

## ПРИНЦИП ФРАНКА-КОНДОНА И СМЕЖНЫЕ ВОПРОСЫ\*)

Э. Ю. Кондон\*\*)

Обзор исторического развития и современного состояния некоторых вопросов молекулярной физики может служить напоминанием прогресса, сделанного в этой области за последние два десятилетия.

Вспомним, что в 1925 г. ядерной физики ещё не существовало и высоковольтная аппаратура почти отсутствовала, если не считать лабораторий рентгеновских лучей. Почти всё, что было известно о космических лучах, ограничивалось фактами увеличения ионизации с высотой и способности этих лучей проникать далеко в глубь озёр. Об электронных зонах в твёрдых телах ещё никто ничего не слышал, и слово полупроводник в сущности было неизвестно.

Современный молодой физик может подумать, — «что же интересного существовало в те дни для физиков?» Ответ, конечно, состоит в том, что физики тогда мучились над вопросами, которые студенты теперь усваивают с такой лёгкостью, что даже трудно себе представить, что было время, когда эти вещи вообще не были известны.

Квантовой механики в 1925 г. не существовало. Хотя де-Бройль и опубликовал свою диссертацию в 1924 г., но в то время я ещё не встречал человека, который её читал серьёзно. Мы квантовали с помощью  $\int pdq = nh$ -метода Бора и Зоммерфельда и пытались подойти к вопросу о вероятности радиационных переходов с помощью приближённого и туманно сформулированного приёма, основанного на принципе соответствия Бора, согласно которому радиационные квантовые переходы связаны или ставятся в соответ-

\*) E. U. Condon, American Journal of Physics, 15, 365 (1947). Перевод Белла.

\*\*\*) Доклад уходящего в отставку президента Американского физического общества, произнесённый 31 января 1947 г. в Нью-Йорке.

«Прошу извинения за включение моей фамилии в заглавие этой статьи, но это, повидимому, согласуется с уже хорошо установившейся терминологией.

В статье я просто буду говорить о «Принципе». Проф. Раби однажды сказал мне, что «Принцип» — настоящее благо для лекторов по атомной физике, так как его столь легко понять, что всегда можно к одной или двум соответствующим лекциям не готовиться». — (Э. Кондон).

ствие с некоторыми членами разложения Фурье для квазипериодических движений механической системы<sup>1</sup>.

Теория Бора весьма красиво объяснила спектр атома водорода и дуговые спектры щелочных металлов. Однако дублетность *D*-линии натрия оставалась глубокой тайной, разрешение которой дала в конце концов гипотеза Гаудсмита и Юленбека о вращающемся электро-не. Далее, старая квантовая теория бросала не мало света на вопрос об инфракрасных и электронных спектрах двухатомных молекул. Чисто вращательные, вращательно-колебательные и электронные системы полос были выделены, проанализированы и использованы для получения интересных количественных данных для наиболее важных молекул. Тем не менее, и здесь также были загадочные вещи; так, например, изотопическое смещение между  $\text{HCl}^{35}$  и  $\text{HCl}^{37}$ , и также некоторых других молекул, требовало, чтобы колебательным уровням были приписаны полужелые квантовые числа.

#### ПЕРВЫЕ МЫСЛИ О «ПРИНЦИПЕ»

В то время я был студентом последнего курса Калифорнийского университета в Беркли. Эрнст Лоуренс был студентом последнего курса в Иэльском университете и на всём свете не было ни одного циклотрона, даже в Беркли.

Там, в отделе физики научными руководителями были профессора Р. Бэрдж и Л. Леб — первый в области молекулярных спектров, второй по всем вопросам прохождения электричества через газы.

В течение 1925—1926 г. под руководством Бэрджа проводился семинар по молекулярным спектрам, который невозможно переоценить. Тогда, как и всегда, его работа отличалась самым точным и тщательным изучением имевшихся данных и их связи с теорией. Я до сих пор помню, какое волнение мы испытывали, когда Бэрдж показал с большой точностью, что раздувание вращающихся молекул, которое можно усмотреть из их чисто вращательного спектра, согласуется с теми значениями, которые получаются из колебательно-вращательных и электронных спектров. Это он первый собрал все существовавшие данные по исследованным электронным полосатым спектрам—их было тогда примерно дюжина—и ясно осознал основные эмпирические факты по распределению интенсивностей, которые в дальнейшем были объяснены Принципом. Я так подробно освещаю этот момент потому, что без его стимулирующего руководства я вообще не подозревал бы о существовании проблемы распределения интенсивности в полосатых спектрах.

В Геттингене проф. Джемс Франк очень интересовался фотохимическими реакциями и в особенности диссоциацией паров иода при поглощении света. Он читал доклад перед фарадеевским обществом в Лондоне<sup>2</sup>, в котором впервые была высказана основная идея Принципа в связи с вышеупомянутой проблемой.

Оттиск этой статьи был послан Франком его ученице, доктору Герте Шпонер, которая в это время была в Беркли. Она дала мне прочесть статью и так как я только что познакомился на семинаре Бёрджа с эмпирической картиной распределения интенсивности в полосатых спектрах, мне сразу стало ясно, каким образом следует обобщить идеи Франка ещё немного, чтобы получить полную картину. Более того, семинар Бёрджа дал мне хорошую критическую компиляцию существующих данных, которая позволила быстро проверить основные идеи количественно.

Эта работа была полностью выполнена в течение нескольких дней. Спустя неделю после того как доктор Шпонер показала мне статью Франка, мною была закончена вся расчётная работа для моей статьи 1926 г.<sup>3</sup>. Но посмотрим, каково тогда было положение вещей.

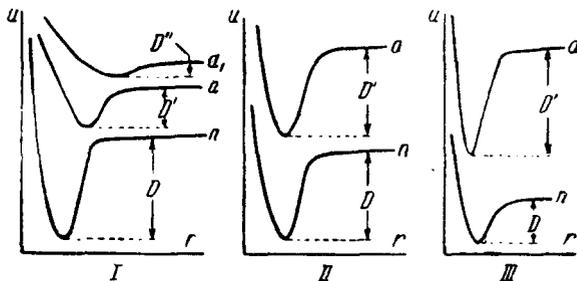


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии, взятые из статьи Франка<sup>2</sup>.

Рис. 1 заимствован из статьи Франка<sup>2</sup>. Франк указал, что благодаря большой массе ядер в молекуле электронный переход не может непосредственно влиять на их относительные импульсы, вследствие чего наиболее вероятными будут те переходы, которые ближе всего соответствуют Принципу. Таким образом, если для молекулы иода кривые имеют вид группы I на рис. 1, то молекула, которая первоначально не колеблется, охотнее всего будет поглощать свет, который переводит её в состояния интенсивной вибрации или в состояния с энергией, превышающей энергию диссоциации, что приводит к фотохимической диссоциации молекулы.

Конечно, отсюда нетрудно было сделать следующий шаг и понять, что если молекула первоначально колеблется, то Принцип утверждает, что имеют место переходы к тем состояниям, которые требуют наименьшего мгновенного перераспределения относительного положения и импульса. Более того, интуитивно чувствовалось, что электронный переход достаточно независим от колебания ядер и поэтому он должен происходить с равной вероятностью в любой фазе колебательного движения ядер. Это вовсе не очевидно и, вероятно, не вполне точно. Мыслимо, например, что переход электрона возбуждается колебательным движением в молекуле, причём таким образом, что он чаще всего происходит в фазе максимальной относительной скорости. Однако это не так. Считая все моменты перескока электрона одинаково вероятными, наиболее вероятными колебательными

переходами будут те, которые связаны с точками поворота ядерного колебания; ведь здесь ядра двигаются медленнее и большая доля времени проводится в таких областях.

Эта идея породила рис. 2, заимствованный из моей статьи 1926 г.; он показывает, что существуют два наиболее благоприятствующих изменения колебательных квантовых чисел, связанных с неисчезающими значениями первоначального колебательного квантового числа.

Всё дело в том, что ряд полосатых спектров был хорошо изучен и поэтому оказалось возможным изобразить форму кривых потенциальной энергии довольно точно, а также указать их относительное расположение. Около минимума кривая имеет вид параболы

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 + \dots$$

Значение  $k$  можно получить из частоты колебаний  $\nu$ , так как если  $\mu$  есть приведённая масса, то  $2\pi\nu = (k/\mu)^{1/2}$ ;  $r_0$  получается из значения

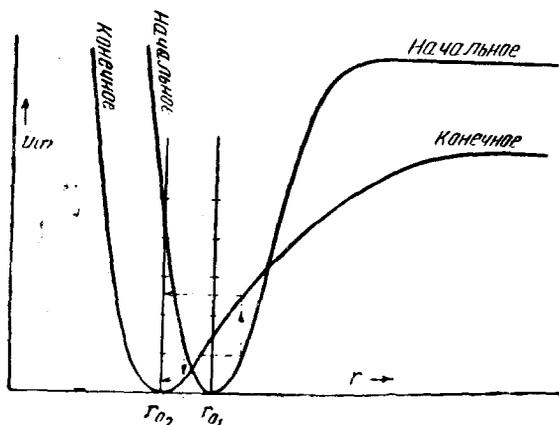


Рис. 2. Графическое изображение благоприятствуемых переходов; взято из статьи автора 1926 г.<sup>8</sup>

момента инерции, который в свою очередь можно определить количественно из наблюдаемых вращательных энергетических уровней. Если  $\nu$  или  $r_0$  мало меняются, то кривые рис. 2, очевидно, подобны и лежат одна близко к другой, так что по Принципу требуется малое или нулевое изменение колебательного квантового числа. Но если  $r_0$  сильно меняется, то кривые сильно расходятся и Принцип требует больших изменений колебательного квантового числа. Оба случая были обнаружены в данных, имевшихся в 1926 г. Принцип торжествовал постольку, поскольку случаи больших изменений колебательного квантового числа правильно связывались со случаями больших изменений равновесного междуядерного расстояния, и обратно.

Следует напомнить, что существовавшие данные об интенсивностях были лишь грубыми оценками, основанными на почернении фотопластинок без поправок на зависимость чувствительности пластинок от длины волны, причём последние в некоторых системах по-

лучения можно определить количественно из наблюдаемых вращательных энергетических уровней. Если  $\nu$  или  $r_0$  мало меняются, то кривые рис. 2, очевидно, подобны и лежат одна близко к другой, так что по Принципу требуется малое или нулевое изменение колебательного квантового числа. Но если  $r_0$  сильно меняется, то кривые сильно расходятся и Принцип требует больших изменений колебательного квантового числа.

лос занимают довольно большой интервал. Тем не менее, не было сомнения в том, что Принцип по существу правилен.

Любопытно, что мои вычисления плохо согласовались с экспериментальными данными для иода, т. е. именно для той молекулы, которая привела Франка к качественному открытию основной идеи. Это меня очень беспокоило, и я долго искал ошибку в вычислениях, пока, наконец, не послал свою статью 1926 г. для опубликования, оставив вопрос о большом расхождении для иода открытым. Примерно год спустя ошибка была раскрыта проф. У. Лумисом. Оказалось, что я использовал значение момента инерции для 26-го колебательного уровня возбуждённого электронного состояния, которое участвует в спектре флуоресценции иода, считая, что оно совпадает со значением момента инерции неколеблющихся молекул. Когда эта ошибка была исправлена, иод согласовался с Принципом не хуже всех других молекул<sup>4</sup>.

Учёный совет Калифорнийского университета был достаточно дальновидным, чтобы принять статью как докторскую диссертацию. Интересно отметить, однако, что в то время ортодоксальная теоретическая физика была настолько связана с принципом соответствия Бора, что референт Physical Review с неохотой рекомендовал статью для опубликования. Он её считал неверной, так как подход к задаче не был основан на амплитудах Фурье классического движения.

Простая классическая картина 1926 г. всё же не была исчерпывающей. Основную оставшуюся загадку можно было сформулировать так: насколько точен Принцип? или: что определяет степень его неточности?

Кривые потенциальной энергии расположены определённым образом, так что Принцип приводит к довольно определённому выводу относительно наиболее благоприятствуемого перехода. Фактически же, хотя предсказания наиболее благоприятствуемого перехода были в хорошем согласии с экспериментальными фактами, но не было указаний относительно того, почему же могут иметь место и другие переходы, и как следует вычислять их интенсивности. Это было серьёзным недостатком теории, который проф. Бэрдж не поколебался указать мне.

Годом позже, в 1927 г., мы все познакомились с принципом неопределённости Гейзенберга как одним из основных положений квантовой механики. Но в 1926 г. никому не приходило в голову, что принципиально неверно говорить о каких-то определённых значениях координат и импульса ядер, которые не меняются при электронных переходах. Оглядываясь назад, становится ясно, что всё же можно было до этого додуматься, потому что статистическая механика имела дело с элементарными ячейками конечной ширины в фазовом пространстве и принцип неопределённости тесно связан с этим представлением. Однако, как это бывает и в других случаях, в теоретической физике непредусмотрительность часто оказывается лучше предусмотрительности.

### КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА

Всё, что я только что описал, произошло весной 1926 г. Матричная механика уже была создана, но матричное исчисление было настолько сложным, что трудно было вложить в него физический смысл \*). Знаменитые статьи Шредингера по волновой механике только начали появляться, и только осенью 1926 г. Борн впервые дал вероятностную интерпретацию  $|\psi|^2$ , которая с необходимостью следует из рассмотрения задач о столкновениях и противопоставляется более гидродинамическим интерпретациям, возможным, вообще, для замкнутых систем.

Осенью 1926 г. я поехал в Геттинген.

Выход больших идей был настолько велик в тот период (1926—1927 г.), что создавалось совершенно неправильное представление о нормальной скорости прогресса теоретической физики. Большую часть года приходилось болеть интеллектуальным несварением желудка, что имело весьма удручающее действие.

Помимо изучения текущих статей, я пытался решать основную проблему квантовой механики, лежащую в основе всей молекулярной динамики, а именно, найти оправдание метода, по которому сначала определяются электронные состояния для фиксированных положений ядер, так что энергетические уровни электронов зависят параметрически от координат ядра и служат теми функциями потенциальной энергии, которые определяют движение ядер.

Оправдание, конечно, связано с малостью массы электрона по отношению к массе ядра, но мне так и не удалось провести доказательства. Позже эта задача была рассмотрена в фундаментальной статье Борна и Опенгеймера<sup>5</sup>, которую, кстати, я никогда до конца не мог понять. Но Борн такой великий мастер видеть всё в физике как «разложение по малому параметру каппа», что, очевидно, следует считать, что всё в порядке. Статья Борна и Опенгеймера принадлежит к тем трудным статьям, которые чаще цитируются, чем читаются.

Эти исследования, однако, не содействовали выяснению отношения Принципа к общим положениям квантовой механики. Хотя этот вопрос и обсуждался в короткой статье, написанной в Геттингене, он всё же не получил должного внимания вплоть до осени 1928 г., когда была написана статья<sup>4</sup> в Принстоне. Суть рассуждения состоит в том, что волновая функция двухатомной молекулы приближённо выражается произведением волновой функции электронов (причём координаты ядер входят как параметры) на волновую функцию, описывающую движение ядер, например,

$$\psi = u(x_e, x_n) v(x_n),$$

\*) Я хорошо помню, как осенью 1926 г. в Геттингене проф. Давид Гильберт сказал в этой связи своим студентам: «Физика стала слишком трудной для физиков».

где  $x_e$  символически обозначает координаты электронов и  $x_n$  — координаты ядер. Следовательно, матричный элемент такой величины, как дипольный момент, который определяет вероятность радиационных переходов, будет иметь вид

$$M_{12} = \int_e \int_n \psi_1 M(x_e, x_n) \psi_2 dx_e dx_n = \int_n \bar{v}_1(x_n) M_{12}(x_n) v_2(x_n) dx_n,$$

где

$$M_{12}(x_n) = \int \bar{u}_1(x_e, x_n) M(x_e, x_n) u_2(x_e, x_n) dx_e.$$

Величина  $M_{12}(x_n)$  есть матричный элемент дипольного момента, считая ядерные координаты скорее параметрами электронной задачи, чем динамическими координатами. Она характеризует рассматриваемый электронный скачок и, следовательно, одинакова для всех колебательных переходов полосатого спектра.

Ядерная волновая функция  $v(x_n)$  может оказаться довольно сложной для многоатомных молекул, но для двухатомной молекулы она имеет вид произведения функции радиальной координаты  $R(r)$  на сферическую гармонику простого движения при условии сохранения углового импульса.

Трудно сказать что-либо относительно  $M_{12}(x_n)$ . Более того, до сих пор вычисление в явном виде не проведено ни для одного конкретного случая. Естественно, однако, предположить, что она будет медленно меняющейся или гладкой функцией  $r$  в том малом интервале изменений  $r$ , в котором радиальные волновые функции имеют существенное значение.

Радиальные функции  $R(r)$  имеют довольно близкое отношение к соответствующему классическому колебательному движению в согласии с общим соотношением, устанавливаемым приближением Вэнцеля-Бриллюэна-Крамерса. Согласно этой аппроксимации волновая функция имеет вид

$$R(r) = \frac{1}{4p^{1/2}} \cos \left[ \frac{2\pi}{h} \int^r p dr + \alpha \right]$$

в области классического движения и быстро стремится к нулю вне этой области, где преобладает фактор вида

$$\exp \pm \left[ \frac{2\pi}{h} \int^r |p| dr \right];$$

$p$  дается выражением

$$\frac{1}{2\mu} p^2 + V(r) = W,$$

причём  $V(r)$  есть эффективная потенциальная энергия радиального движения, включая и эффекты энергии вращения:

$$V(r) = V_0(r) + \frac{\hbar^2 I(I+1)}{2\mu r^2},$$

где  $I$  есть вращательное квантовое число и  $V_0(r)$  есть функция потенциальной энергии, которая применима для случая невращающейся молекулы.

Качественно легко видеть, что значение интеграла вида

$$\int R_1(r) R_2(r) dr$$

с волновыми функциями, которые даются приближением Венцеля-Бриллюэна-Крамерса, определяется, в основном, условиями, выраженными в классической формулировке Принципа, как она была дана в моей статье в 1928 г., а именно:

1) значение интеграла будет малым, если только волновые функции не перекрываются, т. е. если не будет малого внезапного изменения междуядерного расстояния в результате перехода;

2) значение интеграла будет малым, если волновые функции находятся в таком соотношении, что неколебательная часть одной волновой функции перекрывает быстро осциллирующую часть другой, так как это означает, что переход электрона должен сопровождаться заметным изменением радиального импульса.

Эта формулировка гораздо шире формулировки 1926 г. в трёх основных отношениях:

а) она следует определённым дедуктивным образом из хорошо установленной теории, другие успехи которой дают основание считать её надёжным основанием атомной механики;

б) она даёт, в принципе, определённые результаты для относительной силы каждого возможного квантового перехода; она, следовательно, идёт дальше простой классической картины, основанной на кривых потенциальной энергии и обеспечивает возможность вычислить вероятность появления менее благоприятствуемых переходов, которые имеют место на самом деле;

в) она приводит к предсказанию некоторых особых эффектов, являющихся следствием волновой природы вещества, для которых я хотел бы предложить термин «внутренней диффракции». Эти эффекты будут рассмотрены подробнее в следующем параграфе.

Когда приходится писать в явном виде формулы для интегралов  $\int R_1(r) R_2(r) dr$ , оказывается невозможным получить результаты широкой применимости. Естественнее всего считать, что начальная и конечная функции потенциальной энергии суть параболы закона Гука, отличающиеся друг от друга только в отношении постоянной силы и расстояния между положениями равновесия. Формулы, основанные на этом предположении, были впервые получены Хэтчиссоном<sup>6</sup>. Соответствующие результаты, однако, довольно сложны.

Более жёстким ограничением является то, что в физически наиболее интересных случаях благодаря переходу электрона происходит довольно сильное изменение равновесного расстояния, в результате чего могут иметь место большие изменения колебательного квантового числа. В этих случаях необходимо с достаточной точностью знать волновые функции на некотором расстоянии от равновесных положений. Истинный закон силы не имеет вида параболы, так что волновые функции гармонического осциллятора уже не являются хорошим приближением для существенной области изменения координат.

Так как фактическое отклонение от гармонического закона различно для каждой молекулы, общие формулы не имеют особой ценности. Следовательно, единственное правильное испытание теории состоит в прямом вычислении в соответствии с особенностями каждого данного случая.

### ВНУТРЕННЯЯ ДИФФРАКЦИЯ

Я особенно хочу подчеркнуть неклассические или волно-механические черты теории, так как мне кажется, что они заслуживают более широкой известности. Эти черты, мне кажется, представляют собой нечто большее, чем простые квантово-механические уточнения, как это нередко утверждается. Наоборот, внутренняя диффракция для меня является столь же реальным и убедительным доказательством волновой природы ядерного движения, как и любой из опытов по внешней диффракции, как, например, те, в которых пучок электронов или нейтральных атомов водорода рассеивается кристаллом.

Рис. 3, который взят из моей статьи 1928 г., иллюстрирует один случай, в котором внутренняя диффракция может возникнуть. Не существенно, находится ли кривая *I* над кривой *II* или под ней: если она над кривой *II*, явление будет наблюдаться при испускании, а если она под кривой *II*, — то при поглощении. Волновая функция нижнего колебательного уровня в состоянии *I* приблизительно будет, как это показано, гауссовой функцией ошибок. Радиальная волновая функция для типичного значения в континууме над границей диссоциации *II* будет иметь вид, похожий на то, что изображено на рисунке. По мере увеличения энергии конечного состояния радиальная волновая функция будет изменяться следующим образом: первая её пучность будет довольно близко соответствовать точке поворота классического движения; однако при медленном изменении длины волны де-Бройля узлы располагаются всё ближе друг к другу и, следовательно, фаза квазисинусоидальной волны, расположенной под

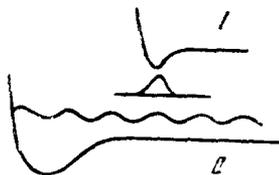


Рис. 3. Расположение волновых функций при внутренней диффракции в сплошном спектре; взято из моей статьи 1928 г. 4.

центром волновой функции вида гауссовой функции ошибок, постепенно меняется. Ясно, что когда пучность синусоидальной волновой функции находится под центром гауссовой волновой функции, мы получим большое значение интеграла, определяющего вероятность радиационного перехода. Когда же под гауссовой функцией находится узел, величина интеграла будет очень мала.

Таким способом волновая функция начального состояния может «видеть» волновую природу волновой функции конечного состояния. Могут иметь место переходы к тем энергиям континуума, для которых под первоначальной волновой функцией располагается пучность и гораздо менее вероятны переходы к энергиям, имеющим узел в этом месте. В результате получается пульсирующее изменение непрерывного спектра. Такое проявление волновых свойств  $\psi$ -функции я назову внутренней диффракцией по аналогии с внешней диффракцией, которая также определяется соотношением фаз начальной и конечной волновых функций.

Термин «внутренняя диффракция» удобно употреблять в более широком смысле для обозначения характерных отклонений вероятностей перехода от тех значений, которые следуют из Принципа, когда ограничения последнего смягчаются некоторыми условиями, вытекающими из принципа неопределённости. В более общем случае можно

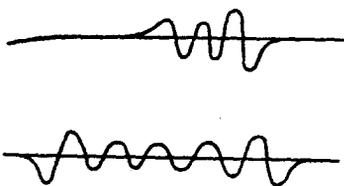


Рис. 4. Грубое изображение волновых функций, показывающее чувствительность интеграла к относительному положению узлов.

предположить, что волновые функции для начального и конечного состояний приблизительно связаны так, как это показано на рис. 4. Очевидно, точное значение интеграла произведения двух таких функций весьма чувствительно к относительному положению узлов и пучностей. Сама подинтегральная функция в грубых чертах имеет вид осциллирующей функции, принимая положительные значения, когда оба фактора одинакового знака, и отрицательные значения, когда знаки различны. Таким образом, значения интеграла весьма чувствительны к средней относительной фазе колебаний волновых функций начального и конечного состояний. Это — специфически квантовомеханический эффект, и определённые следствия, вытекающие из него, могут служить хорошей иллюстрацией реальности де-бройлевских волн, связанных с движением ядер в молекулах.

Хотя в то время не казалось возможным произвести достаточно точные вычисления для проверки этого положения, всё же этот взгляд был высказан в 1928 г. для объяснения флуктуаций интенсивности, обнаруженных Вудом в спектре флуоресценции паров иода. При возбуждении с помощью зелёной линии ртути двухатомные молекулы иода поднимаются до 26-го колебательного уровня

возбуждённого электронного состояния, из которого они испускают длинную серию дублетов флуоресценции при переходе на различные колебательные уровни основного электронного состояния. Эти дублеты образуют серию, интенсивность которой меняется довольно беспорядочным образом, а именно: 10, 9, 1, 9, 3, 8, 8, 2, 9, 0, 8, 3, 2, 7, 0, 7, 0, 2, 1, 0... Все эти переходы разрешены приближённой формулировкой Принципа. Несомненно, флуктуации являются

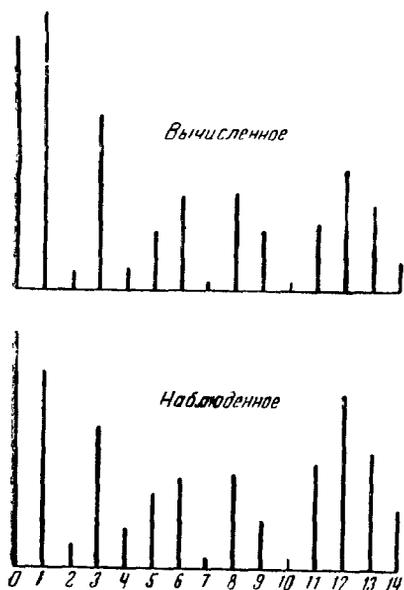


Рис. 5. Вычисления Брауна по полосам флуоресценции натрия<sup>7</sup>.

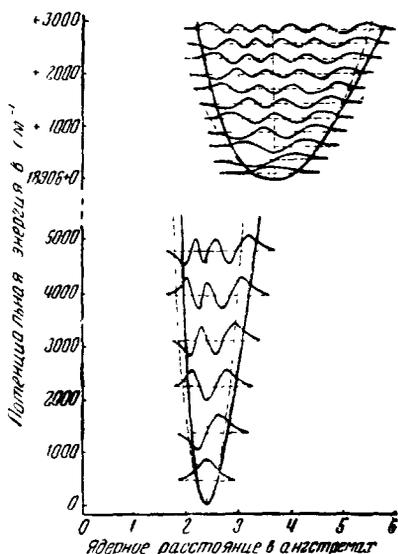


Рис. 6. Потенциальные кривые и волновые функции, использованные Гейдоном и Пирсом в своих вычислениях для гидрида рубидия<sup>8</sup>.

следствием особых соотношений фаз узлов в начальном и конечном состояниях, но благодаря большому значению квантовых чисел прямое вычисление для проверки этого утверждения было бы весьма трудным и поэтому не выполнено.

Этот пробел, однако, вполне компенсируется двумя прямыми же вычислениями, о которых сейчас пойдёт речь. Подобное же беспорядочное изменение интенсивности имеет место в полосах флуоресценции  $\text{Na}_2$ . Расчёт приближённых интегралов был выполнен У. Брауном в 1933 г.<sup>7</sup> Проведённое им сравнение наблюдаемых и вычисленных интенсивностей показано на рис. 5.

Аналогичные вычисления системы полос гидрида рубидия были проведены Гейдоном и Пирсом<sup>8</sup> в 1939 г. Использованные ими функции потенциальной энергии и волновые функции показаны на рис. 6,

который заимствован из их работы. Пунктирные параболы изображают потенциальную энергию в приближении закона Гука и сплошные кривые изображают более точные функции потенциальной энергии, полученные на основе данных об уровнях. Исползованные волновые функции были получены разумным приближённым преобразованием волновых функций гармонического осциллятора, а не численным интегрированием волнового уравнения.

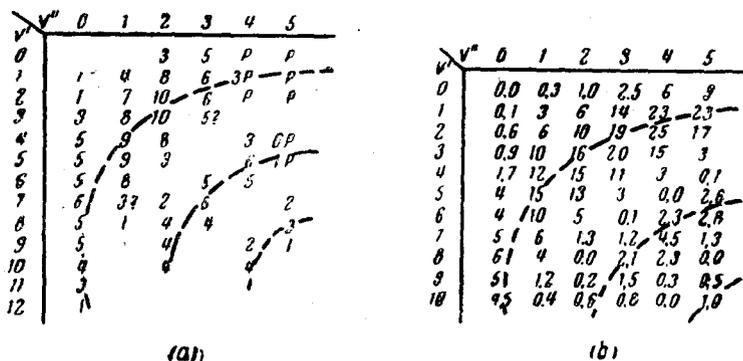


Рис. 7. Интенсивности для гидрида рубидия, по Гейдону и Пирсу: *a* — наблюдаемые визуальные оценки на десятикратной шкале; *b* — вычисленные результаты, приведённые к двадцатипятикратной шкале.

Результат их вычислений показан на рис. 7. Таблица слева даёт наблюдаемые значения (оценки) и таблица справа — результаты вычислений. Основное параболическое геометрическое место интенсивных полос есть знакомый результат классического Принципа. Вторичные более слабые геометрические места являются результатом особых соотношений фаз начальной и конечной волновых функций, т. е. внутренней дифракции.

#### МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА

Двухатомный водород—особенно интересная молекула, так как имеет простейшую структуру, позволяющую выполнить с неплохой точностью ряд теоретических расчётов. Эти расчёты, проведённые первоначально Гейтлером и Лондоном<sup>9</sup>, привели к целой серии новых взглядов, применимых вообще к химии. В частности, они выяснили основную природу парно-электронной или гомополярной валентной связи. Поскольку необходимо данный обзор заключить в какие-то пределы, я ограничусь здесь некоторыми интересными следствиями, возникшими в результате применения Принципа к теоретическим кривым потенциальной энергии, данным Гейтлером и Лондоном и Барроу<sup>10</sup> для  $H_2^+$ .

Первое применение Принципа к молекуле водорода было осуществлено Винансом и Штюкельбергом<sup>11</sup> в 1928 г. Они показали, что радиационные переходы от возбуждённых триплетных уровней к триплетному сигма-состоянию ( $^3\Sigma$ ), соответствующему силам отталкивания Гейтлера-Лондона, могут объяснить очень широкий ультрафиолетовый спектр молекулы водорода. Примерно в это же время в статье Смита были даны некоторые толкования наблюдаемых критических потенциалов на основе кривых потенциальной энергии отталкивания. Можно сказать, что эти две статьи дали первые доказательства физической реальности сил отталкивания, которые следуют из квантовой механики.

Гораздо более убедительное доказательство физической реальности таких электронных состояний в молекуле водорода было дано Бликни<sup>13</sup> в 1930 г., когда мы были вместе с ним в университете Миннесота.

В более старых данных по критическим потенциалам водорода обычно получалось значение, близкое в 31,5 eV. Так как это неплохо согласуется с минимальным значением энергии, необходимой для удаления обоих электронов из молекулы водорода, то считалось, что оно соответствует процессу полной диссоциации молекулы водорода на два протона и два электрона.

Как это могло быть? Ведь согласно Принципу налетающий электрон должен выбить оба электрона так, что протоны остаются практически на таком же расстоянии друг от друга, как и в нормальной молекуле. При таком расстоянии энергия кулоновского взаимодействия обоих протонов порядка 20 eV, следовательно, процесс полной диссоциации потребовал бы 51,5 eV вместо 31,5 eV. В дальнейшем, конечно, оба протона могли разлететься в разные стороны под действием взаимного отталкивания, причём каждый из них получил бы энергию в 10 eV.

Это положение показано на рис. 8, который взят из статьи Бликни 1930 г.<sup>13</sup>. Кривые *a* и *b* получены из фундаментальных решений Гейтлера и Лондона для взаимодействия двух нормальных атомов водорода. Кривая *c* взята из расчётов Барроу для основного

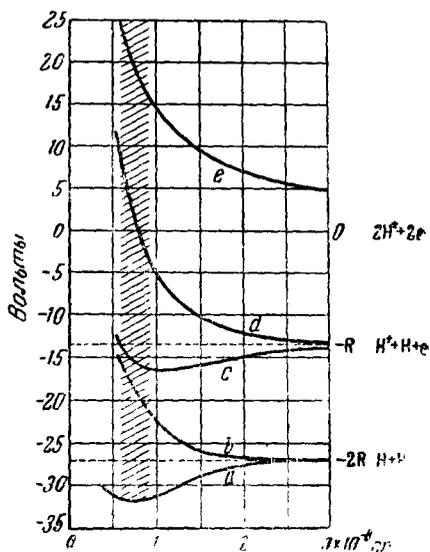


Рис. 8. Кривые потенциальной энергии для молекулы водорода; заимствованы из статьи Бликни 1930 г.<sup>13</sup>.

состояния  $H_2^+$ . Кривая  $d$  представляет вычисленную Морзом и Штюкельбергом<sup>14</sup> кривую потенциальной энергии сил отталкивания в  $H_2^+$ . Наконец, кривая  $e$  есть просто  $e^2/r$ , т. е. кривая потенциальной энергии молекулы  $H_2^{++}$ .

Из этих кривых сразу следует несколько интересных следствий. Во-первых, ясно, что Принцип не позволяет диссоциировать молекулу простым столкновением с электроном, обладающим минимально необходимой энергией, в данном случае энергией около 44 eV, так как в этом случае требовалось бы большое изменение положения или импульса ядер, которое сопровождало бы переход электрона.

Однако при энергии приблизительно в 11 eV следует допустить возможность диссоциации молекулы столкновением с электроном путём индуцирования переходов из состояния  $a$  в состояние  $b$ . Этот переход не разрешён для поглощения света, но разрешён для столкновений электрона. Возбуждённые молекулы  $H_2$  сразу разлетались бы с образованием двух нормальных атомов водорода, каждый с кинетической энергией порядка 3,5 eV. Так как оба продукта нейтральны, наблюдать их в масс-спектрографе было бы невозможно. Были проведены наблюдения, которые указывают на быстрое исчезновение водорода, т. е. на адсорбцию стенками (что, возможно, есть результат образования атомарного водорода) при этой, примерно, энергии, но не при более низких потенциалах.

Что же касается состояния  $c$ , то изменение равновесного состояния указывает, что переход от  $H_2$  к нормальной, неколеблущейся  $H_2^+$  маловероятен, и правдоподобнее, что хороший выход  $H + H^+$  получается путём прямого перехода от нормального состояния к той части  $c$ , которая лежит над границей диссоциации. Это и наблюдалось на самом деле.

Рассматривая теперь кривую  $d$ , мы находим объяснение критического потенциала в 31,5 eV. Он не имеет ничего общего с полной диссоциацией — это потребовало бы перехода к кривой  $e$ . На самом деле потенциал в 31,5 eV есть указываемый Принципом переход к кривой  $d$ . Если это объяснение правильно, то  $H^+$ -ионы, образованные в этом процессе, должны обладать кинетической энергией примерно в 6,5 eV. Путём подходящего использования задерживающих полей в масс-спектрографе Бликни смог показать, что это действительно имеет место. Это был первый случай наблюдения молекулярных ионов — осколков, образованных с определённой кинетической энергией, а также наиболее прямое и однозначное из существующих доказательство физической реальности молекулярных состояний, обуславливающих силы отталкивания, предсказываемые квантовой механикой.

Позже Гэйт и Лозиер получили ряд новых надёжных данных, которые позволили установить, что молекулярные ионы — осколки, обладающие кинетической энергией — могут также образовываться из

других молекул, но квантово-механические вычисления в этом случае слишком сложны, чтобы позволять делать детальные предсказания.

В этой связи можно упомянуть ещё одно обстоятельство, которое было коротко изучено Гиппелем в 1936 г. и которое даёт ещё один интересный пример квантово-механической стороны Принципа. Рассмотрим опять переходы от кривой *a* к кривой *c*, обусловленные столкновениями с электроном. Минимум кривой *a* так расположен по отношению к кривой *c*, что наиболее благоприятствуемыми переходами являются те, которые приводят к молекулам  $H_2^+$ , находящимся в довольно высоком колебательном состоянии. Если бомбардировать  $H_2$ , скажем, электронами с энергией в 18 eV, то получим некоторое количество  $H^+$ , но переходы к  $H_2^+$  всё же будут более благоприятствуемы.

Что же случится, если использовать дейтерий вместо водорода? Теория говорит, что кривые потенциальной энергии довольно точно совпадают для молекул обоих изотопов; она также говорит, что волновая функция основного нулевого колебательного состояния  $D_2$  будет уже, чем у  $H_2$ , и благодаря большей массе поведение будет более классическим. Таким образом, при 18 eV можно предсказать меньший выход  $D^+$  по отношению к  $D_2^+$  в  $D_2$ , чем выход  $H^+$  по отношению к  $H_2^+$  в  $H_2$ . Гиппель проверил это и нашёл значительный эффект. Было бы интересным получить точные данные по этому вопросу и попытаться произвести точный расчёт.

В 1931 г. Финкельнберг и Венцель пытались получить определённые сведения о форме основной потенциальной кривой сил отталкивания Гейтлера-Лондона путём анализа данных о потенциалах, необходимых для возбуждения различных участков сплошного спектра молекулярного водорода. Как указали Кулидж, Джемс и Презент<sup>15</sup>, такая процедура предполагает более точное применение Принципа, чем это вообще до тех пор допускалось. Чтобы рассмотреть задачу более строго, чем это можно делать с помощью обычного грубого графического построения на основе кривых потенциальной энергии, была выполнена очень тщательная работа, сначала по улучшению расчётов теории потенциальной кривой сил отталкивания и потом по численному интегрированию встречающихся в теории производений радиальных волновых функций.

Работа Кулиджа, Джемса и Презента довольно убедительно выявила, что в этом случае нельзя рассматривать матричный элемент дипольного момента электрона как постоянный. Это означало, что грубое предположение, которое я сделал для пояснения общей идеи Принципа, должно было быть улучшено. Это дало повод вышеупомянутым авторам писать в своём резюме, что «делается вывод, что принцип Франка-Кондона приводит к результатам, которые, несомненно, несовместимы с экспериментом». Я не могу пропустить это

высказывание без протеста, хоть и прошло десять лет. Авторы могут сказать, что я неправильно применил принцип, но не могут сказать, что сам Принцип несовместим, ведь Принцип должен быть оценён по его правильной квантово-механической формулировке, так изящно разработанной ими, а не по грубым критериям, которые были даны мной как приближённые правила.

На мой взгляд весь вопрос об этих специфических свойствах молекулы водорода находится в весьма удовлетворительном состоянии.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на конкурирующую привлекательность ядерной физики и бесплодный перерыв, обусловленный войной, за последнее десятилетие было изучено множество новых полосатых спектров, так что в настоящее время мы знакомы с большим числом электронных переходов большого числа молекул, причём все они находятся в хорошем согласии с полуколичественными соотношениями для интенсивности, которые вытекают из приближённой формулировки Принципа. Тем не менее, остаётся фактом, что Принцип никогда ещё не подвергался по настоящему строгой проверке путём тщательных измерений интенсивностей методом хорошей фотографической фотометрии и сравнения со значениями, вычисляемыми с большой точностью из волновых функций.

Я закончу этот обзор тем, что упомяну ещё одно приложение. Применение Принципа немало содействовало выяснению многих вопросов, относящихся к диссоциации молекул<sup>16</sup>. За исключением нескольких случаев, когда слабо связанные молекулы могут диссоциировать в результате вращательной неустойчивости при содействии утечки через потенциальный барьер, мы здесь имеем дело с безрадиационными переходами между двумя электронными состояниями одинаковой энергии. И здесь также Принцип имеет ограничивающее действие, поскольку такие переходы не могут иметь место, если они требуют слишком большого изменения движения ядер.

«В принципе» Принцип также применим к многоатомным молекулам<sup>17</sup>, хотя всё здесь обстоит несравненно сложнее, чем в случае двухатомных. Здесь не только гораздо более сложные системы полос, для изучения которых пока сделано очень мало, но приходится ещё плоские потенциальные кривые заменять поверхностями потенциальной энергии, а эти последние плохо известны как эмпирически, так и теоретически.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. L e n z, Zeits. f. Physik 25, 299 (1924). Эта статья представляет собой попытку рассмотреть проблему ядерных переходов, связанных с электронными переходами, на основе принципа соответствия.
2. J. F r a n s k, Trans. Faraday Soc. 21, 536 (1925). Статья, в которой впервые был сформулирован Принцип в применении к вопросу о фотохимической диссоциации паров воды.

3. E. U. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182 (1926). Первое применение Принципа к вопросу о распределении интенсивности в полосатых спектрах.
  4. E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858 (1928). Развитие квантово-механической формулировки Принципа, включая и основную идею о внутренней дифракции.
  5. M. Born a. J. R. Oppenheimer, Ann. d. Physik, **85**, 457 (1927). Квантово-механическое обоснование применимости кривых потенциальной энергии электронов для определения ядерного движения в молекулах.
  6. E. Hutchisson, Phys. Rev. **36**, 410 (1930); **37**, 45 (1931). Вычисление интегралов переходов в явном виде с помощью волновых функций гармонического осциллятора.
  7. W. G. Brown, Zeits. f. Physik. **82**, 768 (1933). Прямое вычисление изменений интенсивности полос флуоресценции двухатомной молекулы натрия, обусловленных внутренней дифракцией.
  8. A. G. Gaudon a. R. W. B. Peatse, Proc. Roy. Soc. A **173**, 37 (1939). Тщательное вычисление вероятностей перехода для полосатого спектра гидрида рубидия; количественно рассматриваются эффекты внутренней дифракции.
  9. W. Heitler a. F. London, Zeits. f. Physik **44**, 455, (1927). Первый квантово-механический расчёт кривых потенциальной энергии молекулы водорода.
  10. O. Burrau, Danske Videnskab Selskab Mathysike Medd., **7**, 14 (1927). Первый расчёт кривых потенциальной энергии для основного состояния ионизованной молекулы водорода.
  11. J. G. Winans a. E. C. G. Stueckelberg, Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 867 (1928). Интерпретация сплошного ультрафиолетового спектра испускания молекулярного водорода.
  12. E. U. Condon a. H. D. Smyth, Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 871 (1928). Интерпретация критических потенциалов молекулы водорода.
  13. W. Bleakney, Phys. Rev. **35**, 1180 (1930). Экспериментальное доказательство того, что при столкновении электронов с молекулами водорода часть из образующихся ионов обладает кинетической энергией.
  14. P. M. Morse a. E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **33**, 932 (1929). Первое вычисление кривой потенциальной энергии сил отталкивания для ионизованной молекулы водорода.
  15. A. S. Coolidge, H. M. James a. R. D. Present J. Chem. Physics **4**, 193 (1936). Тщательное рассмотрение возможности применения Принципа к сплошному спектру молекулярного водорода.
  16. L. A. Tugnep, Zeits. f. Physik **68**, 178, (1931). Приложение Принципа к задаче преддиссоциации.
  17. J. Franck, H. Sponer a. E. Teller, Zeits. f. Physik. Chemie **18**, 88 (1932). Применение Принципа к преддиссоциации многоатомных молекул.
-