530.145.6

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА ПРОЦЕССОВ СТОЛКНОВЕНИЙ *)

М. Борн (Гёттинген)

(Поступило 21 июля 1926 г.)**)

Шрёдингеровская форма квантовой механики позволяет естественным образом определить частоту появления состояния при помощи интенсивности собственного колебания, сопоставляемого этому состоянию. Такой подход приводит к теории процессов столкновений, в которой вероятности переходов определяются асимптотическим поведением апериодических решений.

В в е д е н и е. Процессы столкновений не только дали убедительнейшие экспериментальные доказательства основных положений квантовой теории, но и представляются также пригодными для объяснения физического значения формальных законов так называемой «квантовой механики». Хотя она, по-видимому, и дает всегда правильные значения термов для стационарных состояний и правильные амплитуды колебаний, излучаемых при переходах, однако что касается физической интерпретации ее формул, то здесь мнения разделились. Матричная форма квантовой механики, обоснованная Гейзенбергом и развитая им совместно с Иорданом и автором настоящей статьи ***), исходит из идеи, что точное представление процессов в пространстве и во времени вообще невозможно, и поэтому

---

*) Max B o r n, Quantenmechanik der Stossvorgänge, Zs. Phys. **38**, 803—827 (1926). Перевод Л. З. Понизовского.

) См. также предварительное сообщение: Zs. Phys. **37, 863 (1926).

***) W. H e i s e n b e r g, ibid. **33**, 879 (1925); M. B o r n, P. J o r d a n, ibid. **34**, 858; M. B o r n, W. H e i s e n b e r g, P. J o r d a n, ibid. **35**, 557 (1926); см. также: P. A. M. D i r a c, Proc. Roy. Soc. **A109**, 642 (1925); **A110**, 561 (1926) (переводы статей Гейзенберга, Борна и Иордана, Дирака публикуются в данном выпуске, с. 574, 586 и 611.— *Ред.*).

она ограничивается установлением соотношений между наблюдаемыми величинами, которые только в предельном случае классической теории можно истолковать как свойства самих движений. С другой стороны, Шрёдингер *), по-видимому, приписывает волнам, которые он вслед за де Бройлем рассматривает как носителей атомных процессов, ту же реальность, какой обладают световые волны; он пытается «построить волновые группы, имеющие во всех направлениях относительно малые размеры», которые, очевидно, должны непосредственно изображать движущуюся корпускулу.

Ни один из этих двух подходов не кажется мне удовлетворительным. Я хотел бы попробовать дать в этой работе третью интерпретацию и испытать ее применимость на примере процессов столкновений. При этом я присоединяюсь к замечанию Эйнштейна по поводу соотношения между волновым полем и квантами света; он говорил примерно так: волны присутствуют только затем, чтобы указывать путь корпускулярным квантам света, и в этом смысле применял термин «поле-призрак». Оно определяет вероятность того, что квант света как носитель энергии и импульса выберет определенный путь; однако само поле не обладает ни энергией, ни импульсом.

Может быть, лучше отложить попытку непосредственно связать эти идеи с квантовой механикой до тех пор, пока не завершится включение электромагнитного поля в ее формализм. Однако, при полной аналогии между электроном и квантом света можно думать над тем, чтобы подобным же образом сформулировать законы движения для электронов. А здесь напрашивается мысль считать волны де Бройля — Шрёдингера тем самым «полем-призраком», или лучше сказать «ведущим полем».

Итак, я хотел бы в виде опыта проследить за следующим представлением: «ведущее поле», задаваемое скалярной функцией ψ от координат всех участвующих частиц и от времени, распространяется в соответствии с дифференциальным уравнением Шрёдингера. Однако перенос импульса и энергии происходит так, как если бы в действительности двигались корпускулы (электроны), Пути этих корпускул определены лишь в той степени, в какой их ограничивают законы сохранения энергии и импульса; в остальном выбор данного пути определяется лишь вероятностью, задаваемой распределением значений функции ψ. Это представление можно было бы обобщить следующим, хотя и несколько парадоксальным образом: движение частиц следует вероятностным законам, но сама вероятность распространяется в соответствии с законом причинности **).

Если рассматривать три ступени развития квантовой теории, то видно, что самая низшая ступень — ступень периодических процессов — совершенно непригодна для проверки применимости вышеуказанного представления. Несколько больше дает нам вторая ступень — ступень апериодических, стационарных процессов; она будет предметом рассмотрения в данной работе. Но по-настоящему решающей может быть лишь третья ступень — ступень нестационарных процессов; здесь должно выясниться, достаточно ли интерференции затухающих «волн вероятности» для объяснения тех явлений, которые, по-видимому, указывают на не пространственно-временну́ю связь.

---

*) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 734 (1926). См. особенно вторую статью, с. 499 (перевод: Э. Шрёдингер, Избранные труды по квантовой механике, М., «Наука», 1976, с. 29.—*Ред.*). Далее см. Naturwissenschaften **14**, 664 (1926). (перевод там же, с. 51; перевод первой статьи публикуется в данном выпуске, с. 621.— *Ред.*).

**) Это значит, что знание состояния во всех точках в некоторый момент времени определяет распределение состояний для всех последующих времен.

Уточнение применяемых понятий возможно только на основе развития математических методов *); поэтому мы немедленно обратимся к этим методам, а позже вернемся к самим гипотезам.

§ 1. Определение весов и частот появления для периодических систем. Начнем с совершенно формального рассмотрения дискретных стационарных состояний невырожденной системы. Их можно было бы охарактеризовать дифференциальным уравнением Шрёдингера

$$[H - W, \psi] = 0. \tag{1}$$

Пусть собственные функции нормированы на единицу **):

$$\int \psi_n(q)\,\psi_m^*(q)\,dq = \delta_{nm}. \tag{2}$$

Любая функция $\psi(q)$ может быть разложена в ряд по собственным функциям:

$$\psi(q) = \sum_n c_n \psi_n(q). \tag{3}$$

До сих пор обращалось внимание лишь на собственные колебания ψ_n и собственные значения W_n. Рассмотренное нами во введении представление наводит на мысль связать функцию наложения, описываемую формулой (3), с вероятностью того, что в совокупности идентичных, не связанных между собой атомов данные состоянии появляются с определенной частотой.

Соотношение полноты

$$\int |\psi(q)|^2\,dq = \sum_n |c_n|^2 \tag{4}$$

приводит к тому, что этот интеграл можно рассматривать как число атомов. Ведь для появления одного-единственного нормированного собственного колебания интеграл равен 1 (т. е. априорные статистические веса этих состояний равны 1), слагаемое $|c_n|^2$ означает частоту появления состояния n, а общее число атомов образуется аддитивным образом из этих слагаемых.

Чтобы оправдать такое толкование, мы рассмотрим, например, движение точечной массы в трехмерном пространстве при потенциальной энергии $U(x, y, z)$, тогда дифференциальное уравнение (1) гласит:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W - U)\,\psi = 0. \tag{5}$$

Если для W и ψ сюда подставить собственное значение W_n и собственную функцию ψ_n, то, умножив уравнение (5) на ψ_m^* и проинтегрировав по пространству ($dS = dx\,dy\,dz$), получим

$$\int\!\!\int\!\!\int \left\{ \psi_m^*\Delta\psi_n + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W_n - U)\,\psi_n\psi_m^* \right\} dS = 0.$$

Из формулы Грина, принимая во внимание соотношения ортогональности (2), следует

$$\delta_{mn} W_n = \int\!\!\int\!\!\int \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2\mu}(\operatorname{grad}\psi_n \cdot \operatorname{grad}\psi_m^*) + U\psi_n\psi_m^* \right\} dS. \tag{6}$$

*) Математическая часть данной работы была мною выполнена при любезнейшей помощи г. проф. Н. Винера из Кембриджского университета (Массачузетс), без которой, признаюсь, поставленная мною цель не была бы достигнута; я хотел бы здесь выразить ему мою благодарность.

**) Ради простоты я полагаю функцию плотности равной 1.

Таким образом, каждый уровень энергии можно понимать как интеграл по пространству от плотности энергии собственных колебаний.

Если теперь построить для какой-либо функции соответствующий интеграл

$$W = \int\int\int \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2\mu} |\operatorname{grad} \psi|^2 + U |\psi|^2 \right\} dS, \tag{7}$$

то, подставляя разложение в ряд (3), получим выражение

$$W = \sum_n |c_n|^2 W_n. \tag{8}$$

Согласно нашей трактовке для величин $|c_n|^2$, правая часть выражения (8) представляет среднее значение полной энергии системы атомов; таким образом, это среднее значение можно представить как интеграл по пространству от плотности энергии для функции ψ.

Однако пока мы рассматриваем только периодические процессы, нельзя привести никаких существенных доводов в пользу нашего подхода.

§ 2. Апериодические системы. Итак, мы переходим к апериодическим процессам и простоты ради рассмотрим сначала случай прямолинейного равномерного движения вдоль оси x. Для него дифференциальное уравнение гласит:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \qquad k^2 = \frac{8\pi^2\mu}{h^2} W; \tag{1}$$

его собственными значениями являются все положительные значения W, а собственными функциями

$$\psi = ce^{\pm ikx}.$$

Чтобы иметь здесь возможность определить веса и частоты появлений, необходимо прежде всего нормировать собственные функции. Интегральная формула, аналогичная (2), § 1, здесь неприменима (интеграл расходится); естественно применить вместо нее «среднее значение»

$$\lim_{a\to\infty} \frac{1}{2a} \int_{-a}^{+a} |\psi(k, x)|^2 dx = \lim_{a\to\infty} \frac{c^2}{2a} \int_{-a}^{+a} e^{ikx} e^{-ikx} dx = 1; \tag{2}$$

отсюда следует, что $c = 1$ и в качестве *нормированной собственной функции* мы имеем

$$\psi(k, x) = e^{\pm ikx}. \tag{3}$$

Из этих функций мы можем составить любую функцию от x. При этом нужно еще выбрать масштаб для шкалы k, т. е. установить, на какой именно отрезок должен приходиться вес, равный 1. При этом свободное движение рассматривается здесь как предельный случай периодического движения, а именно случай собственных колебаний конечного участка оси x. Тогда, как известно, число колебаний на единицу длины и на интервал $(k, k + \Delta k)$ равно $\Delta k / 2\pi = \Delta(1/\lambda)$, где λ — длина волны. Таким образом, можно положить

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(k)\, \psi(k, x)\, d\frac{k}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} c(k)\, e^{ikx}\, dk, \tag{4}$$

где

$$c(-k) = c^*(k), \tag{5}$$

и ожидать, что при этом $|c(k)|^2$ будет мерой частоты появления для интервала $(1/2\pi)\, dk$.

Для совокупности атомов, у которой распределение собственных функций задано величинами $c(k)$, число атомов, по аналогии с § 1, (4), должно представляться интегралом

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left| \int_{-\infty}^{+\infty} c(k) e^{ikx} dk \right|^2. \tag{6}$$

Возьмем случай, когда заполнен только малый интервал $k_1 \leqslant k \leqslant k_2$. Тогда

$$\int_{-\infty}^{\infty} c(k) e^{ikx} dk = \bar{c} \int_{k_1}^{k_2} e^{ikx} dk = \frac{\bar{c}}{ix} (e^{ik_2x} - e^{ik_1x}),$$

где $\bar{c}$ означает среднее значение. Отсюда получаем

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \frac{|\bar{c}|^2}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x^2} (e^{ik_2x} - e^{ik_1x})(e^{-ik_2x} - e^{-ik_1x}) =$$

$$= \frac{|\bar{c}|^2}{4\pi^2} 4 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x^2} \sin^2 \frac{k_2 - k_1}{2} x = \frac{1}{2\pi} |\bar{c}|^2 (k_2 - k_1).$$

Теперь, согласно де Бройлю, импульс поступательного движения, соответствующего собственной функции (3), равен

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} k. \tag{7}$$

Возможно, не будет излишним замечание, что его можно также рассматривать как «матрицу»; при этом, в случае непрерывного спектра, матрицы следует определять не через интегралы, а через средние значения, следовательно, в этом случае

$$p(k, k') = \frac{h}{2\pi i} \lim_{a\to\infty} \frac{1}{2a} \int_{-a}^{+a} \psi^*(k, x) \frac{\partial \psi(k', k)}{\partial x} dx = \frac{h}{2\pi i} \lim_{a\to\infty} \frac{1}{2a} \int_{-a}^{+a} e^{-ikx} ik' e^{ik'x} dx.$$

$$p(k, k') = \begin{cases} \frac{h}{2\pi} k & \text{для } k = k', \\ 0 & \text{для } k \neq k'. \end{cases} \tag{8}$$

Если теперь $\Delta k = k_2 - k_1$ заменить на $(2\pi/h)\,\Delta p$, то окончательно найдем

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = |\bar{c}|^2 \frac{\Delta p}{h}. \tag{9}$$

В результате мы получили, что ячейка с размерами $\Delta x = 1$ в координатном пространстве и $\Delta p = h$ в импульсном пространстве имеет статистический вес, равный 1, в согласии с результатами Закура и Тетроде *), подтвержденными многократно на опыте, и что $|c(k)|^2$ — частота появления для движения с импульсом $p = (h/2\pi)\,k$.

Теперь мы перейдем к рассмотрению ускоренных движений. Само собой разумеется, что здесь можно аналогичным образом задать определенное распределение процессов. Однако в случае процессов столкновений такая постановка вопроса нерациональна. В этих процессах каждое

---

*) A. Sackur, Ann. d. Phys. **36**, 958 (1911); **40**, 67 (1913); H. Tetrode, Phys. Zs. **14**, 212 (1913); Ann. d. Phys. **38**, 434 (1912).

движение до и после столкновения имеет прямолинейную асимптоту. Таким образом, частица до и после столкновения находится очень долго (по сравнению с длительностью самого столкновения) практически в состоянии свободного движения. В согласии с экспериментальной постановкой задачи мы приходим к следующей ее формулировке: пусть для асимптотического движения до столкновения известна функция распределения $|c(k)|^2$; можно ли, исходя из нее, вычислить функцию распределения после столкновения?

При этом, естественно, идет речь о стационарном потоке частиц. Поэтому математически задача сводится к следующему. Стационарное поле колебаний ψ необходимо разделить на входящую и выходящую волны, которые асимптотически являются плоскими волнами. Пусть и те и другие представлены интегралами Фурье в форме (4), и функция коэффициентов $c(k)$ для входящих волн выбрана произвольно; тогда следует показать, что для выходящих волн $c(k)$ полностью определены. Они дают распределение, устанавливающееся вследствие столкновений в заданной смеси частиц.

Для того чтобы ясно представить эти соотношения, мы сначала рассмотрим случай одномерного движения.

§ 3. Асимптотическое поведение собственных функций непрерывного спектра для одной степени свободы. Дифференциальное уравнение Шрёдингера гласит:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W-U(x))\psi=0, \tag{1}$$

где $U(x)$ означает потенциальную энергию. Для сокращения обозначим

$$\frac{8\pi^2\mu}{h^2}W=k^2, \qquad \frac{8\pi^2\mu}{h^2}U(x)=V(x); \tag{2}$$

тогда имеем

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=V\psi. \tag{3}$$

Мы исследуем асимптотическое поведение решения на бесконечности. При этом для упрощения соотношений мы предполагаем, что на бесконечности $V(x)$ убывает быстрее, чем x^{-2}, т. е.

$$|V(x)|<\frac{K}{x^2}, \tag{4}$$

где K — положительное число *).

Теперь мы определим $\psi(x)$ итерационным методом; пусть

$$u_0(x)=e^{ikx} \tag{5}$$

и пусть $u_1(x)$, $u_2(x)$, ... — те решения уравнений

$$\frac{d^2u_n}{dx^2}+k^2u_n=Vu_{n-1}$$

для последовательных приближений, которые обращаются в нуль при $x\to+\infty$.

Тогда

$$u_n(x)=\frac{1}{k}\int\limits_x^\infty u_{n-1}(\xi)V(\xi)\sin k(\xi-x)\,d\xi,$$

---

*) Благодаря этому предположению исключаются чисто кулоновское поле и поле диполя.

как можно непосредственно проверить. Мы имеем

$$|u_n(x)| \leqq \frac{1}{k}\int_x^\infty |u_{n-1}(\xi)|\,|V(\xi)|\,d\xi.$$

Теперь мы покажем, что

$$|u_n(x)| \leqslant \frac{1}{n!}\left(\frac{K}{kx}\right)^n.$$

Для $n = 0$ это справедливо, так как из (5) следует $|u_0(x)| \leqslant 1$. Предположим теперь, что это верно для $n - 1$:

$$|u_{n-1}(\xi)| \leqslant \frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{K}{k\xi}\right)^{n-1}.$$

Тогда получим

$$|u_n(x)| \leqslant \frac{1}{k}\frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{K}{k}\right)^{n-1} K \int_x^\infty \xi^{-n+1}\xi^{-2}\,d\xi = \frac{1}{n!}\left(\frac{K}{kx}\right)^n,$$

что и утверждалось ранее.

Следовательно, для любого конечного интервала ряд

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n(x) \tag{6}$$

равномерно сходится; его можно любое число раз дифференцировать почленно, и поэтому, как легко видеть, ряд является искомым решением нашего дифференциального уравнения.

Но так как при $x \to +\infty$ все $u_1, u_2, \ldots$ обращаются в нуль, то функция ψ на положительной бесконечности будет асимптотически приближаться к $u_0 = e^{ikx}$.

Точно так же показывается, что имеется решение, которое для $x \to \to +\infty$ асимптотически приближается к $u_0 = e^{-ikx}$. Так как общее решение содержит только две постоянные, то при $x \to +\infty$ оно должно асимптотически иметь вид

$$\psi^+(x) = ae^{ikx} + be^{-ikx}. \tag{7}$$

Здесь проявляется вырождение системы; каждому значению энергии W соответствуют два значения импульса k, $-k$ и два линейно независимых решения.

Точно так же следует, что общее решение для $x \to -\infty$ должно иметь такой же вид:

$$\psi^-(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}. \tag{8}$$

При этом амплитуды A и B являются определенными функциями от a и b.

Теперь мы разложим решение на входящую и выходящую волны. при этом мы добавляем временной множитель e^{ikvt}, где $kv = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{h}W$, и полагаем

$$\begin{aligned} a &= c_e e^{i\varphi_e k}, & A &= C_a e^{i\Phi_a k}, \\ b &= c_a e^{-i\varphi_a k}, & B &= C_e e^{-i\Phi_e k}. \end{aligned} \tag{9}$$

Тогда получается

$$\begin{aligned} \psi^+(x) &= c_e e^{ik(x+vt+\varphi_e)} + c_a e^{-ik(x-vt+\varphi_a)}, \\ \psi^-(x) &= C_a e^{ik(x+vt+\Phi_a)} + C_e e^{-ik(x-vt+\Phi_e)}. \end{aligned} \tag{10}$$

Действительные части членов в (10), обозначенных индексом e, представляют входящие волны, обозначенных индексом a — выходящие волны.

Нас интересует тот случай, когда при $x \to +\infty$ входит только одна волна, тогда $C_e = 0$, и, кроме того, произвольно можно положить $\varphi_e = 0$. Тогда имеем

$$\begin{aligned}\psi^+(x) &= c_e e^{ik(x+vt)} + c_a e^{-ik(x-vt+\varphi_a)},\\ \psi^-(x) &= C_a e^{ik(x+vt+\Phi_a)}.\end{aligned} \tag{11}$$

Мы показали, что путем интегрирования можно определить $\psi^-(x)$ через $\psi^+(x)$, иначе говоря, A и B — определенные функции от a и b. В нашем случае, когда $C_e = 0$, то и $B = 0$. Таким образом, мы имеем два уравнения вида

$$\begin{aligned}A &= A(a, b),\\ 0 &= B(a, b).\end{aligned} \tag{12}$$

Из второго уравнения можно выразить b через a, а затем из первого получить A, выраженное через a. Но это означает, что постоянные отраженной и проходящей волн можно вычислить по амплитуде падающей волны.

Далее можно показать, что существует связь между интенсивностями всех трех волн. Наиболее простым образом эту связь можно получить при помощи закона сохранения энергии.

§ **4.** Закон сохранения энергии. Чтобы вывести этот закон, мы вернемся к той форме дифференциального уравнения Шрёдингера, для которой еще не сделано допущение о существовании колебания, чисто периодического во времени, т. е. к волновому уравнению следующего вида:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0. \tag{1}$$

При этом v — скорость волны. Мы придем к уравнению Шрёдингера, если, согласно де Бройлю *), положим

$$h\nu = W = \frac{\mu}{2}u^2 + U, \qquad v = \lambda\nu, \qquad \frac{h}{\lambda} = p = \mu u,$$

тогда получим

$$\frac{1}{v^2} = \frac{h^2}{\lambda^2}\frac{1}{h^2\nu^2} = \frac{\mu^2u^2}{W^2} = \frac{(\mu/2)\,u^2\cdot 2\mu}{W^2},$$

$$\frac{1}{v^2} = \frac{2\mu}{W^2}(W-U). \tag{2}$$

Если теперь искать такие решения, у которых зависимость от времени задается множителем $e^{2\pi i\nu t} = e^{(2\pi i/h)Wt}$, то мы получим

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W-U)\,\psi = 0.$$

Возьмем уравнение общего вида (1) и умножим его на $\partial\psi/\partial t$. Тогда, поскольку

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) - \frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) - \frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2,$$

то, если v зависит только от x, получаем

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2v^2}\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2\right) = 0. \tag{3}$$

Если проинтегрировать по пространству, то получим

$$\left[\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right]_{-\infty}^{+\infty} - \frac{\partial}{\partial t}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2\right\}dx = 0. \tag{4}$$

*) Мы пренебрегаем релятивистскими эффектами и ведем расчет согласно классической механике.

Здесь, как было показано в § 1, интеграл по пространству можно истолковать как полную энергию, заключенную в этом пространстве. Но выражение для полной энергии нас не интересует, так как для нас важны входящая и выходящая энергии, выраженные граничными членами. В случае процесса, периодического во времени, среднее по времени от второго члена обращается в нуль, и, воспользовавшись обозначениями, введенными в § 3, (7), (8), получим

$$\overline{\frac{\partial\psi^-}{\partial x}\frac{\partial\psi^-}{\partial t}}=\overline{\frac{\partial\psi^+}{\partial x}\frac{\partial\psi^+}{\partial t}}. \tag{5}$$

Это уравнение означает, что входящая энергия равна выходящей. Если мы подставим сюда вещественную часть выражения § 3, (10), то получим

$$C_a^2-C_e^2=c_e^2-c_a^2, \tag{6}$$

или в случае $C_e = 0$ (как в уравнении (11), § 3):

$$c_e^2=c_a^2+C_a^2. \tag{7}$$

Но это означает, что для каждой элементарной волны с заданным k интенсивность падающей волны разделяется на интенсивности обеих рассеянных вправо и влево волн, или на языке корпускулярной теории: если частица с данной энергией встречает на своем пути атом, то она либо отражается, либо проходит дальше; сумма вероятностей для этих двух событий равна единице.

Таким образом, закон сохранения энергии влечет за собой закон сохранения числа частиц. В основе этого лежит вырождение системы; каждому значению энергии соответствует несколько движений, и эти движения связаны между собой.

§ 5. Обобщение для трех степеней свободы. Движение по инерции. Теперь мы рассмотрим частицу, движущуюся в пространстве при потенциальной энергии $U(x, y, z)$. Тогда, по аналогии с (1), § 4, имеем дифференциальное уравнение

$$\Delta\psi-\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}=0, \tag{1}$$

где v и в этом случае задана в приближении классической механики при помощи (2), § 4. Тогда закон сохранения энергии гласит:

$$\operatorname{div}\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\operatorname{grad}\psi\right)-\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{2}\left\{(\operatorname{grad}\psi)^2+\frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2\right\}=0, \tag{2}$$

или, интегрируя по объему,

$$\int\limits_\infty \frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial\nu}\,d\sigma-\frac{\partial}{\partial t}\int\frac{1}{2}\left\{(\operatorname{grad}\psi)^2+\frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial\psi^2}{\partial t}\right)^2\right\}dS=0, \tag{3}$$

где $dS = dx\,dy\,dz$, а $d\sigma$ — элемент бесконечно удаленной замкнутой поверхности с внешней нормалью ν. Отсюда вытекает, что для процессов, периодических во времени, среднее по времени будет

$$\overline{\int\limits_\infty \frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial\nu}\,d\sigma}=0. \tag{4}$$

Для этого случая дифференциальное уравнение гласит:

$$\Delta\psi + (k^2 - V)\,\psi = 0, \tag{5}$$

где положено

$$k^2=\frac{8\pi^2\mu}{h^2}W,\qquad V(x, y, z)=\frac{8\pi^2\mu}{h^2}U(x, y, z). \tag{6}$$

Для движения по *инерции* ($V = 0$) мы имеем дифференциальное уравнение вида

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0 \tag{7}$$

и его решение

$$\psi = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}; \tag{8}$$

здесь $\mathfrak{r}$ — вектор (x, y, z), а вектор $\mathfrak{k}$ удовлетворяет уравнению

$$|\mathfrak{k}|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2; \tag{9}$$

он с точностью до множителя равен вектору импульса

$$\mathfrak{p} = \frac{h}{2\pi}\mathfrak{k}. \tag{10}$$

Длина волны де Бройля дается соотношением $h/\lambda = p = |\mathfrak{p}| = (h/2\pi)\,k$. Решение (8) следует рассматривать как нормированное в смысле образования средних величин (см. (2), § 2). Для краткости обозначим функцию от x, y, z, как $f(\mathfrak{r})$, функцию от k_x, k_y, k_z, как $f(\mathfrak{k})$, и т. д. Пусть $dS = dx\,dy\,dz$.

Наиболее общее решение уравнений (7) будет

$$\psi(\mathfrak{r}) = u_0(\mathfrak{r}) = \int c(\mathfrak{f})\, e^{ik(\mathfrak{r}\mathfrak{f})} d\omega, \quad c(\mathfrak{f}) = c^*(\mathfrak{f}), \tag{11}$$

где $\mathfrak{f}$ — единичный вектор и $d\omega$ — элемент телесного угла. Оно изображает движение по инерции с одной и той же энергией во всех возможных направлениях; согласно нашим принципам, $|c(\mathfrak{f})|^2$ представляет отнесенное к единице телесного угла число частиц, летящих в направлении $\mathfrak{f}$.

Мы вводим асимптотическое представление для u_0, которое ясно показывает, как ведет себя u_0 на бесконечности. Хотя этот результат можно получить очень просто, мы хотим прийти к нему здесь при помощи общего метода, допускающего перенесение на более сложные случаи, которые нам придется рассматривать впоследствии. Вообразим себе новую прямоугольную координатную систему X, Y, Z, введенную при помощи ортогонального преобразования:

$$\left.\begin{aligned} x &= a_{11}X + a_{12}Y + a_{13}Z, & X &= a_{11}x + a_{21}y + a_{31}z,\\ y &= a_{21}X + a_{22}Y + a_{23}Z, & Y &= a_{12}x + a_{22}y + a_{32}z,\\ z &= a_{31}X + a_{32}Y + a_{33}Z, & Z &= a_{13}x + a_{23}y + a_{33}z. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Одновременно при помощи того же ортогонального преобразования мы введем вместо единичного вектора $\mathfrak{f}$ новый единичный вектор $\mathfrak{S}$; тогда элемент телесного угла $d\omega$ преобразуется в новый элемент телесного угла $d\Omega$ и получится

$$\mathfrak{r}\mathfrak{f} = \mathfrak{R}\mathfrak{f}. \tag{13}$$

Выберем теперь новую координатную систему в частной форме так, чтобы

$$X = 0, \quad Y = 0; \tag{14}$$

в этом случае

$$Z = r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \tag{15}$$

Наш интеграл будет иметь вид

$$u_0(x, y, z) = u_0(a_{13}Z, a_{23}Z, a_{33}Z) = \int d\Omega\, c(a_{11}\mathfrak{S}_x + a_{12}\mathfrak{S}_y + a_{13}\mathfrak{S}_z, \ \ldots)\, e^{ikZ\mathfrak{S}_z}$$

Теперь введем для $\mathfrak{S}$ полярные координаты

$$\mathfrak{S}_x = \sin\vartheta\cos\varphi, \quad \mathfrak{S}_y = \sin\vartheta\sin\varphi, \quad \mathfrak{S}_z = \cos\vartheta \tag{16}$$

и сделаем подстановку $\cos\vartheta = \mu$, тогда получим

$$u_0 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{+1} d\mu c\left(\sqrt{1-\mu^2}\,(a_{11}\cos\varphi + a_{12}\sin\varphi) + \mu a_{13}, \ldots\right) e^{ikZ\mu}.$$

Отсюда путем интегрирования по частям получим

$$u_0 = \frac{1}{ikZ}\int_0^{2\pi} d\varphi \left\{c\,(a_{13},\ a_{23},\ a_{33})\, e^{ikZ} - c\,(-a_{13},\ -a_{23},\ -a_{33})\, e^{-ikZ}\right\} -$$

$$-\frac{1}{ikZ}\int_0^{2\pi} d\varphi \frac{d}{d\mu} c\left(\sqrt{1-\mu^2}\,(a_{11}\cos\varphi + a_{12}\sin\varphi) + \mu a_{13}, \ldots\right) e^{ikZ\mu}\, d\mu.$$

Вторичное применение того же процесса показывает, что второй член стремится к нулю по закону Z^{-2}. Если теперь положить $Z = r$, $a_{13} = x/Z = x/r, \ldots$, то получается асимптотическое представление

$$u_0^\infty(x, y, z) = \frac{2\pi}{ikr}\left\{c\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)e^{ikr} - c\left(-\frac{x}{r}, -\frac{y}{z}, -\frac{z}{r}\right)e^{-ikr}\right\} \tag{17}$$

или в действительной форме при $c = |c|\, e^{ik\gamma}$.

$$u_0^\infty(x, y, z) = \frac{4\pi}{k}\left|c\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)\right| \frac{\sin k\,(r + \gamma\,[x/r,\ y/r,\ z/r])}{r}. \tag{18}$$

Это означает, что u_0 асимптотически ведет себя как сферическая волна с амплитудой и фазой, зависящими от направления распространения; интенсивность, как функция направления $\mathfrak{s} = \mathfrak{r}/r$, определяет частоту появления приходящей частицы внутри элемента телесного угла $d\omega$, ось которого направлена по $\mathfrak{s}$:

$$\Phi_0\, d\omega = |\,c\,(\mathfrak{s})\,|^2\, d\omega. \tag{19}$$

§ 6. Упругие столкновения. Перейдем теперь к интегрированию общего уравнения (5) § 5:

$$\Delta\psi + (k^2 - V)\,\psi = 0. \tag{1}$$

Физически оно описывает случай столкновения электрона с атомом; который не возбуждается.

Как и в § 3, мы определим ψ при помощи итерационного метода, причем в качестве исходной выбирается введенная выше функция u_0 (11) § 5. Затем последовательно вычислим u_1, u_2, ... при помощи приближенных уравнений

$$\Delta u_n + k^2 u_n = V u_{n-1} = F_{n-1}. \tag{2}$$

Формула Грина дает решение, которое соответствует выходящим волнам с временны́м множителем $e^{ik\nu t}$, в форме

$$u_n(\mathfrak{r}) = -\frac{1}{4\pi}\int F_{n-1}(\mathfrak{r}')\,\frac{e^{-ik|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,dS', \tag{3}$$

где $\mathfrak{r}'$ означает вектор с компонентами x', y', z' и $dS' = dx'\,dy'\,dz'$. Можно доказать сходимость решения, полученного данным методом, если принять, что V стремится к нулю как r^{-2} *); однако мы не будем в это

*) Тем самым исключается случай с ионами; тогда в качестве исходного решения в методе последовательных приближений необходимо взять не прямолинейное движение электрона, а движение по гиперболической траектории. См. по этому поводу статью: J. R. Oppenheimer, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23 (26 July 1926), которая появится в ближайшее время.

углубляться, а допустим, что решение уравнения представляется рядом

$$\psi(\mathfrak{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n(\mathfrak{r}).$$

Исследуем асимптотическое поведение $u_n(\mathfrak{r})$. Запишем подробно

$$u_n(x, y, z) = -\frac{1}{4\pi}\iiint F_{n-1}(x', y', z')\frac{\exp\left(-ik\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}\right)}{\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}}\,dx'dy'dz'.$$

Теперь выполним поворот координатной системы, такой же как и в § 5, и подвергнем аналогичному повороту переменные интегрирования. Тогда получим

$$u_n(x, y, z) = u_n(a_{13}Z, a_{23}Z, a_{33}Z) = -\frac{1}{4\pi}\iiint F'_{n-1}(X', Y', Z')\frac{\exp\left(-ik\sqrt{X'^2+Y'^2+(Z-Z')^2}\right)}{\sqrt{X'^2+Y'^2+(Z-Z')^2}}\,dX'\,dY'\,dZ', \quad (4)$$

при этом

$$F'_{n-1}(X', Y', Z') = F_{n-1}(a_{11}X' + a_{12}Y' + a_{13}Z', \ldots). \quad (5)$$

Теперь введем полярные координаты

$$X' = \rho\sin\vartheta\cos\varphi, \quad Y' = \rho\sin\vartheta\sin\varphi, \quad Z' = \rho\cos\vartheta,$$

тогда

$$u_n = -\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty}\rho^2\,d\rho\int_0^{\pi}\sin\vartheta\,d\vartheta\,F'_{n-1}(\rho\sin\vartheta\cos\varphi, \ldots)\times \frac{\exp\left(-ik\sqrt{\rho^2+Z^2-2\rho Z\cos\vartheta}\right)}{\sqrt{\rho^2+Z^2-2\rho Z\cos\vartheta}}.$$

Наконец вместо ϑ введем переменную интегрирования μ, положив

$$\sqrt{\rho^2+Z^2-2\rho Z\cos\vartheta} = Z\mu, \quad \sin\vartheta\,d\vartheta = \frac{Z}{\rho}\mu\,d\mu;$$

при этом пределы интегрирования будут

$$\vartheta = 0, \quad \mu = \left|\frac{\rho}{Z} - 1\right|; \quad \vartheta = \pi, \quad \mu = \frac{\rho}{Z} + 1,$$

и $\cos\vartheta$, $\sin\vartheta$ станут некоторыми функциями вида $C(\rho, Z, \mu)$, $s(\rho, Z, \mu)$, которые на нижнем пределе принимают значения $C = 1$, $s = 0$, а на верхнем $c = -1$, $s = 0$. Таким способом мы найдем

$$u_n = -\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^{\infty}\rho\,d\rho\int_{|(\rho/Z)-1|}^{(\rho/Z)+1} F'_{n-1}(\rho s\cos\varphi, \rho s\sin\varphi, \rho c)\,e^{-ik\mu Z}\,d\mu.$$

Отсюда получается интегрированием по частям, так же как и в § 5, асимптотическое представление

$$u_n^{\infty} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^{\infty}\rho\,d\rho\,\frac{1}{ikZ}\left\{F'_{n-1}(0, 0, \rho)\,e^{-ik(Z+\rho)} - F'_{n-1}(0, 0, -\rho)\,e^{-ik|Z-\rho|}\right\}.$$

Здесь, согласно (5),

$$F'_{n-1}(0,0,\rho)=F_{n-1}(a_{13}\rho, a_{23}\rho, a_{33}\rho)=F_{n-1}\left(\frac{\rho x}{r}, \frac{\rho y}{r}, \frac{\rho z}{r}\right),$$

$$F'_{n-1}(0,0,-\rho)=F_{n-1}(-a_{13}\rho, -a_{23}\rho, -a_{33}\rho)=F_{n-1}\left(-\frac{\rho x}{r}, -\frac{\rho y}{r}, -\frac{\rho z}{r}\right).$$

Следовательно,

$$u_n^\infty=\frac{e^{-ikr}}{2ikr}\int_0^\infty \rho\, d\rho F_{n-1}\left(\frac{\rho x}{r}, \frac{\rho y}{r}, \frac{\rho z}{r}\right)e^{-ik\rho}-$$
$$-\frac{e^{-ikr}}{2ikr}\int_0^r \rho\, d\rho F_{n-1}\left(-\frac{\rho x}{r}, \ldots\right)e^{ik\rho}-$$
$$-\frac{e^{ikr}}{2ikr}\int_r^\infty \rho\, d\rho F_{n-1}\left(-\frac{\rho x}{r}, \ldots\right)e^{-ik\rho}.$$

Здесь при $r\to\infty$ последний интеграл обращается в нуль, так как, если мы допускаем, что $|V|\leqslant ar^{-2}$, то, поскольку $|u_0|\leqslant br^{-1}$:

$$|F_{n-1}|\leqslant\frac{A}{r^3};$$

следовательно,

$$\left|\int_r^\infty \rho\, d\rho F_{n-1}\left(-\frac{\rho x}{r}, \ldots\right)e^{-ik\rho}\right|\leqslant A\int_r^\infty\frac{d\rho}{\rho^2}=\frac{A}{r}.$$

Таким образом, мы получаем окончательно

$$u_n^\infty=\frac{e^{-ikr}}{2ikr}\int_0^\infty \rho\, d\rho\left\{F_{n-1}\left(\frac{\rho x}{r}, \ldots\right)e^{-ik\rho}-F_{n-1}\left(-\frac{\rho x}{r}, \ldots\right)e^{ik\rho}\right\}. \tag{6}$$

Однако этому выражению можно придать еще более ясную форму. Для этого мы вводим фурье-коэффициенты функции F_{n-1}:

$$f_{n-1}(\mathfrak{k})=\frac{1}{(2\pi)^3}\int\int\int F_{n-1}(\mathfrak{r})\,e^{-i\mathfrak{r}\mathfrak{k}}dS=$$
$$=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^\infty r^2\,dr\int\int d\omega F_{n-1}(\mathfrak{r})\,e^{-ir(\mathfrak{k}\mathfrak{f})}. \tag{7}$$

Следуя уже дважды примененному методу, мы определяем асимптотическое значение и получаем

$$f_{n-1}^\infty(k_x, k_y, k_z)=$$
$$=\frac{1}{4\pi^2 ik}\int_0^\infty r\,dr\left\{F_{n-1}\left(\frac{rk_x}{k}, \ldots\right)e^{ikr}-F_{n-1}\left(-\frac{rk_x}{k}, \ldots\right)e^{-ikr}\right\}.$$

Отсюда следует

$$f_{n-1}^\infty\left(-k\frac{x}{r}, -k\frac{y}{r}, -k\frac{z}{r}\right)=$$
$$=\frac{1}{4\pi^2 ik}\int_0^\infty \rho\, d\rho\left\{F_{n-1}\left(\frac{\rho x}{r}, \ldots\right)e^{-i\rho k}-F_{n-1}\left(-\frac{\rho x}{r}, \ldots\right)e^{i\rho k}\right\}. \tag{8}$$

Если мы это подставим в (6), то получим окончательно:

$$u_n^\infty(x, y, z) = 2\pi^2 f_{n-1}^\infty\left(-k\frac{x}{r}, -k\frac{y}{r}, -k\frac{z}{r}\right)\frac{e^{ikr}}{r}. \quad (9)$$

Сравнивая этот результат с (11) и (18) § 5, мы видим, что для наблюдателя, находящегося на бесконечности, рассеянное излучение представляется в виде плоских волн с амплитудой, зависящей от направления $\mathfrak{f}$:

$$\frac{k}{2\pi}\cdot 2\pi^2 \,|\, f_{n-1}^\infty(-k\mathfrak{f})\,| = k\pi\,|\,f_{n-1}^\infty(-k\mathfrak{f})\,|;$$

следовательно, вероятность того, что электрон отклонится в элемент телесного угла $d\omega$ со средним направлением $\mathfrak{f}$, дается формулой

$$\Phi\, d\omega = \pi^2 k^2 \left|\sum_{n=0}^{\infty} f_n^\infty(-k\mathfrak{f})\right|^2 d\omega. \quad (10)$$

Полное решение асимптотически имеет форму

$$\psi^\infty = u_0^\infty + \sum_{n=1}^{\infty} u_n^\infty = \frac{2\pi}{k}\left\{|\,c\,(\mathfrak{f})\,|\, e^{ik(r+\delta)} + k\pi\sum_{n=1}^{\infty} f_n^\infty(-k\mathfrak{f})\, e^{-ikr}\right\}.$$

Если сюда ввести еще временной множитель e^{ikvt}, то из формулы (4) § 5 легко получить «закон сохранения числа частиц».

В первом приближении мы имеем

$$\Phi\, d\omega = \pi^2 k^2 \,|\, f_0^\infty(-k\mathfrak{f})\,|^2\, d\omega, \quad (11)$$

где f_0 можно вычислить либо строго из формулы

$$f_0(\mathfrak{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int F_0(\mathfrak{r})\, e^{-i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}\, dS, \quad (12)$$

либо сразу использовать асимптотическое выражение, согласно (8),

$$f_0^\infty(-k\mathfrak{f}) = \frac{1}{4\pi^2 ik}\int_0^\infty \rho\, d\rho\,\{F_0(\rho\mathfrak{f})\, e^{ik\rho} - F_0(-\rho\mathfrak{f})\, e^{-ik\rho}\} \quad (13)$$

§ 7. Неупругое электронное столкновение. Пусть атом (или молекула; в дальнейшем мы всегда будем говорить об «атоме») задан своей функцией Гамильтона $H^a(p, q)$ *); пусть для этой системы решено дифференциальное уравнение Шрёдингера, следовательно, известны собственные значения W_n^a и собственные функции $\psi_n^a(q)$, тождественно удовлетворяющие уравнениям

$$[H^a - W_n^a, \psi_n^a] = 0. \quad (1)$$

Пусть с этим атомом сталкивается электрон; функция Гамильтона для свободного электрона

$$H^e = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

собственные значения — все положительные числа W^e, а собственные функции имеют вид

$$e^{\pm k(\mathfrak{r}\mathfrak{f})}, \quad k^2 = \frac{8\pi^2\mu}{h^2} W^e; \quad (2)$$

*) Для краткости мы пишем p, q вместо $p_1, p_2, \ldots, p_f, q_1, q_2, \ldots, q_f$.

общее решение, соответсвующее падающим волнам, будет

$$\psi_k^e = \int\limits_{\mathfrak{r}\mathfrak{f}>0} c^0(\mathfrak{f})\, e^{ik(\mathfrak{r}\mathfrak{f})}\, d\omega, \tag{3}$$

оно удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$[H^e - W^e, \psi_k^e] = 0, \quad \text{или} \quad \Delta\psi_k^e + k^2\psi_k^e = 0. \tag{4}$$

Пусть имеется потенциальная энергия взаимодействия между атомом и электроном

$$U\,(q;\ x,\ y,\ z). \tag{5}$$

Это взаимодействие между обеими частицами приводит к функции Гамильтона

$$H = H^0 + \lambda H^{(1)},$$

где

$$H^0 = H^a + H^e, \quad \lambda H^{(1)} = U.$$

Решение для невозмущенной системы имеет вид

$$W_{nk}^0 = W_n^a + W^e, \qquad \psi_{nk}^0 = \psi_n^a \psi_k^e.$$

Дифференциальное уравнение Шрёдингера для возмущенной системы

$$[H - W,\ \psi] = 0$$

мы решаем путем подстановки

$$\psi = \psi^0 + \lambda\psi^{(1)} + \ldots$$

Тогда получаются приближенные уравнения

$$[H^0 - W_{nk}^0,\ \psi_{nk}^{(1)}] = -U\psi_{nk}^0,$$
$$[H^0 - W_{nk}^0,\ \psi_{nk}^{(2)}] = -U\psi_{nk}^{(1)},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

левые части которых совпадают. Выпишем их подробно:

$$[H^a,\ \psi_{nk}^{(1)}] + [H^e,\ \psi_{nk}^{(1)}] - W_{nk}^0\psi_{nk}^{(1)} = -U\psi_{nk}^0,$$

или

$$[H^a,\ \psi_{nk}^{(1)}] - \frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta\psi_{nk}^{(1)} - W_{nk}^{(0)}\psi_{nk}^{(1)} = -U\psi_{nk}^0.$$

Попытаемся решить это уравнение подстановкой:

$$\psi_{nk}^{(1)} = \sum_m u_{nm}^{(1)}(\mathfrak{r})\,\psi_m^a,$$

т. е. при помощи разложения в ряд только по собственным функциям невозмущенного атома, коэффициенты которых являются еще неопределенными функциями от радиус-вектора электрона $\mathfrak{r}$. Теперь на основании (1) имеем

$$[H^a,\ \psi_{nk}^{(1)}] = \sum_m u_{nm}^{(1)}(\mathfrak{r})\,[H^a,\ \psi_m^a] =$$
$$= \sum_m u_{nm}^{(1)}(\mathfrak{r})\,W_m^a\psi_m^a.$$

Функцию, заданную в правой части, мы разложим в ряд тем же способом:

$$U\psi_{nk}^0 = \psi_k^e U\psi_n^a = \psi_k^e \sum_m U_{nm}\psi_m^a;$$

коэффициенты разложения образуют матрицу, которая соответствует потенциальной энергии. Если мы подставим эти выражения в дифференциальное уравнение, то получим

$$\sum_m \psi_m^a \left\{ u_{nm}^{(1)}(\mathfrak{r})\, W_m^a - \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \Delta u_{nm}^{(1)} - u_{nm}^{(1)} (W_n^a + W^e) \right\} = -\sum_m \psi_m^a U_{nm} \psi_k^e.$$

Приравнивая коэффициенты при ψ_m^a, мы получим отсюда дифференциальное уравнение для $u_{nm}^{(1)}(\mathfrak{r})$; умножим его на $-8\pi^2\mu/h^2$ и обозначим для краткости

$$V = \frac{8\pi^2\mu}{h^2} U, \quad V_{nm} = \frac{8\pi^2\mu}{h^2} U_{nm}, \tag{6}$$

$$k_{nm}^2 = \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (W_n^a - W_m^a + W^e) = \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (h\nu_{nm}^a + W^e). \tag{7}$$

тогда мы найдем

$$\Delta u_{nm}^{(1)} + k_{nm}^2 u_{nm}^{(1)} = V_{nm} \psi_k^e. \tag{8}$$

Тем самым мы свели данную задачу к рассмотренной выше задаче об упругом столкновении *), так как и все последующие приближения приводят к тому же волновому уравнению. Но различие с предыдущим случаем состоит в следующем: каждый *переход* $(n \to m)$ в атоме описывается своим дифференциальным уравнением, правая часть которого определяется соответствующим элементом матрицы потенциальной энергии. Далее, каждый раз вместо значения k для падающей волны появляется другое значение k_{nm}, которому соответствует энергия

$$W_{nm}^e = \frac{h^2}{8\pi^2\mu} k_{nm}^2 = h\nu_{nm}^a + W^e. \tag{9}$$

Уже отсюда вытекает качественный фундаментальный закон электронного столкновения: энергия электрона после столкновения, вообще говоря, не равна его энергии до столкновения, а отличается от нее на энергетическую ступень атома $h\nu_{nm}^a$. Каждому акту столкновения соответствует вероятностная функция

$$\Phi_{nm} = \pi^2 k_{nm}^2 \, | f_0^\infty (-k_{nm}\mathfrak{f}) |^2, \tag{10}$$

которую можно рассчитать при помощи формул (12) или (13) § 6.

§ 8. Физические следствия. Сначала мы покажем, что наши формулы верно передают качественное поведение атомов при столкновениях, т. е. факт существования «энергетических порогов», который всегда рассматривали как краеугольный камень квантовой теории и как грубейшее противоречие с классической механикой.

Расположим уровни энергии атома в порядке возрастания:

$$W_0^a < W_1^a < W_2^a < \ldots$$

Таким образом, индекс 0 обозначает нормальное состояние атома, и мы имеем

$$h\nu_{nm}^a = W_n^a - W_m^a > 0 \quad \text{для} \quad n > m.$$

Рассмотрим прежде всего случай, когда атом находился вначале в нормальном состоянии. Тогда все $\nu_{m0}^a > 0$ и, как это следует из (9) § 7,

$$W_{0m}^e = W^e - h\nu_{m0}^a.$$

---

*) У Борна ошибочно написано «unelastische» вместо «elastische». (*Прим. ред.*

Если теперь $W^\varepsilon < h\nu^a_{10}$, то W^ε_{0m} для $m > 0$ стало бы отрицательным, что невозможно; таким образом, m должно быть равно 0; тем самым $W^\varepsilon_{00} = W^\varepsilon$. Итак, имеет место «упругое» отражение с выходом Φ_{00}. Если W^ε будет возрастать до $h\nu^a_{10} < W^\varepsilon < h\nu^a_{20}$, то W^ε_{0m} станет положительным только для $m = 0$ и $m = 1$; таким образом, мы имеем либо упругое отражение с выходом Φ_{00}, либо резонансное возбуждение с выходом Φ_{01}.

Если W^ε будет расти дальше до $h\nu^a_{20} < W^\varepsilon < h\nu^a_{30}$, то мы будем иметь три случая:

Упругое отражение с выходом Φ_{00}, возбуждение первого квантового скачка с Φ_{01}, возбуждение второго квантового скачка с Φ_{02}. Эти рассуждения можно аналогичным образом продолжить и дальше.

Теперь мы проследим тот случай, когда атом находится сначала во втором квантовом состоянии ($n = 1$), тогда $\nu^a_{10} > 0$ и $\nu^a_{1m} < 0$ для $m = 2, 3, \ldots$

Таким образом, получаем

$$W^\varepsilon_{10} = W^\varepsilon + h\nu^a_{10},$$
$$W^\varepsilon_{11} = W^\varepsilon,$$
$$W^\varepsilon_{1m} = W^\varepsilon - h\nu^a_{m1} \qquad (m = 2, 3, \ldots).$$

Если теперь $W^\varepsilon < h\nu^a_{21}$, то W^ε_{1m} отрицательно для $m = 2, 3, \ldots$; при этом происходит либо столкновение второго рода с возрастанием энергии электрона на $h\nu^a_{10}$ и выходом Φ_{10}, либо упругое отражение с выходом Φ_{11}.

Если $h\nu^a_{21} < W^\varepsilon < h\nu^a_{31}$, то к этим процессам добавляются еще возбужденные состояния $n = 2$ с выходом Φ_{12} и так далее.

В общем случае, если атом сначала находился в состоянии n, то для

$$W^\varepsilon < h\nu^a_{n+1, n}$$

осуществляются только столкновения второго рода, при которых атом переходит в состояния $0, 1, \ldots, n-1$ и отдает электрону порции энергии $h\nu^a_{n0}, h\nu^a_{n1}, \ldots, h\nu^a_{n, n-1}$ с соответствующими выходами $\Phi_{n0}, \Phi_{n1}, \ldots, \Phi_{n, n-1}$, и происходит упругое отражение с Φ_{nn}. Если W^ε возрастает, так что становится больше $h\nu^a_{n+1, n}$, то при

$$h\nu_{n+1, n} < W^\varepsilon < h\nu^a_{m+1, n}$$

добавляются процессы возбуждения с выходами

$$\Phi_{n, n+1}, \Phi_{n, n+2}, \ldots, \Phi_{n, m}.$$

Можно было бы поставить себе ближайшей задачей обсуждение формулы для выхода (10) § 7, но мы хотим здесь ограничиться лишь весьма предварительным и притом очень спорным соображением. Мы примем, что потенциал U разложен в ряд по степеням r^{-1}, тогда для нейтрального атома в первом приближении мы получим дипольные члены

$$U(x, y, z) = \frac{e}{r^3}(\mathfrak{P}\mathfrak{r}), \tag{1}$$

где $\mathfrak{P}$ (q) — электрический момент атома. Ему мы сопоставляем матрицу $\mathfrak{P}_{nm}$. Тогда, согласно (6) § 7:

$$V_{nm} = \frac{8\pi^2\mu e}{h^2}\left(\mathfrak{P}_{nm}\frac{\mathfrak{r}}{r^3}\right). \tag{2}$$

Естественно, это предположение применимо лишь для электронов, которые движутся на значительном расстоянии от атома. Таким образом, мы ограничиваем наши рассмотрения теми электронами, для которых $r > r_0$ *), и, согласно (13) § 6, пишем

$$f_0^\infty(-k_{nm}\mathfrak{f}) = \frac{1}{4\pi^2 i k_{nm}} \int_{r_0}^{\infty} \rho\, d\rho \{F_{nm}(\rho\mathfrak{f})\, e^{i\rho k_{nm}} - F_{nm}(-\rho\mathfrak{f})\, e^{i\rho k_{nm}}\}.$$

Теперь мы допустим, что приходящие электроны образуют параллельный пучок, соответствующий плоской волне; тогда

$$F_{nm}(\rho\mathfrak{f}) = V_{nm}\, e^{ik\rho\mathfrak{f}_z} = \frac{8\pi^2\mu e}{h^2} (\mathfrak{P}_{nm}\, \mathfrak{f}) \frac{e^{ik\rho\mathfrak{f}_z}}{\rho^2}.$$

Теперь

$$i\pi k_{nm} f_0^\infty(-k_{nm}\mathfrak{f}) = 4\pi \frac{\mu e}{h^2} (\mathfrak{P}_{nm}, \mathfrak{f})\, A, \tag{3}$$

где при $\mathfrak{f}_z = \cos\vartheta$

$$A = \int_{r_0}^{\infty} \frac{d\rho}{\rho} \cos[\rho(k\cos\vartheta - k_{nm})], \tag{4}$$

или

$$A = -C_i(r_0[k\cos\vartheta - k_{nm}]), \tag{5}$$

а $C_i(x)$ означает интегральный косинус **).

Тогда, согласно (10) § 7, функция выхода будет

$$\Phi_{nm} = \frac{16\pi^2\mu^2 e^2}{h^4} |\mathfrak{P}_{nm}\mathfrak{f}|^2 A^2. \tag{6}$$

Если затем усреднить по всем положениям атомов, то обратятся в нуль средние значения попарных произведений составляющих $\mathfrak{P}_{nm}$, а средние значения квадратов составляющих окажутся равными $(1/3)\,|P_{nm}|^2$, где P — значение электрического момента. Следовательно, получается

$$\Phi_{nm} = \frac{16\pi^2\mu^2 e^2}{3h^2} |P_{nm}|^2 A^2. \tag{7}$$

Мы вкратце обсудим это выражение для функции выхода.

Прежде всего видно, что в нашем приближении выход пропорционален $|P_{nm}|^2$, это значит, что для $m \neq n$ он пропорционален коэффициентам вероятности перехода b_{nm} в эйнштейновской теории излучения, которые соответствуют процессу поглощения и вынужденного испускания в поле излучения (но не пропорционален вероятностям спонтанного излучения $a_{nm} = (8\pi h\nu_{nm}^3/c^3)\, b_{nm}$) ***).

Выход упругих отражений пропорционален $|P_{nn}|^2$ — величине, которая оптически не проявляется. Диагональные элементы матрицы P_{nm}, вообще говоря, будут равны нулю ****), за исключением тех немногих случаев, когда существует линейный эффект Штарка (как для атома водорода). Г-н Паули сообщил мне, что смог вывести даже обращение в нуль диагональных членов квадрупольных и более высоких моментов для s-термов щелочных металлов и для нормальных состояний инертных газов и щелоч-

*) Исключение центрального удара означает, что мы пока что отказываемся от объяснения особо интересной группы явлений, а именно проницаемости атома для медленных электронов (эффект Рамзауэра).

**) См.: E. Jahnke, F. Emde, Funktionentafeln, Lpz., 1909, S. 19.

***) См.: J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 23, 330 (1924); J. Opt. Soc. Am. 9, 27 (1924); M. Born, P. Jordan, Zs. Phys. 33, 479 (1925) (перевод публикуется в данном выпуске, с. 586.— *Ред.*).

****) Например, они равны нулю в случае гармонического осциллятора и отличны от нуля в случае ангармонического осциллятора.

ноземельных металлов — результат, который представляет собой точное выражение сферической симметрии области действия атома. Таким образом, наше приближение *недостаточно* для вычисления упругих отражений. Для этого нужно продвинуть приближение еще на один шаг дальше. Это должно быть сделано в самое ближайшее время, чтобы получить возможность проверки нашей теории на богатом экспериментальном материале (Ленард и др.) *о длине свободного пробега электронов в невозбужденных газах*. Можно убедиться без точных вычислений, что в этом случае выход определяется членами четвертого порядка относительно P_{nm}. Эти члены, естественно, много меньше, чем $|P_{nm}|^2$. Теперь мы можем понять, что площадь поперечного сечения атома в нормальном состоянии ($n = 0$) для медленных электронов гораздо меньше (по порядку величины она равна «газокинетической»), чем для быстрых электронов, способных возбудить атом *).

Зависимость выхода от направления определяется, согласно (5) функцией A^2. Она, очевидно, соответствует *явлению дифракции*.

Этот вывод из теории де Бройля был сделан В. Эльзассером приблизительно год тому назад **). Серьезно занимаясь разработкой волновых представлений, он пришел к заключению, что медленные электроны должны отклоняться атомами таким образом, что их распределение после столкновения приблизительно соответствует распределению интенсивности света, претерпевшего дифракцию на шаре малых размеров ***). Он тем самым связал результаты опытов Рамзауэра по наблюдению длины свободного пробега электронов ****) и экспериментов Дэвиссона и Кунсмена *****) по угловому распределению электронов, отраженных от платиновой пластинки. Тем временем справедливость этих рассуждений была доказана опытами Даймонда ******), непосредственно наблюдавшего появление интерференционных максимумов при отражении электронов в гелии. Проверка правильности наших формул на экспериментальном материале должна быть произведена в дальнейшем.

§ 9. Заключительные замечания. На основании предыдущих рассуждений я хотел бы выразить мнение, что квантовая механика позволяет сформулировать и решить проблему не только стационарных состояний, но также и процессов перехода. Этому положению вещей, по-видимому, наилучшим образом удовлетворяет шрёдингеровская формулировка; она, кроме того, дает возможность сохранить привычные представления о пространстве и времени, в которых события разворачиваются совершенно нормальным образом. Напротив, предложенная теория не соответствует выводу о причинной определенности отдельных событий. В своем предварительном сообщении я особо подчеркнул этот индетерминизм, поскольку, как мне кажется, он наилучшим образом согласуется с практикой экспериментатора. Но, разумеется, каждому, кто

*) Список литературы по этому вопросу можно найти в только что вышедшей книге: J. Franck, P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stösse, Brl., Springer, 1926.

**) W. Elsasser, Naturwissenschaften 13, 711 (1925). Соотношение между порядками величин, лежащее в основе рассуждений Эльзассера, вытекает из формул де Бройля для длины волны $\lambda = 2\pi/k = h/\sqrt{2\mu W}$. Для 300-вольтовых электронов имеем $\lambda \approx 7 \cdot 10^{-9}$ *см*, т. е. волны атомных размеров.

***) См.: K. Schwarzschild, Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss., 293 1901); G. Mie, Ann. d. Phys. 25, 377 (1908); P. Debye, ibid. 30, 57 (1909).

****) C. Ramsauer, ibid. 64, 513; 66, 546 (1921); 72, 345 (1923). Дальнейшую литературу см.: Ergebnisse der exsakten Naturwissenschaften, Bd. 3, Brl., Springer, 1924, статья: R. Minkowski, H. Sponer, S. 67.

*****) Davisson, Kunsmann, Phys. Rev. 22, 243 (1923).

******) Dymond, Nature (в печати; сведениями об этой работе я обязан знакомству с письмом, направленным г-ном Даймондом г-ну Франку).

не хочет на этом успокоиться, не запрещается предположить, наоборот, что существуют другие, еще не введенные в теорию параметры, определяющие отдельное событие. В классической механике такими параметрами являются «фазы» движения, например, координаты частиц в определенный момент времени. Сперва мне казалось невероятным, что величины, которые соответствуют этим фазам, можно будет свободно ввести в новую теорию, но г-н Френкель сообщил мне, что это, пожалуй, все же возможно. Как бы то ни было, эта возможность ничего не изменила бы в практическом индетерминизме процессов столкновения, поскольку мы ведь не можем указать значения фаз; впрочем, она должна привести к тем же формулам, что и предложенная здесь «бесфазовая» теория.

Хотелось бы верить, что законы движения квантов света можно будет разработать совершенно аналогичным образом *). Но тогда при рассмотрении основных проблем свободного излучения мы сразу же получим не периодический во времени, а затухающий процесс, стало быть, задачу не о граничных, а о начальных условиях для связанных волновых уравнений для шрёдингеровской величины ψ и для электромагнитного поля. Нахождение законов этой связи,— вероятно, одна из самых неотложных проблем; и, насколько мне известно, над ее разрешением работают во многих местах **). Когда эти законы будут сформулированы, может быть, удастся набросать в общих чертах рациональную теорию для времени жизни состояний, вероятности перехода при процессах излучения, затухания и ширины линии.