мы должны приучить себя к идее состояния, в котором ряд величин вообще не имеет определенного значения, так что мы вообще не в состоянии себе ничего наглядно «представить». Только измерение дает им реальность, но при этом становится неопределенным ряд других величин, которые раньше были определенными. В новой механике никогда не удастся, как прежде, так описать состояние, чтобы было указано точное значение всех величин: согласно ей состояние однозначно определено, когда мы знаем вектор, изображающий его в пространстве систем $K, K', K'', \dots$. При этом может случиться, что вектор этот лежит в направлении, не совпадающем ни с одной осью величин состояния. Тогда в этом состоянии ни одна из величин не имеет определенного значения, хотя в духе квантовой физики данное состояние обладает максимальной определенностью. Такое состояние мы имеем, например, если, следуя методу § 5, мы установим с помощью измерения положение и импульс частицы так, чтобы ни одна из этих величин не имела определенного значения. В свое время — как теперь выясняется, неправильно — мы представляли себе дело так, что в этом состоянии обе величины x и p_x имеют определенные, заключенные в пределах интервалов Δ_x и Δ_{p_x} , но неизвестные нам значения.

Отметим, наконец, еще следующее. Тот факт, что квантовая механика допускает существование состояний, которым не соответствует определенная энергия, не мешает ей одновременно настаивать на строгой справедливости закона сохранения энергии. Чтобы уяснить это, представим себе, что мы имеем сложную систему, например молекулу, для которой измерение, произведенное в нулевой момент, дало значение энергии E .

Тогда согласно квантовой механике мы можем быть убеждены в том, что измерение, произведенное в любой позднейший момент t , даст точно то же значение энергии, если только до этого момента система не подвергалась никаким внешним воздействиям. Это утверждение вполне совместимо с возможностью того, что в момент t отдельные части нашей системы (т. е. в рассматриваемом случае атомы) находятся в состояниях, энергетически неопределимых. Мы не можем при этом сказать, какие частичные значения энергии даст нам измерение; но для закона сохранения энергии имеет значение только сумма этих частичных значений энергии, а о ней квантовая механика позволяет заранее предсказать, что ее значение окажется равным E .

§ 16. Опыт Штерна и Герлаха. Спин электрона. Обратимся теперь к очень важному эксперименту, который откроет нам очень существенные и поразительные свойства электрона. Как мы видели в § 14, атом водорода в стационарных состояниях ψ_{nlm}

с $l \neq 0$ обладает импульсом вращения $d = \frac{\hbar \sqrt{l(l+1)}}{2\pi}$ и, стало быть,

магнитным моментом $M = \frac{de}{2m}$. Мы можем поэтому представлять себе атом как небольшой намагниченный диск, на который будут действовать определенные силы, если мы поместим его в магнитное поле. Рис. 26 делает это более наглядным. Положим, что поле действует в направлении H , отмеченном стрелкой. Если диск, ось которого образует с направлением z угол ϑ , несет на верхней и на нижней поверхностях магнитный заряд величины μ , то в центрах обеих этих поверхностей действуют силы μH и $\mu H'$, одна из которых направлена вверх, другая — вниз. Если поле однородно, то его напряженность H и H' на обеих поверхностях одна и та же, так что действие обеих сил на центр тяжести взаимно уничтожается. Напротив, для неоднородного поля H и H' несколько отличны друг от друга, и поэтому возникает некоторая результирующая сила, равная $\mu(H - H')$ и действующая вверх. Существующую в месте данного атома неоднородность поля удобнее всего измерять приращением η , которое получает величина H при перемещении в направлении z на единицу длины. Тогда

$$H - H' = \eta \cdot \delta \cos \vartheta,$$

где δ есть толщина диска, так как расстояние по вертикали между обоими центрами равно $\delta \cos \vartheta$. Это дает для силы выражение:

$$\mu \eta \cdot \delta \cos \vartheta = M \eta \cos \vartheta = \frac{e \cdot d \cdot \eta \cdot \cos \vartheta}{2m} = \frac{e \cdot dz \cdot \eta}{2m}.$$

Если атом движется в поле, перпендикулярно к его силовым линиям, то эта сила будет отклонять атом от направления его движения. Именно это отклонение мы наблюдаем и измеряем в опыте Штерна-Герлаха.

Принцип этого опыта изображен на рис. 27. В эвакуированной стеклянной трубке находится небольшой серебряный шарик K , который нагревается и начинает испаряться. Из него вырываются отдельные атомы серебра, которые с большой скоростью, зависящей от температуры шарика, устремляются по прямым линиям вперед. Из этого атомного луча две диафрагмы D_1 и D_2 вырезают тонкий пучок атомов, который попадает в P

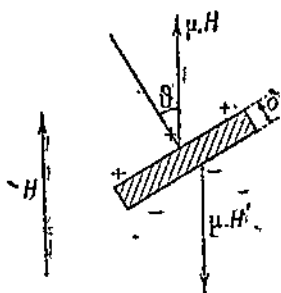


Рис. 26. Силы, действующие в магнитном поле H на намагниченный диск.

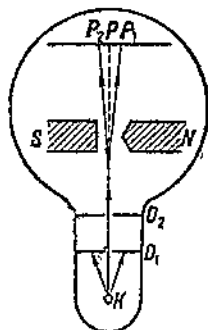


Рис. 27. Опыт Штерна-Герлаха.

на фотографическую пластинку, создавая на ней темное пятнышко. Однако если между полюсами N и S создать очень неоднородное магнитное поле, то луч отклоняется и попадает на пластинку уже не в точке P , а в точках P_1 и P_2 , отстоящих на одинаковом расстоянии влево и вправо от точки P ; в самую же точку P атомы не попадают. При этом положение точек P_1 и P_2 , как показывают измерения, соответствует той отклоняющей силе, которая действует в заданном магнитном поле на атом с компонентой импульса вращения dz , равной $\pm \frac{h}{2\pi}$.

Прежде чем мы перейдем к истолкованию этого опыта, заметим, что хотя в атоме серебра имеется не один, а 47 связанных с ядром электронов, тем не менее, этот атом можно трактовать как комплекс, до известной степени сходный с атомом водорода. Действительно, из 47 электронов 46 совместно с

ядром образуют довольно устойчивое центральное тело (с зарядом $47e - 46e = e$), вокруг которого оставшийся электрон (так называемый «оптический электрон») обращается по некоторой орбите, если можно употребить этот не совсем точный способ выражения, подобно тому как обращается в атоме водорода электрон вокруг водородного ядра. Соотношения поэтому в атомах серебра и водорода в значительной мере аналогичны, так что мы можем рассуждать относительно опыта Штерна-Герлаха так, как будто речь идет об атомах водорода, а не серебра. Этот опыт представляет собой вторжение в атом, целью которого является измерение d_z , так как из измеренного значения отклонения мы можем вычислить значение отклоняющей силы, а последнее с помощью установленного выше соотношения дает нам значение компоненты d_z импульса вращения. Как было показано в предыдущем параграфе, результатом такого вторжения является то, что атом приобретает определенное значение d_z , и потому при заданном квантовом числе l возможны только значения $d_z = \frac{mh}{2\pi}$, где $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. Но легко ви-

деть, что эти значения нельзя привести в согласие с опытом. Ибо для состояния с $l=0$ вообще не было бы возможно никакое отклонение; атомы с $l=1$ частично отклонялись бы на наблюдаемую величину (точнее, отклонялись бы те атомы, для которых m равно $+1$ или -1), но в противоречии с опытом часть их должна была бы оставаться и неотклоненной, так как для $l=1$ возможно и значение $m=0$. О состояниях с значениями l , большими чем единица, не приходится и говорить, так как для них нужно было бы ожидать отклонений в 5, 7, ... раз больших, чем наблюдаемое отклонение.

Таким образом квантовой механики недостаточно для объяснения этого эксперимента, и мы вынуждены поэтому прибегнуть к новой гипотезе. Для этого мы станем на тот путь, который еще за несколько лет до создания новой механики был применен для объяснения аномального эффекта Зеемана, и вместе с Гаудсмитом и Уленбеком предположим, что электроны в атоме, подобно планетам в солнечной системе, не только обращаются вокруг центрального тела, но и имеют вращение вокруг собственной оси. Благодаря этому вращению электрон имеет собственный импульс вращения, называемый обычно его «спином», а следовательно, и соответствующий магнитный момент. Когда мы говорим, что нужно представлять себе электрон как вращающееся тело, то это выражение нужно

понимать не в смысле обычной механики; не следует представлять себе электрон как маленький шарик, вращающийся вокруг оси, проходящей через его центр. Применение образов движения, заимствованных из классической механики оказывается столь же мало подходящим для спина, как и для стационарных состояний. Так же как в новой механике, вращательный момент атома объясняется не на основе представления о движении электрона по орбите (самое понятие «движения» теряет смысл для стационарного состояния), а только на основе принимаемого предложения, что этот момент можно измерить, точно так же и при вращении электрона мы совсем не будем ставить вопроса о том движении, которое лежит в основе его, а удовольствуемся тем, что импульс этого вращения можно измерить. Точнее, для того чтобы истолковать явления, обусловленные спином, мы должны принять следующее положение. Если с помощью магнитного поля, действующего в направлении оси z , мы будем измерять компоненту по этой оси магнитного момента, получаемого электроном в силу его вращения, то опыт всегда даст для него значение, равное либо $+\frac{he}{4\pi m}$, либо $-\frac{he}{4\pi m}$. При этом

опыт Штерна-Герлаха сейчас же становится понятным; наблюдаемые отклонения атомов серебра вызываются вращением оптического электрона (как мы увидим ниже, действия спина внутренних электронов взаимно уничтожаются, так что в магнитном отношении эти внутренние электроны являются не активными). Однако наша гипотеза нуждается еще в одном существенном дополнении.

В силу соотношения

$$M_z = \frac{ed_z}{2m}$$

из соотношения

$$M_z = \pm \frac{he}{4\pi m}$$

получаются для компоненты импульса вращения d_z два значения:

$$d_z = \pm \frac{h}{2\pi}$$

Оказывается, однако, что для спина соотношение

$$M = \frac{ed}{2m},$$

как это ни странно, не имеет места. Ряд явлений, прежде всего

мультиплетная структура спектров и аномальный эффект Зеемана, может быть теоретически истолкован лишь на основе предположения, что возможны только значения $\pm \frac{h}{4\pi}$. Получается,

таким образом, что собственный импульс вращения электрона создает вдвое больший магнитный момент, чем того требует классическая формула. Понимание этой достопримечательной особенности возможно только в рамках релятивистской теории электрона (Дирак), но существует ряд наблюдений, связанных с перемagnичиванием ферромагнитных тел, которые дают прямое экспериментальное подтверждение этого факта.

Вращение электрона мы должны поэтому представлять себе следующим образом. Если мы измеряем в некотором произвольном направлении z компоненту d_z импульса вращения, сообщаемого атому вследствие вращения электрона, то для d_z мы получаем всегда значение $+\frac{h}{4\pi}$ или $-\frac{h}{4\pi}$. Это, конечно, не означает, что спину соответствует вектор, проекция которого на любое направление равна $\pm \frac{h}{4\pi}$. Напротив, мы хотим только ска-

зать, что вторжение в систему, связанное с измерением, всегда влияет на электрон так, что он устанавливается на том или ином из этих значений d_z . С импульсом вращения, обусловленным обращением электрона вокруг ядра, дело обстоит точно так же. Если мы представим себе некоторое состояние атома водорода, в котором оба первых квантовых числа h и l имеют определенные значения, то для третьего квантового числа m при этом возможны только $2l+1$ значений: $-l, -l+1, \dots$ и т. д. до $+l$. Это означает, что для любого направления z измерение d_z дает состояние,

в котором $d_z = \frac{mh}{2\pi}$, причем m есть одно из вышеприведенных чисел. Если измерение, произведенное над очень большим числом N атомов, находящихся в одном и том же состоянии, дает для m значение $-l$ в $N_{-l} = c_{-l}^2 N$ случаях, значение $-l+1$ в $N_{-l+1} = c_{-l+1}^2 N$ случаях и т. д., то мы имеем состояние, которое согласно принципу суперпозиции описывается функцией:

$$c_{-l} \cdot \psi_n, l, -l + c_{-l+1} \cdot \psi_n, l, -l+1 + \dots + c_l \cdot \psi_n, l, l$$

эта волновая функция, соответствует состоянию $n, l, m=l$.

На описание состояния спина это переносится следующим образом: квантовое число n не имеет значения, для l же мы примем раз навсегда значение $\frac{1}{2}$, тогда ряд возможных значений $m = -l, -l+1, \dots, +l$ сводится к двум числам $-\frac{1}{2}$ и $+\frac{1}{2}$, так что заданное состояние спина характеризуется двумя числами $C+$ и $C-$, квадраты которых представляют собой вероятности того, что измерение даст значения $\pm \frac{h}{2\pi}$. Оба эти числа можно рассматривать как компоненты вектора (единичной длины), который откладывается в некоторой плоскости («плоскости спина») из начала двумерной системы координат; направление этого вектора и характеризует данное состояние спина.

§ 17. Вероятности перехода. Не следует, однако, забывать о том, что атомы в состоянии поглощать и испускать свет. Эти процессы связаны, как известно, с определенными переходами атома из одного состояния в другое, и читатель вправе ожидать, что теория даст ему более детальные сведения о том процессе, который происходит при таком переходе атома из одного состояния в другое и имеет следствием возникновение или уничтожение фотона $h\nu$. Однако мы приняли за правило никогда не ставить вопросов, на которые нельзя было бы ответить на основе опыта. Процесс перехода, с которым мы хотим подробнее познакомиться, происходит между двумя состояниями, значения энергии которых E_i и E_k нам точно известны, и так как согласно сказанному в § 15 энергия и фаза движения являются сопряженными координатами, то это совершенно исключает возможность пространственно-временного описания процесса. Мы не можем, следовательно, сказать в известных нам из классики понятиях, что происходит в атоме, когда он испускает или поглощает свет, и вынуждены удовольствоваться констатацией того факта, что энергия E , освобождаемая или связываемая при этом процессе, связана с частотой испускаемого или поглощаемого света соотношением: $E = h \cdot \nu$. Сверх этого квантовая механика в состоянии еще с помощью некоторых рассуждений, в которые мы здесь подробнее входить не будем, определить вероятность того, что атом в течение определенного времени t перейдет из прежнего стационарного состояния с энергией E_i в новое состояние с энергией E_k . Эта вероятность W , вычисленная для $t=1$ и для уровня E_k , лежащего ниже уровня E_i , имеет важное значение, так как она позволяет вычислить число переходов $E_i \rightarrow E_k$,

большое число N атомов, находящихся в одном и том же состоянии. А это число переходов, которое мы будем обозначать через z , позволяет рассчитать интенсивность излучения с частотой $\nu = \frac{(E_i - E_f)}{h}$, испускаемого данными N атомами. Действительно, если под интенсивностью мы будем разумеать суммарную энергию, испускаемую за единицу времени всеми N атомами, то, зная Z (равное $N \cdot W$), мы получаем для интенсивности значение $z \cdot h \cdot \nu$, так как при каждом переходе излучается энергия $h\nu$.

Над определением вероятностей перехода W билась уже и старая квантовая механика. Она оказалась, однако, не в состоянии решить эту задачу своими средствами и вынуждена была привлечь указанный Бором эвристический принцип (так называемый принцип соответствия), который дал непонятный сам по себе, но оправданный успехом путь для вычисления интенсивностей. Смысл этого принципа заключается в том, что мы должны вернуться к тому излучению, которое давал бы обращающийся по i -й квантовой орбите электрон согласно законам классической (максвелловской) теории, если бы эта теория сохраняла свое значение для атома. Хотя фактически это не имеет места, но Бор справедливо предположил, что теория, справедливая для макроскопического мира, не может быть совсем ложной в применении к атомным процессам. Поэтому он считал возможным воспользоваться интенсивностью рассчитанного по классическим формулам излучения для приближенной оценки истинных интенсивностей. Действительно, ему удалось, таким образом, объяснить; почему некоторые спектральные линии, которые были бы возможны по схеме уровней, фактически атомами никогда не излучаются, т. е. почему не происходят соответствующие переходы. Но, конечно, этот успех не мог скрыть предварительного характера самого метода, и поэтому большим триумфом квантовой механики являлось установление точного закона, скрывавшегося за принципом Бора.

Мы не будем здесь пытаться уяснить тот ход идей, который привел квантовую механику к решению проблемы интенсивности; нам придется ограничиться ознакомлением с этим решением как таковым. Оно заключается в том, что известные величины, вычисляемые из функций состояния $\psi_i(x, y, z)$, рассматриваются как вероятности перехода. Путь к разысканию этих величин таков. Пусть нам дан атом в стационарном состоянии i , и нужно

разыскать вероятность того, что в течение 1 сек. он спонтанно, испустив свет, перейдет в состояние k с меньшей энергией. Тогда мы прежде всего образуем произведение $x \cdot \psi_i \cdot \psi_k$ из обеих функций состояния $\psi_i(x, y, z)$ и $\psi_k(x, y, z)$, а также абсциссы x ¹⁾; значение этого произведения зависит от координат x, y, z , так что в каждой точке пространства оно имеет свое определенное значение. Разделим теперь все пространство на бесконечно малые элементы объема dv , умножим каждое dv на соответствующее значение произведения $x \cdot \psi_i \cdot \psi_k$ и сложим все полученные произведения. Математически выражаясь, это означает, что мы вычисляем интеграл произведения $x \cdot \psi_i \cdot \psi_k$ по всему пространству. Результат этого вычисления мы обозначим для краткости через x_{ik} , причем x_{ik} есть определенное число, зависящее от характера функций ψ_i и ψ_k . То же вычисление сделаем для произведений $y \cdot \psi_i \cdot \psi_k$ и $z \cdot \psi_i \cdot \psi_k$, обозначив результаты соответственно через y_{ik} и z_{ik} . Тогда искомая вероятность пропорциональна произведению $\sqrt{x_{ik}^2 + y_{ik}^2 + z_{ik}^2}$, в которое нужно для ν подставить частоту $\nu_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h}$. Это выражение является, следовательно, мерой интенсивности испускания спектральной линии с частотой ν_{ik} атомами, находящимися в состоянии i .

Приведенное квантово-механическое правило интенсивности находится в прекрасном согласии с опытом. Особенно важно его применение в случае, когда вычисленные для данных двух состояний i и k величины x_{ik} , y_{ik} и z_{ik} оказываются равными нулю. Тогда обращается в нуль вероятность перехода $i \rightarrow k$ и, следовательно, вероятность испускания линии ν_{ik} . Таким образом в силу правила интенсивности некоторые спектральные линии, возможные сами по себе, являются запрещенными, а это объясняет, почему в спектре элемента наблюдается фактически гораздо меньше линий, чем существует возможных комбинаций термов. Так, например, если мы применим это правило к атому водорода, то в согласии с опытом можно подсчитать, что возможны только переходы, при которых квантовое число l возрастает или убывает на единицу. Если, как это обычно делается, мы будем обозначать термы, для которых $l=0, 1, 2, \dots$ соответственно буквами $s, p, d, \dots$, то никогда не может комбинироваться терм s с термом d и т. п. Вообще никакой терм не может комбинироваться с термом, который не предшествует ему

1) В случае, когда ψ есть комплексная величина, в произведение входит вместо ψ_k комплексно-сопряженная функция.

непосредственно или не следует за ним непосредственно. Аналогичное правило имеет место и для квантового числа m , которое может изменяться только на $+1$, 0 или -1 .

Легко уяснить себе, что приведенное выше выражение определяет не только вероятность перехода $i \rightarrow k$, но и вероятность обратного перехода $k \rightarrow i$, связанного с поглощением света частоты ν_{ik} . Ибо, как известно, ни одно тело не в состоянии поглощать лучи тех частот, которые оно не в состоянии само испускать. Поэтому, если обращается в нуль вероятность перехода $i \rightarrow k$, то должна быть равна нулю и вероятность перехода $k \rightarrow i$. Конечно, последняя вероятность зависит кроме характера состояний ϕ_i и ϕ_k также и от интенсивности действующего на атом излучения, потому что переход не может произойти, если к атому не подешлится излучение с частотой ν_{ik} .

Особенно замечательны те переходы, которые связаны с процессами рассеяния света. Нормально процесс рассеяния света протекает так, что атом, относительно которого мы предполагаем, что он находится в стационарном состоянии i , отражает падающий на него фотон $h\nu$ в том или ином направлении, без изменения его частоты. Однако может случиться, что атом тратит часть энергии $h\nu$ на то, чтобы перейти в стационарное состояние m с большей энергией. Тогда для излучения остается только свободная энергия

$$h\nu - (E_m - E_i) = h(\nu' - \nu_{mi}),$$

которая и оставляет атом в виде фотона с частотой $\nu' = \nu - \nu_{mi}$. Точно так же может случиться, что удар фотона открывает возможность перехода атома в состояние k с меньшей энергией, причем освобождается энергия $E_i - E_k = h\nu_{ik}$; эта энергия присоединяется к фотону $h\nu$ и дает фотон $h(\nu + \nu_{ik})$, так что атом испускает рассеянное излучение с частотой $\nu' = \nu + \nu_{ik}$. Таким образом рассеяние сопровождается характерным изменением частоты, которое впервые наблюдал индийский физик Раман ¹⁾. Самый эффект поэтому часто называют эффектом Рамана или комбинационным рассеянием. Атомные частоты, однако, слишком велики для того, чтобы их можно было непо-

¹⁾ Раман наблюдал названный его именем эффект при рассеянии света в жидкостях. Одновременно с ним и совершенно независимо тот же эффект обнаружили при рассеянии света в кристаллах Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам в Москве.

Прим. перев.

средственно обнаружить в спектре рассеянного света. Комбинируясь с частотой, принадлежащей к видимому спектру, они дали бы частоту, лежащую далеко в инфракрасной или ультрафиолетовой области. Напротив, очень легко удастся наблюдать эффект, обусловленный инфракрасными частотами молекулярного колебательного спектра. Эти частоты, обусловленные переходом молекулы из одного стационарного колебательного состояния атомов в другое, настолько малы, что они не вытесняют рассеиваемый свет из видимой области и потому при спектральном разложении рассеянного света непосредственно проявляются в виде так называемого рамановского спектра.

§ 18. Волновая механика фотона. Мы, однако, все еще не ответили на вопрос о том, как новая физика представляет себе процесс распространения света. Как показывают упомянутые в главе первой эксперименты, свету свойственна та же двойственная природа, что и материи; он проявляет те свойства волнового, те свойства корпускулярного излучения. Факты таковы, что к свету подходят корпускулярные представления, когда он поглощается или рассеивается атомом, и волновые представления, когда мы хотим знать вероятность того, что он будет обнаружен в виде фотона с энергией $h\nu$ в момент t в месте x, y, z . В этом нет никакого противоречия, так как обе картины относятся к совершенно различным вещам: первая — к течению элементарного процесса, вторая — к вероятности того, что этот процесс где-то и когда-то проявится. Необходимость пользоваться одновременно обоими представлениями свидетельствует лишь о невозможности изобразить световой процесс с помощью понятий, знакомых нам из классической физики.

Тем не менее эта трактовка классической оптики ничуть не умаляет ее значения. Напротив, мы можем полностью сохранить ее, если только волны, которые раньше мы рассматривали как самый свет, теперь мы будем трактовать согласно нашим новым взглядам. Чтобы уяснить себе истинный смысл этой новой трактовки, рассмотрим в качестве примера опыт Френеля с зеркалами (рис. 28), в котором выходящие из L световые лучи после отражения от зеркал S_1 и S_2 создают на экране систему светлых и темных полос. Старая теория объясняла этот опыт тем, что она идентифицировала испускаемые источником L световые лучи с волновым движением, которое в одних точках экрана вследствие интерференции усиливается, в других — слабеет. Согласно нашей точке зрения процесс протекает совершенно иначе. То, что действительно испускается источником и

воспринимается зеркалом, представляет собой пучок фотонов, судьба которых определяется функцией вероятности, наглядно изображаемой при помощи картины волнового движения. Чтобы получить совпадение с опытом, мы должны для этой функции взять волны старой теории, т. е. решение максвелловского уравнения поля, причем интенсивность, которую имеет волна в момент t в точке x, y, z , мы рассматриваем как меру относительной вероятности того, что фотон в этой пространственно-временной точке по-

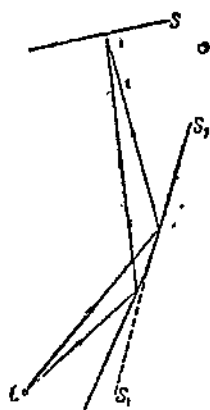


Рис. 28. Опыт Френеля с зеркалом

глощается или рассеивается атомом. Это имеет, однако, смысл лишь в том случае, когда мы приписываем каждому фотону его собственную волну и исключаем возможность интерференции между двумя волнами, принадлежащими различным фотонам. Ибо возникновение темной полосы на экране мы представляем себе не так, что в этом месте два фотона взаимно уничтожают или вытесняют друг друга, а так, что в этом месте фотон вообще не может быть обнаружен, даже если бы он был единственным, с которым проводится опыт. Два фотона, таким образом, никогда не взаимодействуют друг с другом; напротив, каждый из них всегда интерферирует, если можно так выразиться, с

самим собой. То же относится, конечно, и к материальным частицам, и если мы особенно подчеркиваем здесь этот пункт, то только потому, что в отношении света гораздо легче может возникнуть недоразумение.

Глава четвертая.

АТОМЫ С НЕСКОЛЬКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ.

§ 19. Атомы с несколькими электронами. Мы знаем, какие вычислительные затруднения возникают в астрономии при попытке решить проблему планетного движения для случая нескольких планет. На каждую из них действует при этом кроме притяжения Солнца еще и притяжение всех остальных планет, и это настолько затрудняет вычисления, что провести их

со всей строгостью становится вообще невозможным. Совершенно те же трудности должны возникнуть и в теории атома, если мы будем рассматривать атомы с произвольным числом электронов n . К этому присоединяется еще один момент, не играющий никакой роли в астрономической проблеме о многих телах, но которому квантовая механика в своих познавательных-критических установках приписывает решающую роль. Именно, мы должны принять во внимание, что по сути дела мы не в состоянии сохранить индивидуальность каждого из совершенно тождественных электронов атома. Если мы перенумеруем электроны числами $1, 2, 3, \dots, n$ и представим себе, что произведенное над атомом измерение показало, что в данный момент электроны занимают места $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$, то по сути дела мы не можем установить, какое из этих n мест занимает электрон с номером i . Например, измерение, давшее для двух электронов результат P_1, P_2 , может с одинаковым правом означать, что первый электрон находится в P_1 , а второй в P_2 и что первый находится в P_2 , а второй в P_1 . Это кажется на первый взгляд само собой разумеющимся, но мы увидим, что теория, последовательно учитывающая эту принципиальную неразличимость электронов, приводит к ряду замечательных выводов, которые даже приблизительно нельзя было предсказать на основе классической теории.

Мы не будем пока обращать внимания на эту тождественность электронов и рассмотрим случай атома с двумя электронами, т. е. случай атома типа не ионизованного гелия, сделав упрощающее предположение о том, что взаимодействие электронов настолько слабо, что им можно пренебречь по сравнению с притяжением электронов к ядру. Конечно, в действительности это не так, и мы получим лишь приближенное решение задачи; его, однако, вполне достаточно, чтобы уяснить существенные особенности этого случая. Когда на электроны действует только сила притяжения к ядру, то каждый из них ведет себя так, как будто остальных не существует, так что мы можем смотреть на него как на электрон, принадлежащий атому водорода, но только с удвоенным зарядом ядра. Это сводится к тому, что стационарное состояние всей системы составляется из двух стационарных состояний отдельных электронов. Первое из них описывается функцией $\psi_1(x_1, y_1, z_1, t)$ от координат первого электрона и соответствует энергии E_1 , второе — описывается функцией $\psi_2(x_2, y_2, z_2, t)$ для второго электрона и соответствует энергии E_2 ¹⁾.

¹⁾ Для простоты мы будем характеризовать каждое из различных состояний атома водорода не тремя числами n, l, m , а одним индексом i .

Обе функции ψ имеют смысл функций вероятности: первая определяет вероятность того, что первый электрон будет обнаружен в произвольной точке пространства с координатами x_1, y_1, z_1 , вторая имеет такое же значение для второго электрона. Мы используем это для того, чтобы построить функцию ψ от шести координат (от x_1 до z_2), квадрат которой дает вероятность того, что одновременное определение места обоих электронов обнаружит первый в P_1 и второй в P_2 . Если вероятности двух событий суть W_1 и W_2 , то, как известно, вероятность одновременного наступления обоих событий равна произведению $W_1 \cdot W_2$. Поэтому искомая функция есть

$$\psi(x_1, \dots, z_2, t) = \psi_1(x_1, y_1, z_1, t) \cdot \psi_2(x_2, y_2, z_2, t);$$

для сокращения письма мы будем обозначать ее через ψ_{ik} .

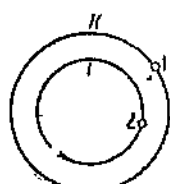
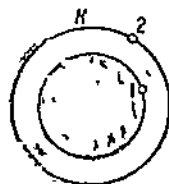


Рис. 29. Состояния ψ_{ik} и ψ_{kl} .

Эта функция описывает, следовательно, стационарное состояние атома, соответствующее общей энергии $E_i + E_k$. Однако той же энергии мы можем отнести и другое состояние, получаемое из данного тем, что мы переменим местами оба электрона,

так что теперь первому будет отвечать функция ψ_k , а второму — функция ψ_l . Таким образом мы приходим к состоянию, описываемому функцией

$$\psi_k(x_1, y_1, z_1, t) \cdot \psi_l(x_2, y_2, z_2, t) = \psi_{kl},$$

совершенно отличной от ψ_{ik} . Вследствие возможности переставлять электроны, каждый из энергетических уровней $E_i + E_k$ является, следовательно, выродившимся, как это поясняет рис. 29, на котором для наглядности состояния ψ_i и ψ_k изображены в виде окружностей. Согласно принципу суперпозиции при этом энергии $E_i + E_k$ соответствуют кроме ψ_{ik} и ψ_{kl} также и все те состояния, которые могут быть изображены в виде

$$\psi = c_1 \cdot \psi_{ik} + c_2 \cdot \psi_{kl},$$

причем c_1 и c_2 могут быть произвольными числами. Их значение таково: если при помощи измерения мы установили, что оба электрона находятся в точках P_1 и P_2 , то существует вероят-

ность c_1^2 того, что точка P_1 относится к первому электрону, а точка P_2 ко второму, и вероятность c_2^2 обратного распределения.

Теперь мы совершим решающий шаг: мы говорили уже, что нет никакого основания различать первый электрон и второй электрон, так как эти частицы нельзя отличить друг от друга. Но раз так, то мы теряем право говорить о состояниях, описываемых функцией ψ_{ik} или функцией ψ_{ki} , или вообще функцией $c_1 \cdot \psi_{ik} + c_2 \cdot \psi_{ki}$, где $c_1 \neq c_2$, так как все эти функции давали бы осмысленное описание лишь в том случае, если бы мы могли отличать один от другого данные два электрона. Но фактически при заданном состоянии мы можем установить только вероятность того, что при заданной паре точек $P_1 P_2$, один электрон окажется при измерении находящимся в P_1 , а другой одновременно в P_2 . Если этот факт констатируется измерением, то он с одинаковой вероятностью может соответствовать как одному, так и другому распределению электронов. Отсюда мы видим, что из всех функций $c_1 \cdot \psi_{ik} + c_2 \cdot \psi_{ki}$, соответствующих энергии $E_i + E_k$, только те действительно описывают наблюдаемые состояния, для которых вероятности c_1^2 и c_2^2 равны. Это может иметь место либо при $c_1 = c_2$, либо при $c_1 = -c_2$. Если мы положим $c_1 = 1$ (что можно сделать, так как c_1^2 и c_2^2 имеют смысл только относительных вероятностей), то двум этим возможностям соответствуют функции состояния

$$\psi_{\text{sym}} = \psi_{ik} + \psi_{ki}$$

и

$$\psi_{\text{antis}} = \psi_{ik} - \psi_{ki}$$

Первая из них называется симметрической, вторая антисимметрической.

Прежде чем пойти дальше, установим одно положение, которое избавит нас от ряда недоразумений. Каждая из введенных в этом параграфе функций $\psi_{ik} \cdot \psi_{sym}$ и т. п. зависит от шести координат и от времени, так что, например, ψ_{sym} есть сокращенное обозначение функции $\psi_{sym}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$. Заметим теперь, что первые три координаты всегда относятся к первому электрону (даже если мы отмечаем их индексом 2), точно так же следующие три координаты всегда относятся ко второму электрону. Таким образом выражение $[\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)]^2$, которое мы будем коротко обозначать $[\psi(P_1, P_2, t)]^2$, есть вероятность того, что в момент t первый электрон будет найден в P_1 , а второй — в P_2 , где P_1 и P_2 суть две произвольные точки

пространства. Напротив, $[\psi(P_2, P_1, t)]^2$ есть вероятность найти первый электрон в P_2 , а второй электрон — в P_1 . Для функций ψ_{sym} и ψ_{antis} отсюда вытекает следующее: так как обе эти функции учитывают принципиальную неотличимость электронов первого и второго, для каждой из них должно иметь место равенство:

$$[\psi(P_1, P_2, t)]^2 = [\psi(P_2, P_1, t)]^2,$$

так как перестановка электронов не должна отражаться на вероятности. Из определения функции

$$\psi_{\text{sym}} = \psi_{ik} + \psi_{ki} = \psi_i(P_1, t) \cdot \psi_k(P_2, t) + \psi_k(P_1, t) \cdot \psi_i(P_2, t)$$

следует, что она фактически не меняется при перестановке P_1 и P_2 ; функция же ψ_{antis} при этом меняет знак, что, однако, не сказывается на ее квадрате.

Таким образом из всех теоретически мыслимых состояний, соответствующих энергии $E_i + E_k$, лишь два — симметрическое и антисимметрическое — оказываются фактически наблюдаемыми, тогда как остальные не могут быть обнаружены в природе. Это ставит перед нами вопрос о том, что нам с ними делать, и мы, естественно, приходим к предположению, что они не существуют. Верно ли это предположение, может решить, конечно, только опыт. Это предположение можно будет на основе опыта еще уточнить при помощи введенного Паули запрета эквивалентности.

Симметрическое и антисимметрическое состояния не поддаются никакому наглядному описанию; нужно представлять себе, что атом может в известном смысле находиться одновременно в обоих состояниях, изображенных на рис. 29, но как — этого мы не можем представить себе. Однако к этому отсутствию наглядности мы уже привыкли, так что оно не мешает нам привлечь еще принцип суперпозиции и говорить о состояниях, в которых соединены симметрические и антисимметрические состояния различных энергетических уровней. Если совокупность всех симметрических и антисимметрических функций атома есть ψ'_{sym} , $\psi''_{\text{sym}}, \dots$, и соответственно ψ'_{antis} , $\psi''_{\text{antis}}, \dots$, при этом мы должны иметь в виду, что данному энергетическому уровню систематическая функция соответствует всегда, антисимметрическая же только в случае, когда i и k различны, так как при $i = k$ имеем: $\psi_{\text{antis}} = \psi_{ii} - \psi_{ii} = 0$, то на первый взгляд может показаться, будто общее состояние описывается функцией вида:

$$\psi = c' \cdot \psi'_{\text{sym}} + c'' \cdot \psi''_{\text{sym}} + \dots + d' \cdot \psi'_{\text{antis}} + d'' \cdot \psi''_{\text{antis}} + \dots$$

Мы должны, однако, снова потребовать, чтобы

$$\psi(P_1, P_1, t) = \pm \psi(P_2, P_1, t),$$

а так как

$$\psi_{\text{sym}}(P_1, P_2, t) = \psi_{\text{sym}}(P_2, P_1, t)$$

и

$$\psi_{\text{antis}}(P_1, P_2, t) = -\psi_{\text{antis}}(P_2, P_1, t),$$

то наше выражение удовлетворяет этому требованию только тогда, когда либо все c , либо все d равны нулю. Мы можем, стало быть, сформулировать следующее положение: атом с двумя электронами может существовать только в таких состояниях, для которых функция $\psi(x_1, \dots, x_2, t)$ составлена либо только из симметрических, либо только из антисимметрических функций.

Расчет показывает, что это положение остается справедливым, если кроме сил, исходящих из ядра, мы будем учитывать и те силы, с которыми электроны действуют друг на друга. При этом только энергию состояния $\psi_{\text{sym}} = \psi_{ik} + \psi_{ki}$ или $\psi_{\text{antis}} = \psi_{ik} - \psi_{ki}$ мы не должны принимать равной $E_1 + E_2$, так как это значение энергии имело бы место при отсутствии взаимодействия между электронами; при учете же этого взаимодействия к энергии $E_i + E_k$ нужно прибавить еще потенциальную энергию отталкивания электронов. Эта добавочная энергия e оказывается, однако, различной для симметрического и антисимметрического состояний, и потому ψ_{sym} и ψ_{antis} , которые мы раньше приписывали одному и тому же энергетическому терму, фактически соответствуют двум различным уровням $E_i + E_k + e'$ и $E_i + E_k + e''$.

§ 20. Запрещенные комбинации. Учет спина. Как мы указали в § 17, квантовая механика дает определенные правила, по которым из функций ψ_i и ψ_k двух стационарных состояний можно вычислить вероятность того, что атом, находящийся в состоянии i , перейдет, излучив свет, в состояние k . Для атома с двумя электронами это правило сводится к тому, что нужно для каждого элемента шестимерного конфигурационного пространства

$$d\omega = dx_1 \cdot dy_1 \cdot dz_1 \cdot dx_2 \cdot dy_2 \cdot dz_2$$

вычислить произведение $(x_1 + x_2) \cdot \psi_i \cdot \psi_k$ и просуммировать все такого рода произведения. Выполняя это вычисление для двух функций, из которых одна является симметрической, а другая антисимметрической, мы получим нуль. Таким образом мы можем

утверждать, что атом никогда не переходит путем испускания или поглощения света из симметричного состояния в антисимметричное или наоборот. Мы можем тот же факт выразить и так, что симметрические и антисимметрические состояния никогда не комбинируются друг с другом. Таким образом если данный атом носит характер симметрии или антисимметрии, то он сохраняет этот свой характер, так как возможны лишь такие квантовые скачки, при которых сохраняется характер симметричности или антисимметричности состояния.

Запрещение комбинаций симметричных и антисимметричных состояний дает нам ключ к пониманию спектров гелия. В этом спектре давно уже обращал на себя внимание тот факт, что он

распадается на две системы серий, которые друг с другом никогда не комбинируются (или, точнее, комбинируются в очень малой степени), эти две системы принято называть системами орто-гелия и пара-гелия. Рис. 30 поясняет положение дела. На нем изображены шесть последовательных рядов энергетических уровней тех состояний, которым соответствует результирующий импульс

вращения $\frac{h\sqrt{l(l+1)}}{2\pi}$ с значениями

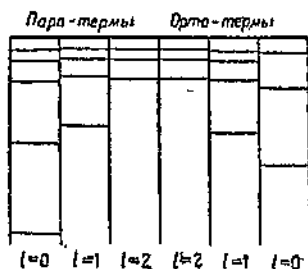


Рис. 30. Энергетические термы атома гелия.

$l=0, 1, 2$. Три левые ряда термов принадлежат системе пара-гелия, три правые — системе орто-гелия. Так как термы имеют знак минус, то они отложены вниз от начального уровня, отмеченного жирной линией. Положение нижнего пара-терма отмечено на рисунке неправильно; в действительности он лежит гораздо ниже и должен быть поднят для того, чтобы не растягивать чрезмерно чертеж. Как мы видим из спектра, для атома гелия возможны только такие переходы, которые совершаются между двумя орто-уровнями или между двумя пара-уровнями; линии, соответствующие комбинации орто-терма с пара-термом, в спектре гелия не обнаружены. Мы без всяких колебаний можем истолковать этот факт, считая, что одни уровни носят характер симметрических, другие — антисимметрических. Возникает только вопрос, какая из двух систем является симметрической. Чтобы выяснить это, заметим, что не существует орто-терма, который был бы

расположен так низко, как самый низкий из пара-термов. Естественное объяснение заключается в том, что этот терм соответствует энергетическому уровню $2E_1$, возникающему, когда оба электрона находятся в основном состоянии ψ_{100} . Но для энергии $2E_1$ существует только симметрическое состояние, так как антисимметрическая функция обращается в нуль. Поэтому мы можем считать пара-уровни симметрическими, а орто-уровни антисимметрическими. Этим объясняется и то, почему самый низкий из орто-уровней лежит приблизительно на той же высоте, что второй уровень пара-системы. Оба эти терма соответствуют, очевидно, следующему по величине значению энергии $E_1 + E_2$, один из них с поправкой ϵ' , другой — с поправкой ϵ'' . Так же можно истолковать и следующие по высоте уровни, соответствующие $E_1 + E_3$, $E_1 + E_4$ и т. д.

Спектр гелия учит нас, однако, и большему. Если исследовать его при помощи аппарата с достаточно большой разрешающей способностью, то оказывается, что термы пара-системы являются строго ординарными, термы же орто-системы оказываются тройными (триплетными). Это означает, что каждый из орто-уровней в действительности состоит из трех термов, расположенных настолько близко один к другому, что разделение их возможно только при очень точных измерениях. Объяснения этого факта нужно искать во вращении (спине) электрона; оно приводит к очень важным для теории атома выводам.

До сих пор при разборе двухэлектронной проблемы мы не касались вращения электрона. Функции ψ , при помощи которых мы описывали состояния атома, определяли только вероятность того, что мы найдем при измерении оба электрона в двух заранее заданных положениях P_1 и P_2 , и ничего не говорили о том, какой результат даст одновременно производимое измерение спина электрона. Этот недостаток мы теперь устраним, приписывая каждому состоянию кроме функции $\psi(x_1, \dots, z_2, t)$ от координат еще такую же функцию от компонент спина. Эта функция должна иметь следующее значение. Напомним сначала, как определялся спин отдельного электрона. Мы измеряем компоненту z импульса вращения для большого числа электронов, относительно которых известно, что они находятся в одном и том же состоянии, и получаем для этой компоненты значения $+\frac{\hbar}{4\pi}$ и $-\frac{\hbar}{4\pi}$, причем первое значение имеет вероятность c_+^2 , а второе — вероятность c_-^2 . С точки зрения квантовой механики два значения c_+ и c_- однозначно определяют состояние спина

электрона. Математически можно формулировать это положение, сказав, что каждому состоянию спина электрона соответствует функция $u(s)$, аргумент которой s есть компонента импульса вращения по оси z , и, следовательно, может принимать только значения $+\frac{\hbar}{4\pi}$ и $-\frac{\hbar}{4\pi}$. Мы имеем, таким образом, дело с функцией своеобразного рода; она принимает не бесчисленное множество значений, а только два значения, одно из которых $u\left(\frac{\hbar}{4\pi}\right)=u_+$ соответствует $s=+\frac{\hbar}{4\pi}$, другое $u\left(-\frac{\hbar}{4\pi}\right)=u_-$ значению $s=-\frac{\hbar}{4\pi}$. Квадраты этих значений u_+ и u_- имеют смысл определенной выше вероятности, так что определенному значению $u(s)$ соответствует совершенно определенное состояние спина.

Совершенно так же поступим мы и тогда, когда нам нужно будет описать состояние спина двух электронов первого и второго. В большом числе опытов, производимых с электронами, находящимися в одном и том же состоянии, мы измеряем компоненты s_1 и s_2 и находим для них значения $\frac{\hbar}{4\pi}$ с одной из следующих комбинаций знаков: $++$, $+-$, $-+$, $--$. Каждой из этих комбинаций соответствует зависящая от состояния определенная вероятность; эти вероятности мы обозначим через u_{++}^2 , u_{+-}^2 , u_{-+}^2 и u_{--}^2 . Значениями этих четырех величин состояние определяется, что можно выразить, сказав, что состояние описывается некоторой функцией $u(s_1, s_2)$, аргументы которой могут принимать только значения $+\frac{\hbar}{4\pi}$ и $-\frac{\hbar}{4\pi}$, так что функция может иметь только четыре значения: u_{++} , u_{+-} , u_{-+} и u_{--} .

Но вследствие неразличимости электронов мы должны предъявить к функции $u(s_1, s_2)$ те же требования, что и к функции $\psi(x_1, \dots, x_2, t)$: она должна быть либо симметричной, либо антисимметричной по отношению к индексам 1 и 2. В противном случае мы утверждали бы о состоянии нечто, чего не может проверить наблюдатель, не обладающий средствами для различения электронов. Разыщем теперь прежде всего симметрическую функцию $u(s_1, s_2)$. Симметрия требует, чтобы для четырех компонент u ничего не менялось, будем ли мы обозначать оба электрона цифрами 1, 2 или 2, 1. Отсюда сейчас же вытекает, что мы имеем симметрическую функцию u , когда $u_{++}=1$, а все остальные компоненты равны нулю. Ибо в этом случае измерение

несомненно дает и для s_1 и для s_2 значение $+\frac{\hbar}{4\pi}$, а в таком случае безразлично, как мы нумеруем частицы. То же имеет место, если только u_{--} отлично от нуля. Однако и состояние, для которого u_{+-} и u_{-+} равны друг другу, а u_{++} и u_{--} обращаются в нуль, также является симметрическим. В самом деле, равенство $u_{+-} = u_{-+}$ означает, что существует одинаковая вероятность найти при измерении положительную компоненту для первого электрона и отрицательную для второго или, наоборот, отрицательную для первого и положительную для второго. Существуют, следовательно, три симметрические функции $u(s_1, s_2)$, и легко видеть, что все остальные симметрические функции составляются из них (при этом мы образуем функцию u , полагая u_{++} и u_{--} произвольными, а u_{+-} и u_{-+} равными друг другу). В отличие от этого существует только одна антисимметрическая функция u ; мы имеем с ней дело, когда u_{++} и u_{--} обращаются в нуль, а u_{+-} и u_{-+} равны по абсолютной величине и противоположны по знаку: $u_{+-} = -u_{-+}$. Эта функция, очевидно, антисимметрична, так как все ее компоненты меняют знак на обратный, если мы станем рассматривать первый электрон как второй, и наоборот. При этом, очевидно, результат измерений вместо $+$ — будет $-$, так что прежнее значение u_{+-} теперь будет соответствовать комбинации $-+$, а значение u_{-+} — комбинации $+-$; обе средние компоненты также меняют свой знак, ибо нулю мы можем с одинаковым правом приписывать знак $+$ и знак $-$. Окончательно мы имеем, таким образом, три симметрические функции $u(s_1, s_2)$, которые мы будем обозначать через u' , u'' , u''' , и одну антисимметрическую — $u_{\text{антис}}$.

Попытаемся теперь так описать состояние атома, чтобы наряду с положением электронов учесть также и их спин. В нашем распоряжении имеются для этого функции $\psi(x_1, \dots, z_2, t)$ и $u(s_1, s_2)$; обе они выражают вероятность — первая того, что при измерении мы найдем электроны в точках P_1 и P_2 , вторая того, что мы найдем для компонент спина значения s_1 и s_2 . Произведение обеих функций даст нам, следовательно, вероятность того, что одновременное измерение положения и спина даст результат $P_1 P_2 s_1 s_2$; поэтому произведение $\psi \cdot u$ мы можем рассматривать как функцию, устанавливающую состояние атома относительно всех величин. Возьмем теперь какой-нибудь энергетический уровень $E_i + E_k$ и построим совокупность функций $\psi \cdot u$, соответствующих ему. Если i и k различны, то существует одна симметрическая и одна антисимметрическая функции $\psi: \psi_{\text{сим}}$ и $\psi_{\text{ант}}$.

Комбинация их с четырьмя возможными функциями и дает следующие восемь возможных произведений:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{sym}} \cdot u'; \quad \psi_{\text{sym}} \cdot u''; \quad \psi_{\text{sym}} \cdot u'''; \quad \psi_{\text{antis}} u_{\text{antis}}; \\ \psi_{\text{antis}} \cdot u'; \quad \psi_{\text{antis}} \cdot u''; \quad \psi_{\text{antis}} \cdot u'''; \quad \psi_{\text{sym}} u_{\text{antis}} \psi_{\text{sym}}. \end{aligned}$$

Из этих восьми функций верхние четыре являются симметрическими, так как произведение двух функций одного и того же характера дает симметрическую функцию. Нижние четыре функции являются антисимметрическими.

Сравним теперь наш результат с опытом. Если бы в природе могли существовать все вычисленные нами состояния, то энергетической ступени $E_i + E_k$ (при $i \neq k$) соответствовали бы четыре возможных орто-состояния и столько же пара-состояний. Фактически, однако, как мы говорили, существует только три орто-состояния и одно пара-состояние. Это заставляет нас принять, что в природе возможны только такие состояния, которые в целом (т. е. с учетом спина) являются антисимметрическими. Это — состояния, описываемые пара-функцией $\psi_{\text{sym}} u_{\text{antis}}$ и тремя орто-функциями: $\psi_{\text{antis}} \cdot u'$, $\psi_{\text{antis}} \cdot u''$, $\psi_{\text{antis}} \cdot u'''$, и кроме того, конечно, все состояния, получаемые из этих путем суперпозиции.

§ 21. Запрещение эквивалентности и периодическая система. Не представляет никакого труда обобщить на атом с произвольным числом электронов те рассуждения, которые мы провели для атома гелия. Представим себе на момент, что электроны различимы, и обозначим их по порядку номерами: 1, 2, 3, ..., n . Тогда каждому состоянию атома можно отнести определенную функцию

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n, t) = \psi(P_1, P_2, \dots, P_n, t),$$

квадрат которой выражает вероятность того, что при измерении мы обнаружим первый электрон в положении P_1 с координатами x_1, y_1, z_1 , второй электрон в P_2 и т. д. Однако вследствие неразличимости электронов это описание имеет смысл только в том случае, если при изменении нумерации электронов, например при перестановке индексов i и k , функция либо останется неизменной, либо изменит только свой знак. В первом случае функция является симметрической, во втором — антисимметрической. Мы будем попрежнему отмечать эти два случая значками sym и antis . Для функции ψ_{sym} имеем, следовательно:

$$\psi_{\text{sym}}(\dots, P_i, \dots, P_k, \dots) = \psi_{\text{sym}}(\dots, P_k, \dots, P_i, \dots),$$

а для функции ψ_{antis} :

$$\psi_{\text{antis}}(\dots, P_i, \dots, P_k, \dots) = -\psi_{\text{antis}}(\dots, P_k, \dots, P_i, \dots).$$

Далее каждому состоянию соответствует определенная функция спина $u(s_1, s_2, \dots, s_n)$, дающая вероятность того, что для компоненты спина по оси z будут получены значения: $s_1 \left(= \pm \frac{\hbar}{4\pi} \right)$, $s_2, \dots$ и т. д. до s_n . Как и функция ψ , эта функция u также должна быть либо симметрической, либо антисимметрической для того, чтобы она давала описание состояния спина, соответствующее возможности наблюдения. Следовательно,

$$u(\dots, s_i, \dots, s_k, \dots) = \pm u(\dots, s_k, \dots, s_i, \dots).$$

Если мы хотим теперь снова объединить оба описания в одно, то мы должны построить всевозможные произведения функций

$$\psi(P_1, P_2, \dots, P_n, t) \cdot u(s_1, s_2, \dots, s_n),$$

квadrat которых дает вероятность получения при одновременном измерении величин положения и спина результата $P_1, P_2, \dots, P_n, s_1, s_2, \dots, s_n$. Основным для решения проблемы о системах с большим числом электронов является предположение о том, что природа допускает только состояния, описываемые по отношению к каждой паре индексов i и k антисимметрической функцией $\psi \cdot u$.

Значение этого предположения заключается в том, что оно приводит к правилу, которое оказалось особенно важным для истолкования периодической системы и которое было сформулировано Паули еще в 1925 г. в виде так называемого запрета эквивалентности. Дело заключается в следующем. Если атомы всегда находятся только в антисимметрическом состоянии, то этим исключается возможность того, чтобы когда-нибудь два электрона одного и того же атома обращались по одной и той же «орбите» (определяемой данными квантовыми числами n, l, m) и чтобы они, кроме того, находились в одинаковом состоянии спина. Такие два электрона входили бы в функцию состояния совершенно равноправно, и их перестановка не могла бы никак влиять на эту функцию. Это означало бы, что функция симметрична по отношению к индексам этих электронов, тогда как фактически мы требуем ее антисимметричности. Поэтому, если в заданном состоянии атома несколько электронов (которые мы

в первом приближении рассматриваем как независимые друг от друга, так что каждый из них «движется» как электрон в атоме водорода) занимают одну и ту же траекторию ϕ_{nlm} , то они должны отличаться друг от друга по спину. Но существуют только два состояния вращения, которые действительно отличаются одно от другого. Первое мы имеем, когда измерение компоненты z дает с несомненностью значение $+\frac{h}{4\pi}$, второе, когда так же несомненно при измерении получается значение $-\frac{h}{4\pi}$. Всякое другое состояние вращения возникает из этих с помощью суперпозиции и может быть разложено на две части, совпадающие с этими состояниями. Поэтому мы вместе с Паули можем утверждать, что в атоме не может быть больше двух электронов на одной и той же траектории, характеризуемой тремя квантовыми числами n , l и m .

Чтобы облегчить дальнейшее изложение, воспользуемся принятой в спектроскопии систематикой обозначений термов. Каждый терм мы будем обозначать символом, состоящим из цифры и одной из букв: s, p, d, f . Цифра дает значение «главного квантового числа», входящего в качестве первого индекса в функцию ϕ_{nlm} ; следующая же за ней буква s, p, d, f указывает, что l равно соответственно 0, 1, 2 или 3¹⁾. Символ $1s$, например, обозначает состояние, для которого $n=1$, $l=0$, символ $3d$ — состояние с $n=3$, $l=2$ и т. д. По принципу Паули легко подсчитать, сколько электронов в атоме может находиться на траектории $1s$. Так как для этой траектории $l=0$, то и $m=0$, так как для m возможны только значения между $-l$ и $+l$. Магнитное квантовое число не увеличивает, таким образом, числа электронов для терма $1s$ в отличие от спина, компонента z которого может иметь значения $+\frac{h}{4\pi}$ и $-\frac{h}{4\pi}$. Таким образом терм $1s$ — и то же имеет место для всякого терма ns — может быть занят не больше, чем двумя электронами. Напротив, состояние типа np является 6-кратным, ибо буква p означает что $l=1$, так что для m существуют три возможных значения: $-1, 0, +1$, каждое из которых в силу различия спина нужно считать дважды. Аналогично легко убедиться в том, что термы nd

¹⁾ Эти обозначения связаны с тем, что термы с $l=0$ создают линии так называемой резкой («Scharf») побочной серии, откуда и берется буква s . Линии главной серии («Prinzipialserie»), диффузной серии (d) и бергманской серии (f) ведут свое начало от термов с l , равным соответственно 1, 2, 3.

являются 10-кратными, термы nf — 14-кратными и т. д. Состояния ns , np , nd , nf в атоме не могут быть заняты больше чем 2, 6, 10, 14 электронами соответственно.

Это правило, впервые установленное Стонером и носящее его имя, дает нам ключ к пониманию периодической системы. Известно, что Бор объяснил периодическое повторение свойств элементов, расположенных в порядке возрастания атомного веса, предположив, что атом построен из ряда оболочек. В элементах H и He первого горизонтального ряда заполняется самая внутренняя оболочка K , в которую могут входить только два электрона. У лития, первого элемента второго ряда, начинается построение оболочки L , которая охватывает восемь электронов и потому заполняется на элементе неоне с порядковым номером 10. Для дальнейших электронов в этой оболочке уже нет места, и потому одиннадцатый электрон натрия располагается вне ее, образуя краевой электрон оболочки M и т. д. Эта теория прекрасно воспроизводит физические и химические факты, и неясным в ней остается только одно: числа электронов в различных оболочках. Она не дает никакого ответа на вопрос, почему оболочка K может вместить только два электрона, оболочка L только восемь и т. д. Причина этого однако становится совершенно ясной, если мы воспользуемся правилом Стонера. Начнем с атома водорода. Этот атом находится в состоянии наименьшей энергии, т. е. в основном состоянии, когда $n=1$; при этом $l=0$, т. е. состояние можно обозначить символом $1s$. Если мы теперь повысим заряд ядра на единицу и присоединим к атому еще один электрон, то в основном состоянии этот электрон также будет находиться на орбите $1s$, так как состояние $1s$ может быть занято двумя электронами. Этим исчерпываются состояния с $n=1$, и потому третий электрон, присоединяющийся в литии, должен удовлетвориться следующим по величине энергетическим уровнем с $n=2$. При $n=2$ мы имеем прежде всего два места типа $2s$, которые занимают литий и бериллий, и затем шесть мест $2p(l=1)$, которые предоставляются электронам атомов от бора до неона. Больше мест с $n=2$ нет, так как l не может иметь значений больших, чем $n-1$. Следовательно, дальше следуют состояния с $n=3$; одиннадцатый и двенадцатый электроны натрия и магния занимают оба места $3s$; следующие шесть мест $3p$ занимают электроны элементов с порядковыми номерами от 13 (алюминий) до 18 (аргон). Если присмотреться внимательно к таблице на стр. 98, то можно было бы ожидать, что дальше начнется заполнение оболочки M , пока не будут заняты

	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f 5g	6s 6p 6d 6f 6g 6h
1 H	1					
2 He	2					
3 Li	2	1				
4 Be	2	2				
5 B	2	2 1				
—						
10 Ne	2	2 6				
11 Na	2	2 6	1			
12 Mg	2	2 6	2			
13 Al	2	2 6	2 1			
—						
18 A	2	2 6	2 6			
19 K	2	2 6	2 6	1		
20 Ca	2	2 6	2 6	2		
21 Sc	2	2 6	2 6 1	2		
—						
28 Ni	2	2 6	2 6 10	—		
29 Cu	2	2 6	2 6 10	1		
30 Zn	2	2 6	2 6 10	2		
31 Ga	2	2 6	2 6 10	2 1		
—						
36 Kr	2	2 6	2 6 10	2 6		
37 Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1	
38 Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2	
39 Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2	
—						
46 Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	—	
47 Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1	
48 Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2	
49 In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1	
—						
54 X	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	
55 Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1
56 Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2
57 La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2
58 Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2
—						
71 Cp	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2
72 Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2
—						
78 Pt	2	2 2	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	—
79 Au	2	2 2	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1
80 Hg	2	2 2	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2
81 Tl	2	2 2	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1
—						
86 Em	2	2 2	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6

все десять мест $3d$; вместо этого у следующих двух элементов — калия и кальция — начинается заполнение оболочки N , в которой реализуются термы $4s$. Причину того, что раньше не заполняется оболочка M , очевидно, нужно искать во взаимном влиянии электронов, которое нарушает правильное продолжение построения. Заполнение термов $3d$ и завершение развития оболочки M происходит у восьми следующих элементов (от скандия до никеля), причем используются и два электрона, ранее находившихся в оболочке N . С 29-го элемента (меди) заполнение этой оболочки начинается вторично и последовательно продолжается до 36-го элемента (криптона), так что все $2 + 6$ траекторий $4s$ и $4p$ оказываются занятыми. В следующем 18-членном периоде процесс, происходивший в ряду от калия до криптона, повторяется. Последовательно возникают сначала два терма $5s$, затем десять термов $4d$. Термы же $5s$ при этом исчезают и заполняются снова в элементах 47 (серебро) и 48 (кадмий), после чего следует заполнение шести уровней $5p$. Для заполнения оболочки N не хватает еще 14 электронов для 14 траекторий $4f$; как раз таково число редких земель, и мы можем поэтому принять, что оболочка N заполняется в ряду от элемента 58 (церий) до элемента 71 (кассиопий). Что касается трех элементов: 55 (цезий), 56 (барий) и 57 (лантан), которые предшествуют редким землям, то первые два присоединяемые здесь электрона попадают на траектории $6s$, а 57-й электрон лантана — на траекторию $5d$. Остальные девять термов $5d$ заполняются у элементов от 72 (гафний) до 78 (платина), для чего используются и два электрона, которые прежде — у цезия и бария — принадлежали оболочке P . Последняя поэтому снова начинает заполняться с элемента 79 (золото), и до элемента 86 (эманация) в ней заполняются траектории $6s$ и $6p$.

Таким образом загадка периодической системы раскрывается. Последовательность чисел 2, 8, 18, 32, которые часто давали повод для необоснованных спекуляций, сводится к возможности замещения двумя электронами траекторий $1s$, восемью электронами — траекторий $2s + 2p$, восемнадцатью электронами — траекторий $3s + 3p + 3d$ и тридцатью двумя электронами — траекторий $4s + 4p + 4d + 4f$. Физика должна была проделать большой путь, чтобы уяснить закон, лежащий в основе этих чисел. Старая теория Бора уже подошла довольно близко к разгадке этой проблемы, но действительное решение требовало введения двух новых положений: с одной стороны, запрета эквивалентности, с другой — учета электронного спина.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И ХИМИЯ.

§ 22. Проблема сил валентности. Для химика атомная теория ценна лишь в том случае, если она дает ему возможность проникнуть в сущность сил валентности. Мы знаем в настоящее время, что эти силы нельзя истолковать на основе классических представлений и без учета спина электронов. Поэтому не приходится удивляться тому, что до последнего времени эта проблема упорно не поддавалась разрешению. Старая идея Берцелиуса, который рассматривал насыщение валентности как электростатическое притяжение, пролежала в забвении около 100 лет, так как она казалась противоречащей тому факту, что и два однородных атома, например два атома водорода, которые могут быть заряжены только одноименно, могут соединиться в молекулу. К этой гипотезе вернулись только тогда, когда выяснилось, что атомы заряжены не в целом, а в отдельных своих составных частях; это давало возможность свести притяжение двух однородных и в целом нейтральных атомов к силам взаимодействия отдельных их частей. Однако до тех пор, пока к проблеме не подходили с методами квантовой механики, эта общая точка зрения не могла развиться в подлинную теорию. Оказалось невозможным обозреть ту игру сил, которая связывает атомы в гомеоплярной молекуле, как H_2 , O_2 и т. п. Только для гетерополярных молекул, вроде HCl , которые, как принято считать, возникают так, что еще до соединения атомов последние превращаются путем обмена электронов в ионы, Коссель и Льюис сумели использовать идею Берцелиуса. Основная идея теории Косселя заключается в том, что атомам нужно приписать известную «склонность» к замкнутым электронным оболочкам типа благородных газов. Так, например, принимается, что натрий стремится к конфигурации предшествующего ему неона, а хлор — к конфигурации следующего за ним аргона. Так как один элемент достигает этого, отдавая свой наружный электрон, принадлежащий оболочке M , а другому для достижения той же цели как раз нужно включить в себя еще один электрон, то процесс образования молекулы $NaCl$ мы можем представлять себе следующим образом. Сначала происходит переход электрона от натрия к хлору, и при этом образуются два противоположно заряженных иона с электронной конфигурацией типа благородных газов, которые и соединяются в молекулу вследствие при-

тяжения этих ионов. Это подтверждается тем, что при электролизе NaCl действительно разлагается на ионы Na^+ и Cl^- . Совершенно так же можно объяснить, например, и соединение MgO как электростатическую связь. Разница лишь в том, что теперь оба иона являются двухвалентными, так как Mg должен отдать два электрона, а кислород присоединить столько же электронов для того, чтобы оба они получили электронную конфигурацию типа неона. Таким образом намечается точка зрения, согласно которой валентность элемента тождественна с числом электронов, отличающим его от ближайшего благородного газа. Особое положение занимает при этом водород, который не стремится к конфигурации гелия, а теряет электрон и остается в виде одного только ядра, как это непосредственно видно из строения соединений HCl , H_2O и т. п.

Не нужно думать, что эти представления Косселя, которые оказались особенно плодотворными в применении к комплексным соединениям, в настоящее время уже устарели. Многие из них, напротив, только в квантовой механике получили свое глубокое обоснование. Но эта теория подходит только к одному определенному роду химических соединений, именно к гетерополярным соединениям, которые характеризуются тем, что в состав их молекул атомы входят в виде ионов. В случае же гомеополярных соединений, где не происходит ионизации атомов, она не дает никаких подходов к решению проблемы. Для объяснения связи такого рода молекул, например молекулы H_2 , до создания квантовой механики существовала только одна возможность. Нужно было представить себе такое подвижное расположение ядер и электронов, чтобы электростатические притяжения и отталкивания, а также центробежные силы частиц, взаимно уравновешивались. Этим путем, однако, не удавалось получить сколько-нибудь удовлетворительных результатов. Одна из главных трудностей заключалась в том, что для того, чтобы модель соответствовала действительному поведению молекулы, она должна была бы быть очень устойчива по отношению к внешним воздействиям. Эту устойчивость, однако, нельзя было получить даже для простейшей молекулы H_2 , и представлялось совершенно безнадежным объяснить ее в случае более сложных молекул. Вероятно, теория отказалась бы служить, даже если бы ей и удалось преодолеть эти трудности. Ибо если истина лежит на стороне квантовой механики, то является заранее безнадежным предприятием попытка объяснить молекулу с помощью модели, которая функционирует по законам механики, неверной для атомного мира.

Успех обещает лишь подход к проблеме, осуществляемый средствами квантовой механики. Первое существенное преимущество при этом заключается в том, что становится излишним расчет динамической модели. Действительно, нас интересует только сила, действующая между двумя сближающимися атомами A и B , а для вычисления этой силы нам достаточно знать для любого расстояния a между ядрами энергию системы, состоящей из A и B . Атомы взаимно отталкиваются или притягиваются в зависимости от того, возрастает или убывает потенциальная энергия системы при уменьшении a . Энергию же согласно соотношениям неопределенности мы можем установить, только отказавшись от всяких сведений о движениях, происходящих в системе. Этим с нашего пути устраняется основное препятствие, так сильно затруднявшее прежние рассуждения. Мы не должны больше заботиться о механизме движения, лежащем в основе молекулы. Напротив, теория запрещает касаться этого вопроса, если мы хотим получить сведения о взаимодействии атомов. Таким образом то обстоятельство, что квантовая механика требует для определения состояния вдвое меньше величин, чем считалось необходимым в классической механике, облегчает решение проблемы, которая раньше не поддавалась никаким усилиям.

§ 23. Молекула H_2 . Вернемся теперь к теории. Начнем с гомеоплярной молекулы H_2 , которая состоит только из двух ядер и двух электронов и потому имеет простейшее строение, какое вообще может иметь молекула. Наш метод будет заключаться в том, что мы сначала проведем рассуждение приближенно, а затем уточним его. Упрощение заключается в том, что сначала мы будем рассматривать молекулу, считая, что между атомами водорода, из которых она построена, нет никакого взаимодействия. Относительно атомов мы предполагаем, что оба они находятся в основном состоянии ($n=1, l=m=0$) и что расстояние между их ядрами равно a . Тогда состояние одного атома, ядро которого находится в начале координат, описывается функцией $\psi(x_1, y_1, z_1)$ (это — та функция, которую мы в теории атома точнее обозначали через ψ_{100}); квадрат каждого значения этой функции дает вероятность того, что измерение обнаружит соответствующий первый электрон в точке x_1, y_1, z_1 . Функция же состояния второго атома, ядро которого лежит на оси x на расстоянии a от начала координат, имеет вид $\psi(x_2 - a, y_2, z_2)$; то обстоятельство, что вместо x_2 мы пишем $x_2 - a$, нужно понимать так, что для второго атома в функцию ψ входят координаты, которые определяют положение электрона по отношению к точке $x = a$,

$y=z=0$, имеющей для второго атома то же значение, что начало координат для первого. Функции $\psi(x_1, y_1, z_1)$ и $\psi(x_2 - a, y_2, z_2)$ определяют два облака вероятности, в которых распределение плотности одно и то же, но которые смещены одно относительно другого на отрезок a по направлению оси x .

Если мы перемножим теперь обе эти функции, то получим произведение:

$$\psi_{12} = \psi(x_1, y_1, z_1) \cdot \psi(x_2 - a, y_2, z_2);$$

квадрат каждого значения этой функции ψ_{12} определяет вероятность того, что при одновременном измерении положения обоих электронов первый будет найден в $P_1(x_1, y_1, z_1)$, а во второй — в $P_2(x_2, y_2, z_2)$. Функция ψ_{12} описывает стационарное состояние молекулы H_2 , соответствующее энергии $2E_1$, где E_1 — энергетический терм атома водорода в основном состоянии. Но ту же энергию будет иметь молекула и в том случае, если мы переменим местами оба атома, т. е. будем иметь состояние:

$$\psi_{21} = \psi(x_2, y_2, z_2) \cdot \psi(x_1 - a, y_1, z_1),$$

отличающееся от ψ_{12} только тем, что теперь вероятность обнаружить при измерении второй атом в P_1 и первый атом в P_2 такова же, какова была прежде вероятность найти первый атом в P_1 и второй атом в P_2 . Энергетический терм $2E_1$ молекулы H_2 является, таким образом, выродившимся, так что согласно принципу суперпозиции всякое состояние, соответствующее энергии $2E_1$, может быть изображено в виде:

$$\psi = c_1 \cdot \psi_{12} + c_2 \cdot \psi_{21}.$$

К этому уравнению применимы, однако, все те же рассуждения, какие мы проводили в § 19. Так как мы не в состоянии отличить один электрон от другого, то мы можем обнаружить только такие состояния, для которых $c_1^2 = c_2^2$. Из этого вытекает, что мы можем принимать только существование симметрической функции $\psi_{\text{sym}} = \psi_{12} + \psi_{21}$ или антисимметрической функции $\psi_{\text{antis}} = \psi_{12} - \psi_{21}$. Поскольку мы пренебрегаем взаимодействием атомов, обоим этим состояниям соответствует одна и та же энергия $2E_1$. Если же учесть в квантово-механическом расчете и это взаимодействие (мы не станем останавливаться на том, как это делается), то для функции ψ_{sym} получается значение энергии $2E_1 + \epsilon'$, а для функции ψ_{antis} некоторое отличное от прежнего значение энергии $2E_1 + \epsilon''$, причем как ϵ' , так и ϵ'' зависят от расстояния a .

Эта зависимость, вычисленная Ф. Лондоном и А. Гейтлером, изображена графически на рис. 31. При этом в качестве единицы на оси абсцисс, где отложено расстояние a , взят радиус первой боровской орбиты, равный $r_0 = 0,532 \cdot 10^{-8}$ см. Как мы видим, антисимметрическое состояние молекулы обуславливает энергию взаимодействия ϵ'' , которая монотонно возрастает по мере уменьшения расстояния a . Это означает, что необходимо затрачивать внешнюю энергию, чтобы уменьшать a , так что в этом состоянии между атомами действуют силы отталкивания, делающие связь атомов невозможной. Поэтому при образовании молекулы

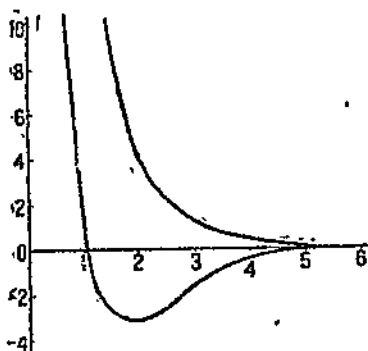


Рис. 31. Энергия взаимодействия атомов водорода в симметрическом и антисимметрическом основном состоянии молекулы H_2 .

антисимметрические состояния исключаются. Напротив, в симметрическом состоянии атомы взаимно притягиваются, если их расстояние больше, чем $0,80 \cdot 10^{-8}$ см, тогда как для меньших расстояний существует отталкивание. Таким образом в этом случае существует положение равновесия, соответствующее расстоянию между атомами, которое изумительно хорошо совпадает с полученным из опыта значением расстояния между ядрами атомов в молекуле H_2 . Из этого же рисунка можно далее определить величину работы диссоциации, т. е. той энергии, которую нужно сообщить молекуле

H_2 , чтобы разделить оба атома. Как видно из рисунка, эта работа равна приблизительно 3,2 вольта (точнее говоря, она равна произведению этого напряжения на элементарный заряд). Фактическое значение работы диссоциации равно 4,3 вольта, но совпадение все же является для приближенного расчета удовлетворительным.

Таким образом два атома водорода могут реагировать при соударении двумя различными способами; либо они оказываются при ударе в антисимметрическом состоянии, тогда они отскакивают один от другого, либо же удар оказывается симметрическим, тогда они связываются в молекулу. Но мы знаем, что согласно принципу Паули в природе могут существовать только состояния антисимметричные относительно координат положения и спина. Поэтому если в молекуле H_2 встречаются два атома

в симметричном относительно координат состоянии, то функция спина $u(s_1, s_2)$, характеризующая состояние вращения обоих электронов, обязательно должна быть антисимметрической, т. е. ее компоненты u_{++} и u_{--} должны быть равны нулю (напоминаем читателю о сказанном в § 20); отличны от нуля могут быть только компоненты u_{+-} и u_{-+} , квадраты которых дают вероятность того, что при измерении компоненты импульса вращения для одного электрона будет получено значение $+\frac{h}{4\pi}$, для другого $-\frac{h}{4\pi}$. Таким образом мы можем сказать, что образование неполярной молекулы H_2 обусловлено двумя электронами, оси спина которых антипараллельны. Это сейчас же объясняет нам, почему не существует молекулы H_2 . Такая конфигурация могла бы быть устойчива лишь в том случае, если бы из трех электронов каждые два имели антипараллельные оси импульса вращения, что, конечно, невозможно. Можно также сказать, молекула H_2 не может существовать, потому что согласно принципу Паули в системе не может быть больше двух электронов на одной и той же траектории

$$n=1, \quad l=m=0.$$

§ 24. Спин и валентность. Согласно тем представлениям, к которым приводит нас молекула H_2 , насыщение валентности заключается в том, что два электрона, один из которых принадлежит атому A , а другой — атому B , взаимно компенсируют друг друга по спину. Если невозможна такая компенсация, то невозможно и образование молекулы. Так, например, относительно атома гелия нам известно, что оба его электрона имеют спин противоположного знака; из этого мы заключаем, что валентность гелия равна нулю, так как спин в атоме гелия уже скомпенсирован и потому не может компенсироваться спином электрона другого атома. В атоме лития имеются три электрона; два из них образуют оболочку K и вследствие противоположности знака своих спинов являются химически безразличными; остается поэтому только один электрон, который может обусловить только одну валентность. Но уже у следующего элемента — бериллия — число валентностей падает снова до нуля, так как у него на траектории $2s$ имеются два электрона с противоположным спином. В ряду от бора до неона атом присоединяет еще шесть электронов, каждый из которых занимает одну из

2р-траекторий: $n=2, l=1, m=-1, 0, +1$. Поэтому бор будет одновалентен, тогда как для углерода возможны валентности два или нуль, смотря по тому, параллельны или антипараллельны спины обоих электронов 2р. В действительности, как известно, углерод является четырехвалентным. Мы должны из этого сделать тот вывод, что, входя в соединение, этот элемент не находится в основном состоянии; один из двух его электронов s превращается в электрон p . Оси спинов всех четырех электронов могут быть при этом расположены параллельно, так как существуют три различных состояния p с параллельным спином¹⁾. Напротив, валентность следующего элемента — азота — может иметь только значения единица или три, потому что здесь два электрона находятся в состоянии s и три — в состоянии p , так что возможны только три или один некомпенсированный спин (то же впрочем будет иметь место, если один из электронов s перейдет в состояние p , так как из четырех электронов p в двух обязательно совпадают направления спина). Из структуры спектра можно, однако, установить, что в основном состоянии атома азота имеются три параллельных спина, так что валентность азота в согласии с опытом должна быть равна трем. Для кислорода валентность падает до двух, так как из шести электронов состояния $n=2$ обязательно должны выделиться две пары, в которых спин компенсируется. В самом деле, если мы имеем два электрона в состоянии s , то они компенсируются, и сверх того компенсируется еще одна пара из четырех электронов p ; если же мы имеем пять электронов p , то спин трех из них направлен в одну сторону, а спин двух других — в противоположную, так что снова две пары компенсируются. Возможность того, что все шесть электронов взаимно компенсируются, также нужно отбросить из спектральных соображений. Наконец, для фтора валентность падает до единицы и для неона — до нуля, так что для элементов второго горизонтального ряда периодической системы получается следующая таблица валентностей:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1	0	1	(2)	3	2	1	0

1) Таким образом, если не обращать внимания на спин, то в углероде заняты уже все четыре состояния, соответствующие $n=2$. Мы должны считать, что эти электроны образуют своего рода замкнутую оболочку, отличающуюся от оболочки неона тем, что она заполнена вдвое менее плотно.

Легче всего можно уяснить себе приведенные соотношения с помощью приведенной на рис. 32 схемы спинов, в которой спины всех восьми электронов оболочки L отмечены стрелками. Из этой схемы сразу видно, что, например, из семи электронов фтора обязательно три пары должны компенсироваться.

Чтобы определить валентности в третьем горизонтальном ряду периодической системы, воспользуемся схемой, изображенной на рис. 33, где нанесены спины 18 электронов, соответствующих состояниям $3s$, $3p$ и $3d$. Для хлора, например, имеющего в оболочке M семь электронов, эта схема дает следующее: Если эти семь электронов принадлежат термам $3s$ и $3d$, как мы это принимали в § 21 для основного состояния Cl , то валентность может иметь только значение единица, потому что, как бы мы

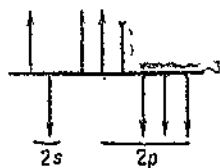


Рис. 32. Схема спинов 8 электронов оболочки L .

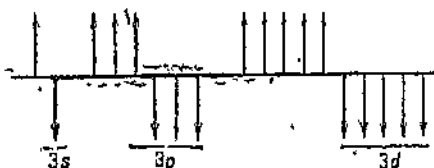


Рис. 33. Схема спинов 18 электронов оболочки M .

ни брали на рис. 33 семь стрелок из числа первых восьми, всегда три пары их взаимно компенсируются. Если же мы допустим возможность того, что при химической реакции электроны s и p превращаются в электроны d , то для семи электронов мы имеем возможность выбирать любые из 18 стрелок; если мы возьмем все семь стрелок одного и того же направления спина, то валентность будет равна семи, если же направление спина будет совпадать только у шести, пяти или четырех электронов, то валентность понизится соответственно до пяти, трех или единицы. Фактически химический опыт показывает, что валентность хлора может быть равна как единице, так и семи. Легко далее видеть, что то же должно иметь место для всех остальных галогенов, кроме фтора, для валентности которого теория в согласии с опытом дает только значение единица.

В заключение отметим еще, что числа валентности для 1-го, 3-го, 5-го и 7-го вертикального столбца периодической системы оказываются нечетными, а для остальных столбцов — четными, так что, если мы будем проходить какой-нибудь горизонтальный

ряд, то четные и нечетные валентности будут чередоваться. Не входя в более глубокие подробности, укажем, что это обстоятельство находится в теснейшей связи с тем, что обусловленная спином кратность термов также принимает в каждом горизонтальном ряду поочередно четные и нечетные значения.

После всего сказанного не остается никаких сомнений в том, что мы можем рассматривать электронный спин как величину, имеющую решающее значение в создании неполярной химической связи. Насыщение гомеополярной валентности двух атомов A и B заключается в том, что при соударении двух атомов увеличивается на единицу число пар электронов с компенсированным спином. Поэтому число свободных валентностей атома равно числу его электронов, спин которых не компенсирован другими электронами того же атома. Если число этих «валентных электронов» равно i , то они имеют результирующий импульс вращения, равный

$\frac{i \cdot h}{4\pi}$ или просто $\frac{i}{2}$, если взять в качестве единицы величину $\frac{h}{2\pi}$. Поэтому, если $\frac{i}{2}$ мы будем называть суммой спинов, то

можно сказать, что число валентностей равно удвоенной сумме спинов. Не нужно забывать, что все это относится только к гомеополярным, а не к ионным соединениям, и что поэтому при применении теории надлежит прежде всего установить, к какому типу принадлежит исследуемое соединение.

Не следует также приписывать спину силы, которыми он не обладает. Можно было бы попытаться объяснить химические факты с помощью предположения, что электроны с одинаково направленным спином отталкиваются, а с противоположным — притягиваются. Это в известном смысле слова правильно, но суть дела не в том, что спин является источником каких-то сил. Правда, вращение электрона создает магнитное поле, но незначительные силы этих полей сами по себе не могли бы произвести никакого действия. Решающее значение спина обусловлено принципом Паули. Притяжение, имеющее место при антипараллельном спине обоих валентных электронов, обусловлено не самим спином, а симметричной относительно координат связью электронов, результатом которой, как мы видели на примере молекулы H_2 , является притяжение: такого рода связь согласно принципу Паули возможна только при антисимметрической функции спина, то-есть при антипараллельном импульсе вращения.

§ 25. Пара- и орто-водород. Химику, однако, все эти рассуждения о природе сил валентности могут показаться не столь убедительными, как те выводы квантовой механики, которые привели к открытию двух новых, ранее неизвестных модификаций водорода. В 1929 г. Эйкен и Бонгеффер показали экспериментально, что молекула H_2 в основном состоянии может встречаться в двух видах, которые получили название орто-состояния и пара-состояния, так как их теоретическое объяснение совершенно тождественно объяснению орто-гелия и пара-гелия.

Напомним еще раз развитую в § 23 теорию водородной молекулы. Эта теория была неполной, так как мы занимались только силами, обуславливающими связность молекулы. Эти силы вытекали из симметрического взаимодействия электронов, и потому тогда было естественным интересоваться только движениями электронов. О том, что и ядра атомов обладают подвижностью, мы могли не беспокоиться, так как это обстоятельство не имеет ничего общего с силами валентности. Это и давало нам право считать, что ядра находятся на постоянном расстоянии a , что, конечно, не соответствует действительности. Фактически, конечно, оба ядра колеблются друг относительно друга, и, кроме того, образованная ими «гантель» может вращаться вокруг оси, перпендикулярной к прямой, соединяющей оба ядра. В первой форме движения молекула H_2 представляет собой осциллятор, во второй — ротатор. Нужно, однако, иметь в виду, что в квантовой механике мы не можем представлять себе ни колебание, ни вращение в обычных пространственно-временных формах. Напротив, каждое из этих движений описывается соответствующей функцией вероятности, которая получается как решение составленного по правилам § 11 уравнения Шредингера. При этом каждому виду движения соответствует свое уравнение. Таким образом, если мы теперь обозначим расстояние между ядрами через x , то для колебаний существует бесконечная последовательность функций $\psi_i(x)$, каждая из которых соответствует определенной колебательной энергии E_i и дает в знакомом уже нам смысле слова описание стационарного состояния колебания. Для этого состояния возможны только скачкообразные изменения, которые создают «колебательный спектр»

$$\nu = \frac{E'_i - E'_k}{h}.$$

То же относится и к вращательным движениям молекулы. Если мы обозначим через φ угол, который «штанга гантели» образует

с некоторым постоянным направлением, то стационарное состояние вращения описывается функцией $\psi_i(\varphi)$, квадрат которой для каждого значения φ дает вероятность того, что при измерении будет получено именно это значение φ . Собственные значения E_i'' , соответствующие функциям $\psi_i(\varphi)$, представляют собой энергию, сообщаемую молекуле вращательным движением в состоянии i . Ее скачкообразные изменения создают «ротац и о н н ы й спектр»

$$\nu = \frac{E_i'' - E_k''}{h},$$

и, следовательно, в общей эмиссии молекулы H_2 накладываются друг на друга три различных спектра, соответствующие трем различным видам движений, которые может совершать молекула.

Для дальнейшего нам, однако, недостаточно просто характеризовать вращательные состояния символом $\psi_i(\varphi)$; нужно эти функции действительно знать. Мы примем поэтому к сведению, что эти функции вычисляются из очень простого волнового уравнения и имеют вид:

$$\psi_i(\varphi) = \sin i\varphi,$$

где i может иметь значения: 0, 1, 2, ...; при этом соответствующие значения энергии оказываются равными:

$$E_i'' = \frac{i(i+1)\hbar^2}{8\pi I},$$

где I есть момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной к прямой, соединяющей атомы. Нужно ясно представлять себе следующее: от функции $\psi_i(\varphi)$ мы должны наперед потребовать, чтобы ее квадрат для любого угла φ давал то же значение, что и для угла $\varphi + 180^\circ$. В самом деле, увеличение или уменьшение угла φ на 180° приводит к такому положению ядер, которое отличается от первоначального только перестановкой ядер; но ядра молекулы H_2 совершенно тождественны друг к другу, и потому нет никакой возможности установить, соответствует ли найденный в некотором эксперименте угол значению φ или $\varphi + 180^\circ$. Поэтому описание ротационного состояния имеет смысл лишь в том случае, если при нем каждой паре значений φ и $\varphi + 180^\circ$ соответствует одна и та же вероятность, т. е. если

$$[\psi(\varphi)]^2 = [\psi(\varphi + 180^\circ)]^2.$$

Отсюда следует, что $\psi(\varphi + 180^\circ)$ должно равняться либо $+\psi(\varphi)$, либо $-\psi(\varphi)$. Этому требованию действительно удовлетворяют наши функции $\sin i\varphi$, потому что для четного i ($i=0, 2, 4, \dots$) $\sin i(\varphi + 180^\circ) = \sin i\varphi$, а для нечетного i ($i=1, 3, 5, \dots$) $\sin i(\varphi + 180^\circ) = -\sin i\varphi$. Поэтому все функции ψ с четным порядковым номером не изменяются при перестановке обоих атомных ядер, т. е. являются симметричными по отношению к координатам атомных ядер, тогда как антисимметрические функции, соответствующие нечетному i , меняют при этом свой знак. Как и для гелия состояния первого рода мы будем называть парасостояниями, а состояния второго рода — орто-состояниями.

Теория атома гелия показала далее, что два состояния, одно из которых описывается симметрической, а другое антисимметрической функцией, никогда не могут комбинироваться друг с другом. Поэтому могло бы казаться, что водород никогда не может перейти из орто-состояния в пара-состояние или наоборот. Такое заключение, однако, было бы неверно, ибо согласно квантовой механике вероятность перехода всегда определяется только общим характером состояний, между которыми должен произойти переход; нельзя учитывать только ту часть начального и конечного состояния, которая обусловлена вращением. Общее же состояние молекулы описывается произведением трех функций, из которых первая устанавливает состояние движения электронов, вторая — колебательное и третья — вращательное движение молекулы. В каждую из этих функций, которые мы будем дальше коротко называть функциями ψ_1, ψ_2, ψ_3 , входят координаты обоих ядер. Более детальное их изучение показывает, что функция ψ_1 может быть иногда симметрична, иногда антисимметрична по отношению к координатам ядер, функция же ψ_2 всегда симметрична. Поэтому общее состояние молекулы будет симметрично или антисимметрично, смотря по тому, совпадает или не совпадает характер обеих функций ψ_1 и ψ_3 . Запрет комбинаций гласит только, что состояние первого рода никогда не переходит в состояние второго рода. Как мы сейчас увидим, этот запрет не исключает возможности перехода из ротационного орто-состояния в пара-состояние, и наоборот. Такой переход, изменяющий характер функции ψ_3 , очевидно, возможен, если одновременно и электронное состояние меняется так, что функция ψ_1 изменяет свой характер. Это важно потому, что без одновременного скачка функции ψ_1 ротационное состояние вообще изменяться не может, ибо правило § 17 в применении к этому случаю дает отличную от нуля

вероятность только для таких двух ротационных состояний, которые соответствуют двум последовательным функциям $\psi_1: \sin n\varphi$ и $\sin(n+1)\varphi$. Это означает, что возможны только переходы из орто-состояний в пара-состояния, и наоборот; и этот переход предполагает, что одновременно меняется и характер электронного состояния, так как общее состояние должно оставаться симметрическим.

Это дает возможность сделать интересные выводы относительно спектра, испускаемого молекулой H_2 . Положим сначала, что молекула H_2 может существовать только в антисимметрическом основном состоянии (опыт показал, что это действительно так). Положим, что некоторая молекула удовлетворяет этому требованию, находясь в состоянии симметрическом относительно функции ψ_1 и антисимметрическом относительно функции ψ_2 . Тогда, для того чтобы вообще могла быть испущена какая-нибудь линия ротационного спектра, функция ψ_1 должна перейти в функцию антисимметрическую, причем освобождается энергия $E_i - E_k$, связанная, стало быть, только с движением электронов. Это дает функции ψ_2 возможность одновременно перейти из антисимметрической в симметрическую, и ротационное квантовое число i совершает один из переходов: $1 \rightarrow 0$, $3 \rightarrow 2$, $5 \rightarrow 4$, вообще перескакивает от нечетного значения к четному (переходы $2 \rightarrow 1$, $4 \rightarrow 3$ и т. п. невозможны). С помощью приведенных выше выражений для энергии мы получаем, таким образом, для освобождающейся ротационной энергии $E''_n - E''_{n-1}$, присоединяющейся к энергии $E_i - E_k$ выражение:

$$E''_n - E''_{n-1} = \frac{[n(n+1) - (n-1)n] \hbar^2}{8\pi^2 I} = \frac{n\hbar^2}{4\pi^2 I}$$

($n=1, 3, 5, \dots$). Если мы разделим сумму $E_i - E_k + E''_n - E''_{n-1}$ на $\hbar$, то получим для совокупности линий ν , которые могут возникнуть при электронном переходе $i \rightarrow k$, закон

$$\nu = \frac{E_i - E_k}{\hbar} + \frac{n\hbar}{4\pi^2 I} = \nu_0 + \frac{n\hbar}{4\pi^2 I}$$

($n=1, 3, 5, \dots$). Это соответствует совокупности очень близких друг к другу линий с постоянной разностью частот между ними, равной $\frac{\hbar}{4\pi^2 I}$. Эти линии образуют так называемую полосовую серию. Таким образом каждый подходящий электронный переход $i \rightarrow k$ дает, если наше предположение верно, полосу,

состоящую из линий, которым соответствуют только нечетные значения n .

Опыт подтверждает, однако, это заключение только для молекулы O_2 , но не для молекулы N_2 . Полосы спектра N_2 содержат как линии, соответствующие нечетным значениям n , так и линии с четными значениями n , причем наблюдается чередование интенсивности этих линий: линии первого рода оказываются приблизительно в три раза интенсивнее линий второго рода. Мы заключаем отсюда, что наши три функции ψ_1, ψ_2, ψ_3 все еще не исчерпывают всех возможностей движения молекулы N_2 ; к ним надлежит прибавить еще четвертую функцию ψ_4 . Эту возможность мы получаем, предположив, что не только электроны, но и атомные ядра обладают спином, компонента которого в направлении z равна $+\frac{h}{4\pi}$ или $-\frac{h}{4\pi}$. Функция ψ_4 становится при

этом тождественной с введенной в § 20 функцией $u(s_1, s_2)$, в которой, однако, s_1 и s_2 представляют собой не импульсы вращения обоих электронов, а импульсы вращения атомных ядер. Мы видели, что функция ψ_4 может осуществляться для двух неразличимых частиц в трех симметрических формах u', u'', u''' и в одной антисимметрической u_{antis} . Наблюдающееся в полосах молекулярного спектра N_2 чередование интенсивности получает таким образом совершенно ясное объяснение. С симметрической функцией ψ_1 может при этом комбинироваться либо симметрическая функция ψ_2 (т. е. пара-функция, четное n) совместно с u_{antis} , либо антисимметрическая функция ψ_3 (т. е. орто-функция, нечетное n) совместно с u', u'' или u''' . Отсюда следует, что орто-состояний должно быть в три раза больше, чем пара-состояний. Если функция ψ_1 совершает скачок от симметрической к антисимметрической, то в первом случае возникает одна из линий $2 \rightarrow 1, 4 \rightarrow 3, 6 \rightarrow 5$ и т. д., причем каждая линия является простой (ординарной); во втором же случае мы имеем один из переходов $1 \rightarrow 0, 3 \rightarrow 2, 5 \rightarrow 4$ и т. д., каждый из которых может осуществляться, если учесть симметрическую функцию u , тремя различными способами. Поэтому линии второго рода должны встречаться вдвое чаще, чем линии первого рода, чем и объясняется наблюдающееся чередование интенсивности в полосатом спектре молекулы.

В соответствии со сказанным мы можем охарактеризовать обе модификации водорода следующим образом. Молекулы орто-водорода находятся в антисимметрическом ротационном состоя-

нии и спин их ядер является симметрическим; напротив, для молекул пара-водорода вращение симметрично, а ядерный спин антисимметричен. Так как существуют три симметрические функции спина и только одна антисимметрическая, то нужно ожидать, что в водороде (при не слишком низких температурах) оба сорта молекул смешаны в отношении 3:1, так что нормальный водород содержит 25% молекул в пара-модификации. Фактически, как мы видели, из упоминавшегося чередования интенсивности можно определить именно это соотношение числа молекул того и другого сорта. Еще ярче, однако, подтверждается это значение ходом удельной теплоемкости водорода в зависимости от температуры.

При теоретическом определении удельной теплоемкости сначала подсчитывают среднюю энергию, которую нужно сообщить одной молекуле исследуемого газа, чтобы повысить интенсивность теплового движения от того значения, которое соответствует некоторой температуре T_1 до значения, соответствующего температуре $T+1$. Мы будем, однако, рассматривать здесь не всю удельную теплоемкость, а только часть ее C_R , называемую ротационной теплоемкостью и связанную с вращательным движением молекул, т. е. представляющую собой энергию, потребляемую молекулами при повышении температуры на 1° для повышения их вращательного движения. Согласно классической теории газов величина C_R не должна была бы зависеть от температуры и должна была бы иметь постоянное значение $1,98 \text{ кал на моль}$. Этому заключению противоречит, однако, опыт, который показывает, что для высоких температур величина C_R имеет требуемое теорией значение, но по мере уменьшения температуры она падает и практически достигает значения нуля при температуре около 70° (по абсолютной шкале). Еще старая квантовая теория оказалась в состоянии объяснить это уменьшение ротационной теплоемкости, показав, что применение статистической механики к ротатору, энергия которого может меняться только определенными скачками, дает уменьшение удельной теплоемкости по мере падения температуры. Однако расчет дал для температурного хода теплоемкости кривую, которая не совпадала с результатами точных измерений. Причину этой неудачи мы можем теперь видеть в том, что старая теория рассматривала водород как однородное вещество, тогда как фактически он представляет собой смесь двух модификаций с различными ротационными теплоемкостями: C_R^{para} и C_R^{ortho} . Теоретический температурный ход этих теплоемкостей изображен на рис. 34 двумя сплошными

кривыми. Как видим, кривая для C_R^{para} всюду лежит выше, чем кривая для C_R^{ortho} ; в отличие от последней кривой, которая монотонно снижается при охлаждении газа, кривая для C_R^{para} при этом сначала поднимается и начинает падать только примерно от 170° абс. С помощью обеих кривых, относящихся к чистому пара- и орто-водороду, легко вычислить ротационную теплоту, соответствующую некоторой смеси обеих этих модификаций. К такой смеси относится третья, пунктирная, кривая, на рис. 34, изображающая температурный ход величины C_R для водорода, содержащего 25% молекул в пара-состоянии. Мы говорили уже, что нормальный водород должен иметь именно такой состав, поэтому прекрасное совпадение этой кривой с эмпирически определенной зависимостью ротационной теплоемкости от температуры нужно рассматривать как блестящее подтверждение теории.

Согласно теории, однако, указанный состав смеси должен иметь место только при высоких температурах. Для низких температур (ниже 70° абс.) вычисления показывают, что соотношение между пара- и орто-молекулами должно изменяться по мере понижения температуры в пользу пара-молекул. При достаточном охлаждении состав водорода должен измениться, причем все большее количество молекул будет переходить из орто-состояния в пара-состояние. Такие переходы (при которых электронная функция ψ не изменяется) могут осуществляться благодаря спину ядер, который одновременно изменяется, превращаясь из симметрического в антисимметрический и тем сохраняя общий антисимметрический характер молекулы.

Однако, как показывают вычисления, вероятности переходов, обусловленных спином ядра, очень малы, вследствие чего водород можно охлаждать без того, чтобы он заметным образом изменял свой состав. Превращение орто-модификации в пара-

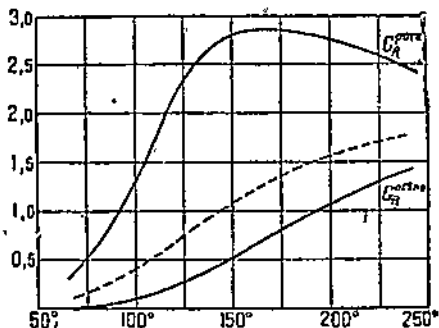


Рис. 34. Температурный ход ротационной теплоемкости орто- и пара-водорода. Пунктирная кривая относится к смеси с содержанием 25% пара-водорода.

модификацию идет очень медленно. Как показал Эйкен, можно ускорить установление равновесия, подвергая охлажденный водород сильному давлению (от 100 до 200 *ат*). При этом увеличивается число соударений между молекулами и облегчается превращение. Подобным образом удавалось повысить содержание пара-водорода от 25% почти до 100%, причем для всех концентраций был обнаружен требуемый теорией температурный ход теплоемкости. Бонгеффер форсировал установление равновесия еще более простым способом с помощью древесного угля, который оказался катализатором и при 21° абс. уже в течение 20 мин. доводил содержание пара-молекул до 99,7%.

Исследование полученного таким образом почти чистого пара-водорода показало, что ему соответствует более высокое давление испарения и более низкая точка кипения, чем обычному водороду. Далее измерения подтвердили ход удельной теплоемкости кривой C_p^{para} на рис. 34, дав, например, для 161° значение 2,79 *кал.* Замечательно, что соответствующее исследование для орто-водорода невозможно, так как концентрацию его нельзя повысить больше, чем до 75%.
