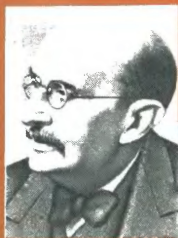
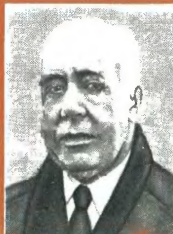
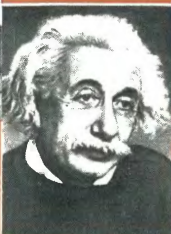
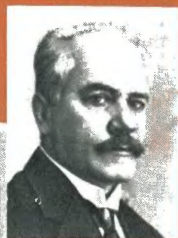


Фридрих Хунг

ИСТОРИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ



$$\Delta x \Delta p \approx h$$



$$\varepsilon = h\nu$$



$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$$



GESCHICHTE DER QUANTEN- THEORIE

von

Friedrich Hund

Professor an der
Universität Göttingen

2 Auflage

Bibliographisches Institut Mannheim /Wien/ Zürich
B. I.-Wissenschaftsverlag

Фридрих Хунд

ИСТОРИЯ
КВАНТОВОЙ
ТЕОРИИ

Перевод с немецкого
А. К. ГОРБАЦЕВИЧА и М. Н. ПОЛОЗОВА

Под общей редакцией акад. АН БССР
М. А. ЕЛЪЯШЕВИЧА

УДК 530.145. (09)

История квантовой теории / Хунд Ф.—Киев: Наук. думка, 1980.—244 с.

В монографии, написанной известным немецким физиком-теоретиком Фридрихом Хундом, систематически излагается история квантовой теории от возникновения квантовых представлений до становления квантовой механики. Особое внимание уделено развитию идей квантовой физики, приведены схемы этого развития. Даны ссылки на основную оригинальную литературу.

Для всех занимающихся историей современной физики и интересующихся ею. Может служить пособием к курсу истории физики.

Ил. 33. Табл. 9. Библиогр. с.225—234.

Редакция
физико-математической
литературы

X $\frac{20401-526}{M221 (04)-80}$ 129-80. 1402000000

© Bibliographisches Institut AG, Zürich 1975

© Перевод на русский язык и предисловие
издательства «Наукова думка», 1980

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Квантовая физика принадлежит к числу тех разделов современной науки, для глубокого понимания которых особенно важно знать их историю. Возникновение и развитие квантовых представлений, завершившееся созданием квантовой механики, означало подлинную революцию в физике, явилось важнейшим этапом в изучении природы, связанным с открытием специфических законов микромира. Новые представления сложились не сразу, а в результате сложного и противоречивого процесса развития, при анализе которого следует ответить не только на вопрос «как это было?», но и на особенно существенный для истории науки вопрос «что это значило?».

Данная монография занимает особое место среди исследований, посвященных истории квантовой физики. Ее автор — Фридрих Хунд — крупный немецкий физик-теоретик, активный участник становления квантовой механики, один из основоположников современной теории и систематики атомных и молекулярных спектров; его имя связано с законами расположения уровней энергии сложных атомов (правила Хунда) и с законами взаимодействия угловых моментов в двухатомных молекулах (случаи Хунда). Хунд является и серьезным историком физики. В книге не только приведен большой и хорошо систематизированный исторический материал, но и показано, что самое главное, развитие идей квантовой физики, даны схемы этого развития, правильно отражающие ход событий. Это особенно важно в связи с тем, что во многих монографиях и учебниках история развития квантовых представлений излагается упрощенно и часто неверно. В монографии поставлены и интересные вопросы о случайном и необходимом в истории квантовой физики.

Несомненно, что книга будет весьма полезной всем занимающимся историей современной физики и интересующимся ею. Она сможет служить и хорошим пособием по курсу истории физики.

При переводе особое внимание было обращено на правильную передачу немецкого текста, что в ряде мест было связано с определенными трудностями. Необходимо было решить вопрос о переводе некоторых терминов. Так, «Hohlraumstrahlung» переведено как «равновесное излучение», что отвечает физическому смыслу термина и лучше, чем «излучение полости» или «черное излучение»; «Drehimpuls» переведено как «угловой момент», этот термин в настоящее время применяется все чаще и представляется наиболее удачным. В соответствии с общепринятой у нас терминологией слово «Materie» в применении к микрочастицам (с отлич-

ной от нуля массой покоя) и к макроскопическим телам переведено как «вещество», в противоположность «излучению» (электромагнитному излучению — «elektromagnetische Strahlung»), поэтому и «Materiewellen» переведено как «волны вещества», а не как «волны материи».

Делать какие-либо существенные дополнения к тексту книги не представлялось целесообразным. Лишь в отдельных местах даны краткие примечания и исправлены некоторые мелкие ошибки в немецком тексте и в формулах (число таких ошибок невелико). Списки литературы по главам дополнены рядом ссылок (отмечены звездочками) прежде всего на отечественную литературу, которая была недостаточно представлена в немецком оригинале. Также приведены ссылки (в скобках) на имеющиеся русские переводы цитированных книг и статей. При этом ссылки на переводы классических работ основоположников современной физики, вышедших в серии «Классики науки» издательства «Наука», даны в сокращенном виде, с указанием лишь автора и страницы в соответствующей книге, например: Планк М.— с. 191. Ссылки относятся к следующим изданиям:

Планк М. Избранные труды. М., 1975.

Эйнштейн А. Собрание научных трудов. Т. 3. Работы по кинетической теории, теории излучения и основам квантовой механики, 1901—1955. М., 1966.

Резерфорд Э. Избранные научные труды. Строение атома и искусственное превращение элементов. М., 1972.

Бор Н. Избранные научные труды. Т. 1. М., 1970; т. 2. М., 1971.

Шредингер Э. Избранные труды по квантовой механике. М., 1976.

Паули В. Труды по квантовой теории. (I) Квантовая теория, общие принципы волновой механики. М., 1975; (II) Статьи 1928—1958. М., 1977.

Ферми Э. Научные труды. Т. 1 (1921—1938, Италия). М., 1971.

Кроме того, в сокращенном виде даны ссылки на переводы статей Эренфеста, помещенные в книге: Эренфест П. Относительность, кванты, статистика. М., 1972, а также на переводы различных статей, опубликованные в журнале «Успехи физических наук» (УФН).

Минск, сентябрь 1980 г.

М. А. Ельшиевич

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Становление квантовой теории в 1900—1927 гг. можно считать одним из крупнейших шагов в познании природы, возможно, даже одним из важнейших этапов в истории разума. Механика XVII в. заложила единую основу для понимания земных и небесных движений; с созданием в XIX в. электродинамики оказалось возможным рассмотреть с единых позиций свет, электрические и магнитные явления; с завершением разработки квантовой теории (почти пятьдесят лет назад) стало возможным говорить об единой фундаментальной теории простых явлений природы, которая охватывает процессы в атоме, объясняет их свойства и тем самым объединяет теоретические основы физики и химии.

В этой книге предпринята попытка дать обзор истории квантовой теории. Прошедший промежуток времени уже достаточно велик, чтобы можно было в известной степени оценить значение отдельных линий развития, и еще достаточно мал, чтобы можно было воспользоваться личными воспоминаниями, понять представления, предшествовавшие квантовой теории, сравнительно легко понять требования, вытекающие из эксперимента, а также заблуждения и слепоту.

Монография предназначена для студентов, которые еще мало знакомы с квантовой теорией или познакомились с ней в очень абстрактной форме. Приведенный в приложении эскиз квантовой теории примерно соответствует историческому ходу событий, однако его не следует рассматривать как руководство для преподавания, хотя он и призван облегчить чтение. Книга адресована также специалистам-физикам и преподавателям физики. Быть может, физику можно понять лучше, если знать трудности ее становления.

Очень основательное и тщательное изложение истории квантовой теории, в котором на первый план выдвинуто рассмотрение возникновения ее понятий и их разъяснение, приведено в монографии Макса Джеммера «Развитие идей квантовой механики» («The conceptual development of quantum mechanics»). Тем, кто хочет познакомиться с историей вопроса более глубоко, мы рекомендуем эту книгу, а также введение Б. Ван-дер-Вардена к книге «Источники квантовой механики» («Sources of quantum mechanics»).

Со времени выхода в свет первого издания этой книги (1967 г.) появились ценные изложения важных разделов истории квантовой теории (как, например, А. Германа, М. Клейна, Л. Розенфельда) и многочисленные исследования отдельных ее этапов. Они использованы при подготовке настоящего издания. Новое изложение отдельных разделов, небольшие дополнения и заключительная глава (17) более четко представляют историю развития квантовой теории.

И на этот раз я благодарен моей жене, д-ру И. Хунд, за большую помощь при подготовке рукописи к изданию.

Гёттинген, март 1975 г.

Фридрих Хунд

ОБЗОР

ВВЕДЕНИЕ

Для чего люди изучают историю? Им хочется знать, что было; хочется понимать современность, в ней действовать, видеть ее движущие силы, а также иметь представление о том, что в современных отношениях можно изменить и что этого заслуживает. Современные отношения возникают чаще всего не в результате рационального планирования, а более или менее случайно, короче говоря, складываются исторически. Для занятий историей науки имеются также и другие причины. Науку, например квантовую теорию, изучают теперь по учебникам, привыкают к ее понятиям, осваивают ее приборы или вычислительные методы и приходят к определенной схеме, в которой уже не сомневаются. Путь, позволяющий смягчить этот в значительной степени неизбежный процесс,— обращение к истории науки. В большинстве случаев научные понятия основательно анализируются только при их возникновении, в особенности если они не вписываются в принятую схему мышления. И после создания квантовой теории развитие физики как науки еще не было завершено. Складывается впечатление, что в области физики высоких энергий и элементарных частиц мы еще не знаем самого основного. Возможно, наши схемы мышления должны быть снова изменены. Для этого следует заострить внимание на становлении принятой в настоящее время схемы мышления, а именно на принципах квантовой механики.

К возможностям истории относятся свобода действия, а также альтернативы при рассмотрении действительного хода событий. Насколько велика эта свобода? В эволюции жизни побеждают формы с большими возможностями отбора. Эволюцию можно рассматривать как дрейф, который хотя и ведет к прогрессу, однако не имеет никакой predetermined цели (в древних обезьянах *Homo sapiens* не был запланирован). Хотя в развитии политических и общественных форм неблагоприятные системы удерживаются недолго, однако случайность все же играет при этом существенную роль. Таким образом, и здесь мы видим своего рода дрейф без заранее заданной цели (в Карле Великом не были предварительно заложены ни более поздний немецкий рейх, ни современное европейское сообщ-

щество). В истории географических открытий то, что должно быть открыто, predetermined. В развитии какой-нибудь области науки природные явления predetermined, таким образом, по существу определена цель этого развития. Однако наука всегда представляет собой выражение фактов на языке людей и в формах мышления, которые могут развиваться.

Случайность проявляется также и в истории науки (Планк узнал о точных измерениях в инфракрасной области спектра «из первых рук»; Бор работал в 1912 г. у Резерфорда). Но в истории науки реальные обстоятельства сильнее слепого случая. Так, среди эмпирических указаний на существование элементарного кванта действия наибольшая информация в то время была получена при изучении равновесного излучения. Определяющим явился при этом тогдашний уровень развития экспериментальной техники (точные измерения длин волн рентгеновского излучения стали возможными только после 1912 г., а предпосылки надежного доказательства интерференции вещества появились лишь в 1925 г.). Путь исторического развития квантовой теории также был связан со случайностями, неизбежностями и возможностями экспериментальной проверки. В дальнейшем будем принимать во внимание все эти три стороны вопроса; при этом мы должны будем (с некоторой осторожностью) спрашивать: как могло бы протекать развитие, если бы... (например, если бы, скажем, Планк стал музыкантом или Бор — адвокатом)?

Существенным в развитии физики является *отход от непосредственного восприятия* и, тем самым, изменение метафизики, которая незримо присутствует в представлениях и понятиях физиков (даже если последние и считают, что они свободны от нее). Физика Аристотеля была очень близка к непосредственному восприятию. В то время понимание движения, говоря современным языком, сводилось примерно к следующему: скорость движущегося тела определяется соотношением между побуждением (силой) и сопротивлением, соответствуя опыту по перемещению грузов. Ньютоновское понимание движения (сила определяет изменение скорости) соответствует концепции движения материальной точки в вакууме. Отход от непосредственного восприятия не привел к изоляции физики, а скорее, напротив, способствовал тому, что при каждом шаге все больше и больше явлений (также и из соседних областей) могли рассматриваться с единой точки зрения и находить применение в технике. Разумеется, очень многие явления и объекты, которые считались простыми, при этом оказывались запутанными. Так, например, вода, столь хорошо знакомая из повседневного опыта, оказалась для физики настоящего времени очень сложным и все еще не до конца понятным объектом. Существенными этапами в развитии физики, ознаменовавшими отход от непосредственного восприятия, явились следующие:

1) идеальный случай — движение свободной или подверженной действию сил материальной точки в пустом пространстве (в качест-

ве примера с хорошей точностью можно рассматривать Землю, движущуюся вокруг Солнца) — XVII в.;

2) представление об электромагнитном поле, позволяющее лучше, чем представление о силах, действующих между электрически заряженными или намагниченными телами, понять электромагнитные явления (включая свет) — XIX в.*;

3) квантовая механика, позволяющая осмыслить атом и свести химию к физическим принципам, — первая треть XX в.;

4) доступность для понимания и использования сил совершенно другого порядка величин, начиная с атомного ядра, — современность.

Это перечисление четко ограничивает период становления квантовой теории, который охватывает 1900—1927 гг. и предшествует исследованию величин совершенно другого порядка. Все, что было до него, мы называем классической физикой.

КЛАССИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ядром классической физики можно считать *механику системы материальных точек*. При этом предполагают, что силы между каждой парой материальных точек действуют вдоль линии, соединяющей эти точки, и зависят от расстояния между ними (в идеальном случае, когда трение отсутствует). Уравнения движения записывают в виде

$$m_k \ddot{\mathbf{x}}_k = \mathbf{F}_k (\mathbf{x}_{12}, \mathbf{x}_{13}, \dots),$$

где $k = 1, 2, \dots$ — номера материальных точек; m_k — масса; \mathbf{F}_k — вектор силы; \mathbf{x}_k — радиус-вектор и \mathbf{x}_{12} — вектор относительного расстояния. Эту «механику сил» в XIX в. охотно сводили к «механике принципов», в которой какая-нибудь механическая система описывалась, например, функцией Гамильтона $H(p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots)$. Такой схемы механики точек придерживался еще Гельмгольц. Он считал, что задача современной физики состоит в том, чтобы найти закон взаимодействия атомов, рассматриваемых как материальные точки. Так думало вообще большинство физиков еще в конце XIX в.

К этому ядру классической физики присоединили в XIX в. три важных дополнения, которые частично ограничивали, а частично подтверждали господствовавшую в то время корпускулярно-кинетическую модель физических явлений.

Первым таким дополнением была *теория электромагнитного поля и света*, созданная Максвеллом в 1862 г. В 1890 г. эта теория была приведена к простому виду и признана физиками (еще в 1888 г. она оставалась для Гельмгольца проблематичной). Тем самым была предложена другая общая модель явлений природы. Иногда даже возникал вопрос, нельзя ли все явления объяснить на основании

* Т. е. представление о близкодействии в противоположность представлению о дальнодействии. (Прим. ред.)

понятий электромагнетизма. Второе дополнение — *термодинамика*. Начиная с 1850 г. в ней, опираясь на надежный фундамент, были выяснены понятия теплоты и температуры и введено понятие энтропии при помощи соотношения (верного только для обратимых процессов)

$$dQ = TdS$$

(прирост количества теплоты равен произведению температуры на прирост энтропии). При этом вводилось следующее дополнительное условие: для замкнутых систем величина S не может уменьшаться. Третьим важным дополнением была *статистическая физика*. Она началась с кинетической теории газов и достигла вершины в болцмановской интерпретации энтропии

$$S \sim \ln W$$

как функции числа способов W , которыми можно реализовать данное макроскопическое состояние. Эта функция задана в области фазового пространства (q -, p -пространства), соответствующей макроскопическому состоянию системы (1877 г.). Большое достижение статистической физики состояло в сведении понятий термодинамики к понятиям механики.

К концу XIX в. общая картина теоретической физики характеризовалась двумя системами понятий — механики и электромагнитного поля. Часто делалось различие между «физикой вещества», в которой действовали законы механики, и «физикой эфира», для описания которой служила теория электромагнитного поля. В целом настроение физиков, и в еще большей степени истолкователей и популяризаторов науки, было оптимистическим. Считалось, что в основном достигнуто понимание сущности физических явлений. Однако были заметны и *облака*, затемняющие ясную картину физики.

В начале нового столетия У. Томсон (лорд Кельвин) выступил с речью «Облака XIX в. над динамической теорией теплоты и света» (19th century clouds over the dynamical theory of heat and light) [1]. Так как в то время господствовала механистическая точка зрения, то для электромагнитных полевых величин требовался материальный носитель — эфир. Характеристики поля описывали напряженность этого эфира, а из уравнений поля следовало наличие поперечной упругости (упругости при сдвиге) при отсутствии объемной упругости (нечто вроде жесткого желатинового пудинга). Движение Земли относительно этого эфира экспериментально (по влиянию на скорость света) обнаружено не было. Лорд Кельвин увидел первое «облако» в следующих вопросах: каким образом небесные тела могут двигаться без трения через твердое тело — эфир? Почему нельзя обнаружить состояние их собственного движения? В более позднем ответе на первый вопрос говорилось, что эфир нельзя представлять в виде некоего вещества; поэтому он был заменен понятием «поле». Ответ на второй вопрос дала теория относительности. Второе

«облако» представлял тот факт, что измеренные удельные теплоемкости тел оказались меньшими, чем это соответствует закону равнораспределения. Из статистической физики, о которой говорилось выше, следует, что вклад в кинетическую энергию каждой степени свободы любой молекулы должен составлять в среднем $kT/2$, каждого гармонического осциллятора в потенциальную энергию — тоже $kT/2$. В соответствии с этим один моль двухатомного газа, каждая молекула которого состоит из двух колеблющихся друг относительно друга материальных точек, должен обладать энергией $(6/2 + 1/2)RT$. Однако измеренная теплоемкость (при постоянном объеме) оказалась равной $(5/2)R$, а не $(7/2)R$.

Лорд Кельвин назвал лишь те «облака», которые бросали тень на хорошо обоснованные физические теории, не касаясь при этом опытных данных о строении атома, которые были еще совершенно не систематизированы.

Отмеченное выше расхождение между теорией и опытом для удельной теплоемкости было приведено Дж. Гиббсом в предисловии к его статистической механике (1901 г.) для того, чтобы подчеркнуть шаткость гипотез о строении вещества.

НОВОЕ, ВНЕСЕННОЕ КВАНТОВОЙ ТЕОРИЕЙ

XX в. обогатил физику теорией относительности и теорией гравитации, квантовой теорией и теорией электронных оболочек атома, затем сведениями об атомном ядре и новыми подходами к классификации элементарных частиц. Наиболее значительным из этих достижений представляется квантовая теория. Достаточно широкая, она решила проблемы строения вещества и атомов, включила основные понятия химии в физику; достаточно глубокая, она сделала атом доступным для физического мышления, изменив способ и метод описания природы.

Классическая механика содержит (в явном или неявном виде) «аксиому определенности»: переменные, например p_k и q_k , соответствуют величинам, каждая из которых в действительности принимает точные значения. Это приводит к строго детерминированному будущему. Квантовая теория, напротив, утверждает ограниченную определенность физических величин и, тем самым, не полностью детерминированное будущее. Одновременное измерение канонически сопряженных переменных не позволяет определить их точнее, чем с ошибками Δp и Δq , причем $\Delta p \cdot \Delta q \approx h$, где h — элементарный квант действия. При общей формулировке квантовой теории, когда p и q представляют собой более общие математические объекты, чем числа, это положение выражается уравнением

$$i(pq - qp) = \hbar = \frac{h}{2\pi},$$

которое означает измененную по сравнению с классической механикой кинематику и ограниченный детерминизм будущего прошлым.

Квантовую теорию можно представить в абстрактном виде как новую теорию, из которой при предельном переходе $h \rightarrow 0$ следует классическая теория. Однако квантовую теорию можно получить из классической теории и путем изменения последней. Для этого классически наглядное представление о частицах, выведенное из опыта, следует изменить на представление, лишенное наглядности, так, чтобы поток вещества обладал также и волновыми свойствами. С другой стороны, классически наглядную полевую (волновую) теорию вещества можно изменить на лишенную наглядности теорию так, чтобы из нее следовали свойства частиц вещества. Оба пути приводят к одной и той же квантовой теории. Такой корпускулярно-волновой дуализм имеет место и для света, только в этом случае квантовая теория является релятивистской, но незаконченной в той же степени, что и нерелятивистская квантовая механика. Как для вещества, так и для света корпускулярным характеристикам — импульсу p и энергии E — соответствуют волновые характеристики — волновой вектор k (рассчитанный на 2π единиц длины) и круговая частота ω (рассчитанная на 2π единиц времени):

$$p = \hbar k, \quad E = \hbar \omega.$$

В обоих способах описания, как в более абстрактном, так и в более близком к классическим представлениям, центральное место занимает элементарный квант действия h (или $\hbar = \frac{h}{2\pi}$). *Квантовая теория — это учение о роли, которую величина h играет в природе.* Познание этой роли шло от частного к общему. Было выяснено, что квант действия h проявляется

в статистике — как единица при подсчете числа возможных состояний (т. е. числа способов, которыми можно осуществить макроскопическое состояние); 1900—1913 гг.;

в корпускулярно-волновом дуализме для света — как величина, определяющая взаимодействие света с веществом; 1905—1923 гг.;

как составная часть динамики атомов; 1913—1926 гг.;

в корпускулярно-волновом дуализме для вещества; 1923—1926 гг.;

в ограничении применимости классического описания в окончательной формулировке квантовой механики; 1925—1927 гг.

Подобное положение вещей позволяет представить историю развития квантовой теории так, чтобы при этом не слишком разрывались вопросы, близкие по времени, и вопросы, родственные по постановке и точкам зрения. Поэтому будем ее рассматривать в такой последовательности: открытие h (гл. 2); история квантовой статистики (гл. 3); квантов света (гл. 4) и первоначальной динамики атома (гл. 5—8); кризис этой динамики и его разрешение (гл. 9—11); волны вещества (гл. 12) и в заключение — завершение квантовой

механики (гл. 13, 14), включая применения (гл. 15) и дальнейшее ее развитие (гл. 16).

Отмеченная выше роль h подтверждается целым рядом эмпирических фактов, перечисленных ниже. Применение статистической термодинамики к исследованию температурной зависимости явлений приводит к двум группам указаний.

При низких температурах *отдельные степени свободы иногда не вносят никакого вклада в энергию*. Удельную теплоемкость газов при нормальных температурах удавалось объяснить, рассматривая молекулы газа как твердые тела. При столкновении двух твердых шариков их вращательные степени свободы не изменяются, т. е. отсутствует процесс, который мог бы установить тепловое равновесие относительно этой степени свободы. Поэтому одноатомные газы имеют молярную теплоемкость $(3/2)R$ (при постоянном объеме). При столкновении твердых симметричных волчков их вращение относительно оси симметрии не изменяется, следовательно, двухатомные газы имеют молярную теплоемкость $(5/2)R$. Так представлял это себе, например, Больцман. Такие твердые вещества, как бор, углерод (алмаз), алюминий и кремний, имеют меньшую теплоемкость, чем это следует из закона Дюлонга и Пти ($3R$ на каждый грамм-атом). Значение же $3R$ является верхним пределом при высоких температурах. Делались попытки найти выход из создавшегося положения с помощью теорий, которые учитывают отклонение колебаний в твердом теле от гармонических.

Уменьшение удельной теплоемкости при низких температурах удалось измерить только в 1910 г. Таким образом, некоторые из последующих выводов могли быть сделаны лишь после открытия кванта действия. Вклад в удельную теплоемкость газов от колебательных степеней свободы в широких пределах отсутствует, а от вращательных степеней свободы стремится к нулю с понижением температуры. Колебание (с частотой ν) начинает вносить свой вклад в общую теплоемкость, если T/ν достаточно велико. Так как T обычно встречается в комбинации kT , то, с учетом размерности, это эквивалентно соотношению $kT > h\nu$, где h — величина, имеющая размерность энергии, умноженной на время. Вращение (момент инерции I) начинает играть заметную роль, если IT достаточно большая величина, т. е. (исходя из размерности) если $IkT > h^2$, причем измерения показывают, что постоянная h в данном соотношении имеет тот же порядок величины, что и соответствующая константа, введенная для колебательных степеней свободы. Аналогия с вкладом колебательных степеней свободы в удельную теплоемкость наблюдается и для зависимости от ν и T плотности энергии излучения, заполняющего полость. Плотность энергии значительна, если $kT/h\nu$ достаточно велико.

Второе указание статистической термодинамики относится к энтропии. Так как в континууме состояний нет естественной единицы для измерения фазового объема (плоскости q, p для одномерных систем), то число возможных состояний W определяется с точностью

до произвольного множителя, а энтропия $S = k \ln W$ — с точностью до аддитивной постоянной. В то же время из опыта получено определенное значение этой постоянной, соответствующее единичной мере h на плоскости q, p для одномерных систем.

Квант действия h был открыт в 1900 г. при изучении равновесного излучения. Связь с h удельной теплоемкости, обусловленной колебательными степенями свободы, была установлена в 1907 г., вращательными — в 1913 г., а связь h с энтропией газов — в 1912 г. (гл. 2 и 3).

В явлениях поглощения света и рентгеновского излучения обнаруживается особая активность коротковолнового (высокочастотного) излучения, которую нельзя согласовать с представлениями о непрерывном распределении энергии в поле излучения. В 1905 г. на основе представлений о *квантах света* и осознания того факта, что излучение частоты ν может поглощаться и испускаться только порциями с энергией $h\nu$, удалось связать эти явления с квантовой теорией (гл. 4). Это же объяснило ряд явлений, возникающих при прохождении электричества через газы.

Изучение *атома* также приводит к постоянной h . Однако химические свойства веществ, отраженные в периодической системе элементов и обладающие своеобразными периодами 2, 8, 8, 18, 18,, $(2n^2)$, не позволяют сделать простых выводов. Сейчас мы знаем, что эти числа связаны со спином и принципом запрета Паули (гл. 10) и, в меньшей степени, с простыми основами квантовой теории. Тем не менее химическая определенность указывает на одинаковость атомов данного элемента и на их особую *стабильность*, а в сочетании с результатами изучения свойств газов — и на определенный *радиус атома*. Вопросы, связанные со стабильностью атома и его радиусом, стали особенно острыми после открытия Резерфордом в 1911 г. практически точечного положительного ядра, создающего кулоновское поле; действительно, с помощью постоянных m и e (масса электрона и элементарного заряда) нельзя получить величину с размерностью длины (масса ядра, которое почти неподвижно, не играет никакой роли). Для того чтобы в случае атома водорода, имеющего один электрон, получить радиус атома, необходимо соотношение

$$m\omega^2 a^3 = e^2$$

между кулоновской и центростремительной силами (положено $4\pi\epsilon_0 = 1$) дополнить непонятным с классических позиций предположением

$$m\omega a^2 = \hbar,$$

относящимся к угловому моменту (рассматривается круговая орбита радиуса a). Отсюда

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Такого рода соотношение было получено в 1910 г. (гл. 5). Объяснение строения атома на основе квантовой теории последовало в 1913 г. (гл. 6).

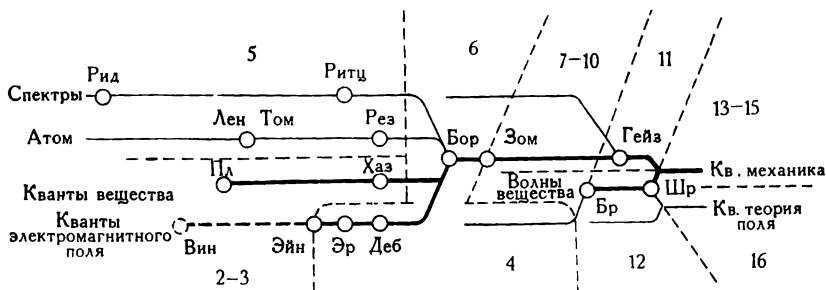


Рис. 1
Схема развития квантовой теории.

Богатую информацию дают линейчатые спектры с их *серийными законами*. Весьма прямое указание относительно h следует прежде всего из того обстоятельства, что спектральные частоты представляют собой разности «термов»:

$$\nu = F(n_1, \dots) - F(n_2, \dots)$$

и что при этом сложная система частот может быть выражена через более простую систему термов. В 1913 г. было установлено (гл. 6), что приведенное для ν уравнение является следствием соотношения

$$h\nu = E(n_2, \dots) - E(n_1, \dots).$$

По аналогии с корпускулярно-волновым дуализмом для света в 1923 г. было высказано предположение о том, что вещество обладает также и *волновыми свойствами*. Экспериментальное подтверждение было получено лишь несколько лет спустя (гл. 12).

Среди эмпирических сведений, указывающих на существование h , к 1900 г. количественные данные были получены только для равновесного излучения и спектров. Эти оба явления могли бы привести к созданию квантовой теории. В действительности она возникла из исследований равновесного излучения. Основные линии развития этой теории (детали опущены) представлены на рис. 1. В последующих главах (на рисунке отмечены цифрами и ограничены штриховыми линиями) показано, как идеи квантования вещества (Планк, Хазенэрль), квантования электромагнитного поля (Вин, Эйнштейн, Эренфест, Дебай), строения атома (Ленард, Томсон, Резерфорд) и закономерностей в спектрах (Ридберг, Ритц) были объединены Бором. Отсюда начинается прямой путь к квантовой механике Гейзенберга (через Зоммерфельда). Она и основанное на волновых представлениях де Бройля уравнение Шредингера позволили получить общую формулировку квантовой механики (гл. 13 и 14).

Таким образом, в истории развития квантовой механики прослеживается нечто вроде главного течения. Его истоком в основном является квантовая статистика, в его середине на первый план выступает атомная динамика, возникшая, по существу, из атомных спектров, и только в его устье распознается фундаментальная роль корпускулярно-волнового дуализма для излучения и вещества.

ОТКРЫТИЕ КВАНТА
ДЕЙСТВИЯ [1]

РАВНОВЕСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Квантовая теория явилась в конечном счете ответом на вызов, брошенный атомом; квант действия h , однако, был открыт не при исследовании свойств атомов, а при изучении зависимости определенных явлений от температуры.

Одна из проблем, рассматриваемая в учении о теплоте, состоит в следующем: как распределяется энергия между частями физической системы в состоянии термодинамического равновесия? Сюда относятся вопрос об энергии $E(T)$, содержащейся в теле, как функции температуры, т. е. об удельной теплоемкости; вопрос об энергии $\omega(T, \nu) d\nu$ равновесного излучения, заполняющего полость, (которая приходится на единицу объема в интервале частот $d\nu$), а также вопросы о равновесии пара со своей жидкостью или о распределении газов, которые могут химически взаимодействовать друг с другом. Во всех трех случаях проявляется квант действия h ; это было установлено в 1900 г. для равновесного излучения, в 1907 г. — для удельной теплоемкости, в 1912 г. — для свойств равновесия газов.

Из анализа понятия термодинамического равновесия следует, что для равновесного излучения, заполняющего полость, объемная плотность энергии $\omega(T, \nu)$, приходящаяся на единичный интервал частоты, не зависит от свойств стенок, выбранной точки, направления распространения и поляризации излучения. Функция ω обеих переменных T и ν отражает, следовательно, весьма общее свойство природы. Рассмотрение адиабатического изменения частот излучения при отражении от движущегося зеркала привело В. Вина в 1893—1894 гг. к заключению, что эта функция может быть сведена к функции одной переменной:

$$\omega(T, \nu) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (1)$$

(Вин использовал в этой формуле в качестве переменной длину волны λ). Это и есть «закон смещения Вина» [2]. Если f не является степенной функцией, что противоречило бы эмпирически установленному спаду для больших частот, то она должна допускать запись в виде функции от одной безразмерной переменной. Так как T могло

бы входить в комбинации kT , то подходящей переменной было бы отношение $h\nu/kT$, где h имела бы размерность энергии, умноженной на время. Поскольку свойства поля излучения могут зависеть только от характеризующих электромагнитное поле постоянных c и $4\pi\epsilon_0$, с помощью которых подобная величина h не может быть выражена, появляется новая измеримая величина h , не объясняемая классической физикой. Иначе говоря, плотность энергии излучения ω (или пропорциональная ей интенсивность) обнаруживает при некоторой частоте ν_m зависящий от температуры максимум. Из формулы (1) следует, что $\nu_m/T = \text{const}$, или

$$\frac{h\nu_m}{kT} = 1.$$

Подобное утверждение тогда не высказывалось, а также, возможно, и не предполагалось. Однако тщательно измеренная в 1897—1899 гг. постоянная излучения $b = T\lambda_m$ (λ_m отличается от c/ν_m множителем из-за другой шкалы), которую можно было бы записать, учитывая размерность, как $T\lambda_m = ch/k$, уже содержала неклассическую величину h , отличающуюся от позднейшего планковского кванта действия только численным множителем.

Функция $\omega(T, \nu)$ (или, скорее, функция от T и λ) была очень тщательно измерена в девяностые годы, в особенности в Имперском физико-техническом институте в Берлине-Шарлоттенбурге (Ф. Пашен, Г. Рубенс, В. Вин). На основании этих измерений были получены две очень важные для развития квантовой теории формулы для $\omega(T, \nu)$ — В. Вином (1896 г.) и М. Планком (октябрь 1900 г.). К ним добавилась и теоретически обоснованная третья формула — лорда Рэлея (июнь 1900 г.).

ТРИ ФОРМУЛЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

В 1896 г. Вин [3] представил результаты измерений в виде формулы, эквивалентной следующей:

$$\omega(T, \nu) \sim \nu^3 e^{-a\nu/T}. \quad (2)$$

Русский физик В. А. Михельсон уже в 1887 г. теоретически обосновал аналогичную формулу, в экспоненте которой, однако, стояла величина, эквивалентная — $\alpha\nu^2/T$. Экспоненциальная функция соответствует, согласно статистическим рассуждениям Л. Больцмана, достижению значений энергии, пропорциональных ν^2 при температуре T . Предполагая, что излучение обуславливается колебаниями атомов в твердом теле, происходящими со скоростью, пропорциональной ν , т. е. с кинетической энергией, пропорциональной ν^2 , Михельсон дал объяснение формулы излучения. Вин, опираясь на эти соображения, предложил для обоснования формулы (2) следующую модель: свет испускают молекулы, скорость v которых является функцией от ν . Тогда статистическая физика дает для вероятности появления различных скоростей множитель $\exp(-mv^2/2kT)$;

в соответствии с законом смещения Вина [3] ν^2 должно быть пропорционально ν , а ω выражается формулой (2). Итак, впервые возникла мысль, что излучение связано с частицами, энергия которых пропорциональна ν , — это еще не были в полной мере будущие кванты света Эйнштейна, но они были близки к ним.

Понять равновесное излучение пытался также М. Планк. Он стремился при этом обосновать с помощью понятий электромагнетизма второе начало термодинамики, которым очень интересовался со времен своей докторской диссертации. Планк предложил модель испускания и поглощения излучения стенками полости; он ввел резонаторы — гармонические осцилляторы (при этом о конкретных свойствах вещества не делалось каких-либо предположений *) и исследовал состояние излучения, в котором испускание и поглощение оставались бы стационарными. Сложным путем в 1899 г. он нашел зависимость

$$\omega = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \bar{E}(T, \nu), \quad (3)$$

где \bar{E} — средняя энергия резонаторов. Планк не вычислял \bar{E} по закону равномерного распределения, что дало бы $\bar{E} = kT$ и, следовательно, $\omega \sim \nu^2 T$, в противоречии с опытом. Он вообще не использовал для \bar{E} никаких статистических рассуждений, а искал выражение для энтропии осциллятора с частотой ν . С помощью «определения»

$$S = - \frac{E}{av} \ln \frac{E}{eb\nu} \quad (4)$$

Планк смог показать стационарность состояния излучения и получил формулу Вина (2) [4]. Его вывод был эквивалентен расчету (со средним значением \bar{E})

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{d\bar{E}} = - \left(\frac{1}{av} \ln \frac{\bar{E}}{eb\nu} - \frac{1}{av} \right) = - \frac{1}{av} \ln \frac{\bar{E}}{b\nu}, \quad \bar{E} = b\nu e^{-\frac{av}{T}}$$

и, далее,

$$\frac{d^2 S}{d\bar{E}^2} = - \frac{1}{avE}.$$

Важно, что вторая производная S оказалась отрицательной, поэтому при обмене энергией между двумя осцилляторами энтропия возрастала. Планк ошибочно полагал, что только его выражение (4) обеспечивает стационарность — для этого пригодно любое выражение с отрицательной второй производной. Таким образом, он считал формулу излучения Вина теоретически обоснованной [5].

* Планк писал: «...вовсе не существенно, основаны ли колебания элементарных резонаторов на токах проводимости (само собой разумеется, при отсутствии электрического сопротивления) либо на токах конвекции (движении заряженных частиц)» [4]. (Прим. ред.)

Лорд Рэлей исследовал в 1900 г. распределение энергии по собственным колебаниям трехмерного континуума [6]. В то время как собственные колебания колеблющейся струны равномерно распределены по шкале частот ν , а для двухмерной линейно колеблющейся структуры их число $Z(\nu) d\nu$ в интервале $d\nu$ пропорционально ν , для трехмерного континуума объемом V

$$Z(\nu) \sim \nu^2 V.$$

Множитель $Z(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 V$ — теперь уже для электромагнитных собственных колебаний в полости (колебаний эфира — aetherial vibrations) — лорд Рэлей получил только в 1905 г. Для плотности энергии ω он соответственно нашел

$$\omega(T, \nu) \sim \nu^2 \bar{E}(T, \nu),$$

где \bar{E} — уже средняя энергия одного колебания в полости (с множителем $8\pi/c^3$ это было бы планковское соотношение (3), но для электромагнитных осцилляторов). Для \bar{E} он принял закон равномерного распределения и получил формулу излучения

$$\omega(T, \nu) \sim \nu^2 T, \quad (5)$$

которая с учетом множителя имела бы вид *

$$\omega(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT. \quad (6)$$

Естественно, что формула (5) противоречила опыту, но лорд Рэлей полагал, что она, по-видимому, могла бы быть пригодной для длинных волн (малых ν). В 1903 г. Лоренц вывел такое же соотношение из модели электронов, движущихся в металле [6].

М. Планк видел в законе равновесного излучения нечто совершенно фундаментальное. Обе постоянных в формуле излучения Вина (2), которую он в 1899 г. считал еще правильной и теоретически обоснованной, или же в определении энтропии осциллятора (4) представлялись ему универсальными абсолютными постоянными природы (b было тем, что он позднее назвал h , а a было h/k) [4]. Вместе с гравитационной постоянной и скоростью света в вакууме они давали ему четыре универсальные единицы, из которых можно было рассчитать естественные единицы времени, длины, массы и температуры. Они не стали впоследствии подходящими единицами для изучения атома и свойств веществ; такими единицами оказались, помимо h и k , масса электрона m и элементарный заряд e .

Более точные измерения равновесного излучения привели к сомнениям в строгой справедливости формулы Вина (2). В 1900 г. в Имперском физико-техническом институте Г. Рубенс и Ф. Курльбаум обнаружили заметные отклонения при малых частотах, делавшие

* Эту формулу, полученную также Джинсом [9], в настоящее время обычно называют формулой (законом излучения) Рэлей — Джинса. (Прим. ред.)

множитель ν^3 непригодным. Поэтому Планку, которому были сообщены эти результаты, пришлось искать другое, отличное от (4), выражение для энтропии своих резонаторов. Он уточнил в октябре 1900 г. [7] свое прежнее, соответствующее формуле Вина (2), выражение

$$\frac{d^2S}{dE^2} \sim -\frac{1}{E}$$

и положил

$$\frac{d^2S}{dE^2} = -\frac{\alpha}{E(\beta + E)}. \quad (7)$$

С помощью соотношения

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{d\bar{E}} = \frac{\alpha}{\beta} \ln \frac{\beta + \bar{E}}{\bar{E}}$$

(т. е. специального выбора постоянной интегрирования) он нашел

$$\bar{E} = \frac{\beta}{e^{\beta/\alpha T} - 1}, \quad \omega = \frac{8\pi}{c^3} \frac{\nu^2 \beta}{e^{\beta/\alpha T} - 1}.$$

Согласно закону смещения Вина, β должно быть пропорционально ν , а α не должно зависеть от ν . Планк еще выражал ω как функцию λ , но его результат был эквивалентен формуле

$$\omega = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (8)$$

Планковское выражение (7) было интерполяцией второй производной $d^2S/d\bar{E}^2$ между величинами, пропорциональными $-1/\bar{E}$ и $-1/\bar{E}^2$; последнее предположение привело бы к $\omega \sim \nu^2 T$, т. е. к формуле Рэля. Таким образом, Планк провел простейшую интерполяцию между формулами излучения Вина и Рэля, правда, не учитывая последней. Формула Планка оказалась в очень хорошем согласии с результатами измерений.

Итак, в октябре 1900 г. имелись три формулы излучения: формула Рэля $\omega \sim \nu^2 kT$, хорошо обоснованная теоретически и справедливая для малых ν ; формула Вина $\omega \sim \nu^3 \exp(-h\nu/kT)$ (выраженная через частоту), теоретически непонятная и справедливая для больших ν ; наконец, формула Планка $\omega \sim \nu^3 [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$, теоретически еще не понятая и справедливая для всех ν . Все три формулы удовлетворяли закону смещения Вина $\omega = \nu^3 j(\nu/T)$.

РОЖДЕНИЕ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

В период между 19 октября и 14 декабря 1900 г. Планк занимался теоретическим обоснованием своей формулы излучения, полученной интерполяцией. До сих пор он относился к статистической физике Больцмана с некоторым недоверием. В предисловии к своей «Термодинамике» (1897 г.) он говорил о «принципиальных трудностях

при механическом толковании основных термодинамических законов», думая при этом о разногласии между своим учеником Э. Цермело и Больцманом. Теперь Планк отбросил недоверие. Для своей модели он имел соотношение

$$\omega(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \bar{E}(T, \nu)$$

для средней энергии \bar{E} осцилляторов, моделирующих вещество. Лорд Рэлей нашел такое же соотношение для средней энергии собственных колебаний электромагнитного поля более простым способом. Планк рассматривал теперь вопрос о средней энергии осциллятора как *вопрос о статистическом распределении энергии по осцилляторам* определенной частоты ν [8]. Он распределил P квантов энергии величиной ε по N осцилляторам так, чтобы эти осцилляторы обладали энергиями $P_1\varepsilon, P_2\varepsilon, \dots$, где P_1, P_2, \dots — целые числа. Как отдельное возможное состояние он рассматривал определенную последовательность чисел заполнения осцилляторов P_1, P_2, \dots . На более современном языке подсчет Планка означал следующее: возможные состояния — это совокупности определенных квантовых состояний отдельных осцилляторов $E_i = P_i\varepsilon$. Планк смог теперь вычислить (через энтропию) среднюю энергию осциллятора \bar{E} при термодинамическом равновесии:

$$\bar{E} = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}.$$

Для согласования с законом смещения Вина Планку пришлось предположить, что $\varepsilon \sim \nu$, и он принял

$$\varepsilon = h\nu. \quad (9)$$

Конкретный ход его расчета был аналогичен примеру с другим физическим содержанием, рассмотренному Больцманом.

В рассуждениях Планка, которыми он обосновывал квантовую теорию, особого внимания заслуживают два момента. Планк выбрал для кванта энергии ε конечную величину; при $\varepsilon \rightarrow 0$ он получил бы $\bar{E} = kT$, равномерное распределение и формулу излучения Рэрея. Далее, планковский подсчет числа возможных состояний отличался от того, который следовало бы ожидать исходя из рассуждений Больцмана для распределения квантов энергии. Согласно Больцману, отдельное возможное состояние должно быть определено указанием, в каком «ящике» находится первый квант, в каком — второй и т. д. Это дало бы формулу Вина (если при этом не учитывать некоторые трудности). Основания для планковского подсчета были обнаружены им самим в 1906 г. и В. Натансоном в 1911 г. Планковский метод подсчета числа возможных состояний соответствует тому, что сегодня называют статистикой Бозе для квантов. Из двух заслуживающих внимания моментов в планковских рассуждениях конечность квантов приводит к отклонению от классической формулы

Рэля, а отличающийся от бальцмановского способ подсчета числа возможных состояний — к отличию от формулы Вина.

Сравнивая измеренные плотности энергии (или интенсивности излучения) с формулой Планка, можно было определить h и h/k . Планк сразу же определил как h/k , так и другую комбинацию h и k , получающуюся из интеграла* $\int \omega(T, \nu) d\nu$. Таким путем он нашел наиболее точное в то время значение постоянной k и, тем самым, число Авогадро, элементарный заряд и наконец значение новой фундаментальной постоянной h .

Таким образом, у истоков квантовой теории мы встречаем в основном трех исследователей — В. Вина, лорда Рэля и М. Планка. Закон смещения и формула излучения Вина уже содержали неявно величину h . Планк вначале не заметил радикального значения этих законов; напротив, он пытался теоретически обосновать формулу Вина в соответствии с представлениями физики того времени, но при этом не обратил внимания на закон равнораспределения. Лорд Рэлей показал, что данный закон приводит к невозможному результату. Однако Планк видел фундаментальное значение понятия энтропии и, пользуясь им, нашел свою формулу излучения. Единственный путь к пониманию этой формулы привел его к введению квантов энергии $h\nu$.

ЛИНИИ ПОНИМАНИЯ

Квантовая гипотеза Планка в известной степени была преждевременной. Существенные свойства природы, с которыми можно было бы связать величину h , в особенности свойства атомов и их проявления, были еще мало изучены или мало систематизированы. Если формула излучения Планка как эмпирически справедливая была признана быстро, то на его теорию сперва не обратили внимания.

Первый заметный отклик на эту теорию появился лишь летом 1905 г. в виде коротких статей лорда Рэля и Дж. Джинса [9]. В одной из книг Джинс попытался преодолеть трудности с удельной теплоемкостью, сделав предположение об очень медленном обмене энергией между определенными степенями свободы. Лорд Рэлей знал об аналогичной трудности в теории равновесного излучения и высказал мнение, что можно было бы понять удельную теплоемкость, если бы было понято равновесное излучение; он, однако, не согласился с выходом, предложенным Джинсом. Рэлей получил тогда свою формулу излучения с множителем $8\pi/c^3$ и поставил вопрос: каким образом Планк, опираясь на рассуждения Больцмана, мог получить нечто иное, чем $\omega \sim \nu^2 T$? Джинс упрекнул Планка в использовании неправильной статистики, указывая, что все же надо было устремить h к нулю. Свойства излучения означали для Джинса, что эфир не находится в состоянии равновесия, а для лорда Рэ-

* Т. е. из полной (интегральной) плотности энергии излучения, равной aT^4 , где $a = 8\pi^5 k^4 / 15h^3 c^3$ и зависит от k^4, h^3 . (Прим. ред.)

ля — что закон равномерного распределения непригоден также и при термодинамическом равновесии.

Гипотеза Планка состояла в том, что кванты энергии распределены между осцилляторами, моделирующими вещество. Несколько другой смысл имеет утверждение: гармонические осцилляторы имеют дискретные энергии $E = h\nu n$. Подобными осцилляторами могли быть не только осцилляторы в веществе, но и электромагнитные собственные колебания. Наряду с этим для истолкования равновесного излучения имелась еще виновская модель частиц, энергия которых была функцией частоты. Этим различными точкам зрения соответствовали в первые годы квантовой теории различные линии развития, связанные друг с другом: кванты энергии, кванты света, состояния энергии осцилляторов в веществе и состояния энергии электромагнитных осцилляторов. Проследим эти линии по порядку. Сначала все останется в рамках статистики и пока что будет рассмотрен только гармонический осциллятор.

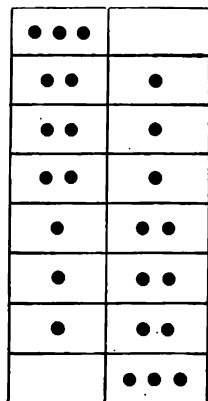


Рис. 2
Распределение
трех частиц
по двум ящикам.

СТАТИСТИКА НЕРАЗЛИЧИМЫХ КВАНТОВ

В планковской статистике возможные (равноправные) состояния определялись числами квантов ϵ для отдельных осцилляторов данной частоты. Это было нечто иное, чем распределение независимых квантов ϵ между осцилляторами, когда возможные состояния характеризуются тем, какие из осцилляторов заняты отдельными квантами. Планковский подсчет можно было бы понять, рассматривая энергетические состояния $E = h\nu n$ некоторого осциллятора как различные возможные состояния — этот путь и выбрал в дальнейшем Планк. Однако этот подсчет можно было бы понять и как распределение неразличимых квантов по одинаковым, но различным ящикам конечного размера, когда перестановка лежащих в одном ящике квантов не приводит к новому состоянию. Так, В. Натансон в 1911 г. в удивительно ясной форме исследовал распределение неразличимых «единиц энергии» по различным «емкостям энергии» [10]. Если взять, например, $P = 3$ одинаковых квантов и $N = 2$ одинаковых ящиков, то независимые, но различные кванты дают $2^3 = 8$ различных состояний, тогда как независимые неразличимые кванты — только 4 (рис. 2). В общем случае для различных квантов получается N^P , для неразличимых

$$W = \frac{(N + P - 1)!}{P!(N - 1)!}$$

возможных состояний. Планк использовал последнее выражение. Можно сделать его более наглядным, представляя (согласно Эренфесту) одно из состояний, например размещение 2, 1, 4, 0, 3 квантов по пяти ящикам, в виде схемы

$$\dots | \cdot | \dots | | \dots$$

Всего имеется $(N + P - 1)!$ перестановок этих $(N + P - 1)$ элементов; $P!$ перестановок точек и $(N - 1)!$ перестановок линий не изменяют приведенной картины. Способ подсчета числа состояний, разъясненный Натансоном, является как раз таким, который позднее Бозе применил к квантам света и который теперь называется статистикой Бозе. В пределе бесконечно малых ящиков (классическая статистика) число возможных состояний переходит в выражение, определяемое больцмановской статистикой, с уточнением в виде множителя $P!$ в знаменателе и множителя в числителе, зависящего от произвольной величины ящика.

КВАНТЫ СВЕТА

В 1905 г. модель Вина частиц с энергией $\epsilon \sim \nu$ была развита А. Эйнштейном в гораздо более определенной форме как гипотеза квантов энергии излучения $\epsilon = h\nu$. Он назвал это эвристической точкой зрения, надеясь, следовательно, что с ее помощью можно будет получить новые научные выводы. Остановившись вкратце на планковской теории излучения, он обнаружил противоречие в ее обосновании. Далее Эйнштейн проанализировал предельный случай формулы излучения Вина $\omega \sim \nu^3 \exp(-h\nu/kT)$, вычислил (так же, как и ранее Вин) соответствующую ей энтропию и установил, что она ведет себя как энтропия газа, состоящего из частиц с энергией $\epsilon = h\nu$. Его результат гласил: *монохроматическое излучение (в пределах области применимости формулы Вина) в смысле теории теплоты ведет себя так, как будто оно состоит из независимых друг от друга квантов энергии величиной $h\nu$* (он писал $R\beta\nu/N$). Применение Эйнштейном этой точки зрения к люминесценции, фотоэффекту и ионизации обсуждается ниже (гл. 3).

Год спустя Эйнштейн попытался понять формулу излучения Планка [12]. Он еще не выяснил, что соответствующая ей энтропия обусловлена частицами и волнами (гл. 3), но понял эту формулу, положив в основу не континуум возможных значений энергии, а допустив только значения $E = h\nu n$. Однако планковское соотношение $\omega \sim \nu^2 \bar{E}$ уже нельзя было обосновать. «Планк, по-видимому, ввел в физику новый гипотетический элемент — кванты света», — так Эйнштейн пришел к согласию с планковской теорией излучения.

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

ЭНЕРГИЯ E (n) ГАРМОНИЧЕСКОГО
ОСЦИЛЛЯТОРА

Распределение квантов энергии $\varepsilon = h\nu$ между осцилляторами эквивалентно допущению, что осцилляторы могут обладать только энергиями

$$E = h\nu n.$$

В книге Планка 1906 г. по теории теплового излучения данное допущение и подсчет числа таких уровней энергии как числа возможных состояний в статистической термодинамике получили новое освещение, пока, правда, в виде попутного замечания [1]. Изображающая точка осциллятора описывает в фазовой плоскости x, p эллипс

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = E,$$

площадь которого («фазовый объем») равна $\Phi = \pi ab$, где полуоси a и b определены соотношениями

$$\frac{m\omega^2 a^2}{2} = \frac{b^2}{2m} = E.$$

Таким образом,

$$\Phi = 2\pi \frac{E}{\omega} = \frac{E}{\nu}.$$

В соответствии с этим допущение Планка означает, что

$$\Phi = hn. \tag{1}$$

Каждая фазовая область размером h рассматривается в целом как отдельное возможное состояние. Заметим, что если h мало по сравнению с фазовым объемом, то возможные состояния практически образуют континуум и их число становится пропорциональным фазовому объему. Таким образом, статистика Планка в пределе переходит в классическую — больцмановскую — статистику.

Книга Планка послужила поводом к одной заметке П. Эренфеста. Уже в 1905 г. он выделил в теории Планка следующие важные элементы: 1) выражение для энтропии S , обеспечивающее стационарность излучения. не обязательно должно быть единственным;

2) в теории Планка принимается конечная величина кванта ε ;
 3) число возможных состояний подсчитывается определенным способом [2]. Теперь, в 1906 г., Эренфест показал, что в фазовом пространстве можно ввести разные дополнительные условия, приводящие к различным плотностям излучения. Поэтому теория излучения только тогда станет обоснованной, когда разумным образом будет введено определенное дополнительное условие. Формула излучения Планка получается, если допустить только энергии $E = h\nu n$ и учитывать их как равновероятные возможные состояния [3]. Эренфест рассматривал при этом собственные колебания равновесного электромагнитного излучения как гармонические осцилляторы.

В 1907 г. Эйнштейн прямым суммированием вычислил среднюю энергию гармонического осциллятора с уровнями $E_n = h\nu n$ [4]:

$$\bar{E} = \frac{\sum E_n e^{-\beta E_n}}{\sum e^{-\beta E_n}} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (2)$$

(см. приложение). Такой способ расчета средних значений заметно облегчила вышедшая в 1902 г. и переведенная на немецкий язык в 1905 г. книга Дж. Гиббса об основах статистической механики. Расчет Эйнштейна приведен в работе, в которой он применил гипотезу Планка к теории теплоемкости твердого тела *. Идеализировав кристалл, состоящий из N одинаковых атомов, как систему $3N$ гармонических осцилляторов одной частоты, он получил следующее выражение для энергии колебаний кристалла:

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (3)$$

Рассчитанная на основе этого выражения удельная теплоемкость содержит правило Дюлонга — Пти в качестве предельного случая для высоких температур — соответствующий предел лежит тем выше, чем больше значения ν . Этим Эйнштейн объяснял известный факт, заключающийся в том, что химические элементы В, С, Al, Si имеют значительно меньшую удельную теплоемкость, чем следует из правила Дюлонга — Пти.

Таким образом, в 1907 г. Эйнштейн действительно признал квантовую теорию Планка. Об уменьшении удельной теплоемкости при очень низких температурах в то время не было почти никаких эмпирических данных. Однако около 1910 г., благодаря инициативе Нернста, были точно измерены удельные теплоемкости ряда веществ при низких температурах. Полученные значения плохо согласовывались с формулой Эйнштейна. Учет того, что в колебаниях кристалла участвуют осцилляторы различных частот, позволил П. Дебаю в 1912 г. получить теоретические значения, хорошо согласующиеся с опытом [5]. Распределение частот в кристалле он принял таким, каким оно было бы в непрерывной среде, но ограничил их число допустимым

* См. также работу [20*]. (Прим. ред.)

в кристаллической решетке. Так он получил простую и красивую теорию. Почти в то же время М. Борн и Т. фон Карман проделали расчет с помощью теории кристаллической решетки — более сложный, но зато и более точный [6].

Наиболее краткий и прозрачный вывод планковской формулы излучения предложил, пожалуй, Дебай в 1910 г. [7]. Он использовал формулу Рэлея

$$Z(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^3$$

для числа собственных колебаний равновесного электромагнитного излучения, приходящихся на единицу объема. В соотношении

$$\omega(T, \nu) = Z(\nu) \bar{E}(T, \nu)$$

Дебай определял среднее значение \bar{E} вначале классически, как равное kT , повторив рассуждения Рэлея, а затем на основе квантовой теории, исходя из уровней энергии $E = h\nu n$, и получил в соответствии с (2)* формулу Планка.

Эренфест также охотно использовал представления о собственных колебаниях равновесного электромагнитного излучения. В 1911 г. он последовательно развил сделанное им в 1906 г. замечание и детально исследовал, какие аспекты гипотезы световых квантов являются существенными для теории излучения [8]. Для подсчета числа состояний он использовал при этом весовую функцию $G(E/\nu)$. Уменьшение плотности энергии для больших ν означает, что состояние с энергией $E = 0$ имеет особый вес, порядок величины которого обычно соответствует конечному интервалу энергий. Спад, пропорциональный $\exp\{-h\nu/kT\}$, означает чисто дискретное распределение вокруг значения $E = 0$. Далее Эренфест подчеркнул, что предположение о равной вероятности значений энергии $h\nu n$ приводит к формуле Планка, чего нельзя, однако, сказать о допущении, что кванты энергии $\epsilon = h\nu$ распределены с одинаковой вероятностью между различными осцилляторами. По времени анализ Эренфеста приблизительно совпал с уже упомянутыми замечаниями Натансона.

СОЛЬВЕЕВСКИЙ КОНГРЕСС 1911 г.

Каким образом совершился переход от уровней энергии $E = h\nu n$ гармонического осциллятора к уровням энергии $E(n)$ других, сначала одномерных, систем? Планк применял свой метод 1906 г., состоящий в рассмотрении области величиной h плоскости x, p (фазовой плоскости) как одного возможного состояния, только к гармоническому осциллятору. Его метод допускал, однако, обобщение.

* Следует отметить, что Дебай вывел формулу (2), следуя Планку, а не Эйнштейну (на работу последнего он не ссылается). (Прим. ред.)

Некоторые шаги в этом направлении были сделаны в 1911 г. во время дискуссий на Сольвеевском конгрессе в Брюсселе [9].

Этот конгресс состоялся в основном благодаря инициативе В. Нернста и был первой из регулярных, происходивших обычно раз в три года встреч наиболее выдающихся физиков. Его темой была «Теория излучения и кванты». Среди присутствовавших находились Г. Лоренц, М. Планк, В. Вин, В. Нернст, А. Зоммерфельд, А. Пуанкаре, Э. Резерфорд, Ф. Хазенэрль, Дж. Джинс, А. Эйнштейн. Отсутствовали П. Эренфест, а также очень молодые П. Дебай и Н. Бор. В своей вступительной речи Лоренц подчеркнул несостоятельность классической механики — физика будущего должна от нее отличаться; старая теория приводит к равномерному распределению энергии между степенями свободы в теориях излучения и удельной теплоемкости: «Мы не понимаем, почему кусок железа при комнатной температуре не светится». Не являются удовлетворительными также и представления, что степени свободы достигают состояния теплового равновесия только спустя очень длительное время — «все это не помогает».

При рассмотрении гармонического осциллятора Планк сосредоточил внимание на фазовом объеме. Старая статистика, в которой число возможных состояний полагается пропорциональным фазовой области $dpdx$, приводит к энергии излучения, пропорциональной $\nu^2 T$. Квантовая гипотеза, напротив, рассматривает всю область

$$\iint dx dp = h$$

как одно возможное состояние. Квантовая теория была четко отделена от классической механики, а различие физики и химии видели в следующем: «физика» подчиняется классической динамике, она справедлива для целых молекул и свободных электронов и объясняет «физические силы»; к «химии» относится строение атомов и молекул, «химические силы» принадлежат квантовой теории. Квантотеоретическое объяснение последних стало программой, которая была реализована в 1926 г.

В дискуссиях на Сольвеевском конгрессе вплотную приблизились к обобщению соотношения

$$\Delta \oint p dx = h$$

на все периодические одномерные движения (посредством знака \oint обозначаются интегралы по полному периоду). Однако при чтении материалов конгресса отчетливо ощущается некоторая скованность — тогда никак не могли освободиться от соотношения

$$E = h\nu n.$$

О квантах света на конгрессе не говорилось.

Ложные пути, по которым шло исследование ротатора, показывают, с каким трудом был получен результат

$$\Phi = \oint p dx = hn$$

для квантовых состояний $E(n)$ одномерной периодической системы. Ротатор был самой простой после осциллятора системой, и он особенно интересовал Нернста в связи с удельной теплоемкостью двухатомных молекул. Ниже приводятся пять различных решений этой задачи, полученных в то время.

В двух из них исходили из окончательной формулы Планка для средней энергии гармонического осциллятора

$$\bar{E}(v, T) = \frac{hv}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \quad (4)$$

Для того чтобы найти $E(T)$ и тем самым определить удельную теплоемкость ротатора, Нернст (февраль 1911 г.) исключил v , без должного анализа применив среднее значение $\bar{v}^2 \sim T$, и получил

$$E(T) \sim \frac{V\bar{T}}{e^{\frac{c}{V\bar{T}}} - 1},$$

что могло быть согласовано с измерениями. Еще в 1912 г. такие замечательные исследователи, как А. Эйнштейн и О. Штерн, использовали — также без должного анализа — среднее значение $\bar{v}^2 \sim \bar{E}$ и нашли для $E(T)$ формулу, которая при низких температурах не согласовывалась с измерениями. Если, однако, прибавить к окончательной формуле Планка обсуждавшуюся в то время «нулевую энергию»

$$\bar{E}(v, T) = \frac{hv}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} + \frac{hv}{2},$$

то для низких температур получалось приемлемое выражение

$$E(T) = E_0 + ae^{-b/T}.$$

Эйнштейн и Штерн рассматривали это как подтверждение нулевой энергии $hv/2$ [11]. Вспомним, что Эйнштейн ранее вывел формулу (4) суммированием по состояниям гармонического осциллятора с энергиями $h\nu n$.

Г. Лоренц во время конгресса, а также Н. Бьерум [12] в 1912 г. воспользовались планковским выражением в следующей форме:

$$E(n) = h\nu(n) n.$$

При учете классического соотношения

$$E = 2\pi^2 I \nu^2, \quad \nu = \sqrt{\frac{E}{2\pi^2 I}}$$

(I — момент инерции) это привело к формуле

$$E(n) = \frac{h^2 n^2}{2\pi^2 I},$$

которая отличается только численным множителем от правильной формулы, полученной позднее.

На вопрос о квантовых состояниях ротатора, поставленный Нернстом во время конгресса, ответил Ф. Хазенэрль. Он сказал, что в отличие от гармонического осциллятора частота ротатора зависит от энергии. Поэтому одинаковым фазовым областям соответствуют неравные интервалы энергии, а одинаковым интервалам энергии — неравные фазовые области. Первая возможность, видимо, более созвучна с представлениями Планка. Собственно говоря, читатель материалов конгресса ожидает встретить теорию ротатора с фиксированной осью

$$\Phi = 2\pi P = hn, \quad E = \frac{P^2}{2I} = \frac{h^2 n^2}{8\pi^2 I}$$

(ее впервые создал Эренфест в 1913 г.). Вместо этого через несколько страниц он находит теорию ротатора со свободной осью — системы со многими степенями свободы, для которой снова $\Phi \sim E$ и для которой Хазенэрль получил $E \sim n$.

Пятый, правильный, ответ дал Эренфест.

h КАК МЕРА ФАЗОВОГО ОБЪЕМА ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ДВИЖЕНИЯХ

Тем не менее Хазенэрль был прав, полагая $\Delta\Phi = h$. На собрании естествоиспытателей в Карлсруэ (также в 1911 г.) он рассмотрел в общем виде соотношение между $\nu(E)$ и $E(n)$ [13]. Следующее соотношение однозначно связывает величины Φ , E , ν в случае одной степени свободы:

$$dE = \nu d\Phi \tag{5}$$

(с этим, известным еще Р. Клаузиусу соотношением, он познакомился, вероятно, у Больцмана). Таким образом, фазовую область следует разделить кривыми $E_n(x, p) = \text{const}$ на области

$$\int_{E_0}^{E_1} \frac{dE}{\nu(E)} = \int_{E_1}^{E_2} \frac{dE}{\nu(E)} = \dots = h. \tag{6}$$

В качестве первого примера Хазенэрль рассмотрел ангармонический осциллятор с линейной зависимостью $\nu(E)$. Частоты квантовых состояний в этом случае также линейно зависят от n :

$$\nu(n) = \nu_0 (1 + \alpha n).$$

Такие серии частот были обнаружены Деландром в полосатых спектрах. Второй пример представляет интерес из-за ошибочного пути, который избрал Хазенэрль. Он пытался получить уровни энергии $E(n)$ атома водорода, исходя из формулы Бальмера для частот

$$\nu = \frac{n^2 - 4}{4n^2} R c.$$

Интегрируя соотношение

$$\nu = \frac{dE}{d\Phi} = \frac{dE}{h dn} = \frac{n^2 - 4}{4n^2} R c,$$

он получил формулу

$$E = \frac{n^2 + 4}{4n} R c h,$$

которая, как известно, не имеет ничего общего с действительностью. Хазенэрль не заметил в формуле Бальмера разности

$$\nu = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) R c,$$

хотя уже в 1888 г. она была представлена Рунге в аналогичной форме, а в 1890 г. Ридберг представил серии в спектрах щелочных металлов формулой

$$\nu = A - \frac{B}{(n + \alpha)^2}.$$

В 1908 г. Ритц сформулировал в общем виде комбинационный принцип

$$\nu = F(n_1, \dots) - F(n_2, \dots),$$

а Пашен в 1909 г. нашел новую серию для атома водорода

$$\nu = \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2} \right) R c.$$

Если бы Хазенэрль серьезно отнесся к представлению серии в виде разности, то он бы получил

$$\nu = \frac{\Delta E}{\Delta \Phi} = \frac{\Delta E}{h}, \quad E = - \frac{R c h}{n^2}.$$

Соотношение же Эйнштейна $h\nu = \Delta E$ было известно с 1905 г.

Так же как и Хазенэрль в 1911 г., Дебай в 1913 г. видел сущность квантовой теории в том, что область фазовой плоскости

$$\Delta \Phi = \Delta \oint p dx = h$$

заменяется одним-единственным состоянием при статистическом подсчете числа возможных состояний [14]. Для нахождения уравнения состояния твердого тела ему нужно было знать средний квадрат отклонения несимметричного ангармонического осциллятора. В то время как в классической статистике оно пропорционально kT , из квантовой теории следует множитель $h\nu / [\exp(h\nu/kT) - 1]$.

В том же году Эренфест получил уровни энергии ротатора

$$E = \frac{h^2 n^2}{8\pi^2 I},$$

что соответствует

$$\Phi = 2\pi P = \pm hn, \quad (7)$$

т. е. фазовым областям величиной h [15]. В примечании он отметил, что фазовый объем Φ , соответствующий движению, не изменится, если колебания посредством медленного уменьшения приложенного поля преобразовать во вращение (при этом в фазовой плоскости эллипсы преобразуются в отрезки). В подробном исследовании в 1913 г. адиабатической инвариантности величины

$$\Phi = 2 \oint E_{\text{кин}} dt = 2 \frac{\bar{E}_{\text{кин}}}{\nu}$$

($E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия; $2 \oint E_{\text{кин}} dt$ — то же, что и $\oint p dx$) он положил в общем случае $\Phi = hn$, «так как это верно для осциллятора» [16]. Правда, в случае ротатора он заменил (7) на $4\pi P = \pm hn$. Последнее связано с неоднозначным сопоставлением колебания и вращения, когда колебание переходит во вращение.

Итак, *правило квантования для периодического одномерного движения*

$$\Phi = \oint p dx = hn$$

представлялось в 1913 г. хорошо обоснованным.

h КАК МЕРА ПРИ ТРАНСЛЯЦИИ

Сведение фазовой области размером h к одному-единственному состоянию было отличительной чертой квантовой статистики периодических систем с одной степенью свободы. Вскоре после этого была открыта аналогичная роль h при поступательном движении.

Термодинамическое определение энтропии $dS = dQ/T$ задает S с точностью до аддитивной постоянной. Так, для каждого моля идеального газа получается

$$S = \int \frac{mc_p dT}{T} - R \ln p + \text{const} \quad (8)$$

(mc_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении p ; R — газовая постоянная), поэтому для одноатомного газа

$$S = R \ln \frac{T^{3/2}}{p} + \text{const}. \quad (9)$$

Измерить изменение энтропии (посредством $\Delta Q/T$) можно при плавлении, испарении и химических превращениях. В соответствии с

тепловым законом Нернста (третье начало термодинамики, 1905 г.) все приращения энтропии, а вместе с ними и теплоемкости конденсированных систем стремятся к нулю, если температура стремится к нулю. Если измерения для конденсированных систем проводятся вплоть до достаточно низких температур, то их можно экстраполировать до $T = 0$ и, зная удельную теплоемкость и значения теплоты плавления и теплоты парообразования, определить энтропию $S = S_0$ какого-нибудь газа, где S_0 — энтропия конденсированной системы при $T = 0$. В 1910 г. Планк положил $S_0 = 0$ и тем самым расширил формулировку закона Нернста: энтропия любой конденсированной системы становится равной нулю при абсолютном нуле температуры [17]. Таким образом, значения постоянных в (8) или (9) могут быть экспериментально определены, и тогда можно рассчитать, например, равновесное состояние смеси реагирующих газов. Найденные таким способом равновесные состояния совпали с измеренными, а несовпадения удалось со временем объяснить, выполнив более точные измерения.

Если вычислять энтропию системы в соответствии с соотношением $S = k \ln W$, где W — фазовый объем, то выбор произвольной и как угодно малой единицы фазового объема приводит к произвольной постоянной в выражении для энтропии. Для газа, состоящего из N независимых частиц, при переходе от ящика объемом Ω к ящику объемом ω число возможных состояний изменяется в $(\Omega/\omega)^N$ раз. Таким образом, энтропия S при этом увеличивается на $kN \ln (\Omega/\omega)$. Для одноатомного газа при величине ящика ω вычисления дают следующее значение для молярной энтропии:

$$S = R \ln \frac{(kT)^{3/2} (2\pi\mu)^{3/2}}{p\omega}$$

(μ — масса молекулы). Сравнение определенных из опыта и вычисленных теоретически постоянных энтропии (например, для паров ртути) позволяет получить естественную величину ящика. В 1911 г. к этой мысли пришел О. Заккур, а в 1912 г. он и Г. Тетроде нашли, что, во-первых, приходящаяся на каждую степень свободы естественная единица равна h и, во-вторых, следует положить $S_0 = 0$ [18]. Примерно в это же время Планк видел глубокий смысл закона Нернста в том, что при абсолютном нуле температуры $S = 0$, $W = 1$, т. е. система находится в однозначно определенном состоянии. Однако он еще не понял роли h как единицы измерения фазовой области при поступательном движении [19].

Резюмируя, можно сказать, что развитие квантовой теории привело примерно в 1913 г. к созданию квантовой статистики. Такие общие принципы статистической физики, как определение энтропии $S = k \ln W$, верное и для неравновесных состояний, и определение температуры для равновесных состояний посредством выражения $\exp(-E/kT)$, остались незатронутыми, однако подсчет возможных состояний и определение W в квантовой статистике оказались дру-

Существует естественная величина h ячейки фазового объема для каждой степени свободы; для периодических одномерных движений это приводит к тому, что оказываются возможными лишь состояния, удовлетворяющие условию

$$\oint p dx = h.$$

В последующие годы Планк в основном ограничился рассмотрением квантовой статистики. В книге «Введение в теоретическую физику» (т. 5, 1930 г.) он показал роль кванта действия лишь для равновесного излучения, химических констант и закона Нернста.

КВАНТЫ СВЕТА [1]

ЗА ПРЕДЕЛЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ

При возникновении и в ранних приложениях квантовая гипотеза применялась к явлениям, зависящим от температуры. Она объяснила нарушение закона равномерного распределения и позволила понять постоянную в выражении для энтропии. Следовательно, она была сначала составной частью статистической физики. Однако в то время как в классической статистике число возможных состояний измерялось фазовой площадью $dx dp$ (для одной степени свободы), в квантовой статистике фазовая область

$$\Delta\Phi = \Delta \oint p dx = h \quad (1)$$

рассматривалась как одно возможное состояние. Примерно так можно выразить результат Дебая 1913 г. В пределе $h \rightarrow 0$ квантовая статистика переходит в классическую. В случае гармонического осциллятора из выражения (1) следует

$$\Phi = \frac{E}{\nu} = hn,$$

а для свободного ротатора

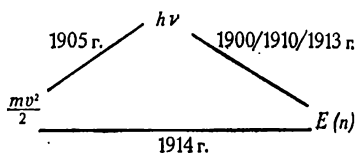
$$\Phi = 2\pi P = hn.$$

Переменной ν еще не приписывался динамический смысл. Для осциллятора эта переменная означала сперва лишь некоторое свойство системы, доступное измерению в равновесном излучении и поддающееся только грубой оценке для твердых тел. При изучении ротатора интересовались значениями энергии, в которые ν не входила. Квантовая теория еще не была квантовой динамикой.

Среди идей ранней квантовой теории одна, а именно гипотеза Эйнштейна о квантах света (1905 г.), выходила за пределы чистой квантовой статистики. Правда, эта идея возникла внутри квантовой статистики, но сразу же была применена к динамическим процессам — явлениям взаимодействия света и вещества. В их числе имеются такие, которые с полным основанием можно рассматривать как простейшие квантовые явления, например фотоэффект, т. е. вырывание светом электронов, и тормозное излучение, т. е. возник-

новение рентгеновских лучей при торможении электронов. Гипотеза о квантах света явилась весьма плодотворным представлением, хотя всерьез была воспринята лишь немногими. В рамках этого представления вопрос о понимании квантовой теории превратился в вопрос о дуализме — лишенном наглядности двойственном характере света: как совместить волновые и корпускулярные представления о свете? Этот вопрос был решен только в 1927 г. — одновременно для света и вещества.

Во взаимодействии света и вещества участвуют простейшие виды последнего — электроны и атомы, а соответствующие энергии — это $h\nu$ для света, $mv^2/2$ для свободных электронов и уровни $E(n)$ для атомов. В основу анализа истории квантовой теории можно положить схему



Взаимодействие света с электронами было рассмотрено в квантовой теории в 1905 г. Эти квантовые процессы наиболее ярко проявлялись у рентгеновских лучей. Взаимодействие электронов и атомов — электронный удар — было убедительно истолковано как квантовое явление в 1914 г. Для прогресса в этом направлении были важны возможность экспериментировать с катодными лучами и знания о рентгеновских лучах, т. е. то, что тогда исследовалось под названием «электропроводность в газах».

КАТОДНЫЕ ЛУЧИ

После создания технических предпосылок в 1859 г. были открыты катодные лучи. Вскоре было установлено, что они состоят из отрицательно заряженных частиц. В 1897 г. с помощью электрических и магнитных полей было точно определено отношение e/m . На основе предположения, что эти частицы несут элементарный заряд, вычисленный с помощью законов электролиза и числа молекул в моле, было установлено, что они обладают очень малой массой; их назвали электронами. Частоты, лежащие в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, которые следовало приписать движениям в атоме, также указывали по порядку величины на движение очень легких частиц. Лоренцу в 1897 г. удалось истолковать для типичных случаев возникающее во внешнем магнитном поле расщепление частот (эффект Зеемана) как следствие дополнительного движения этих легких частиц, вызванного магнитным полем; он получил для них такое же отношение e/m , как и для катодных лучей. Так *электроны* были признаны *в качестве составных частей атома*, и спектральные частоты должны были быть связаны с их движениями.

С катодными лучами к 1900 г. умели хорошо экспериментировать; особенно успешно работал Ленард. Пропуская быстрые катодные лучи через вещество, он обнаруживает, что атомы должны быть почти пустыми. В 1900 г. Ленард объяснил открытый ранее (в 1888 г.) Гальваксом эффект, доказав, что достаточно коротковолновый свет выбивает с поверхности металла электроны. Подробное исследование привело его в 1902 г. к весьма необычному результату: скорость вылетающих электронов зависит только от частоты падающего света, но не от его интенсивности. Даже при слабой интенсивности тотчас выбивались электроны с энергией, которая могла быть значительно большей, чем энергия света, поглощенного в окрестности атома. Поэтому Ленард предположил, что энергия вылетающих электронов возникает не из излучения или не полностью из него, а, скорее, свет высвобождает уже имеющуюся энергию. В 1905 г. Эйнштейн с помощью своей *гипотезы о квантах света* сумел объяснить этот процесс как прямую передачу энергии от света к веществу согласно уравнению

$$h\nu = \frac{mv^2}{2} + P, \quad (2)$$

где P — работа выхода, совершаемая при вырывании электрона.

При исследовании β -излучения радиоактивных веществ вскоре было установлено, что оно также состоит из электронов.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РАЗРЯД В ГАЗАХ. ЭЛЕКТРОННЫЙ УДАР

На рубеже столетия стремились также понять явления, наблюдаемые при прохождении электричества через разреженные газы. Типичная картина свечения между анодом и катодом применявшейся тогда газоразрядной трубки приведена на рис. 3 (внизу указана зависимость напряженности электрического поля от положения вдоль трубки). Были все основания считать, что свечение связано с ионизацией атомов или молекул вследствие удара о них электронов, ускоренных электрическим полем (Дж. Дж. Томсон, примерно 1903 г.). Штарк в 1903 г. предположил, что для кинетической энергии налетающих электронов существует порог, ниже которого они не в состоянии ионизировать атом. Ленард в 1902 г. пытался измерить энергии ионизации. Для многих газов он нашел значение около 11 эВ, т. е. он не смог полностью удалить ртуть (с энергией ионизации 10,4 эВ).

Э. Герке и Р. Зеелигер обнаружили в 1912 г. качественную зависимость между скоростью налетающих электронов и цветом испускаемого света. Для каждого цвета имелась нижняя граница скоростей; цвету с меньшей длиной волны соответствовали более высокие скорости электронов. Точные соотношения были получены в 1914 г. Дж. Франком и Г. Герцем в их опыте по электронному уда-

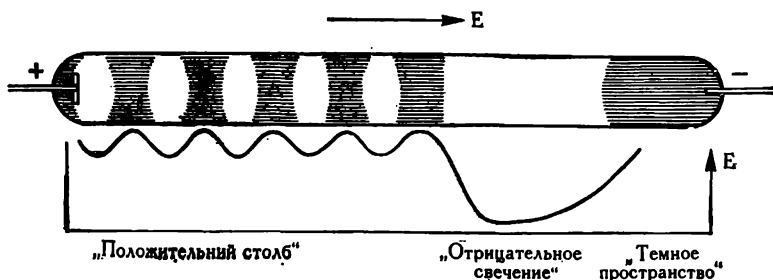


Рис. 3
Типичный разряд.

ру [2]. Электроны, которые пробегали разность потенциалов менее 4,9 В, передавали атомам ртути только импульс; при более высоких скоростях электронов начинался другой процесс. Франк и Герц предположили, что происходит ионизация ртути. Согласно соотношению Эйнштейна $E = h\nu$, энергия 4,9 эВ соответствует известной спектральной линии ртути с $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Вскоре Франк и Герц сумели обнаружить и эту линию. По их представлениям, электронный удар при энергиях выше 4,9 эВ мог вызывать либо ионизацию атомов ртути, либо испускание линии 2537. Таким образом, Франк и Герц измерили в 1914 г. с помощью кинетической энергии электронов величину, характеризующую свойства атомов (пусть даже и неправильно истолкованная, это все же была энергия возбуждения *) и доказали справедливость соотношения $E = h\nu$ для одной спектральной линии.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЛУЧИ

Так как квантовые явления особенно заметны при использовании коротковолнового света, то существенно, что имелась возможность экспериментировать с рентгеновскими лучами. Эти лучи, открытые в 1896 г., получались путем торможения катодных лучей. Вскоре они были интерпретированы как электромагнитное излучение с размазанной частотой и короткой длительностью цуга волн — электромагнитные импульсы, возникающие при торможении электрически заряженных электронов. Было установлено, что их проникающая способность — жесткость — тем больше, чем выше энергия торможения, приходящаяся на один электрон. На основании расчетов по рассеянию и поглощению рентгеновских лучей в веществе Дж. Дж. Томсон заключил в 1903 г., что жесткость линейно связана со своего рода эффективной частотой колебаний рентгеновского излучения. Это указывало также на пропорциональность между энергией торможения, приходящейся на один электрон, и частотой возникающего излучения.

* Правильная интерпретация результатов Франка и Герца была впервые дана в 1915 г. Бором [12*]. (Прим. ред.)

При прохождении рентгеновского излучения через вещество вырываются так называемые вторичные электроны. Поскольку они сразу же возникают и при слабом рентгеновском излучении, Вин должен был сказать в 1905 г.: энергия вторичных электронов не может поступать из рентгеновской волны; противное значило бы, что энергия в волне распределена неравномерно. Здесь возникали те же трудности, что и при объяснении вырывания электронов обычным светом.

Когда статья Эйнштейна, в которой он выдвинул гипотезу о квантах света, уже была опубликована (1905 г.), Штарк в примечании к статье 1907 г. [3] как бы мимоходом дал объяснение рентгеновского излучения, возникающего при торможении катодных лучей. Он приравнял время торможения, которое считал соответствующим половине периода колебаний $\lambda/2c$, к величине h/E , имеющей размерность времени (E — энергия торможения), т. е. положил

$$\frac{\lambda}{2c} = \frac{h}{E},$$

что можно представить и в виде $E = 2h\nu$. Появление вторичных электронов он характеризовал соотношением

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

которое можно представить в виде $E = h\nu$. Штарк не ссылаясь на Эйнштейна, т. е., видимо, получил эти соотношения независимо. В последовавшей вскоре статье [4] он сослался на Эйнштейна и принял как для тормозного излучения, так и для вторичных электронов единое соотношение $E = h\nu$. Вин в 1907 г., следуя Эйнштейну, также принял это соотношение для объяснения возникновения рентгеновских лучей и применил его для определения их длины волны [5]. Таким образом, квантовую теорию стали принимать всерьез и физики-экспериментаторы.

К разделу «Прохождение электричества через газы» в те времена относили и радиоактивность. Это явление, открытое почти одновременно с рентгеновскими лучами, было важным для ранней квантовой теории особенно потому, что α -лучи оказались весьма подходящими для зондирования недр атома.

КВАНТЫ СВЕТА

В 1902—1907 гг. А. Эйнштейн завершил разработку оснований статистической термодинамики, сделав более прозрачными исследования Больцмана и Максвелла, освободив их от корпускулярно-кинетической гипотезы и выявив при этом главное. Его результаты походили на те, которые Гиббс резюмировал в 1902 г. Температура некоторой физической системы проявляется в вероятности появления состояния с энергией E , пропорциональной $\exp(-E/kT)$, а энтропия определяется соотношением $S = k \ln W$. Эйнштейн принял

это определение энтропии также и для неравновесных состояний и получил величину $-d^2S/dx^2$, определяющую ширину максимума энтропии, в качестве обратной меры флуктуации величины x , т. е.

$$\overline{(x - \bar{x})^2} = \frac{1}{\frac{d^2 \ln W}{dx^2}}. \quad (3)$$

Флуктуация тем больше, чем более пологим является максимум энтропии, соответствующий состоянию равновесия. Используя этот путь, Эйнштейн построил, например, теорию броуновского движения для частиц суспензии (1905 г.). К этим исследованиям примыкает и его анализ формулы излучения Вина, а позднее и формулы излучения Планка (1905 и 1909 гг.).

В 1905 г., используя соотношение

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dw}$$

(аналогичное соотношению $1/T = dS/dE$) и формулу Вина $w \sim \nu^3 \exp(-h\nu/kT)$, Эйнштейн вычислил энтропию излучения $s(T, \nu)$, приходящуюся на единицу объема и единичный интервал частот. Она ведет себя как энтропия газа, состоящего из независимых частиц с энергией $h\nu$. Таким образом, в области применимости формулы Вина излучение ведет себя в термодинамическом смысле так, как если бы оно состояло из квантов энергии $h\nu$ (Эйнштейн писал $R\beta\nu/N$). Он нашел подтверждение представлениям о квантах света в правиле Стокса, согласно которому при фотолюминесценции частота испущенного света меньше частоты падающего или в крайнем случае равна ей, а затем в фотоэффекте — вырывании электронов из поверхности металла при облучении светом. Для фотоэффекта Эйнштейн записал уравнение сохранения энергии, эквивалентное уравнению (2). Для ионизации атома светом он дал соотношение

$$h\nu > I,$$

где I — энергия ионизации. В то время все эти соотношения могли быть проверены лишь с малой точностью. Как уже было сказано, соотношение $E = h\nu$ было вскоре применено Штарком и Вином к рентгеновскому излучению, для которого квантовые свойства проявляются гораздо более отчетливо вследствие высокой частоты.

Соотношение (2), в котором кинетическая энергия электронов могла быть измерена через электрический потенциал U , необходимый для торможения электронов, т. е.

$$h\nu = eU + P,$$

позволяло построить метод точного определения h/e . Это был, однако, трудный путь. Только в 1914 и 1916 гг. Р. Милликену удалось выполнить точные измерения.

В 1906 г. Эйнштейн понял планковскую теорию равновесного излучения, увидев ее сущность в том, что Планк ввел гипотезу о световых квантах. Это понимание было еще не полным, поскольку по-

ведение газа, состоящего из квантов света, согласно исследованиям самого Эйнштейна, соответствовало формуле Вина, а не формуле Планка.

Наряду с эйнштейновским объяснением фотоэффекта в течение нескольких лет еще предпринимались многочисленные попытки понять этот эффект в рамках классической физики.

КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВОЙ ДУАЛИЗМ ДЛЯ СВЕТА

Исследование Эйнштейна 1909 г. [6], в котором он теперь проанализировал планковскую формулу излучения, содержало усовершенствование квантовой теории и одновременно глубокое проникновение во взаимосвязь квантов света и световых волн. Считая необоснованным планковский метод подсчета числа возможных состояний при определении энтропии $S = k \ln W$ равновесного излучения, он поставил обратный вопрос: каким должно быть W , если исходить из подтвержденной на опыте формулы излучения Планка? Из $w(T, \nu)$ можно вывести энтропию $s(T, \nu)$, приходящуюся на единицу объема и единичный интервал частот. Флуктуации энергии излучения, содержащейся в некоторой части объема, определяются тогда согласно (3) через $1/(d^2S/dE^2)$. Вспомним, что Планк сначала угадал свою формулу излучения посредством интерполяции, причем именно эта величина была им записана как сумма двух членов. Первый член в отдельности привел бы к формуле Вина, которую Эйнштейн понимал на основе представления о квантах света. Второй член в отдельности дал бы формулу Рэлея, которая следует из классического представления о световых волнах. Таким образом, Эйнштейн получил величину флуктуации в виде суммы, один из членов которой дает флуктуации энергии газа, состоящего из независимых частиц света, а другой — флуктуации энергии совокупности классических световых волн. Результат Эйнштейна эквивалентен соотношению

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}^2} = \frac{1}{q} + \frac{1}{z}, \quad (4)$$

где E — энергия, содержащаяся в некоторой части объема; q — среднее число квантов света, а z — среднее число собственных электромагнитных колебаний, заключающихся в данной части объема. Следовательно, в излучении содержатся каким-то образом как классические электромагнитные колебания, так и частицы света. Эйнштейн оценил лишь порядок величины второго члена в (4). Точный его расчет дал в 1912 г. Лоренц [7].

Сопоставим результат Эйнштейна и рассуждения Планка 1900 г. При интерполяции Планк образовал величину, обратную d^2S/dE^2 , суммируя два простых члена, один из которых давал формулу излучения Рэлея, а другой — Вина. По Эйнштейну, один из членов определяет вклад в флуктуацию классических волн, а другой — частиц

света. Квантовая теория Планка содержала отказ от непрерывности значений энергии, что привело к отличию от формулы Рэлея. Согласно Эйнштейну, это означало, что к флуктуации $1/z$, определяемой волнами, добавляется еще вклад в флуктуацию от частиц. Теория Планка обнаружила также отклонение от распределения независимых квантов энергии $\epsilon = h\nu$ (соответствующее позднейшей статистике Бозе), что повлекло за собой отклонение от формулы Вина. В соответствии с представлениями Эйнштейна это значило, что к флуктуационному члену $1/q$, обусловленному квантами света, добавляется еще флуктуационный вклад от волн.

Эйнштейн исследовал также (по аналогии с броуновским молекулярным движением) дрожание расположенной в поле излучения подвижной пластинки, возникающее вследствие флуктуаций импульса, связанных с давлением излучения. Он снова нашел два вклада в флуктуацию, один из которых обусловлен классическим электромагнитным полем, а второй — импульсом $h\nu/c$ частиц света. Последний означал остронаправленное движение частиц света. Позднее говорили об «игольчатом излучении», казавшемся весьма чужеродным.

В своем исследовании статистических флуктуаций в излучении Эйнштейн ввел корпускулярно-волновой дуализм для света. Естественно, он не мог еще видеть всей важности этой преобразующей мысли. Она была осознана лишь после введения де Бройлем соответствующего дуализма для вещества и после истолкования новой, строгой квантовой механики *.

Во время дискуссии на собрании Общества немецких естествоиспытателей в Зальцбурге в 1909 г. Эйнштейн высказал надежду на слияние волновой и корпускулярной теорий света [8]. Планк охарактеризовал различие между своей и эйнштейновской точками зрения примерно так: Эйнштейн перенес квантовую теорию в вакуум, тогда как Планк центральным считал энергию резонаторов $E = h\nu$.

Оба они были едины в том, что видели ядро затруднений во взаимодействиях излучения и вещества. Во время первой фазы развития квантовой теории элементарный квант действия рассматривался как атрибут статистической физики, во время второй — как атрибут взаимодействия света и вещества. Позднее была осознана его гораздо более всеобъемлющая роль, а именно: изменение любого классического описания, в том числе и описания движения, при котором можно пренебречь излучением.

Современники не воспринимали кванты света Эйнштейна так серьезно. Только Штарк был ревностным поборником этого представления, наглядность которого он подчеркивал. Например, в 1909 г. он использовал векторное сложение импульса электрона и импульса $h\nu/c$ кванта света при рассмотрении торможения электро-

* Можно с полным основанием считать, что именно Эйнштейн открыл корпускулярно-волновой дуализм для излучения (см. работу [13*]). (Прим. ред.)

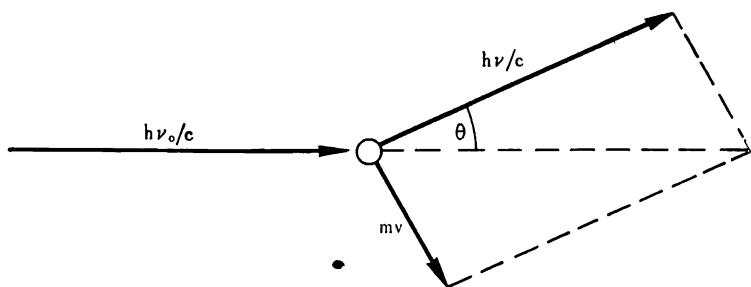


Рис. 4
К эффекту Комптона.

нов [9]. Планк и Зоммерфельд расценивали кванты света как ненужную переформулировку квантовой гипотезы. Особенно отрицательную позицию занимал Планк. Он стремился смягчить разрыв своей теории с классической физикой. Эти попытки не оказали, однако, влияния на развитие квантовой теории. Даже в представлении Планка об избрании Эйнштейна в Берлинскую академию наук (1913 г.) было сказано, что Эйнштейн со своей гипотезой о квантах света «зашел слишком далеко». И Бор проявлял сдержанность еще в 1922 г. Отрицательное или равнодушное отношение физиков изменилось лишь после открытия эффекта Комптона. А. Комптон обнаружил в 1922 г., что при рассеянии рентгеновских лучей веществом с малым атомным весом происходит увеличение длины волны $\Delta\lambda \sim (1 - \cos \theta)$, причем коэффициент пропорциональности является универсальной постоянной. Комптон, а также Дебай показали, что уменьшение частоты как раз соответствует уменьшению энергии корпускул света, которые налетают на электрон, рассматриваемый как свободная частица (при малом атомном весе можно пренебречь связью электрона с атомом) [10]. Так же как и при столкновении материальных точек, достаточно применить законы сохранения импульса и энергии. Из закона сохранения импульса (при нерелятивистских скоростях электрона, рис. 4) следует

$$m^2v^2 = \frac{h^2}{c^2} (v_0^2 + v^2 - 2v_0v \cos \theta).$$

Отсюда при не слишком большом изменении $v_0 - v$ получаем

$$mv^2 = \frac{2h^2}{mc^2} v_0v (1 - \cos \theta),$$

а из закона сохранения энергии следует

$$mv^2 = 2h (v_0 - v).$$

Сравнивая оба выражения, находим для изменения длины волны *

$$\Delta\lambda = \frac{c}{v} - \frac{c}{v_0} = c \frac{v_0 - v}{v_0v} = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta).$$

* В точности та же формула (где m — масса покоя электрона) получается и для релятивистских скоростей электрона (когда не выполняется условие $v \ll c$). (Прим. ред.)

Именно такое изменение длины волны измерил Комптон. Следовательно, к частицам света применимы законы столкновения.

То, что формула излучения Планка покоится на более общей основе, чем предположение $E(n) = h\nu n$ для осцилляторов, показал ее вывод, данный Эйнштейном в работах 1916 и 1917 гг. [11]. Он был основан на следующих предположениях: свет может испускаться и поглощаться только порциями $h\nu$; при этом атомная система может спонтанно переходить с определенной вероятностью A_{21} из состояния с большей энергией E_2 в состояние с меньшей энергией E_1 ($h\nu = E_2 - E_1$); возможны также переходы между обоими состояниями, пропорциональные плотности энергии излучения ω , с коэффициентами вероятности B_{21} и B_{12}^* ; наконец, для малых ν справедлива классическая физика (в работе 1916 г. последнее предположение было использовано в менее сильной, а в работе 1917 г. — в более сильной формулировке).

Стационарное равновесие требует выполнения равенства

$$(A_{21} + B_{21}\omega) N_2 = B_{12}\omega N_1,$$

где N_2 и N_1 обозначают числа атомов в состояниях E_2 и E_1 . Тогда для плотности энергии излучения справедлива формула

$$\omega = \frac{A_{21}}{B_{12} \frac{N_1}{N_2} - B_{21}}.$$

Так как при термодинамическом равновесии

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{h\nu/kT},$$

то находим

$$\omega = \frac{A_{21}}{B_{12}e^{h\nu/kT} - B_{21}}.$$

Для малых ν должна быть справедлива классическая формула излучения (формулировка 1917 г.), т. е.

$$\omega = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT.$$

Отсюда следует, что $B_{12} = B_{21}$, $A_{21} = 8\pi h\nu^3/c^3$, и получаем формулу Планка.

* Переходы, соответствующие вынужденному испусканию и поглощению. (Прим. ред.)

АТОМ

ПРОБЛЕМА АТОМА

Если вначале квантовая теория была квантовой статистикой, а несколько позже служила для описания взаимодействия света с веществом, то в настоящее время многие полагают, что сущность квантовой теории состоит в том, что она делает атом доступным пониманию. Квантовая теория наиболее ярко проявляется в свойствах атома. Квантовая (не обладающая наглядностью) механика справедлива в области атомных размеров; классическая (наглядная) механика справедлива для макроскопических размеров. Благодаря этому исследование атома внесло весомый вклад если не в открытие элементарного кванта действия, то все же в становление квантовой теории.

С самого начала с атомом была сопряжена некоторая своеобразная познавательная проблема. Атом возник как последний неделимый кирпичик материи, без которого она казалась невыносимой. Однако, как представлялось, атом должен обладать некоторым протяжением и определенной формой. Но тогда он должен быть делимым по меньшей мере в принципе. Это обсуждалось во втором противоречии в антиномиях чистого разума Канта *. В настоящее время известно в некотором смысле решение этого противоречия: для нас атом — последний кирпичик, из которого построена материя в наглядном понимании слова «строение». Если же говорят о строении самого атома, то это слово уже не употребляют в наглядном смысле. Однако так говорить стало возможным лишь начиная с 20-х годов. Некоторое указание на такое положение дает теория удельной теплоемкости: атомы и молекулы скрывают свое строение, они взаимодействуют во многом как материальные точки или твердые тела, состоящие из таковых, особенно при низких температурах.

АТОМЫ В ХИМИИ

Представление о том, что материя состоит из атомов, явилось попыткой решить древнюю проблему — проблему веществ с их характерными свойствами. Наряду с проблемами изменения (или,

* Каждая сложная субстанция состоит из простых вещей и не существует ничего простого. (Прим. ред.)

более конкретно, движения) и космоса эта проблема была одной из важнейших для философии и физики. Для ее решения античная наука располагала двумя представлениями: учением о четырех элементах, принятым Аристотелем и вошедшим таким путем в традиционную философию, а также атомистикой, согласно которой имеются атомы и пустота; все изменения в природе мыслятся как движения частиц в пустоте. Атомистическое учение оставалось, однако, на заднем плане как в те времена, так и позднее, в арабских традициях.

Новая химия XVII в. пользовалась атомистическими представлениями. Ньютоновская механика была механикой частиц в вакууме. Бойль представлял себе вещество построенным из частиц, обладающих специфическими качественными свойствами. Путь развития этой химии, пролегая через выяснение понятия химического элемента, через точные взвешивания и через законы целочисленности, вел к высказанному Дальтоном (1808 г.) мнению, что частицы химических соединений состоят из определенного числа частиц химических элементов. Тем самым проблема веществ была сведена к проблеме атома. Современный язык химических формул отражает строение молекул из атомов, опираясь при этом на закон кратных отношений и закон объемных отношений для газов. Понятие моля, лежащее в основе закона объемных отношений, и гипотеза Авогадро о том, что объем одного моля газа не зависит от рода газа и что моль газа содержит определенное число молекул, были признаны, однако, лишь около 1860 г. *

Для более поздних представлений о строении атома особенно важным было понятие валентности, которое стало понятным, как только около 1860 г. химические формулы стали более или менее однозначными. Вскоре были найдены гомологии элементов, например ряды Na, K, Rb, Cs или Mg, Ca, Sr, Ba. Их венцом явилась периодическая система элементов (1868—1869 гг.). Пробелы в этой системе постепенно заполнялись. Инертные газы были включены в нее в конце XIX в. Затем были установлены длины периодов: 2, 8, 8, 18, 18. Однако единого представления о природе валентности не было. В неорганической химии (начиная с Берцелиуса) склонялись к тому, чтобы предположить наличие у атомов электрических зарядов и тем самым объяснить сродство и валентность. В органической химии полагали, что силы исходят из определенных валентных точек в атомах (Ле Бель, Вант-Гофф). Для обоих представлений имелись достаточные основания и в дальнейшем они оба вошли в квантовую теорию связи. Особенно против атомистической теории было настроено большинство немецких химиков. Это можно рассматривать как реакцию на романтизм (с его противоречивыми мифами) и гегелевские построения. Однако и физики относились весьма сдержанно к атомистическим представлениям. Больцман не пользо-

* В 1860 г. на Международном конгрессе химиков в Карлсруэ были четко разграничены и сформулированы понятия атома и молекулы. (Прим. ред.)

вался числом Лошмидта (число L молекул в единице объема или в одном моле) и уравнением $R = Lk$ для газовой постоянной *. Планк также хотел быть независимым от атомистической гипотезы. В. Оствальд и Э. Мах вообще не признавали реальности атомов. Однако, в конце концов, физиками были измерены свойства атомов. Совершенно различными путями было установлено одинаковое значение числа Авогадро N . Так как физики знали об электронах, то их модельные представления об атоме в конечном счете значительно опередили аналогичные представления химиков.

ЭЛЕКТРОНЫ В АТОМЕ

Электрон проявился в качестве элементарного заряда при электролизе, затем в катодных лучах и при эмиссии с поверхности металлов и, наконец, как валентный электрон в линейчатых спектрах атомов. Согласно соотношению

$$eN = F$$

число Авогадро N связано с числом Фарадея (зарядом, переносимым грамм-эквивалентом вещества при электролизе); в атомах содержатся частицы с электрическими зарядами $\pm e$, с чем связана валентность элементов; e/m можно было измерить для катодных лучей; отрицательно заряженные частицы, которые можно вырвать из атомов, имеют в соответствии с этим очень малую массу; положительный заряд, по-видимому, неотделим от атома. Таким образом, атом состоит из положительного электрического заряда и электронов. Ответственными за спектральные частоты атома в видимой и ультрафиолетовой областях считались электроны. Лоренцу в 1897 г. удалось объяснить открытое незадолго до того Зеemanом расщепление спектральных линий во внешнем магнитном поле. Сравнивая уравнение движения электрона в магнитном поле \mathbf{B}

$$m\dot{\mathbf{v}} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

с уравнением движения материальной точки во вращающейся с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}$ системе отсчета

$$m\dot{\mathbf{v}} = 2m\mathbf{v} \times \boldsymbol{\omega},$$

находим, что магнитное поле вызывает дополнительное вращательное движение электронов, причем

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{e\mathbf{B}}{2m}. \quad (1)$$

Это приводит как раз к зеemanовскому расщеплению в характерных случаях. Его измерение, как это видно из формулы (1), равносильно

* В настоящее время число N частиц в одном моле называют, как известно, числом Авогадро и газовую постоянную R записывают в виде $R = Nk$; числом Лошмидта называют число молекул в единице объема идеального газа при нормальных условиях. (Прим. ред.)

определению e/m . Значение e/m , вычисленное Лоренцом исходя из измерений Зеемана, совпало со значением, найденным для катодных лучей. Следовательно, *в атомах имеются электроны, идентичные электронам в катодных лучах, а спектральные линии — следствие движения этих электронов*. Такими можно считать представления физиков об атоме, сложившиеся к 1900 г. Возник вопрос о числе электронов в атоме. Исходя из сложности строения спектров, часто приходили к выводу, что это число может быть очень большим. Однако Дж. Дж. Томсон по интенсивности рассеяния рентгеновских лучей рассчитал в 1903 г., что число электронов должно быть приблизительно равно атомному весу.

МОДЕЛИ АТОМА

Таким образом, атом состоит из положительно заряженной части и некоторого числа электронов. О положительно заряженной части было известно немного, что открывало простор для различного рода домыслов. Так, вскоре после 1900 г. были предложены модели атома с точечным положительным ядром и с равномерным распределением положительно заряженного вещества [1]. К атомам с ядром относились планетарная структура («structure nucleoplanetaire») Ж. Перрена (1901 г.) и система Сатурна, т. е. ядро и кольцо электронов («Saturnian System»), Х. Нагаоки (1904 г.). Лорд Кельвин (1902 г.) разработал модель с равномерно распределенным положительным зарядом, учитывая соображения о стабильности расположения электронов. Однако объяснить периодическую систему элементов ему не удалось. Далее эту модель развивал Дж. Дж. Томсон (1903 г.). «Так как мы ничего не знаем о положительном заряде», то его распределили равномерно внутри шара. В этом силовом поле существуют равновесные расположения для 1, 2, 3, ... электронов; например, 4 электрона расположены в виде тетраэдра. Так как Томсону не удалось найти общего решения для N электронов, то он упростил свою модель, равномерно расположив электроны в виде плоских колец. В одном-единственном кольце имелось место не более чем для 5 электронов. В случае нескольких колец во втором, третьем и последующих (считая изнутри) кольцах можно было расположить большее число электронов. Томсон получил следующие максимальные числа электронов в кольцах (нумеруя их изнутри): 5, 11, 15, 17, 21, 24. С помощью расчетов и опытов с плавающими магнитами для каждого числа электронов в атоме ему удалось найти их равновесное распределение по кольцам. В табл. 1 приводятся некоторые его результаты (числа заполнения колец даны изнутри кнаружи).

Можно было ожидать, что для распределений с одинаковыми числами заполнения в отдельных кольцах проявляются сходные физические и химические свойства, например, для рядом стоящих в таблице распределений 5 и 16, 6 и 17 и т. д. электронов. Таким образом, Томсон предложил модель (на большее он и не рассчитывал)

Таблица 1

Электронные кольца в модели Дж. Дж. Томсона

5	5	16	5+11	57	2+8+12+16+19
6	1+5	17	1+5+11	58	2+8+13+16+19
7	1+6	18	1+6+11	59	2+8+13+16+20
8	1+7	19	1+7+11	60	3+8+13+16+20
9	1+8	20	1+7+12	61	3+9+13+16+20
10	2+8	21	1+8+12
. . .		22	2+8+12	66	5+10+14+17+20
		23	2+8+13	67	5+10+15+17+20
		. . .		68	5+10+15+17+21
				69	5+11+15+17+21
				70	1+5+11+15+17+21
			

для химических гомологий элементов. Далее, если рассматривать такие распределения, для которых во внешнем кольце имеется по 20 электронов, то можно ожидать, что это кольцо при общем числе электронов 59 будет малостабильным. Тогда под действием какого-нибудь возмущения подобная система легко отдает один электрон и, таким образом, может служить моделью сильно электроположительного элемента. То же можно сказать и о системе с 68 электронами. В результате Томсон получил модель для химической валентности. Правда, валентность и гомологии здесь не согласовались друг с другом, как в периодической системе элементов. Однако Томсон рассматривал для своего на самом деле пространственного представления лишь некоторую плоскую модель.

Весьма детально разработанные, но несколько фантастические представления о положительно заряженной части атома имелись и у Штарка (начиная с 1907 г.) [2].

Вскоре после 1900 г. существенно отличительной чертой атомов химического элемента стали считать число электронов, которое иногда принимали равным атомному весу, иногда меньшим, примерно в два раза, так что каждому числу электронов можно было поставить в соответствие химический элемент. Это открывало *заманчивую возможность исчерпывающего описания химического элемента одним-единственным числом и теоретического предсказания его химических и физических свойств при помощи одного этого числа*. В моделях типа томсоновской вопросы стабильности атома еще не представляли серьезной проблемы. Электроны имели устойчивые положения внутри пространственного распределения положительного заряда. Однако спектры все еще оставались совершенно непонятными.

Экспериментальные исследования решили вопрос о распределении положительного заряда в пользу атома с ядром. В то время как модели Перрена, Томсона, Нагаоки были умозрительными, исследования прохождения очень быстрых частиц, возникающих при радиоактивном распаде, позволили получить более точные данные. Ленард исследовал поглощение β -лучей и на основании своих

измерений пришел в 1903 г. к заключению, что атом прозрачен для достаточно быстрых частиц и внутри него имеется силовое поле, а не распределенное вещество. В лаборатории Резерфорда в Манчестере исследовалось прохождение α -частиц. Г. Гейгер и Э. Марсден обнаружили в 1909 г., что отдельные α -частицы испытывали очень сильное отклонение, т. е. подвергались воздействию значительного силового поля. Резерфорд вычислил отклонение α -частиц большим центральным точечным зарядом, вокруг которого допускалось равномерное распределение компенсирующего заряда. Он получил хорошее согласие с экспериментом [3]. Если он и не мог определить таким образом знак центрального заряда, то имелись все основания считать его положительным. В результате Резерфорд заключил, что положительный заряд и основная масса атома сосредоточены в очень малой области пространства, т. е. атом состоит из практически точечного центрального ядра и электронов. На основании измерений Гейгера и Марсдена Резерфорд смог оценить число элементарных зарядов в ядре как равное примерно половине атомного веса. Его результат был подтвержден в 1912 г. Ч. Вильсоном, который обнаружил сильные изломы в треках α -частиц в камере, названной его именем, а также в 1913 г. более точными измерениями Гейгера и Марсдена, которые, в частности, подтвердили, что зарядовое число ядра примерно равно половине атомного веса.

С открытием атомного ядра появилась возможность разделить проявления свойств атомов и, тем самым, веществ на две группы. Цвет, агрегатное состояние и химические свойства можно было связать с оболочкой атома, состоящей из электронов, а радиоактивность — с атомным ядром. Эти вопросы в 1912 г. обсуждались в Манчестере в дискуссиях, в которых принимал участие молодой Нильс Бор.

Заряд ядра был теперь единственным параметром (не считая атомного веса), от которого могли зависеть свойства химических элементов. Тот факт, что он соответствовал порядковому номеру элементов, номеру в периодической системе (который незначительно отличался от порядка следования атомных весов), не мог оставаться скрытым. Однако уверенность в этом появилась только после расположения в периодической системе радиоактивных элементов и понимания того, что при испускании α -лучей элемент смещается на два номера в соответствии с выбросом из ядра частицы с двумя элементарными положительными зарядами (иона He^{++}). Ван-ден-Брук положил в 1912 г. порядковый (атомный) номер равным зарядовому числу ядра [4].

СЕРИАЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ [5]

В спектрах многих элементов обращают на себя внимание закономерные последовательности линий. Первые линии такой последовательности в спектре атома водорода И. Бальмер представил в 1885 г.

формулой

$$\lambda = \frac{Cn^2}{n^2 - 4},$$

которую позже записывали в виде

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right).$$

В 1883 г. В. Хартли заметил, что во многих спектрах обнаруживается более равномерное расположение линий, если от переменной λ перейти к переменной $1/\lambda$. К 1888 г. были известны повторяющиеся разности значений $1/\lambda$ во многих спектрах. В этом же году К. Рунге для серии Бальмера атома водорода предложил формулу

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{n^2} \quad (B < 0),$$

для других серий — формулу

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{n^2} + \frac{C}{n^4},$$

а для некоторых случаев — формулу

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{n} + \frac{C}{n^2} + \dots$$

Дальнейшее развитие пошло по двум путям. После того как Г. Роу-ланд изготовил дифракционные решетки с высоким разрешением, начались точные измерения спектральных серий. Так, Г. Кайзер и К. Рунге с 1888 по 1892 г. детально исследовали спектральные серии Na, K, Rb, Cs; Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg; Cu, Ag, Au; Al, In, Tl; Sn и Pb; As, Sb, Bi. В период с 1895 по 1897 г. К. Рунге и Ф. Пашен добавили сюда серии O, S, Se и He. При этом они нашли обе спектральные системы парагелия и ортогелия. Следуя второй линии развития, И. Ридберг в 1889 г. на основе имеющегося материала дал для серий формулу, которая лучше отражала закономерности в спектрах [6]:

$$\frac{1}{\lambda} = A - \frac{R}{(n + \alpha)^2}.$$

Он также заметил, что для спектров щелочных металлов A равно второму члену в формуле для другой серии, следовательно,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{(n_1 + \alpha_1)^2} - \frac{R}{(n_2 + \alpha_2)^2}. \quad (2)$$

Таким образом, спектральную частоту Ридберг представил в виде разности двух «термов». В спектрах щелочных металлов (а также и в других спектрах, но с небольшими отклонениями) он увидел серии термов s, p, d в комбинациях s—p (главная серия), p—s (резкая побочная серия), p—d (диффузная побочная серия). При более внимательном рассмотрении спектральные линии часто оказывались близко расположенными группами линий. Соответствующие термы

могли быть простыми, двойными (дублеты) или тройными (триплеты). Уже в 1893 г. Ридберг представил частоты, соответствующие комбинациям двух триплетных термов, в виде квадратной схемы, состоящей из трех столбцов и трех строк с пустыми местами [7], а соответствующие комбинации триплета с серией триплетов — в виде прямоугольной схемы с тремя столбцами. При этом он пользовался тем, что позднее было названо *спектральным комбинационным принципом*. А. Шустер в 1896 г. установил, что разность граничных термов s- и p-серий дает более точное значение обратной длины волны линии, чем формула Ридберга (2).

Тот факт, что этот фундаментальный спектральный закон — спектральный комбинационный принцип — связывался вначале со слишком специальной формулой (2), явился, вероятно, препятствием на пути развития квантовой теории. Этому закону не уделялось должного внимания. Кайзер и Рунге относились к форме записи (2) весьма осторожно — α даже внутри одной серии не оставалась строго постоянной величиной, а R немного изменялось от элемента к элементу. Но все же около 1900 г. перечень спектральных линий часто представляли в виде прямоугольной схемы. А общая форма записи комбинационного принципа впервые встречается лишь в 1908 г. у Ритца [8] *:

$$\frac{1}{\lambda} = F(n_1, \alpha_1, \dots) - F(n_2, \alpha_2, \dots). \quad (3)$$

В этой форме он выполняется точно. Конечно, не все значения λ , получающиеся при таком представлении, встречаются в действительности. Ф. Пашен сразу же воспользовался принципом Ритца и нашел, в частности, в инфракрасной части спектра много серий, предсказанных на его основе, например серию водорода

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Попытки теоретического истолкования спектральных серий предпринимались неоднократно. Так, формулу серий в виде разности связывали с комбинационными тонами, появляющимися в нелинейных колебательных уравнениях. Придумывались также упругие системы, частоты которых сосредоточены в конечной области. Ритц предпринял много попыток такого рода. При этом он нашел (1903 г.) очень полезную для представления эмпирических спектров формулу [9]

$$\frac{1}{\lambda} = A - \frac{R}{\left[n + \alpha + \beta \left(A - \frac{1}{\lambda} \right) \right]^2}.$$

Однако все эти попытки теоретического истолкования спектров вскоре были признаны неудовлетворительными.

* Поэтому этот принцип обычно называют комбинационным принципом Ритца; иногда говорят и о принципе Ридберга — Ритца. (Прим. ред.)

В связи с проявлением кванта действия h при взаимодействии света с веществом естественной была мысль понять атом с помощью h или, наоборот, с помощью атома понять величину h .

Примером такого хода мыслей могут служить идеи Й. Штарка. Он был прекрасным экспериментатором и в 1905 г. обнаружил эффект Допплера в канальных лучах, используя его затем для важных исследований. В 1913 г. Штарк открыл расщепление спектральных линий атома водорода во внешнем электрическом поле — «эффект Штарка», за что ему была присуждена Нобелевская премия. Обладая раскованным мышлением, почти не обремененный ходячими представлениями, наделенный богатой фантазией, простирающейся далеко за пределы обоснованного, Штарк попытался решить вопросы, которые несколько позже решил Бор или решение которых он приблизил, — вопросы о спектрах и химической связи. Однако знакомство с учением Штарка о валентности (1908 г.) и с его принципами атомной динамики (1910, 1911, 1915 гг.) после успехов Бора стало ненужным [10].

Штарк считал, что линейчатые и полосатые спектры связаны с ионизацией атомов, которая может происходить вследствие электронных ударов, и ввел для нее нижнее пороговое значение кинетической энергии (1902 г.). С 1907 г. он понимал важность соотношения $E = h\nu$ для объяснения ионизации и спектров. Однако он не использовал законов спектральных серий, и его отдельные представления не стали плодотворными. В 1908 г. он указал, что в квантовой гипотезе скрыто некоторое первичное, элементарное, свойство, такое же, как, например, заряд или масса электрона, т. е. h столь же первично, как e и m . Начиная с 1910 г. Штарк четко отличает «атомную динамику» для атомных размеров от «динамики среды», которая должна выполняться, если пренебречь атомным строением. Однако это не мешало ему в своем учении о валентности еще набрасывать очень наглядные картинки атомов с протяженной положительной сферой и электронами.

В то время как у Штарка связь между h и атомом была весьма неопределенной, А. Гаазу удалось получить в 1910 г. количественное соотношение между h и радиусом атома [11]. В томсоновской модели атома водорода единственный электрон движется в поле однородно распределенного положительного объемного заряда. Внутри такого атома силовое поле соответствует гармоническому осциллятору; вплоть до границы атома $r = a$ сила составляет e^2r/a^3 , потенциальная энергия равна $e^2r^2/2a^3$ (отсчет от центра), а полная энергия вдвое больше. На самой границе $E = e^2/a$. Для электрона, движущегося вдоль границы, в соответствии с классической механикой Гааз положил

$$m\omega^2a = \frac{e^2}{a^2}, \quad (4)$$

а в соответствии с квантовой теорией

$$\frac{h\omega}{2\pi} = \frac{e^2}{a^3}. \quad (5)$$

Из двух соотношений получается

$$\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 = e^2 m a. \quad (6)$$

Данное соотношение остается справедливым и в теории Бора вследствие того, что соотношение (4) верно также и для модели атома Резерфорда, а (5) в случае теории Бора означает $h\nu = 2\bar{E}_{\text{кин}}$. Полагая угловую частоту в (4) и (5) равной предельному значению частоты для серии Бальмера $\omega/2\pi = Rc/4$ (серия Лаймана $R(1 - 1/n^2)$ тогда еще не была известна), Гааз получил значения для e и a , которые не сохранились в более поздних и лучших теориях.

Примерно тем же путем, что и Гааз, оценки порядков величин произвел А. Шидлов (1911 г.) [12], однако они были менее успешными. В 1911 г. П. Вейсс полагал, что магнитные моменты многих ионов металлов можно получить как кратные элементарного магнетона. Уже в дискуссии по его докладу на собрании естествоиспытателей в Карлсруэ свойства магнетона были связаны с дискретными значениями углового момента иона, а именно со значениями, кратными $h/2\pi$. Правда, затем было установлено, что значение вейссовского магнетона для этого не подходит. Также и Дж. Никольсон (1912 г.) положил орбитальный момент электрона равным $h/2\pi$, сделав, однако, весьма необоснованные выводы о спектрах звезд [13].

Если попытаться передать отношение физиков к проблеме атома в 1910—1911 гг., то можно сказать следующее: Штарк понимал, что динамика в атоме отличается от макроскопической и атом связан с гипотезой о квантах. Планк видел различие между физикой и химией в том, что последняя покоится на квантовой теории. Зоммерфельд на одном из совещаний 1911 г. выразил свой взгляд таким образом: некоторые полагают, что элементарный квант действия каким-то образом является следствием атомистического строения вещества. Однако это не так. Скорее, h — это ключ к пониманию атома [14]. Последнее оказалось верным, однако тем, кто воспользовался этим ключом, был Н. Бор и прежде всего потому, что он увидел связь между квантовой теорией и комбинационным принципом спектроскопии. Эта связь, в которой комбинационный принцип

$$\nu = F(n_1, \dots) - F(n_2, \dots)$$

является отражением соотношения

$$h\nu = E(n_2, \dots) - E(n_1, \dots),$$

полностью отсутствовала до 1913 г. В гл. 2 уже был показан тот ложный путь, по которому пошел Хазенэрль.

НИЛЬС БОР, 1913 г.

ПЕРВАЯ СТАТЬЯ БОРА
О СТРОЕНИИ АТОМА

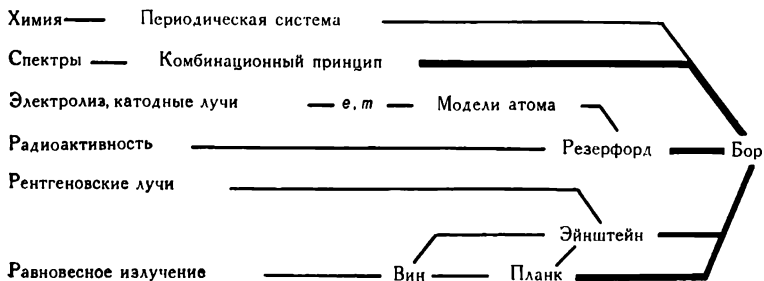
Следующим крупнейшим шагом в квантовой теории после введения Планком квантов энергии и гипотезы Эйнштейна о квантах света явилась первая статья Бора 1913 г. Она была закончена в апреле и появилась в июле. В этом же году Дебай высказал предположение о всеобщей справедливости соотношения $\int p dx = hn$, а Эренфест определил квантовые состояния ротатора. Если до тех пор квантовая теория была в значительной степени квантовой статистикой или же имела дело с непонятными чертами взаимодействия света и вещества, то теперь, благодаря Бору, она стала атомной динамикой. Именно Бор установил *связь между состояниями атома и спектральными сериями* и, далее, указал *способ расчета энергий состояний атомов* — плодотворный способ, названный впоследствии принципом соответствия.

Бор видел, что квантовая теория означает радикальный разрыв с образом мыслей классической физики, но указал, тем не менее, путь, на котором классическую физику можно привлечь к построению новой теории. Он заметил, что устойчивость атомов, которую они обнаруживают в химии и физике (устойчивость относительно столкновений и излучения), требует для своего объяснения нового принципа и что квантовая теория предоставляет его.

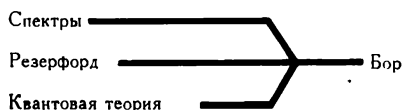
Основные положения Бора в значительной степени правильны еще и сегодня. Линии развития, которые привели к ним, представим на схеме, которая должна быть понятна на основе предыдущих разделов и которая дополняет подробностями одну из частей рис. 1 (с. 17).

В основу первой из статей Бора 1913 г. «О строении атомов и молекул. I» [1] была положена модель атома Резерфорда. В модели Томсона (как говорит Бор во введении) радиус был заданным параметром, а устойчивость электронных конфигураций можно было в принципе понять на основе равновесных расположений. Теоретическое исследование новой модели средствами классической механики и электродинамики не позволяло объяснить устойчивость атома и его определенный радиус. Из величин e и m , входящих в модель, нельзя было построить величину с размерностью длины. Наконец, новые экспериментальные и теоретические данные показали, что.

классическая электродинамика непригодна для описания систем с атомными размерами. Введение величины h изменяет положение с вопросом устойчивости, а из h , e и m можно построить длину порядка величины атомного радиуса.



Сокращенный вариант схемы:



В первом разделе первой статьи Бор рассматривает атом с зарядом ядра Ze и одним электроном и находит правильное выражение для $E(n)$. Удачным исходным пунктом явилось соотношение

$$\nu = \frac{V\sqrt{2}}{\pi Ze^2} \frac{1}{m} |E|^{3/2} \quad (1)$$

между частотой и энергией, которое следует из известных законов механики для движения электрона по эллиптической орбите, если пренебречь излучением. Однако в то время как в соответствии с классической физикой орбита электрона постоянно уменьшается вследствие излучения, согласно квантовой теории следует предположить дискретные переходы с орбиты на орбиту с излучением энергии $h\nu n$. Если, далее, принять, что при захвате электрона ядром излучается определенная частота ν , то можно ожидать, что ее среднее значение будет полусуммой частоты для свободного электрона, равной нулю, и частоты $\nu(E)$ для связанного электрона, т. е. $\nu = \nu(E)/2$ (возможно, гипотеза сделана ad hoc). Поэтому для возможных энергий связи получаем *

$$|E| = \frac{1}{2} h\nu(E) n. \quad (2)$$

* Следует отметить, что при обосновании этой формулы Бор полагает равной $h\nu n$ энергию связи электрона на стационарной орбите, на которую захватывается свободный электрон. (Прим. ред.)

Отсюда, используя классическое соотношение (1) для $\nu(E)$, имеем

$$|E| = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n^2}. \quad (3)$$

Наиболее прочная связь получается при $n = 1$, что дает основное состояние, которое поэтому устойчиво. При $n = 1$, $Z = 1$ для полуоси, частоты и энергии связи получаются значения, совпадающие по порядку величины с измеренными радиусом, оптической частотой и энергией ионизации атома водорода. Бор резюмировал вычисления следующим образом: *в «стационарных состояниях» пригодна классическая механика (как для расчета $\nu(E)$); переход между двумя состояниями сопровождается излучением определенной частоты, которая соответствует квантовой теории.* О специальном предположении, что энергия излучения кратна $h\nu(E)/2$, Бор еще дополнительно кое-что скажет в третьем разделе.

Во втором разделе энергии $E(n)$ для $Z = 1$ связываются с сериями в спектре водорода. Делается предположение (несколько иное, чем в первом разделе), что при переходе из состояния n_2 в состояние n_1 излучается, в соответствии с соотношением

$$h\nu = E(n_2) - E(n_1), \quad (4)$$

частота

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (5)$$

Для $n_1 = 2$ это соответствует серии Бальмера, а для $n_1 = 3$ — серии Пашена. При этом общий множитель хорошо совпадает с «ридберговской» постоянной. Так как размеры орбиты электрона быстро возрастают с n , то можно понять, почему в спектрах звезд наблюдается больше линий бальмеровской серии, чем в газоразрядных трубках. Другие спектральные серии с полуцелыми n , которые до сих пор приписывались водороду, становятся понятными, если рассматривать их состоящими из линий однократно ионизированного атома гелия ($Z = 2$):

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left[\frac{1}{\left(\frac{n_1}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n_2}{2}\right)^2} \right] = \frac{2\pi^2 m \cdot 4e^4}{h^3} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right].$$

Для атомов с большим числом электронов имеются более сложные соотношения, однако выполняется комбинационный принцип Ридберга — Ритца

$$\nu = F(n_1 \dots) - F(n_2 \dots),$$

который можно теперь считать следствием (4). Если спектр возникает вследствие захвата одного электрона, который находится на большом расстоянии, то выполняются соотношения, подобные тем,

которые справедливы для атома водорода. Следовательно, можно ожидать, что

$$\lim [n^2 F(n \dots)] = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3},$$

в согласии с сериальными формулами Ридберга.

Но особенно важен третий раздел: он содержит допускающее обобщения правило квантования, а именно зародыш «принципа соответствия». Специальное предположение (2) не является необходимым. Положив в более общем виде

$$|E| = f(n) h\nu,$$

согласно формулам (1) и (4) получаем

$$|E| = \frac{\pi^2 m Z^2 e^4}{2h^2 f^2}, \quad \nu = \frac{\pi^2 m Z^2 e^4}{2h^3} \left[\frac{1}{f(n_1)^2} - \frac{1}{f(n_2)^2} \right]. \quad (6)$$

Это приводит к эмпирическим формулам при $f \sim n$, скажем, при $f = cn$. Множитель c можно определить, рассматривая предельный случай больших n . Для больших n при разности $n_2 - n_1 = 1$ из (6) следует

$$\nu = \frac{\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3 c^2 n^2} = \frac{2\sqrt{2}c}{\pi Z e^2 \sqrt{m}} |E|^{3/2}.$$

Данное условие переходит в условие (1) классической механики, если положить $c = 1/2$, т. е. $f = n/2$. В пределе больших n классическая частота получается и при $n_2 - n_1 = \tau$, а именно как обертона с частотой $\tau\nu(E)$, соответствующий движению с основной частотой $\nu(E)$. Следовательно, если для больших орбит потребовать перехода квантовотейоретической частоты (4) в классическое соотношение (1), связывающее частоту с энергией, то это требование определит величину $f(n)$. И поскольку для больших n получается такое простое значение, как $f = \frac{n}{2}$, то следует принять его и для меньших n . Обращаться для определения f к эмпирическим сериальным формулам (как будет вскоре показано) не было необходимым. В третьем разделе также показывается, что угловой момент для круговых орбит

$$P = \frac{h}{2\pi} n.$$

Следовательно, в основном состоянии он равен $\frac{h}{2\pi}$.

В то время как предыдущее рассмотрение процессов излучения касалось испускания, в четвертом разделе обсуждается поглощение, которое может привести к возбуждению и ионизации. В последнем случае электрон приобретает кинетическую энергию

$$E_{\text{кин}} = h\nu - |E|.$$

Пятый раздел подготавливает к части II, ко второй статье, посвященной объяснению химических свойств элементов на основе представлений об электронных кольцах.

Большой прогресс, к которому привело исследование Бора, заключается в двух утверждениях: 1) *комбинационный принцип Ридберга — Ритца*

$$\nu = F(n_1 \dots) - F(n_2 \dots)$$

является отражением в спектрах квантовомеханического соотношения

$$h\nu = E(n_2 \dots) - E(n_1 \dots);$$

2) *частота*

$$\nu = \frac{1}{h} [E(n + \tau) - E(n)]$$

переходит для больших квантовых чисел n в классическую частоту $\tau\nu(E)$.

Таким образом получается правило для вычисления значений энергии. Это — одновременно и отказ от классической физики, и мост между классическим описанием и квантовомеханическим поведением. По обоим важным утверждениям следует сделать еще некоторые замечания.

ОБ УЧЕТЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЗАКОНОВ [2]

О предыстории статей Бора, относящихся к лету 1913 г., мы осведомлены сравнительно хорошо. Летом 1912 г. Бор занимался экспериментальной работой у Резерфорда в Манчестере — после короткого и несколько разочаровавшего его пребывания у Дж. Дж. Томсона в Кембридже. В резерфордовской модели атома его пленила идея, заключающаяся в том, что все физические и химические свойства элементов определяются одним-единственным числом — числом элементарных зарядов ядра (равным числу электронов). Но он тотчас увидел, что с появлением резерфордовской модели положение с вопросом об устойчивости атома не изменилось. Сохранились отрывки первого наброска статьи, сделанные в 1912 г., в котором Бор подчеркивает, что из свойств модели не вытекает определенной длины, что движение электронов неустойчиво и что вопрос об устойчивости следует рассматривать с другой точки зрения. Нужно ввести соотношение $E_{\text{кин}} = K\nu$, соответствующее предположениям Планка и Эйнштейна. Механическое истолкование безнадежно. Химические свойства и периодическая система элементов должны быть объяснены исходя из электронных колец, причем определяющими являются (в отличие от мнения Дж. Дж. Томсона) электроны во внешнем кольце. Бор обещает также объяснить периодически изменяющийся атомный объем элементов, зависимость отдельных свойств от атомного номера и устойчивость химических соединений. Оптические спектры не упоминались.

Из писем Бора следует, что до февраля 1913 г. он не учитывал спектральных законов. В начале марта, однако, он посылает Резерфорду первые разделы статьи. В сопроводительном письме объясняются спектр водорода и значение постоянной Ридберга. Опубликованная статья датирована пятым апреля. Замечания о спектре He^+ , так же как, видимо, и формулировка принципа соответствия, могли быть добавлены после марта. Следовательно, Бор создал теорию спектра водорода менее чем за месяц. Потом он однажды заметил: как только я увидел формулу Бальмера, все стало ясно. Об этом свидетельствует также разговор и с вернувшимся из Гёттингена в 1913 г. Х. Хансенom. Хансен спросил, может ли Бор на основе своей теории объяснить спектральные законы, на что Бор ответил, что это было бы слишком сложно, Хансен же сослался на простой закон Ридберга. Как уже было сказано, из писем следует заключить, что Бор очень поздно привлек для объяснения спектральные законы. Это удивительно, так как можно было бы предположить наличие тесного контакта между физиками в Копенгагене и в Лунде, где Ридберг открыл свои законы.

Из несколько различных формул для связи между частотой и излучаемой энергией в первом и третьем разделах — соответственно $h\nu n$ и $h\nu$ — можно прийти к выводу, что первый раздел возник из более ранней редакции.

О ПРИНЦИПЕ СООТВЕТСТВИЯ

Чтобы раскрыть содержание боровского рассмотрения в третьем разделе статьи, несколько изменим заключения Бора. Вначале приведем два варианта, которые исходят из классического соотношения для $\nu(E)$.

Частоте $\tau\nu(E)$, излучаемой согласно классической теории, отвечает квантовотеоретическая частота

$$\frac{E(n + \tau) - E(n)}{h}.$$

Потребуем теперь, чтобы для больших n оба соотношения между E и частотой становились все более и более похожими. Бор мог бы (с небольшим отклонением от его действительного вывода) заключить примерно следующее: в кулоновском силовом поле выполняется равенство

$$\nu(E) = a |E|^{3/2};$$

полагая в квантовой теории

$$|E| = h\nu(E) f(n) = ha |E|^{3/2} f(n),$$

получаем

$$|E| = \frac{1}{(ahf)^2}.$$

Следовательно, для больших n квантовотеоретическая частота ($\tau = 1$) описывается выражением

$$\frac{\Delta E}{h} \approx \frac{2af'(n)}{(ahf)^3} = 2a |E|^{1/2} f'(n) = 2\nu(E) f'(n),$$

где штрих указывает производную по данной переменной. Эта частота переходит в классическую частоту $\nu(E)$, если положить

$$f'(n) = \frac{1}{2}, \quad f = \frac{n+c}{2},$$

причем $c = 0$ соответствует сериальным формулам. При обобщении для произвольной частоты $\nu(E)$, т. е. безотносительно к атому водорода, получаем

$$E(n) = h\nu(E) f(n),$$

$$f(n) = \frac{E(n)}{h\nu(E)},$$

$$f'(n) = \frac{E'(n)}{h\nu(E)} \left[1 - \frac{E\nu'(E)}{\nu(E)^2} \right].$$

Для больших n $\Delta E/h$ переходит в $\nu(E)$ тогда, когда множитель перед скобкой равен единице, т. е.

$$f'(n) = 1 - E \frac{d \ln \nu(E)}{dE}.$$

Из $\nu(E)$ можно, следовательно (с точностью до неопределенной постоянной интегрирования), вычислить $E(n)$. В особенности просто это сделать в случае степенной зависимости $\nu \sim E^r$. Тогда $f' = 1 - r$ и

$$E = (1 - r) h\nu n.$$

Для гармонического осциллятора $r = 0$ и $E = h\nu n$; для ротатора $r = 1/2$ и $E = h\nu n/2$; в кулоновском силовом поле $r = 3/2$ и $E = -h\nu n/2$.

Этот путь можно значительно сократить. Излучаемая согласно квантовой теории частота $[E(n + \tau) - E(n)]/h$ для больших n может быть записана в форме $\tau dE/hdn$. Она совпадает в этом пределе с классической частотой $\tau\nu(E)$, если

$$\nu(E) = \frac{dE(n)}{hdn},$$

$$hn = \int \frac{dE}{\nu(E)}.$$

Это — квантовое условие Хазенэрля 1911 г. Бор рассмотрел данное соотношение в 1914 г.

Условие для фазового объема Φ получается, если известно соотношение классической механики

$$\nu = \frac{dE}{d\Phi}, \quad \Phi = \oint p dx = \frac{2\bar{E}_{\text{кин}}}{\nu}.$$

Классическую частоту $dE/d\Phi$ можно тогда получить как предельное значение квантотеоретической частоты $\Delta E/\Delta\Phi$, где $\Delta\Phi = h$. Эту формулу Бор также знал в 1914 г. Соотношение

$$2\bar{E}_{\text{кин}} = h\nu(E)n$$

может быть (согласно Бору) принято в общем случае, поскольку тогда

$$dE = \nu d \frac{2\bar{E}_{\text{кин}}}{\nu} = h\nu dn$$

для больших n асимптотически совпадает с

$$\Delta E = h\nu.$$

Принцип соответствия в статистике (как его можно было бы назвать теперь), требующий соотношения $h\Delta n \approx \Delta\Phi$, и боровский принцип соответствия для частот сводятся, таким образом, к одному и тому же.

ДАЛЬНЕЙШИЕ РАБОТЫ

В докладе, который Бор сделал в декабре 1913 г. на заседании физического общества в Копенгагене [4], он особенно подчеркнул асимптотическое совпадение классических и квантотеоретических частот. С помощью соотношения $h\nu = \Delta E$ из формулы Бальмера для спектра водорода было получено

$$E(n) = -\frac{Rhc}{n^2}.$$

Классическое условие

$$\nu = A|E|^{1/2}, \quad (7)$$

означает нечто совершенно другое. Однако при больших n квантотеоретическая частота ($\tau = 1$) становится равной

$$\nu = \frac{2Rc}{n^3} = B|E|^{3/2},$$

и обе в пределе совпадают, если $A = B$. Таким образом, постоянная Ридберга R выражается через e , m и h . Строго говоря, в формулу (7) входит приведенная масса ядра и электрона, т. е.

$$\nu \sim \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} |E|^{1/2}.$$

Этим объясняется небольшое различие постоянных Ридберга для водорода, гелия и тяжелых элементов.

В появившейся в сентябре 1913 г. второй части «трилогии» о строении атомов и молекул Бор попытался понять спектроскопические и химические свойства с помощью электронных колец. Стабилизация кольца происходит при условии, что момент импульса, приходящийся на один электрон, равен $h/2\pi$. Фантазия Бора при этом

несколько опередила возможности хорошего обоснования. Данное рассмотрение представляло собой начало боровского объяснения периодической системы элементов. Мы вернемся к этому в гл. 9. Третья часть, появившаяся в ноябре 1913 г., была посвящена строению многоатомных молекул; подобное рассмотрение было, собственно говоря, преждевременным.

Естественно, многие физики не сразу оценили значение исследований Бора. Однако Зоммерфельд реагировал положительно. В сентябре 1913 г. он писал Бору, что хотя он и настроен весьма скептически против моделей атома, но вычисление постоянных Ридберга является большим достижением. Г. Мозли [5] представил свои результаты по рентгеновским спектрам элементов с помощью теории Бора. Джинс сообщил в декабре 1913 г. на одном из заседаний о боровском «убедительном объяснении спектральных линий», заметив все же: «Его обоснования оправдываются только весьма большим успехом». Лорд Рэлей считал, что пожилые люди (старше 60 лет) не должны обсуждать подобные вещи. О. Штерн вспомнил в старости о том, что в 1914 г. он и фон Лауэ обещали друг другу отказаться от занятий физикой, если «в этой боровской бессмыслице что-то есть». Паули назвал это позже клятвой на Ютли (Ютли — гора вблизи Цюриха, а в шиллеровском «Вильгельме Телле» клялись на Рютли *). К счастью, фон Лауэ и Штерн не сдержали обещания.

* Рютли — гора в Швейцарии. (Прим. ред.)

КВАНТОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ДВИЖЕНИЙ

ОБЗОР

Спектральный комбинационный принцип

$$\nu = F(n_1, \dots) - F(n_2, \dots)$$

рассматривался в боровской теории стационарных состояний атомов как следствие квантовотеоретического соотношения

$$h\nu = E(n_2, \dots) - E(n_1, \dots).$$

Эта теория указывала далее способ расчета энергий $E(n)$ стационарных состояний таких систем, для которых классическая механика давала связь $\nu(E)$ между энергией и частотой, а именно: в ней требовалось асимптотическое совпадение классических частот $\tau\nu(E)$ с квантовотеоретическими частотами $[E(n + \tau) - E(n)]/h$, достигавшееся тем, что величины $E(n)$ определялись из соотношения $h\nu(E) = dE(n)/dn$. Тем самым боровская теория явилась дальнейшим развитием квантовой теории и начальной фазой четко ограниченного периода ее истории, который длился с 1914 г. примерно до 1922 г. и который иногда называют «старой квантовой теорией», или «боровской теорией», а также «квантовой теорией, основанной на принципе соответствия». Затем последовал период, порой называемый «кризисом старой квантовой теории».

Развитие квантовой теории, основанной на принципе соответствия, происходило в нескольких центрах. В Копенгагене в первую очередь разрабатывались принципиальные вопросы, чему способствовала плодотворная адиабатическая гипотеза Эренфеста, который в 1912 г. стал преемником Лоренца в Лейдене *. В Мюнхене Зоммерфельд со своими учениками занимался применением теории преимущественно к атомным спектрам и ее развитием исходя из этой конкретной задачи.

Условием применимости теории вначале оставалось наличие классических частот $\tau\nu$, или, в несколько более общем виде, $\tau_1\nu_1 + \tau_2\nu_2 + \dots$. Так возникла квантовая теория систем, совершающих периодические или многократно периодические движения.

* Лоренц передал Эренфесту свою кафедру в Лейденском университете, см. работу [14*]. (Прим. ред.)

ПРОСТЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ДВИЖЕНИЯ

Атом водорода, который Бор рассмотрел прежде всего, хотя и является системой с тремя степенями свободы (ядро можно рассматривать как неподвижный центр), имеет, однако, только одну основную частоту $\nu(E)$ и в этом смысле аналогичен системе с одной степенью свободы. Для таких систем (с одной степенью свободы) существовали следующие подходы к квантовой теории. В статистике область фазовой плоскости

$$\Delta \oint pdq = h \quad (1)$$

рассматривалась как одно возможное состояние. Подсчитываемые в статистике состояния определялись при помощи условия

$$\Phi = \oint pdq = 2 \oint E_{\text{кин}} dt = \frac{2\bar{E}_{\text{кин}}}{\nu} = hn, \quad (2)$$

и для больших n эта статистика переходила в классическую. Соотношение Бора (с классической частотой $\nu(E)$)

$$h\nu(E) = \frac{dE(n)}{dn} \quad (3)$$

гарантировало прежде всего асимптотическое совпадение частот. То, что (2) и (3) означают одно и то же, следует из использованного уже Хазенэрлем соотношения

$$dE = \nu d\Phi. \quad (4)$$

Более глубокое обоснование соотношения $2\bar{E}_{\text{кин}} = h\nu n$ Бор нашел в адиабатической инвариантности Φ .

Адиабатическая теорема классической механики имеет длинную историю. Она появилась в работах Больцмана (1866 г.) и Клаузиуса (1871 г.) при рассмотрении встречающегося в учении о теплоте различия внутренних и внешних переменных и обсуждении вопроса о том, как изменится внутреннее движение при изменении какого-нибудь внешнего параметра. При этом важное значение имеет величина

$$\Phi = \frac{2\bar{E}_{\text{кин}}}{\nu} = \oint pdq,$$

для которой при неизменном внешнем параметре и переходе к соседнему значению энергии выполняется соотношение

$$\delta E = \nu \delta \Phi.$$

При медленном, «адиабатическом», изменении параметра величина Φ остается постоянной в процессе действительного движения. Так, например, лорд Рэлей знал, что для маятника при медленном уменьшении его длины отношение E/ν остается постоянным [1]. В связи с квантовой теорией эта инвариантность была обнаружена в 1911 г.

Эренфест попытался понять формулу излучения, введя в фазовое пространство весовую функцию (см. гл. 2), и нашел, что адиабатическое изменение заполненной излучением полости (как ее рассматривал Вин) требовало для весовой функции вида $G(E/\nu)$. В 1911 г. на Сольвеевском конгрессе Эйнштейн, отвечая на поставленный Лоренцом вопрос, заметил, что при медленном изменении параметра состояния осциллятора с энергией $h\nu n$ переходят снова в состояния с энергией $h\nu n$ (см. приложение). В мае 1913 г. Эренфест обосновал соотношение $\bar{E}_{\text{кин}} = h\nu n/2$ или $P = h\nu/2\pi$ для свободного ротатора путем адиабатического перевода колебательного движения во вращательное при уменьшении приложенной силы. В ноябре 1913 г. он сформулировал в общем виде два вопроса [2]: существует ли для произвольных периодических систем адиабатическое соотношение, аналогичное имеющей место для гармонического осциллятора инвариантности E/ν , и можно ли распространить на них планковское соотношение $E/\nu = hn$? Положительный ответ на первый вопрос следовал из упомянутой выше теоремы Больцмана и Клаузиуса, согласно которой соотношение

$$\oint E_{\text{кин}} dt = \frac{\bar{E}_{\text{кин}}}{\nu}$$

является адиабатически инвариантным. Ответом на второй вопрос явилось соотношение

$$\frac{\bar{E}_{\text{кин}}}{\nu} = \frac{hn}{2}$$

для ротатора, так как оно справедливо для гармонического осциллятора, который может быть адиабатически переведен в ротатор. При этом эллипсы $E = \text{const}$ на диаграмме φ, P переходят в пары прямых. Диаграмма φ, P для системы, совершающей адиабатический переход, изображена на рис. 5. Но Эренфест изменил правильное соотношение $P = (h/2\pi)n$ для свободного ротатора, полученное им в мае. Вместо этого он сопоставил каждому прохождению сингулярной точки туда и обратно два оборота и положил для ротатора $\nu = \dot{\varphi}/4\pi$, т. е. $E_{\text{кин}} = 2\nu P$. В соответствии с этим он получил

$$P = \frac{hn}{4\pi}.$$

Тогда пара состояний $P = \pm(h/4\pi)n$ имеет вместе такой же вес, как одно состояние осциллятора. Было бы правильнее сопоставить каждому движению туда и обратно одно обращение с таким же весом, т. е. записать, как и прежде,

$$P = \frac{hn}{2\pi}.$$

Принцип Эренфеста (из квантовых состояний одной системы находить квантовые состояния другой, получаемой из первой путем адиабатического перехода) Эйнштейн впоследствии назвал адиабати-

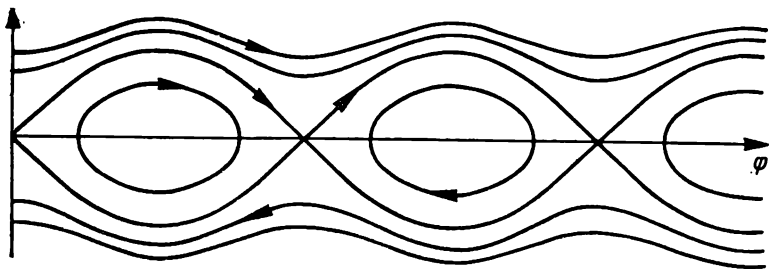


Рис. 5
 Диаграмма φ, P .

ческой гипотезой [3]. Эренфест сформулировал ее четко в 1916 г. [4]: *допустимые траектории переходят при адиабатическом изменении параметра в допустимые траектории*. Таким образом, из квантования известной системы можно было делать заключения о квантовании другой системы.

Уже в 1914 г. Бор увидел в соотношении (4) взаимосвязь своего выражения (3) с более ранним соотношением (2) для фазового объема [5]. Написанная им в 1916 г., но не опубликованная в то время статья содержала систематическое изложение квантовой теории периодических движений [6]. При этом Бор поставил во главу угла два соотношения классической механики: в случае виртуального перехода к близкому движению той же механической системы

$$\delta E = \nu \delta \frac{2\bar{E}_{\text{кин}}}{\nu}; \quad (5)$$

в случае действительного перехода при адиабатическом изменении параметра

$$\delta \frac{\bar{E}_{\text{кин}}}{\nu} = 0. \quad (6)$$

Выражение (6) делает возможным соотношение

$$\Phi = \oint pdq = \frac{2E_{\text{кин}}}{\nu} = hn. \quad (7)$$

Выражение (5) гарантирует асимптотическое совпадение классических и квантовотеретических частот:

$$\tau \nu = \tau \frac{dE}{d\Phi} \approx \frac{E(n + \tau) - E(n)}{h}.$$

Квантовая теория периодического движения, в которой принимается соотношение (7), считалась в Копенгагене в 1916 г. надежно установленной.

Соображения 1916 г. были включены Бором в большую статью 1918 г. [7]. Поскольку для гармонического осциллятора $\Phi = hn$, то это же соотношение выполняется для любых систем, адиабати-

чески сводимых к осциллятору. Так как для осциллятора каждому n соответствует одинаковый вес, то это верно также и для других систем. Асимптотическая справедливость классической физики проявляется в статистике благодаря соотношению

$$\Phi(n+1) - \Phi(n) = h,$$

а для частот — в соответствии с формулой (5). Асимптотический переход к классической физике предполагается верным и для интенсивностей. Коэффициенты C_τ^2 разложения Фурье координаты при классическом движении

$$x = \sum_{\tau} C_{\tau} \cos(2\pi\nu t + \gamma_{\tau})$$

приближенно определяют интенсивности, т. е. вероятности соответствующих квантовых переходов ($n + \tau, n$). Если, например, при классическом движении (как в случае гармонического осциллятора) встречаются только значения $\tau = 1$, то в квантовой теории выполняется правило отбора $\Delta n = \pm 1$, причем его справедливость ожидается и для малых n . Большая часть статьи 1918 г. была посвящена изучению систем, имеющих несколько основных частот. Термин «принцип соответствия» употреблялся впоследствии в двух значениях: в более узком — как принцип для определения интенсивностей и установления правил отбора; в более широком — как общее указание на то, что квантовомеханические соотношения должны устанавливаться таким образом, чтобы асимптотически переходить в классические.

ТРУДНОСТИ

Квантование с помощью фазового интеграла (2) приводит нередко к нелепым результатам, из которых можно было бы увидеть, что его нельзя считать строго справедливым. Эти выводы были сделаны лишь позднее, когда несправедливость данного метода выяснилась также при сравнении вычислений и результатов эксперимента (гл. 11).⁴

В докладе на Сольвеевском конгрессе 1921 г. Эренфест отметил, что глубочайшее значение работ Бора о принципе соответствия состоит в том, что они находятся на пути к физике будущего. Он считал, что в связи с этим было бы нежелательно уже сейчас придать им строгую форму [8]. Он и его сотрудники продемонстрировали некоторые случаи, когда буквальное применение соотношения (2) приводило к нелепым результатам [8]. Так, в примере, приведенном Эренфестом и Брейтом (1922 г.), с помощью соответствующего кинематического устройства направление вращения свободного ротатора меняется на обратное через каждые $f/2$ оборотов. Таким образом, ротатор имеет наряду со временем обращения T еще и период

fT . При квантовании с применением фазового интеграла получается

$$\oint pdq = 2\pi fP,$$

т. е. значение углового момента P равно $hn/2\pi f$, в то время как в предельном случае больших f могут встречаться только значения $hn/2\pi$.

Из принципа соответствия следует, однако, разумный вывод: так как в разложение Фурье для движения частота f входит с наибольшей амплитудой, то переходы $\Delta n = \pm f$ с изменением углового момента $P = h/2\pi$ имеют особенно большую вероятность. В формулировке Эренфеста и Толмена состояния, в которых n не есть кратное f , «слабо квантованы», т. е. имеют малый статистический вес, стремящийся к нулю для больших f . В настоящее время эту трудность связали бы с вопросом идеализации кинематического устройства. Ротаторы атомных размеров такого устройства не имеют. Аналогичная ситуация встречается для крутильного колебания, рассмотренного Эренфестом и Толменом, когда ротатор сделает много оборотов, прежде чем в процессе колебания изменит направление вращения на обратное.

Далее, Эренфест и Толмен рассмотрели свободный ротатор, имеющий такую симметрию, при которой после поворота на угол $2\pi/\sigma$ его положение совпадает с исходным. Принцип соответствия требует строгого выполнения условия $\Delta n = \pm\sigma$, так что можно заключить, что встречаются только состояния с $n = 0, \sigma, 2\sigma, \dots$ При предельном переходе от приближенной σ -кратной симметрии к полной симметрии Эренфест и Толмен снова допустили ослабление квантования. В настоящее время известно, что ограничение значениями $n=0, \sigma, 2\sigma, \dots$ является результатом статистики Бозе для неразличимых частиц, а предельный переход от различимых к неразличимым частицам невозможен*. Остальные примеры Эренфеста и Толмена относятся к возмущению периодического движения случайными внешними воздействиями, что приводит к неопределенности энергии.

Бор также был склонен не воспринимать фазовый интеграл слишком буквально, и в Гёттингене имелся своего рода лозунг или тог: «Да здравствует принцип соответствия, долой $\oint pdq!$ »

Настоящие бессмыслицы могли возникнуть, если бы стали рассматривать несколько более необычное поведение потенциальной энергии $V(x)$, например потенциальный барьер (см. приложение). Хотя Эренфест уже в 1913 г. указал, что при таких барьерах адиабатическую теорему, возможно, следует изменить, однако ничто не свидетельствует о том, что квантовая теория таких систем обсуждалась до 1926 г.

* С этим связан парадокс Гиббса (см. [15*]). (Прим. ред.)

МНОГОКРАТНО ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ДВИЖЕНИЯ

При рассмотрении атома с одним электроном Бор исходил из классического соотношения $\nu \sim |E|^{3/2}$. Это мало удовлетворяло его современников, которые пока не видели связи с уже известным правилом $\oint p dq = hn$. Так в это время началось развитие, стимулированное Бором, но примыкающее ближе к Планку [10].

С целью обоснования теорий Бора и Планка с единой точки зрения В. Вильсон весной 1915 г. для системы со многими степенями свободы положил для каждой пары сопряженных величин

$$\oint p_k dq_k = hn_k. \quad (8)$$

Однако при этом он подробно не исследовал применимость этих соотношений и не произвел на их основе расчета уровней атома. Аналогичные соображения Д. Ишихары, относящиеся к этому же времени, остались незамеченными. Зимой 1915—1916 гг. Планк и Зоммерфельд занялись изучением систем со многими степенями свободы (со статьей Вильсона они пока не были знакомы). Зоммерфельд принял общие соотношения (8) и рассмотрел на их основе движение в центральном поле. При введении полярных координат r, φ на плоскости, с которыми переменные p_r и P (угловой момент) сопряжены в качестве «импульсов», следовательно, при правилах квантования

$$\oint p_r dr = hn_r, \quad \oint P d\varphi = 2\pi P = hn_\varphi, \quad (9)$$

он получил для кулоновского поля такие же значения энергий, как и Бор:

$$E = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n^2}, \quad n = n_r + n_\varphi.$$

Одинаковые n соответствуют одинаковым длинам главных осей эллиптических орбит; n_φ позволяют различать орбиты с разным эксцентриситетом, который, таким образом, имеет дискретные значения. Рассмотрение в сферических координатах r, φ, θ трех фазовых интегралов привело к такому же выражению для энергии, где, однако,

$$n = n_r + n_\varphi + n_\theta,$$

$$2\pi P = h(n_\theta + n_\varphi), \quad 2\pi P_z = hn_\varphi$$

(P_z — угловой момент вокруг оси, соответствующей азимуту φ). Так же как и P_z/P , наклон плоскости орбиты может принимать только дискретные значения, т. е. имеет место «квантование направлений»*. Несомненно, что ход мыслей Бора с применением соотношения $\nu \sim |E|^{3/2}$ был весьма чужд Зоммерфельду, который до известной

* В настоящее время для трехмерного случая, когда квантуют квадрат углового момента и одну из его проекций, применяют термин «пространственное квантование». (Прим. ред.)

степени мог понять атом с одним электроном, опираясь на свои собственные соображения.

Зоммерфельд знал, что серия Бальмера атома водорода состоит не из простых линий. Однако только расчеты на основе релятивистской механики, учитывающей зависимость массы от скорости, и использование квантовых правил (9) привели к «тонкой структуре», причем E теперь зависело от n_r и n_ϕ . Расчеты очень хорошо согласовались с экспериментом, что относится также и к ионизированному атому гелия. Для истории квантовой механики имеет значение и то обстоятельство, что вычисления Зоммерфельда, не учитывающие спина электрона и опирающиеся на предварительные правила квантования, привели к таким же результатам, как и более поздний строгий расчет. Рассуждения Зоммерфельда и его результат $E(n_r, n_\phi)$ давали указания также для интерпретации спектров неводородоподобных атомов, для которых отклонение от кулоновского поля обуславливалось не релятивистскими поправками, а влиянием остальных электронов.

Дальнейшим подтверждением правил, а также методическим успехом явились работы К. Шварцшильда и П. Эпштейна весной 1916 г. [11] Для классического движения они использовали методы вычислительной астрономии и небесной механики, разработанные около 1870 г. Шварцшильд уже в 1914 г. заметил, что атом водорода в однородном электрическом поле представляет собой предельный случай системы, которая состоит из одной частицы, находящейся в силовом поле двух центров, притягивающихся пропорционально $1/r^2$. С помощью эллиптических координат небесная механика справилась с расчетом такой системы. Затем в 1916 г. Шварцшильд и Эпштейн рассмотрели атом водорода в электрическом поле, используя правила квантования (8) в параболических координатах (предельном случае эллиптических координат). Их метод, примыкающий к приемам небесной механики, сводился к следующему. Для механической системы, описываемой функцией Гамильтона $H(p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots)$, с помощью «канонического преобразования» переменные q_k, p_k заменялись такими новыми переменными ω_k, I_k , что функция Гамильтона зависела только от I_k . Тогда из канонических уравнений движения следует, что I_k остаются в процессе движения постоянными, а ω_k являются линейными функциями времени. При колебательном или вращательном движении переменные ω_k могут быть выбраны таким образом, что за один период они увеличиваются на единицу. Тогда

$$\nu_k = \dot{\omega}_k = \frac{\partial E(I_1, I_2, \dots)}{\partial I_k}$$

— соответствующая частота. Эти переменные называются угловыми переменными и переменными действия. В случае одной степени свободы I представляет собой величину

$$I = \oint pdq,$$

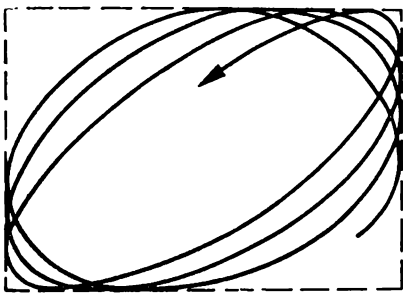


Рис. 6
Траектория анизотропного осциллятора.

обозначавшуюся ранее как Φ . В случае нескольких степеней свободы, когда применим этот метод,

$$I_k = \oint p_k dq_k,$$

и Шварцшильд и Эпштейн смогли положить

$$I_k = hn_k.$$

Результаты их вычислений хорошо согласовывались с измерениями эффекта Штарка для водорода, проведенными самим Штарком.

В большой статье 1918 г. Бор рассмотрел «условно периодические системы» (говорят также «многократно периодические системы») [7]. Сюда относятся прежде всего системы, состоящие из независимо колеблющихся подсистем, для которых

$$H = \Sigma H_k(p_k, q_k),$$

как для анизотропного осциллятора с $V = V_x(x) + V_y(y)$. Для них Бор сделал следующее допущение:

$$I_k = \oint p_k dq_k = hn_k. \quad (10)$$

В более общем случае сюда относятся такие системы, например материальная точка в центральном поле, которые допускают «разделение» в координатах q_k , так что каждый импульс p_k связан только со своей координатой q_k и с постоянными движения. Если система совершает финитное движение, то q_k осциллируют или совершают обходы и предположение (10) является естественным. Доводом в его пользу служит то, что I_k представляют собой адиабатические инварианты, как это доказал Бургерс в развитие рассмотрения Эренфеста 1917 г. Если движение плотно заполняет координатное пространство, как, например, в случаях анизотропного осциллятора и движения в центральном поле, когда можно ограничиться плоскостью (рис. 6, 7), то величины I_k можно определить однозначно. Для «вырожденных» систем, для которых число основных частот меньше числа степеней свободы, как в случаях изотропного осциллятора и движения в кулоновском поле, а также в общем случае движения в центральном поле в трехмерном пространстве, разделяющиеся переменные могут быть выбраны различным образом. При переходе в описании того же самого движения от одних переменных к другим изменяются значения I_k .

Бор рассматривал любое движение как стационарное, если при любом выборе разделяющихся переменных значения I_k были целыми кратными величине h . При медленном включении дополнительного поля, снимающего вырождение, должно устанавливаться

стационарное движение, близкое к такому, которое при ставшем теперь однозначным выборе переменных соответствует целым значениям I_k/h . Это не противоречит адиабатической теореме, так как и при сколь угодно медленном включении поля всегда имеются, благодаря вырождению, такие степени свободы, которым соответствует еще более медленное движение. Это замечание характерно для Бора. Оно показывает, как упорно он стремился обосновать справедливость классической механики для стационарных состояний. Из возможности адиабатического перевода состояний с определенными значениями n_1, n_2, \dots в такие, для которых степени свободы совершенно независимы, а также в состояния с другими значениями n_1, n_2, \dots Бор заключил, что все невырожденные состояния имеют одинаковый статистический вес. При этом статистический вес вырожденного состояния определяется числом невырожденных состояний, на которые расщепляется исходное состояние при наложении соответствующего слабого дополнительного поля. Для больших квантовых чисел это согласуется с классической статистикой, в которой число возможных состояний задается выражением $\delta W = \delta I_1 \delta I_2$.

Квантовотеоретические частоты

$$\nu = \frac{1}{h} [E(n_1 + \tau, n_2 + \tau, \dots) - E(n_1, n_2, \dots)] \quad (11)$$

переходят для больших чисел n_1, n_2, \dots в классические частоты

$$\nu = \sum \tau_k \nu_k, \quad (12)$$

поскольку классические частоты ν_k определяются из соотношения

$$\delta E = \sum \nu_k \delta I_k, \quad (13)$$

так что из (10) следует

$$\nu = \frac{1}{h} \left[\tau_1 \frac{\partial E}{\partial n_1} + \tau_2 \frac{\partial E}{\partial n_2} + \dots \right].$$

В соответствии с (11) это выражение дает квантовотеоретические частоты для больших n_k . Бор отметил также совпадение своих результатов с полученными Шварцшильдом и Эпштейном.

Далее, Бор принял для интенсивностей, т. е. и для вероятностей спонтанных переходов (здесь используется этот термин), что для

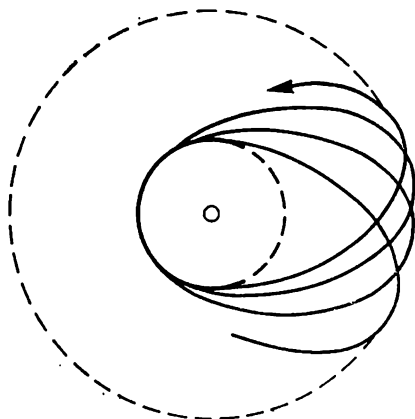


Рис. 7
Траектория
в центральном поле.

больших n_k они приближаются к классическим, определяемым коэффициентами $C_{\tau_1, \tau_2, \dots}$ в разложении Фурье электрического момента

$$x = \sum C_{\tau_1, \tau_2, \dots} e^{2\pi i (\tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2 + \dots) t}.$$

В частности, если определенные коэффициенты $C_{\tau_1, \tau_2, \dots}$ равны нулю, то соответствующие переходы не должны происходить также и для малых значений n_1, n_2, \dots

При инвариантности системы относительно поворота вокруг фиксированной оси (z) составляющая P_z углового момента является интегралом движения и $2\pi P_z$ представляет собой переменную действия. Поэтому в квантовой теории полагают

$$P_z = \frac{h}{2\pi} m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Каноническая переменная P_z сопряжена с углом, который из-за симметрии равномерно увеличивается. В разложении Фурье координаты z или составляющей электрического момента по оси z циклическая частота не встречается. Поэтому для дипольного излучения с колебаниями вдоль оси z справедливо правило отбора $\Delta m = 0$. В разложении Фурье составляющих момента, перпендикулярных оси z , встречаются только члены с $\tau = \pm 1$. Таким образом, для дипольного излучения с колебаниями, перпендикулярными оси z , получается правило отбора $\Delta m = \pm 1$.

Большая статья Бора 1918 г. начиналась двумя положениями, сформулированными уже в 1913 г. и чаще всего называвшимися «основными постулатами». Первый из них утверждал существование «стационарных состояний» с дискретными энергиями и связывал излучение с переходом между ними. Второй задавал связь между разностью энергий и частотой излучения.

СОСТОЯНИЕ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ К 1922 Г.

Отличительной чертой квантовой теории того времени было то, что она позволяла рассматривать только системы с периодическим или многократно периодическим движением. Из классически возможных движений с помощью условия квантования $I_k = hn_k$ выбирались «стационарные состояния». Если классическое движение не удавалось рассчитать точно, то оно рассматривалось приближенно с помощью теории возмущений для движения, близкого к движению, поддающемуся точному расчету. Эта «теория возмущений» была построена по принципу методов небесной механики; при этом обычно использовались угловые переменные и переменные действия более простой «невозмущенной системы». Тогда физики-теоретики усердно изучали книги А. Пуанкаре и К. Шарлье о методах небесной механики. Квантовую теорию возмущений Бор привел уже в своей большой работе 1918 г. Она была весьма последовательно развита

Борном и его сотрудниками в 1921—1922 гг., а также П. Эпштейном в 1921 г. [12]. Они разлагали функцию Гамильтона системы, близкой к «невозмущенной системе», полагая

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots,$$

и выполняли отдельные шаги на каждой ступеньке приближения. Эпштейн применил теорию возмущений также к случаю внешнего периодического возмущения и к теории оптической дисперсии. Он сразу же обнаружил трудность, состоящую в том, что расчет характерных для дисперсии частот дает частоты движений по стационарным орбитам, в то время как в действительности должны получаться частоты поглощения и испускания.

В предположении, что стационарные состояния представляют собой выделенные классические состояния, заключался, конечно, зародыш трудностей и несоответствий, которые постепенно становились очевидными. Так, должны были быть введены некоторые ограничения на выбор n_k , когда классическое движение стало невозможно объяснить с физической точки зрения. Определенные трудности представляли вырожденные состояния, для которых число основных частот было меньше числа степеней свободы. Хотя в зависимости от выбора разделяющихся переменных и получались одинаковые значения энергии, но стационарные состояния оказывались различными. Зоммерфельд пытался придать физический смысл также и квантовым числам n_k , не входящим в энергию, рассматривая вырожденные состояния как предельный случай невырожденных. Еще в 1924 г. он говорил о дискретных значениях эксцентриситета эллиптических орбит в атоме водорода. Бор, напротив, не придавал никакого физического значения величинам, зависящим от произвольного выбора координат.

Непригодность теории (трудность, которая обнаружилась в теории дисперсии Эпштейна, была с ней связана) проявилась в том, что стационарные орбиты с классическими частотами $\nu(E\dots)$ испускали или поглощали излучение, которое содержало квантотеоретические частоты $\nu(n + \tau, n)$. Поэтому действие одной атомной системы на другую должно было бы характеризоваться в действительности квантотеоретическими частотами, в то время как в применяемой тогда теории возмущений использовались классические частоты. Такие непоследовательности стали в дальнейшем исходными точками для улучшения теории (гл. 11). Бессмысленность результатов, получавшихся для потенциалов с барьером при расчетах, которые В. Паули и К. Ниссен пробовали выполнить в 1921 г. для состояний иона молекулы водорода (H_2^+) — системы с двумя ядрами и одним электроном, еще не была замечена (см. приложение) [13].

ОБЪЯСНЕНИЕ ПРОСТЫХ СПЕКТРОВ

СТРОЕНИЕ АТОМА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЛИНИИ

Так называлась книга Зоммерфельда. Завершения первого (1919 г.), третьего (1922 г.) и четвертого изданий (1924 г.) отмечают каждый раз важные ступени в построении квантовой теории. Они принадлежат к периоду старой квантовой теории, охватывающему около десятилетия после появления первой статьи Бора о строении атома. На этот период приходятся расчеты и оценки свойств атома (особенно спектральных термов) в приближении, когда каждый электрон рассматривается независимо в статическом силовом поле. Далее, на тот же период приходится истолкование общих черт атомных спектров и химических свойств, т. е. периодической системы элементов на основе полуэмпирического метода, и, наконец, включение новых фактов, которые подготавливали общие представления, такие, как заполнение оболочек и спин электрона.

Экспериментальную сторону представляла химия, особенно периодическая система элементов и учение о валентности. Атомные спектры, линии которых лежат в видимой и ближайшей ультрафиолетовой областях, были систематизированы в 1885—1895 гг. Бальмером, Ридбергом, Кайзером и Рунге, Пашеном, А. Фаулером, Саундерсом и др. Спектры в инфракрасной области изучал, в частности, Пашен в 1900—1910 гг., спектры, лежащие в далеком ультрафиолете, — Лайман в 1910—1920 гг. Это расширение доступной области частот пополнило знания о спектральных сериях. Исследование рентгеновских спектров было проведено в основном в 1913—1922 гг. Мозли, Баркла и Сигбаном.

За десятилетие, истекшее после начала исследований Бора, квантовая теория объяснила термы простых линейчатых спектров как следствие движения внешнего электрона в центральном поле. Общим основным частотам этого движения соответствовали два квантовых числа, которые теперь называют n и l . Теория объяснила также более тонкие черты — «тонкую структуру» — как следствие воздействия внутренних электронов «атомного остатка» и пыталась обойтись тремя квантовыми числами n , l , j . Аналогичным образом удалось упорядочить и рентгеновские спектры. К концу данного периода времени были, однако, обнаружены еще более запутанные свойства спектров. Сегодня мы хорошо знаем, что в явлениях, кото-

рые тогда не поддавались удовлетворительному объяснению, были тесно и сперва неразрешимо сплетены три очень различных элемента атомной физики, а именно: спин электрона, принцип запрета Паули и в некоторой степени основы квантовой теории.

Квантовая теория была опробована также и на полосатых спектрах молекул, сначала двухатомных (Хойрлингер, Ленц, Кратцер).

СИСТЕМАТИКА ПО n, l

К ней относятся: представление, что простые спектры в основном связаны с движением единственного электрона — «сериального», или «светящегося», затем введение двух квантовых чисел, правило отбора $\Delta l = \pm 1$, сопоставление соответствующих значений l с сериями s, p, d и, наконец, оценка или расчет значений термов.

Ридберговскую формулу $R/(n + \alpha)^2$ спектральных термов с одной постоянной, почти одинаковой для всех элементов, объяснил еще Бор: спектральные серии связаны с движением одного внешнего электрона, на который действует примерно такое же силовое поле, как и в атоме водорода.

Два квантовых числа были введены в 1915 г. Зоммерфельдом, причем он идеализированно рассматривал движение электрона в центральном поле и применил квантовые условия в форме

$$\oint p_r dr = hn_r, \quad \oint p_\varphi d\varphi = 2\pi P = hn_\varphi,$$

где p_r и $p_\varphi = P$ — переменные, сопряженные с полярными координатами r, φ в плоскости. Согласно Зоммерфельду, $n_r = 0, 1, 2, \dots, n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$, так как значение $n_\varphi = 0$ соответствовало бы прямолинейной траектории, проходящей через ядро. Для энергии он получил то же выражение, что и Бор: $E \sim 1/n^2$, где $n = n_r + n_\varphi$.

Правило отбора для азимутального квантового числа*, которое обычно обозначали, следуя Бору, через k , а затем через l , было получено примерно одновременно в 1918 г. А. Рубиновичем, работавшим с Зоммерфельдом, и Бором [1]. Рубинович показал, что сферическая электромагнитная волна, которая приобрела или отдала энергию $h\nu$, может переносить угловой момент, равный либо 0, либо $\pm h/2\pi$. Отсюда он увидел, что азимутальное квантовое число либо вообще не изменяется, либо изменяется на ± 1 . Бор заключил в духе своего принципа соответствия (который тогда еще так не назывался): траектория электрона в центральном поле имеет форму плоской розетки; движение содержит частоты

$$\nu = \nu_r \pm \nu_\varphi;$$

вследствие равномерного смещения перигентра частота по φ связана только с множителем ± 1 . Отсюда следует правило отбора

$$\Delta l = \pm 1.$$

* Это число определяет квантование углового момента и его также называют орбитальным квантовым числом. (Прим. ред.).

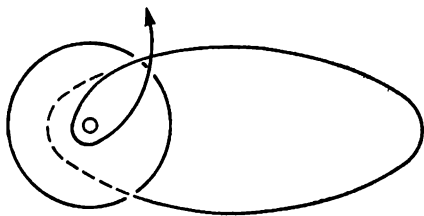


Рис. 8. Пропикиающая орбита.

Зоммерфельд сравнил в своей книге (1-е издание, 1919 г.) обе точки зрения и счел боровскую более предпочтительной.

Сопоставление азимутальных квантовых чисел $l = 1, 2, 3, \dots$ s-, p- и d-термам спектроскопии было сделано в основном Зоммерфельдом уже в

1915 г. Серии термов для простейших спектров

$$\begin{array}{l} 2p \ 3p \ 4p \ 5p \ \dots \\ 3d \ 4d \ 5d \ \dots \\ 4f \ 5f \ \dots \end{array}$$

соответствуют теоретически необходимому неравенству $l \leq n$, если принять $l = 2, 3, 4$ для p-, d- и f-термов. Значение $l = 1$ для s-терма, во всяком случае после установления правила отбора $\Delta l = \pm 1$, стало само собой разумеющимся. Качественное объяснение простых сериальных спектров было достигнуто в 1918 г.

Зоммерфельд [2] попытался в 1915 г. оценить значения термов, разлагая в ряд потенциальную энергию

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} - \frac{A}{r^3} - \frac{B}{r^5}.$$

Он получил формулу для термов, найденную Ритцем в 1903 г., записав ее для энергии в виде

$$E(n, l) = \frac{Rch}{[n - a(l) - b(l) E]^2},$$

где $a(l)$ определялось через A , $b(l)$ — через A и B . Однако попытки вычислить функцию $V(r)$ из эмпирических значений a и b не дали удовлетворительного результата — в общем случае a не было малым. Наиболее существенный момент в истолковании большого значения «ридберговской поправки» a указал в 1921 г. Шредингер: s-орбиты проникают глубоко внутрь атома [3]. Для s-серии Na модель с точечным зарядом в центре и концентрической шаровой оболочкой с зарядом $-8e$, снаружи и внутри которой электрон движется по дугам эллипса (рис. 8), дала $n^* = n - a = 1,26, 2,26, \dots$ При этом количественного согласия не получилось. Шредингер также еще не пользовался правильным значением для n .

Правильные значения $n = 2, 3, 4, \dots$ для основных состояний Li, Na, K, ... нашел в 1921 г. Бор (в 1920 г. ему, как и Ландé, они еще не были известны) [4]. Так как определенное с помощью формулы $E = -Rch/n^{*2}$ «эффективное квантовое число» n^* возрастает в ряду H, Li, Na, K, Rb, Cs, хотя силовое поле внутри атомов в этом ряду должно становиться все сильнее, он принял $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ для шести названных элементов. Грубые оценки «поправок Ридберга» $n - n^*$ подкрепили этот подсчет. Таким образом, к 1921 г. сис-

тематика простых спектров по n , l была понята и по порядку величины. 14

Расчеты Э. Фюса 1922 г. показали, что как для Na, так и для Mg можно найти такой потенциал $V(r)$, при котором значения термов, вычисленные согласно боровской нумерации n , совпадают с измененными [5]. В то время как таким путем были поняты большие значения ридберговских поправок к s - и p -термам, М. Борну и В. Гейзенбергу удалось в 1924 г. количественно объяснить малые поправки к f -терму и частично к d -терму как следствие поляризации атомного остатка внешним электроном [6].

Истолкование формулы Ритца, т. е. соотношения

$$n - n^* = a + bE,$$

дал уже Зоммерфельд «помощью разложения в ряд потенциала центрального поля. Но справедливость формулы оказалась шире, чем пригодность этого разложения. Бор не позднее 1922 г. дал ей интересное объяснение, хорошо характеризующее его подход к принципу соответствия [7]. Он сравнил внешнюю дугу эллипса, по которой происходит движение в поле заряженного ядра e и которую можно дополнить до эллипса, с действительной орбитой. Энергия на внешнем эллипсе соответствует числу n^* , а

$$v^* = \frac{dE}{h dn^*}, \text{ или } \frac{1}{v^*} = \frac{h dn^*}{dE},$$

тогда как для действительной орбиты

$$v = \frac{dE}{h dn}, \text{ или } \frac{1}{v} = \frac{h dn}{dE}.$$

Разность периодов обращения по обеим орбитам слабо зависит от E ; ее можно разложить в ряд по степеням E :

$$\begin{aligned} \frac{1}{hv} &= \frac{1}{hv^*} + b + cE + \dots, \\ \frac{dn}{dE} &= \frac{dn^*}{dE} + b + cE + \dots, \\ n &= n^* + a + bE + cE^2 + \dots \end{aligned}$$

Слабая сторона этого рассуждения заключается, очевидно, в том, что важная величина a не получает объяснения, сильная — в том, что формула Ридберга — Ритца оказывается применимой независимо от предположения о центральном характере поля, т. е. и для молекул. Г. Вентцель применил в 1923 г. близкий, но использующий уже фазовые интегралы способ рассмотрения для центрального поля [8]. Для внешнего эллипса выполняется соотношение

$$(n^* - l)h = \oint p_r^* dr,$$

где p_r^* соответствует потенциалу $V = -e^2/r$; для действительной орбиты — соотношение

$$(n - l)h = \oint p_r dr,$$

где p_r соответствует действительному потенциалу V . Разность обоих написанных выражений снова слабо зависит от E и может быть разложена в ряд

$$n - n^* = a + bE + \dots$$

Более поздние доказательства с помощью уравнения Шредингера и приближения ВБК* (гл. 13) приводят к тому же результату.

СИСТЕМАТИКА ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПО n, l, j

Мы пользуемся ею сегодня, когда считаем термы обусловленными движением одного электрона в поле атомного остатка, принятом сферически симметричным. При этом значения $j = l \pm \frac{1}{2}$ связаны со спином. В то время еще ничего не знали о спине, однако было известно, что многие термы являются двойными или тройными.

Для дублетов и триплетов было известно правило Ридберга 1897 г.: для элементов с нечетной валентностью наблюдаются дублетные, а для элементов с четной валентностью — триплетные серии. При распространении измерений в ультрафиолетовую область выявилась ненадежность этого правила: спектры Mg и Ca содержали простые термы, дублеты и триплеты. Однако А. Фаулер, опираясь на боровскую теорию линий He^+ , показал в 1914 г., что для дублетных серий этих элементов формула Ридберга справедлива с $4R$, т. е. они принадлежат Mg^+ и Ca^+ [9]. Качественные черты спектров были, наконец, резюмированы в законе смещения и чередования Косселя — Зоммерфельда [10]: спектр однократно ионизированного атома качественно соответствует спектру нейтрального атома с тем же числом электронов, т. е. атому элемента, предшествующего в периодической системе. При нечетном числе электронов получаются дублетные спектры, при четном — синглетные и триплетные. Так, Na и Mg^+ имеют термы $s, p_1, p_2, d_1, d_2, \dots$; Mg и Al^+ — триплетную систему $s, p_1, p_2, p_3, d_1, d_2, d_3, \dots$ и синглетную s, p, d, \dots ; s-термы — всегда простые. В эту схему не укладывался He, так как в то время спектр ортогелия считался еще дублетным (позднее выяснилось, что в триплетах два терма почти совпадали).

Как можно понять эту «тонкую структуру» термов? Она должна была означать отклонение от движения электрона в центральном поле, т. е. атомный остаток не мог быть сферически симметричным. Ландé в 1919 г. приписывал атомному остатку момент импульса, Д. С. Рождественский в 1920 г. — магнитное поле, а Бор в 1920 г. говорил в более общей форме о «появлении третьей частоты вследствие возмущения плоской орбиты электрона взаимодействием с остальными электронами». Зоммерфельд [12] в 1920 г. предложил формальную систематику путем введения «внутреннего квантового

* В советской литературе этот метод принято обозначать ВКБ. (Прим. ред.)

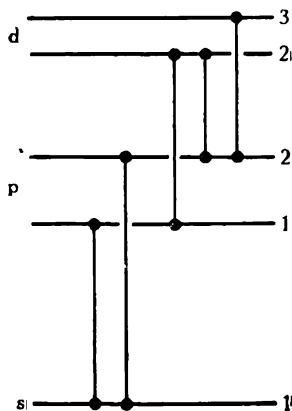


Рис. 9
Комбинации
в дублетном спектре.

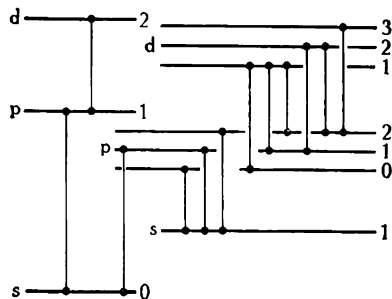


Рис. 10
Комбинации
в синглетно-триплетном
спектре.

числа» (которое мы уже теперь назовем j) с правилом отбора $\Delta j = \pm 1, 0$. Установление связи между значениями j и l осуществляется с помощью «запрещенных» комбинаций (на рис. 9 приведены разрешенные комбинации для дублетной системы). р-Триплет комбинируется различными способами с s-термом (простым) триплетной системы и s-термом синглетной. Ландé смог объяснить имеющиеся возможности (рис. 10) дополнительным запретом комбинаций $0 \rightarrow 0$ для значений j [13]. Произвольная аддитивная постоянная в j различными авторами выбиралась по-разному; например, в одной из боровских нумераций запрещался переход $1 \rightarrow 1$.

Ландé в 1921 г. приписал внутреннее квантовое число полному угловому моменту атома, складывавшемуся из орбитального момента внешнего электрона и углового момента атомного остатка. Бор [14] также пришел к этому объяснению.

К 1921 г. структура термов простых спектров была объяснена на основе модельных соображений как результат взаимодействия угловых моментов орбиты и остатка.

Помимо простых спектров атомов элементов из первых трех столбцов периодической системы имелись еще и сложные спектры. Среди них одним из первых был систематизирован по термам Ne. Однако значения j тогда еще не могли быть истолкованы.

СИСТЕМАТИКА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПО n, l, j

При воздействии электронов или рентгеновских лучей на вещество в рентгеновском спектре наряду с континуумом получают и резкие линии, характерные для данного вещества. Мозли нашел в 1913 г. для частот этих линий монотонную зависимость от атомного

Таблица 2
Рентгеновские термы

	K 1	L $\underbrace{3\ 2\ 1}$	M $\underbrace{5\ 4\ 3\ 2\ 1}$	N $\underbrace{7\ 6\ 5\ 4\ 3\ 2\ 1}$	
<i>n</i>	1	2	3	4	
<i>l</i>	1	122	12233	1223344	$\Delta l = +1$
<i>j</i>	1	112	11223	1122334	$\Delta j = \pm 1, 0$

номера Z ; для наиболее «жесткой» линии, первой линии «К-группы», выполняется соотношение

$$\nu = \frac{3}{4} R c (Z - s)^2, \quad s = 1$$

Это совпадало с теорией Бора. Вскоре Мозли обнаружил аналогичное совпадение и для L-группы. Появление порога поглощения вместо линий поглощения В. Коссель объяснил в 1914 и 1916 гг. тем, что при поглощении внутренний электрон вырывается из атома, тогда как при испускании электроны заполняют свободные места глубоко внутри [16]. Зоммерфельд [17], применив свою учитывающую релятивистские поправки теорию к рентгеновским термам, подтвердил вычисленную зависимость расщепления от Z , но не смог объяснить всего многообразия термов.

Благодаря успехам эмпирических исследований и после предварительных теоретических работ Косселя и Зоммерфельда А. Смекалу, Д. Костеру и особенно Г. Вентцелю удалось, наконец, в 1921 г. систематизировать все рентгеновские термы аналогично термам щелочных металлов [18]. В табл. 2 приведено сопоставление квантовых чисел n, l, j с рентгеновскими термами К, L_{321} , M_{54321} , ... Знаком $\underbrace{\quad}$ связаны такие соседние термы, разность которых соответствует зоммерфельдовской теории («регулярные», или «релятивистские», дублеты). Знаком $\underbrace{\quad}$ объединены другие соседние термы — «нерегулярные» дублеты. Устремив мысленно расстояние между нерегулярными дублетами к нулю, получим многообразие термов, соответствующее зоммерфельдовской теории. Для различающего термы квантового числа j (назовем его так) выполняется правило отбора $\Delta j = \pm 1, 0$. Сблизив мысленно релятивистские дублеты, получим схему центрального поля, в которой для различающего квантового числа справедливо $\Delta l = \pm 1$. В настоящее время l полагают меньшим на 1 ($l = 0, 1, 2, \dots$ для s, p, d), а j — меньшим на $1/2$ ($j = l \pm 1/2$).

На основе схемы n, l, j было объяснено многообразие термов оптических спектральных серий для атомов с одним, двумя или тремя внешними электронами и многообразие термов рентгеновских спектров.

Рентгеновские термы выглядели как s-, p-, d-термы отдельных электронов с дополнительным релятивистским расщеплением, ко-

торое стало теперь, однако, непонятным по следующей причине. В теории Зоммерфельда оно возникало из-за различного проникновения s -, p -, d - орбит (с разными значениями l), тогда как по этой схеме оно должно было основываться на различной ориентации относительно атомного остова (при разных значениях j). Эта загадка была разгадана лишь с помощью гипотезы спина электрона.

Расщепление оптических дублетов и триплетов, так же как и расщепление релятивистских рентгеновских дублетов, быстро растет с атомным номером. Поэтому в предельном случае легких ядер и спектры были объяснены на основе представления о центральном характере движения валентного электрона.

В какой мере тогда, в 1921—1922 гг., когда оптические и рентгеновские спектры были объяснены лишь частично, ведущие исследователи ощущали сравнительно твердую почву под ногами? На этот вопрос даже в отношении отдельных ученых нельзя ответить однозначно. Третье издание книги Зоммерфельда, законченное в начале 1922 г. и выдержанное в оптимистических тонах, содержало обстоятельную систематику серпальных спектров, аномального эффекта Зеемана и рентгеновских спектров. Однако Зоммерфельд рассматривал это «как хотя и ориентированное квантовотеретически, но в основном эмпирическое представленис». Толчок, исходящий от аномального эффекта Зеемана, стал особенно действенным после открытия термов более высокой мультиплетности; об этом речь пойдет в гл. 10. Но предварительно мы познакомимся с дальнейшими основаниями для оптимизма (гл. 9).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Опыт по электронному удару Франка и Герца 1914 г. показал, что измеренная кинетическая энергия связана со спектральной частотой согласно соотношению $\Delta E = h\nu$ (гл. 3). Бор [19] тотчас оценил его значение: это было доказательство того, что спектральные термы действительно соответствуют энергиям. В последующее время измерения методом электронного удара иногда дополняли спектроскопические измерения. Так, например, было показано, что в случае спектра ортогелия наиболее глубокий уровень энергии расположен высоко над основным уровнем энергии атома гелия.

Другим очень важным опытом было доказательство О. Штерном и В. Герлахом [20] пространственного квантования для атома серебра в магнитном поле. Согласно классической теории магнитный момент m , создаваемый движущимся электроном, должен находиться в определенном соотношении с его угловым моментом P — оба зависят от охватываемой при движении площади νS :

$$m = e\nu S \text{ и } P = \mu 2\nu S$$

(μ — масса электрона). Соотношение поэтому имеет вид

$$m = \frac{e}{2\mu} P.$$

В квантовой теории P — целое кратное $h/2\pi$. Орбиты, определяемые одним квантовым числом, — такими они считались для основного состояния атомов H, щелочных металлов, Cu, Ag, Au — должны были бы обнаруживать магнитный момент

$$m = eh/4\pi\mu$$

(магнетон Бора) и во внешнем магнитном поле ориентироваться параллельно ему с составляющими $\pm eh/4\pi\mu$ (тогда считалось, что ориентация с нулевой составляющей должна быть исключена). В 1921 г. Штерн предложил экспериментально проверить это «квантование направлений», заставляя атомы двигаться через неоднородное магнитное поле. Он и Герлах провели опыт с атомами серебра и доказали существование двух ориентаций, а в 1922 г. нашли величину $eh/4\pi\mu$ магнитного момента. Они рассматривали это как подтверждение наличия углового момента $h/2\pi$ ($l = 1$) в основном состоянии атома Ag. Позже, в связи с теорией аномального эффекта Зеемана, интерпретацию пришлось несколько изменить.

СТРОЕНИЕ АТОМА
И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

АПОГЕЙ И КРИЗИС

Предварительная квантовая теория, возникшая в 1913—1918 гг., была, казалось, приспособлена к таким механическим системам, которые при определенном выборе координат допускали разделение переменных или мало отличались от систем, допускающих таковое. Она привела к истолкованию спектров на основе систематики по n , l и к оценке спектральных термов. Однако тонкая структура термов — систематика по n , l , j — и поведение термов во внешнем магнитном поле все же не получили еще объяснения. Сегодня мы знаем, что понимание этих вещей было затруднено тем, что здесь тесно переплелись две совершенно различные трудности — основные законы квантовой механики и «спин» электрона.

Истолкование простых спектров, казалось, приблизило исполнение старого желания — постичь атом — и тем самым вселило надежду понять химические и физические свойства веществ. Причем понять, исходя из очень простых величин, а именно массы электрона m и его заряда $-e$, заряда ядра Ze (так как ядро практически покоится, то его масса не влияет на свойства атома) и характерной для квантовой теории постоянной h . Таким образом, атомный номер Z являлся единственным переменным параметром, определяющим свойства атома. В 1921—1922 гг. Бор, опираясь на простые спектры, попытался дать такого рода истолкование физических и химических свойств элементов, особенно периодической системы, которая сильнее подчеркивает химию гетерополярных соединений, чем химию гомеополярных. Истолкование, данное Бором, не было дедуктивным выводом из перечисленных предпосылок. В нем использовались необъясненные опытные данные, оно было своего рода великолепной картиной. Казалось, однако, что оно указывало правильный путь. Трудности были отодвинуты на задний план, длины периодов 2, 8, 18, 32 были объяснены отвергнутыми впоследствии соображениями симметрии. К двум названным трудностям — основам квантовой механики и спину — добавилась третья — заполнение оболочек, которое позже разъяснил принцип заполнения Паули.

Боровское объяснение свойств атомов было воспринято тогда как своего рода *апогей квантовой теории*. И сегодня еще его можно

рассматривать как высшую точку старой квантовой механики, могущество принципа соответствия. Однако вскоре после этого трудности старой квантовой теории становились все более и более очевидными, так что в 1922 г. уже говорили о «кризисе». Гордость и сомнения были неразлучны. Но в этом разделе речь должна идти об апогее.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И СТРОЕНИЕ АТОМА

Уже ранние модели атома должны были приблизить понимание химических свойств элементов. В модели электронных колец, предложенной лордом Кельвином и разработанной Дж. Дж. Томсоном, максимальные числа заполнения отдельных колец определялись из соображений механической стабильности. Атомы со сходными незаполненными кольцами (внутренними) давали указания к пониманию химических гомологий элементов, а химическая валентность могла быть связана с электронами, легко отдаваемыми кольцами.

Находившийся под впечатлением резерфордовской модели атома, Бор был «околдован» идеей понять свойства химических элементов с помощью одного-единственного числа — зарядового числа ядра. Во второй статье своей «трилогии» 1913 г. он исходил из модели электронных колец, числа заполнения которых были приведены им в соответствие с данными химии. Так, для Li он получил одно внутреннее кольцо с двумя электронами и одно внешнее с одним электроном, для C — такое же внутреннее кольцо и внешнее с четырьмя электронами. Энергетические оценки не соответствовали действительности, так как Бор исходил из круговых орбит с угловым моментом каждого электрона, равным $h/2\pi$. В табл. 3 приведена часть его смелой системы чисел заполнения колец, которую он предложил как «возможную схему» (кольца нумеруются изнутри кнаружи). При этом видно, как он руководствовался валентностью. Некоторые элементы со сходными свойствами, относящиеся к «группе железа», должны различаться расположением внутренних электронов (при одинаковой группировке внешних), редкие земли — группировкой еще более глубоко расположенных электронов. Видно, что схема 1913 г. содержит важные элементы более позднего боровского объяснения.

Третья статья 1913 г. явилась слишком ранней попыткой понять гомеополлярные соединения. Химические свойства элементов, которые характеризуются валентностью и электроположительностью или электроотрицательностью, были сопоставлены с предварительно или окончательно достигнутыми максимальными числами заполнения 2, 4, 8 электронных колец. Дальнейшие указания для такого завершения колец, или оболочек, давали рентгеновские спектры. Линии испускания (гл. 8) соответствуют переходам между уровнями энергии, расположенными вблизи $E = -RchZ^2/n^2$, где Z немного меньше, чем атомный номер. Поэтому их можно было объяснить,

учитывая небольшое экранирование ядра электронами. Однако в спектрах поглощения появлялись не линии, как при оптическом поглощении, а края поглощения, которые могли соответствовать вырыванию электрона. Так, уже в 1914 г. Коссель истолковал поглощение рентгеновских лучей не как возбуждение, а как вырывание электрона, а испускание — как его возвращение. Таким образом, уровни энергии $E(n)$ электронов, которые проявлялись в рентгеновских спектрах, в нормальном состоянии атома заполнены электронами. Более четко Коссель сформулировал эту мысль в 1916 г.: внутренние «электронные кольца» атома обычно полностью заполнены; валентность

данного элемента равна числу электронов, движущихся вне таких заполненных колец, или равна числу электронов, недостающих для полного заполнения колец. Коссель на основе этого представления построил теорию полярной химической связи как связи между ионами, подобными атомам инертного газа. Образование молекул стало, таким образом, «вопросом строения атома», а именно склонности атома к образованию ионов с заполненными оболочками. Этот подход оказался плодотворным не только для таких соединений, как FH , OH_2 , NH_3 , но также и для таких, как $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ и «координационные соединения» типа $[\text{SiF}_6]\text{R}_2$ или $[\text{FeF}_6]\text{R}_3$. Коссель смог объяснить координационное число. Переменную валентность элементов вблизи железа объяснял (как было сказано) уже Бор посредством образования внутренних электронных групп; четко это сделал в 1921 г. Р. Ладенбург [1].

Нумерация основных термов оптических спектров щелочных элементов Li , Na , K , Rb , Cs посредством $n = 2, 3, 4, 5, 6$, соответствующая представлению о заполненных оболочках, не была еще известна в 1920 г. Бору и в 1921 г. Шредингеру. Бор ввел ее в 1921 г. в своей теории периодической системы элементов.

ФЕСТИВАЛЬ БОРА

В 1921—1922 гг. Бор выступал время от времени с соображениями о строении атома и физических и химических свойствах элементов. Был опубликован «Доклад в физическом обществе в Копенгагене», сделанный им в октябре 1921 г. [2]. Однако Бор не мог изложить в течение одного вечера такой большой материал. По приглашению

Таблица 3
Боровские числа заполнения
1913 г.

1	H			
2	He	1		
		2		
3	Li	2	1	
4	Be	2	2	
5	B	2	3	
6	C	2	4	
7	N	4	3	
8	O	4	2	2
9	F	4	4	1
10	Ne	8	2	
11	Na	8	1	1
12	Mg	8	2	2

18	Ar	8	8	2

Борна и Франка в июле 1922 г. в Гёттингене он прочитал доклады, оказавшие в дальнейшем значительное влияние на становление многих ученых. Это были шесть вечеров, целиком заполненных выступлениями Бора, а также один вечер, когда состоялась дискуссия. Содержание докладов примерно соответствовало опубликованному тексту копенгагенского доклада с апрельскими дополнениями 1922 г., но было несколько шире. Среди других на докладах присутствовали Зоммерфельд, Ландé, Паули и Гейзенберг. Как и обычно, Бор говорил довольно невнятно, и в задних рядах, где пришлось разместиться молодежи, его часто понимали с трудом, что, однако, только повышало напряжение и интерес. Волшебство исторических часов нельзя вернуть*. Можно лишь пытаться передать наиболее важное, причем, естественно, будет сильнее подчеркнуто то, что сохраняет свое значение.

Бор начал с основ, с атома водорода и его стационарных состояний как ступеней связывания электрона, с рентгеновских спектров, химических свойств, чтобы затем перейти к основной проблеме, заключенной в вопросе: как может образоваться атом в процессе последовательного захвата и связывания отдельных электронов силовым полем, окружающим ядро? После истолкования простого спектра он перешел к своему широко задуманному обзору строения атомов в соответствии с их местом в периодической системе. В некоторых местах этот обзор был таинственным и не всегда полностью понятным. Пожалуй, Бора немного уводил в сторону его «платонизм».

Связывание первого электрона приводит к известному спектру водорода. Основному терму соответствует $n = 1$. О связи второго электрона некоторые сведения содержатся в спектре гелия. Ортоголию приписываются орбиты, лежащие в одной плоскости, а парагелию — в скрещивающихся плоскостях. Отсутствие для ортоголия глубокого терма с $n = 1$ объясняется в духе принципа соответствия тем, что плоская орбита не может быть непрерывным образом переведена в орбиту с симметричным расположением электронов. Поэтому основное состояние двухэлектронной системы — парагелий — и содержит два электрона с $n = 1$, $l = 1$ (применим здесь более позднее обозначение $1s^2$). Для третьего электрона, как следует из спектра лития, в основном состоянии не может быть $n = 1$. Основное состояние обозначается как $1s^2 2s$, а $1s^3$ исключается на основе принципа соответствия. Для четвертого электрона получается состояние $1s^2 2s^2$, для шестого — $1s^2 2s^4$ с симметричной конфигурацией. Благодаря весьма симметричному расположению $2s^4$ следующие электроны должны находиться дальше от ядра, поэтому основное состояние седьмого электрона соответствует ближайшей орбите

* Эти лекции Бора впоследствии стали называть «фестивалем Бора» [6*]. О том влиянии, которое они и беседа с Бором во время прогулки оказали на Гейзенберга, см. в книге последнего [7*]. В ней, в частности, Гейзенберг писал: «Эта прогулка оказала сильнейшее влияние на мое последующее научное развитие, или, пожалуй, можно сказать лучше, что мое собственное научное развитие только и началось с этой прогулки». (Прим. ред.)

с большей энергией 2р. При 10 электронах снова достигается весьма симметричное расположение. Так, для эмпирического спектра Na самый глубокий s-терм и самый глубокий p-терм соответствуют меньшей связи, чем для спектра Li; им не может соответствовать $n = 2$. Спектр Na представляет собой искаженный спектр H, в котором отсутствуют глубокие термы $n = 1$ и $n = 2$. Одиннадцатый электрон попадает на орбиту 3s; четырнадцатый завершает симметричную конфигурацию $3s^4$, которая ввиду ее симметрии не допускает дальнейших электронов, так что пятнадцатый попадает на орбиту 3р, а для восемнадцатого электрона в случае Ag получается конфигурация $1s^2 2s^4 2p^4 3s^4 3p^4$.

В начинающихся теперь длинных периодах периодической системы обнаруживаются важные особенности. В основном состоянии атомов K и Ca последний электрон находится на орбите 4s, так как из-за проникновения внутрь атома она соответствует более глубокому уровню энергии, чем орбита 3d. Однако с увеличением заряда ядра все больше сглаживается различие между внутренними и внешними областями силового поля, которое становится все более похожим на кулоновское, и при таком увеличении заряда ядра должен наступить, наконец, момент, когда электрон на орбите 3d связан прочнее, чем на орбите 4s. Начало этого процесса можно заметить в спектрах K и Ca^+ : в то время как у K терм 3d еще лежит выше, чем терм 4р, у Ca^+ он расположен уже между 4s и 4р. Так как спектр Sc отличается от спектра Al (как раз в это время стали известны исследования Каталана), то делается предположение, что, начиная со Sc, электрон на орбите 3d связан сильнее и между Sc и Ni происходит заполнение внутренней оболочки 3d. Для спектра Si опять основным является терм 4s, в случае Zn предполагается конфигурация $4s^2$. Длину периода 18 Бор рассматривал как соответствующую образованию конфигурации $3s^6 3p^6 3d^6$ электронов с $n = 3$, так как три группы по шесть электронов могут быть проще ориентированы, чем в конфигурации $s^4 p^4 d^4$. Для элементов в рассмотренной области периодической системы наблюдаются переменная валентность, окраска и парамагнетизм ионов. Окраска и переменная валентность могут быть объяснены незначительным различием энергий электронов 4s и 3d, а парамагнетизм — тем, что ионы имеют нестроенонные электронные оболочки. Только для конфигурации атома Ni, состоящей из $2 + 8 + 18 = 28$ электронов, завершается достройка оболочек. Начиная с 29 электронов (Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr) и вплоть до атома инертного газа Kr с конфигурацией $4s^4 4p^4$ снова заполняется оболочка 4s, а затем оболочка 4р. Следующий большой период, пятый, построен аналогично, в соответствии с заполнением оболочек 5s, 4d, 5р, только свойства, связанные с электронами 4d, проявляются несколько позже, так как электрон на орбите 4d связан немного слабее.

В очень большом периоде, начинающемся со Cs (электрон 6s), должно встретиться место, когда электрон в еще отсутствующей оболочке с квантовым числом 4 (оболочке 4f) станет связанным сильнее,

Таблица 4
Боровские числа заполнения 1922 г.

	1 s	2 s p	3 s p d	4 s p d f	5 s p d f	6 s p d	7 s p
2 He	2						
10 Ne	2	4 4					
18 Ar	2	4 4	4 4 -				
36 Kr	2	4 4	6 6 6	4 4 --			
54 Xe	2	4 4	6 6 6	6 6 6 -	4 4 --		
86 Nt	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6 -	4 4 -	
118 —	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	8 8 8 8	4 4 4	4 4

чем электроны 6s и 5d, т. е. когда начнется достройка внутренней оболочки 4f. Это объясняет появление редких земель. Длина периода 32 указывает на конфигурацию $4s^2 4p^6 4d^8 4f^8$ для заполненного слоя с квантовым числом 4 (в дальнейшем эта конфигурация была изменена на $s^2 p^6 d^{10} f^{14}$); для четырех групп по шесть электронов, вероятно, невозможно, по мнению Бора, простое симметричное взаимное расположение, но может быть осуществлена конфигурация из четырех групп по восемь электронов. Седьмой и последний периоды начинаются с присоединения электронов 7s. Влияние достройки оболочки 5f начинает проявляться, возможно, позже, чем оболочки 4f в предыдущем периоде. Поэтому вероятно, что седьмой период больше похож на пятый, чем на шестой.

В табл. 4 приведены числа заполнения электронных оболочек атомов инертных газов (86 Nt сейчас называется Rn).

Боровское рассмотрение периодической системы химических элементов можно резюмировать следующим образом. Электронная оболочка с квантовыми числами n, l может быть полностью заполнена $2n$ электронами, а следовательно, весь слой с главным квантовым числом n — $2n \cdot n$ электронами. Промежуточные заполнения достигаются при 4·2, 6·3 электронах. Как причина окончательного заполнения рассматривается возникновение особенно симметричного расположения. Длины периодов составляют, однако, не 2, 8, 18, 32, а 2, 8, 8, 18, 18, 32, так как внешние электроны, которые движутся по орбитам 3d, 4d, 5d, ..., 4f, 5f, ... в силовом поле, весьма мало похожи на кулоновское, слабо связаны, в то время как для внутренних электронов, которые движутся в квазикулоновском силовом поле, последовательность уровней энергии в основном определяется квантовым числом n . Так, для внешних электронов уровень 3d следует за 4s, 4d — за 5s, ..., 4f — за 6s и 5d. Таким образом, *периодическая система объясняется правилом заполнения (с точки зрения симметрии — не полностью мотивированным) и энергетическими оценками.*

Во время доклада Бора ассистент развернул большой плакат с красиво нарисованными эллиптическими орбитами в виде розеток,

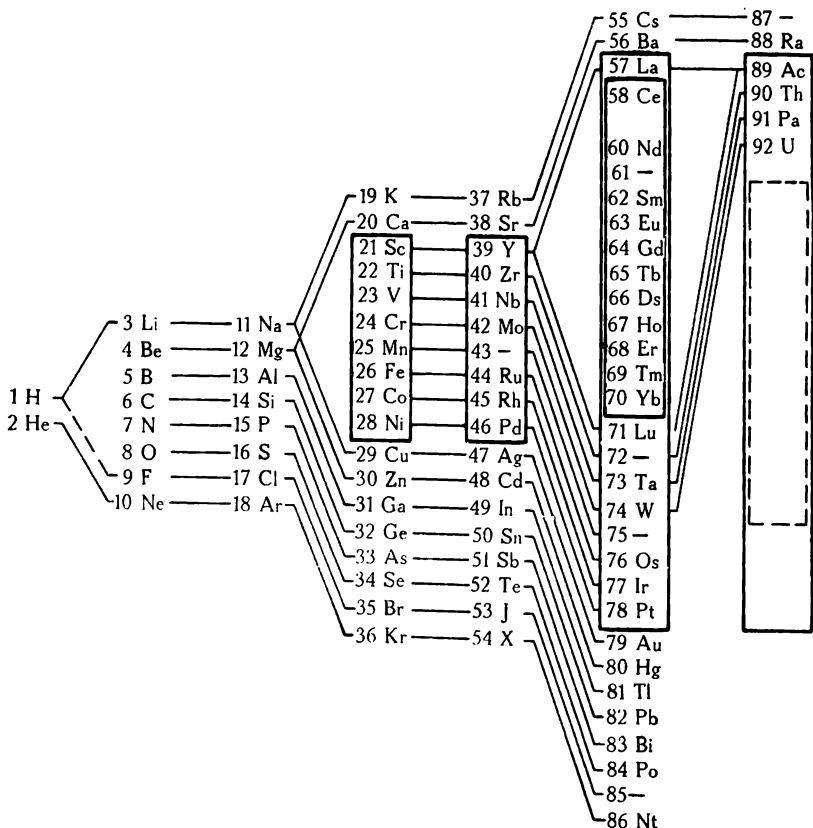


Рис. 11
Периодическая система элементов.

как они были в то время опубликованы в ряде изданий [3]. Затем он показал изображенное на рис. 11 представление периодической системы, на которой элементы с гомологическими свойствами соединены штрихами, а доработка внутренних оболочек отмечена рамкой.

Тогда же Бор указал, что доработка оболочки 4f должна оканчиваться при 71 электроне, так что еще не открытый элемент 72 не является, как в то время считали, «особенно редкой землей», а должен иметь свойства, аналогичные свойствам Zr или Th. Этот элемент был обнаружен несколько месяцев спустя Д. Костером и Д. Хевеши в минералах, содержащих Zr, и был назван по месту открытия гафнием (72Hf), Hafnium — старое название Копенгагена.

Боровское рассмотрение периодической системы элементов было дополнено написанной им в конце 1922 г. совместно с Костером статьей о рентгеновских спектрах и периодической системе [4]. В этой работе были также рассмотрены полученные из рентгеновских и оптических спектров термы в их зависимости от атомного номера.

«Своеобразные нерегулярности» в этой зависимости указывали на неравномерное изменение экранирования заряда ядра и, таким образом, на образование внутренних электронных оболочек.

СВЕТ И ТЕНИ

Каким бы впечатляющим ни было построение Бора, все же нельзя было не заметить еще нерешенных вопросов. Не было убедительно показано, что требование симметричной ориентации групп электронов может определять их промежуточное или окончательное заполнение (позже было выяснено, что заполнение связано с другими причинами). Не принималась во внимание дублетная или триплетная структура термов; она объяснялась лишь в очень общих чертах взаимодействием с остальными электронами и отклонением от центрального поля, обусловленным этим взаимодействием. С этой тонкой структурой термов, очевидно, был связан аномальный эффект Зеемана. Его анализ, как и распределение кратности термов по химическим элементам, казалось, требовал использования моделей, которые плохо согласовались с остальными представлениями.

Как завершение предварительной квантовой теории можно рассматривать лекции, прочитанные Борном зимой 1923—1924 гг. в Гёттингене и составившие с соответствующими дополнениями книгу [5]. Эта книга была попыткой построить дедуктивную теорию атома, которая должна была обозначить те границы, в пределах которых оправдывались тогдашние принципы. На передний план в ней выдвигались результаты, требующие объяснения. Примерно в это же время вышло четвертое издание книги Зоммерфельда, в котором одинаковое внимание было уделено как объяснимым, так и поддающимся лишь систематизации явлениям (как, например, аномальному эффекту Зеемана).

Книга Борна была написана в духе того, что «путь к окончательной квантовой механике еще далек». Это мнение в то время разделяли многие исследователи. Оно было ошибочным, так как уже через три года квантовая механика в основном была завершена. Однако в то время (1924 г.) еще не видели ясно, какие из предпосылок могут привести к решающему шагу. Были ли это непонятные, но плодотворные формальные правила систематики тонкой структуры спектров и эффекта Зеемана или же непоследовательности предшествующей теории, или же это было нечто совершенно другое?

НА ПУТИ К СПИНУ ЭЛЕКТРОНА

ЗАПУТЫВАЮЩЕЕ МНОГООБРАЗИЕ

Основы того, что позже стали называть старой квантовой теорией, стали ясными приблизительно в 1918 г. Примерно в 1922 г. из-за неудачи при расчете термов He (гл. 11) и внутренней непоследовательности этой предварительной квантовой теории начался ее кризис, который завершился в 1925 г. созданием новой квантовой механики. Теория физических и химических свойств атомов в 1922 г. все еще была весьма отрывочной, несмотря на успехи Зоммерфельда и его учеников в систематике спектров и несмотря на боровскую картину периодической системы элементов. Числа электронов 2, 8, 18, 32, соответствующие заполнению слоев, и тонкая структура термов (n , l) оставались еще непонятными. Понимание было достигнуто с установлением принципа запрета Паули и открытием в 1925 г. спина электрона.

Сегодня мы в состоянии отделить друг от друга оба названных вопроса. Современники сделать этого не могли. Они не могли знать, что для установления основ новой квантовой механики не было нужным знание сложных свойств спектров и что основы квантовой механики мало что могли дать для их понимания. Поэтому обе линии развития тормозили друг друга. В вопросах, которые тогда главным образом рассматривались, всегда переплеталось несколько трудностей: основы квантовой теории, спин и принцип запрета.

Проследим путь к спину. Наиболее важным для него было открытие мультиплетов (1922 г.) и исследование их зеемановского расщепления. Поэтому следует рассмотреть три фазы развития: многообразие дублетов и триплетов (1921 г.); открытие мультиплетов (1922 г.), их систематика и истолкование (1922—1924 гг.) и, наконец, их объяснение при помощи принципа Паули и спина (1925 г.).

АНОМАЛЬНОЕ ЗЕЕМАНОВСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ДУБЛЕТОВ И ТРИПЛЕТОВ

В 1921 г. уже было известно следующее: атомы с одним внешним электроном имеют дублетные термы; к побочному квантовому числу $l = 1, 2, 3...$ относятся два терма с внутренним квантовым числом

$j = l, l - 1$ (при $l = 1, j = 1$). Теперь нумеруют иначе: $l = 0, 1, 2, \dots$ и $j = l \pm 1/2$. Атомы с двумя внешними электронами имеют простые и триплетные термы, причем для последних применялась нумерация $j = l, l - 1, l - 2$ (при $l = 1, j = 1$). Теперь нумеруют так: $j = l + 1, l, l - 1$. Атомы с тремя внешними электронами снова имеют дублеты. Простые линии дают нормальный эффект Зеемана (Зееман проводил свои исследования главным образом на простых линиях Zn и Cd). Зоммерфельд и Дебай включили в 1916 г. этот нормальный эффект Зеемана в квантовую теорию [1], дополнив азимутальное квантовое число l магнитным квантовым числом m при условиях $\Delta m = \pm 1, 0$ и $|m| \leq l$ и положив для дополнительной энергии электрона в магнитном поле B

$$E = m h \nu_0, \quad \nu_0 = \frac{eB}{4\pi\mu}$$

(здесь μ — масса электрона). Требование $|m| \leq l$ для наблюдаемых линий не имеет последствий. Дублеты и триплеты обнаруживают аномальный эффект Зеемана. Было известно, что соответствующие расщепления находятся в простых рациональных отношениях к нормальному расщеплению ν_0 и зависят только от чисел l и j участвующих термов.

Систематика аномального эффекта Зеемана была создана главным образом Э. Баком (с 1920 г. в Тюбингене) и А. Ланде (в 1920—1922 гг. во Франкфурте, затем в Тюбингене).

Ланде удалось в 1921 г., основываясь на наблюдениях Бака, систематизировать аномальный эффект Зеемана для дублетов и триплетов [2]. Он смог свести его к термам, соответствующим дополнительной энергии

$$E = m g h \nu_0,$$

где g зависит от l и j . Для дублетных термов совершенно явно m оказалось полуцелым:

$$m = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm j - 1/2 \text{ (теперь пишут } \pm j),$$

для триплетных термов

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm j \text{ (как и сейчас).}$$

В противоположность нормальному эффекту Зеемана благодаря зависимости расщепления термов от l и j можно было эмпирически определить максимальное значение m . Поэтому позднее удалось заменить нецелесообразную нумерацию для j в дублетах более целесообразной — меньшей на $1/2$. Ланде дал также простые формулы для g . В конце 1921 г. Гейзенберг [3] попытался наблюдаемые явления объяснить следующим образом. Если к атому добавляется новый электрон, то вследствие взаимодействия с имеющимися уже электронами — «атомным остатком», или «атомным остовом», — он отдает ему часть своего углового момента l (в единицах $h/2\pi$), а именно $1/2$ (этой единицы), и у него остается $l - 1/2$. В случае двух электро-

нов, находящихся вне оболочки, подобной оболочке атомов инертных газов, для остатка имеются две возможности с угловыми моментами 0 и 1. Вследствие сложения с угловым моментом внешнего электрона в одном случае возникает синглетная система, в другом — триплетная $j = l, l - 1, l - 2$. Вытекающее отсюда объяснение аномального эффекта Зеемана оказалось неудовлетворительным. Плодотворным явилось, однако, объяснение двухэлектронных спектров с помощью угловых моментов остова (позднее спиновых угловых моментов) 0 и 1 и само предположение об обусловленном электроном угловом моменте $1/2$, не входящем в его орбитальный угловой момент.

МУЛЬТИПЛЕТЫ

1922 г. принес большой успех благодаря новому и богатому эмпирическому материалу. Если до сих пор были известны только синглетные, дублетные и триплетные термы, то Каталан обнаружил в спектре Mn группы линий, которые удалось свести к четырех-, шести- и восьмикратным термам, в спектре Mn^+ — к пяти- и семикратным, в спектре Sc — к четырехкратным. Зоммерфельд сразу же установил, что новые «мультиплеты» подчиняются его схеме (l, j) с $\Delta j = \pm 1, 0$ и что справедливы законы смещения и чередования [4] (гл. 8). В последующие годы к мультиплетным термам были сведены многочисленные сложные спектры. Для прогресса квантовой теории систематика мультиплетов имела большое значение, так как укреплялись и расширялись ее принципы, которые в конечном счете привели к спину электрона.

Используя результаты Каталана и Хильды Гизелер и особенно новых исследований Бака по эффекту Зеемана, Ландé создал весной 1923 г. систематику мультиплетных спектров и их зеемановских расщеплений [5]. Он ввел обозначения и нумерацию, которые почти все применяли около двух с половиной лет. Он описал мультиплетные термы при помощи «кажущихся угловых моментов»: R (в единицах $\hbar/2\pi$) атомного остатка, $L = l - 1/2$ внешнего электрона (в соответствии с принятым тогда обозначением k для углового момента этого электрона он писал $K = k - 1/2$) и $J = j$ (в случае дублетов) или $J = j + 1/2$ (для триплетов) атома в целом. Числа R, L, J соответствуют в теперешних обозначениях $S + 1/2, L + 1/2, J + 1/2$ (S — полный спиновый угловой момент, L — полный орбитальный угловой момент). Сложив векторы R и L в результирующий угловой момент J , Ландé получил следующие возможности:

$$J = L + R - 1/2, L + R - 3/2, \dots, |L - R| + 1/2.$$

Таким образом возникли мультиплеты с кратностью $2R$ ($2L$, если $L < R$). Во внешнем магнитном поле составляющая m углового момента в направлении поля принимает дискретные значения

$$J - 1/2, J - 3/2, \dots, -J + 1/2.$$

Этот способ — складывать векторы и образовывать составляющие — Рунге однажды назвал «колдовской таблицей умножения». Термам при аномальном эффекте Зеемана соответствует дополнительная магнитная энергия

$$E = mgh\nu_0,$$

где

$$g = 1 + \frac{J^2 - 1/4 + R^2 - L^2}{2\left(J^2 - \frac{1}{4}\right)} + \frac{(J - 1/2)(J + 1/2) + (R - 1/2)(R + 1/2) - (L - 1/2)(L + 1/2)}{2(J - 1/2)(J + 1/2)}. \quad (1)$$

Итак, из зоммерфельдовской систематики с внутренним квантовым числом j ($\Delta j = \pm 1, 0$), из интерпретации Ланде этого числа как полного углового момента и из представления Гейзенберга о передаче каждым электроном углового момента $1/2$ атомному остатку в 1923 г. возникла векторная модель Ланде (R, L, J).

Все полученные к 1924 г. результаты были обобщены в ясной форме в книге Э. Бака и А. Ланде [5]. g -Формула Ланде (1) нашла волнующее объяснение [6]. Весной 1923 г. Паули рассмотрел для аномального эффекта Зеемана термы, получающиеся в предельном случае очень сильного магнитного поля. В пределе дополнительная энергия описывается выражением

$$E = (m + m_R) h\nu_0 = (m_L + 2m_R) h\nu_0,$$

где m_R и m_L — составляющие R и L в направлении поля. Угловые моменты R и L ведут себя как связанные каждый в отдельности с магнитным полем, а атомный остаток оказывает двойное магнитное действие. Сам Ланде вскоре объяснил свою g -формулу с помощью векторной модели: параллелограмм, построенный на векторах R и L , вращается вокруг результирующего вектора J ; все вместе они медленно прецессируют вокруг направления магнитного поля (рис. 12). Если бы магнитные моменты R и L возникали вследствие орбитального движения электронов, то дополнительная магнитная энергия E была бы равна $mh\nu_0$, как при нормальном эффекте Зеемана. Дополнительный момент, пропорциональный R , дает в направлении вектора J магнитный момент, пропорциональный $R \cos(R, J)$. Вследствие прецессии он вносит в направлении поля вклад, пропорциональный $(m/J)R \cos(R, J)$. В выражение для g вместо ожидаемой при этом добавки к единице, равной

$$\frac{R}{J} \frac{J^2 + R^2 - L^2}{2JR},$$

входит

$$\frac{\tilde{J}^2 + R^2 - L^2}{2\tilde{J}^2}, \quad \tilde{J}^2 = \left(J - \frac{1}{2}\right)\left(J + \frac{1}{2}\right).$$

Атомному остатку приписывали вдвое больший, чем если бы он возник из-за орбитального движения электронов, магнитный момент. В этом видели причину аномалии при эффекте Зеемана.

Закон удвоения, согласно которому из основного состояния иона при добавлении электрона могут возникнуть два атомных остатка, можно было теперь сформулировать в общем виде. Если основное состояние обладает угловым моментом J , то при добавлении электрона из него возникают два остатка — один с $R = J - 1/2$ и второй с $R = J + 1/2$ (Ландé и Гейзенберг, 1924 г.) [7].

Таким образом, около 1924 г. разнообразные опытные данные по атомным спектрам поставили перед теорией задачу объяснить три своеобразных факта: удвоение состояния иона при добавлении нового электрона, магнитную аномалию приписываемого остатку углового момента и появление \tilde{J}^2 там, где ожидали J^2 .

Представление о «своеобразной двузначности» при явлениях взаимодействия электронов можно было распространить с первого из этих фактов на третий. Это позволило Гейзенбергу в 1924 г. дать объяснение, которое ярко осветило сложившуюся тогда ситуацию [8]. Энергия взаимодействия соответствует двум значениям J . Аналогично тому, как раньше вместо классической частоты $\nu = \tau\nu_1 = \tau dE/hdn$ подставляли квантовотеоретическую частоту $\nu = [E(n + \tau) - E(n)]/h$, энергию взаимодействия теперь искали в форме $E = dF/dJ$ и производили замену $E = F(J + 1/2) - F(J - 1/2)$. Тогда вместо

$$\frac{1}{J^2} = \left[\frac{d}{dJ} \left(-\frac{1}{J} \right) \right]$$

появляется

$$\frac{1}{J - 1/2} - \frac{1}{J + 1/2} = \frac{1}{(J - 1/2)(J + 1/2)}$$

и вместо формулы

$$g = 1 + \frac{J^2 + R^2 - L^2}{2J^2},$$

соответствующей векторной модели (рис. 12), — правильная g -формула (1). Мы видим, как Гейзенберг в качестве единственного аргумента в пользу необходимости изменения квантовой теории рассматривал два факта, объясняемых сегодня совершенно по-разному:

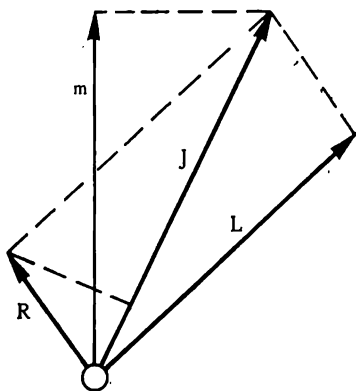


Рис. 12
Векторная модель
к эффекту Зеемана.

удвоение атомного остатка, которое позже объяснили при помощи спина, и выражение $(J - 1/2)(J + 1/2)$, которое позже связали с собственными значениями квадрата углового момента.

В 1924 г. Зоммерфельд предложил вместо нумерации Ландé для R, L, J более целесообразную, о которой ему сообщил Гейзенберг [9]:

$$j_s = R - 1/2, \quad j_a = L - 1/2, \quad j = J - 1/2.$$

Здесь индекс s указывает на основной терм (s -терм), индекс a — на возбуждение. При такой нумерации можно написать

$$j = j_s + j_a, \quad j_s + j_a - 1, \dots, |j_s - j_a|$$

и

$$m = j, j - 1, \dots, -j.$$

Это соответствует более поздней нумерации для S, L, J . Однако, несмотря на простоту, предложение Зоммерфельда не привлекло особого внимания, возможно, потому, что $J = 0$ казалось чуждым, а $J(J + 1)$ — асимметричным.

Не все приписывали атомному остатку помимо орбитального углового момента L дополнительный момент R , возникающий при добавлении нового электрона. Паули в конце 1924 г. привел доводы в пользу того, что угловой момент атома обусловлен только внешними электронами и, в частности, у щелочных металлов единственный внешний электрон служит местом нахождения этого углового момента и магнитной аномалии вследствие «своеобразной, классически не описываемой двузначности квантовотеретических свойств излучающего электрона» [10]. Так близок был Паули к спину и так он его просмотрел...

ПРИНЦИП ЗАПРЕТА ПАУЛИ

Бор в своем большом обзоре свойств элементов распределил числа электронов 2, 8, 18, 32, соответствующие заполнению электронных слоев между оболочками (по l), следующим образом: 2; 4 + 4; 6 + 6 + 6; 8 + 8 + 8 + 8. Э. Стонер предложил в 1924 г. другое распределение, позволившее естественным образом объяснить переход систематизированных по n, l, j рентгеновских термов в оптические. Это распределение зависело уже не от n , а только от l (табл. 5).

Каждому значению j применявшейся тогда нумерации соответствовали максимум $2j$, каждому значению l — максимум $2(2l - 1)$, каждому значению n — максимум $2n^2$ (как у Бора) электронов. При этом Стонер установил, что число заполнения равно числу составляющих ($|m| \leq j - 1/2$) в магнитном поле. Он мог бы еще добавить: и равно числу состояний, которые уже больше не расщепляются. Он был тогда близок к принципу запрета Паули.

Т а б л и ц а 5
Стонеровские числа заполнения

l	s	p ₁	p ₂	d ₂	d ₃	f ₃	f ₄		
	1	2		3		4			
j	1	1	2	2	3	3	4		
Числа	2	2 $\underbrace{\hspace{1em}}$ 4		4	4 $\underbrace{\hspace{1em}}$ 6		6	6 $\underbrace{\hspace{1em}}$ 8	
	2	6		10		14			

Паули в своей работе в январе 1925 г. исходил из слишком специального модельного представления, которое сводило «магнитную аномалию» к «двузначности» атомного остатка [12]. Он формально приписал ее двузначности электрона, который в результате стал характеризоваться двумя азимутальными квантовыми числами (назовем их здесь l и j , $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$), т. е. всего четырьмя квантовыми числами n, l, j, m . Стонеровские числа заполнения получались тогда как следствие общего правила: *каждому набору четырех квантовых чисел n, l, j, m в атоме соответствует максимум один электрон*. Если это выполняется, то состояние заполнено. Тем самым были разъяснены числа заполнения 2, 8, 18, 32. Паули понял на этой основе также и то, почему в триплетной системе атома с двумя внешними электронами отсутствует ожидавшийся вначале глубокий s-терм. Так как оба электрона имеют одинаковые n , одинаковые l и одинаковые j , то, согласно его принципу, должны быть раз-

Т а б л и ц а 6
Значения J для p^2

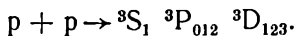
l		m		Σm				J
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0				0
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{3}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2	1	-1	-2	2, 1
		$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	1	0	0	-1	
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	0				2, 0
		$\pm\frac{3}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2	1	-1	-2	
		$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0				

личные m ($+1/2$ и $-1/2$); равная нулю сумма двух значений может соответствовать только $J = 0$ и относится к синглетной системе. Паули заметил далее, что для некоторой оболочки атома при наличии в ней данного числа электронов получается такое же многообразие термов, как и в случае, когда для ее полного заполнения не хватает того же числа электронов. Это было первое проявление важной теоремы о *симметрии между наличием и отсутствием электрона*, или, как мы скажем сегодня, — фермиона (частицы, которая подчиняется статистике Ферми и в статистике неразличимых частиц ведет себя как электрон, гл. 14). Возможные значения J для двух эквивалентных p -электронов (с одинаковыми n) Паули пересчитал, выписав все варианты значений j и m , $j \geq |m|$ (табл. 6).

ИСТОЛКОВАНИЕ СЛОЖНЫХ СПЕКТРОВ

В 1923 и 1924 гг. во многих спектрах были найдены мультиплеты и дана систематика по R , L , J . Важным оказалось то, что, во-первых, для Sc^+ и Sc получились сравнительно простые системы с высшими мультиплетами и, во-вторых, в спектрах щелочноземельных элементов были найдены серии термов, граница которых указывала на возбужденное состояние атомного остатка. Так постепенно научились отличать обычные синглеты, дублеты и триплеты, которые принадлежали s -, p -, d -сериям и, видимо, были надстроены над основным состоянием атомного остатка, и «мультиплеты высших ступеней», которые не соответствовали основному состоянию остатка. Среди этих последних могли появляться энергетически глубоко лежащие термы с большими значениями L (например, f -термы), которые никак не могли соответствовать орбите электрона с угловым моментом L .

Истолкование сложных спектров, т. е. их объяснение с помощью орбит (n , l) отдельных электронов и тем самым включение их в боровскую картину периодической системы элементов, было, таким образом, настоятельно необходимым. Это сделали в 1925 г. в несколько этапов, быстро следующих друг за другом и частично независимых [13]. Г. Рассел и Ф. Саундерс (Принстон, штат Нью-Йорк, и Кембридж, штат Массачусетс) рассмотрели упомянутые выше «смещенные термы» щелочноземельных элементов и объяснили значения L для этих термов, исходя из векторной модели, в которой угловые моменты l_1 и l_2 обоих электронов складывались в один результирующий момент L . Так, два p -электрона дали триплеты



Это обозначение, быстро прижившееся (буквы S , P , D дают значение L , мультиплетность указывается слева вверху, а значение J — справа внизу *), было введено ими. В апреле 1925 г. Гейзенберг

* S , P , D , ... соответствуют $L = 0, 1, 2, \dots$; мультиплетность определяется как $\kappa = 2S + 1$, где S — значение полного спинового момента электронов, в данном случае $S = 1$ и $\kappa = 3$. (Прим. ред.)

Т а б л и ц а 7
Мультиплеты p^2

l	m_l	m_s	$M_L = \Sigma m_l$	$M_S = \Sigma m_s$	$L S$
1 1	1 1	$\pm -$	2	0	2 0
	1 0	$\pm \pm$	1	1 0 0 -1	1 1
	1 -1	$\pm \pm$	0	1 0 0 -1	
	0 0	$+ -$	0	0	0 0
	0 -1	$\pm \pm$	-1	1 0 0 -1	
	-1 -1	$+ -$	-2	0	$^1D \ ^3P \ ^1S$

закончил в Копенгагене обзор модельных истолкований «не описываемой механически двузначности, которая характеризует взаимодействие между атомным остатком и электроном». Согласно одной интерпретации электрон действует так, что состояние атомного остатка кажется удвоенным, согласно другой — так, что как бы удваивается состояние электрона (подход Паули). Обе интерпретации в главном были эквивалентны. Их дополняли третьей схемой, в которой угловые моменты отдельных электронов складывались в результирующий угловой момент, соответствующий значению L Ландё, как у Рассела и Саундерса. Вообще говоря, из этого можно было получить группировку в мультиплеты в случае, когда взаимодействие между этим угловым моментом и угловым моментом Ландё R , который в первой схеме приписывался атомному остатку, сравнительно мало. С помощью принципа запрета Паули Гейзенберг нашел для двух эквивалентных p -электронов мультиплеты $^1S^3P^1D$, для двух эквивалентных d -электронов — мультиплеты $^1S^3P^1D^3F^1G$.

В мае 1925 г. С. Гаудсмит в Лейдене нашел мультиплеты, соответствующие конфигурации, которая характеризуется значениями отдельных электронов. Применяя принцип Паули, он рассмотрел возможности для квантовых чисел n, l, m_r, m_l (квантовое число m соответствующее проекции j , он разбил на две части и представил его в виде суммы квантового числа m_r , соответствующего проекции R для атомного остатка, и квантового числа m_l , соответствующего проекции l). Таким путем он получил для конфигурации p^2 мультиплет $^4S^2D^2P$. В июне 1925 г. Ф. Хунд в Гёттингене развил на основе гейзенберговской схемы метод определения мультиплетов для конфигураций с d -электронами, в основном эквивалентный методу Гаудсмита, и объяснил сложные спектры элементов от Sc до Ni. Вскоре после этого он сумел объяснить магнитное поведение редких земель: основное состояние их трехвалентных ионов он находил с помощью правила, состоящего в том, что среди возможных для энергетически наиболее глубокой конфигурации мультиплетов ниже всех расположены мультиплеты с наивысшей мультиплетностью, а наиболее низкий из этих последних имеет наибольший угловой момент

Использованная Гаудсмитом схема определения мультиплетов соответствовала более поздним теоретико-групповым соображениям и поэтому приводится в табл. 7 для двух эквивалентных r -электронов (для угловых моментов применены обозначения, вскоре после этого ставшие общепринятыми: l и s (спин) для отдельных электронов, L и S для атома в целом).

Наконец, в ноябре 1925 г. С. Гаудсмит и Дж. Уленбек [16] рассмотрели группировку в мультиплеты как специальный случай более общей связи моментов. Они разработали следующую классификацию по степени жесткости связи: $(R_1 R_2)(L_1 L_2)$ — схема нормальных мультиплетов, названная позднее связью Рассела — Саундерса; $(R_1 L_1)(R_2 L_2)$ — схема, названная позднее J — J -связью, согласно которой в каждой из составных частей R и L сильно связаны; схемы $[(R_1 L_1) R_2] L_2$ и $[(R_1 R_2) L_1] L_2$, когда L_2 слабо связано.

СПИН ЭЛЕКТРОНА

Успех, достигнутый при установлении правил для мультиплетов и эффекта Зеемана, привел физиков примерно в 1924 г. на ложный путь в поиске разрешения трудностей общей квантовой теории. Эти правила относились скорее к спину электрона, чем к основным законам квантовой теории, скорее к некоторому свойству элементарной частицы (электрона), к которой применялась теория, чем к самой теории. К не понятым еще правилам относились и величины расщеплений «релятивистского» рентгеновского дублета (гл. 8) и соответствующего ему оптического дублета в спектрах щелочных металлов. Для первого из них была обнаружена зависимость от Z^4 (Z — заряд ядра), для последнего, по-видимому, — от $Z_1^2 Z_a^2$ (Z_1 и Z_a — эффективные заряды ядра для внутренней и внешней областей атома). Однако из объяснения на основании магнитного взаимодействия внешнего электрона с атомным остатком получалось $Z_1 Z_a^3$, а для рентгеновского дублета — соответственно Z^3 . Эта трудность также была разрешена с помощью спина.

Мы склонны сегодня выделять собственный угловой момент $1/2$ (в единицах $h/2\pi$) в дублетных термах щелочных металлов или — в более общем случае — из совокупностей квантовых чисел l ($\Delta l = \pm 1$) и j ($\Delta j = \pm 1, 0$) электрона, т. е. из четырех квантовых чисел n, l, j, m , принятых Паули. В те годы это было отнюдь не просто. Предшествующей спину электрона формой было гейзенберговское понимание того, что каждый новый электрон, вступающий во взаимодействие с уже имеющимися, передает остатку угловой момент $1/2$. Ту же роль играла и «двузначность» для взаимодействующего электрона, так же как, естественно, и схема Паули. Одно из писем Паули, в котором была изложена эта схема, навело Р. Кронига (в начале 1925 г.) на мысль о существовании собственного углового момента электрона и позволило ему объяснить зависимость $Z_1^2 Z_a^2$ дублетного расщепления. Однако Паули, а затем и Бор не хотели

об этом слышать, и это не было опубликовано [14]. Причинами могли быть: расхождение между вычисленным расщеплением дублета и наблюдаемым на множитель 2, далее, необходимость приписать электрону удвоенный магнитный момент и, наконец, малость магнитных моментов атомных ядер, которые не могли обладать большим моментом, обусловленным электронами (тогда считалось, что ядра построены из протонов и электронов).

Затем появилось разделение Гаудсмитом магнитного квантового числа электрона на две части, одна из которых имела величину $\pm 1/2$, что было очень близко к идее спина. Но только в разговорах между Уленбеком и Гаудсмитом осенью 1925 г. возникла гипотеза о спине электрона. Просматривая публикацию, некоторые читатели вспоминали об уже ранее замеченных трудностях. Правда, расщепление дублета, пропорциональное $Z_1^2 Z_2^2$, стало теперь понятным, но расхождение на множитель 2 между теорией и экспериментом оставалось необъясненным. Бор уже верил в спин, Паули еще отвергал его как из-за множителя 2, так и потому, что он вообще не хотел верить в почти наглядное истолкование «двузначности». Лишь когда Л. Томас (1926 г.) в Копенгагене устранил несоответствие из-за множителя путем лучшего учета релятивистских поправок [17], спин был признан также и Паули.

При учете векторной модели, принципа запрета Паули и спина электрона возникла достаточно замкнутая теория атомных спектров. Она была изложена в книге Ф. Хунда [18]. В обычном случае нормальной связи электронов их спины ($1/2$ для каждого) образуют результирующую S и орбитальные угловые моменты l_1, l_2, \dots — результирующую L ; угловые моменты S и L вместе образуют результирующий полный угловой момент J . Непонятным оставался большой энергетический интервал между термами различной мультиплетности для той же самой электронной конфигурации, например 3P и 1P для одного s - и одного p -электрона. Магнитное взаимодействие между магнитными моментами обоих электронов было недостаточным по порядку величины. Эта трудность была устранена Гейзенбергом в рамках новой квантовой механики.

Принцип Паули и спин остались прочными и существенными составными частями теории. Для понимания строения вещества, химической связи, свойств атомов и молекул, а позднее и атомного ядра они оказались решающими. Векторная модель также сохраняет свое значение как наглядный аналог признаков, объясненных позднее с помощью теории групп. Однако дальнейшее построение принципов квантовой механики основывалось на ином.

УТОЧНЕНИЕ ПРИНЦИПА
СООТВЕТСТВИЯ [1]НЕСОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ СТАРОЙ
КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Недостаточность старой квантовой теории для описания свойств атомов стала очевидной для физиков, занимающихся ею, примерно в 1923 г. Ее внутренним противоречием было то, что для расчета стационарного состояния следовало ввести классическую орбиту с частотой обращения $\nu(E)$, в то время как проявления этого состояния содержат квантотеоретические частоты $\nu = [(n + \tau) - E(n)]/h$. Поглощение и испускание света, а также, как уже в 1921 г. заметил Эпштейн (гл. 7), его дисперсия должны были соответствовать квантотеоретическим частотам. Далее, прежняя квантовая теория была применима только к периодическим или многократно периодическим движениям. Неужели при аperiодических процессах квант действия h не играет никакой роли? К этим противоречиям, заключенным в структуре старой квантовой теории, добавилась ее неудача при расчете состояний атома гелия. Тот факт, что не удавалось удовлетворительно объяснить аномальный эффект Зеемана и мультиплетную структуру, также расценивался как неудача квантовой теории. Ее существующая форма, по-видимому, неправильно рассматривала взаимодействие электронов. Важной чертой казалось «немеханическое принуждение», в то время как в действительности к этому был причастен спин электрона.

В конце 1922 г. Крамерс попробовал рассчитать основное состояние атома гелия и получил неверное значение энергии ионизации. Весной 1923 г. Борн и Гейзенберг пытались рассчитать возбужденные состояния атома гелия. И хотя система была подходящей для применения теории возмущений, они не получили согласия со спектроскопическими термами. Они видели оба выхода: или не верны квантовые условия, или механические уравнения не справедливы и для стационарных состояний. В это же время, рассчитывая уровни атома гелия, Дж. Ван Флек также не добился согласия с экспериментом [2]. Уже результат проведенного Паули (1922 г.) расчета состояний иона молекулы водорода H_2^+ , т. е. системы с одним электроном, но двумя ядрами, не был удовлетворительным. Неприменимость теории для систем с двумя электронами связывали с тем, что в расчетах фигурировали классические частоты отдель-

ных электронов, в то время как взаимодействие скорее подобно взаимному облучению, которое должно происходить с квантово-теоретическими частотами излучения и, следовательно, характеризоваться отмеченными выше внутренними противоречиями. Исследователи того времени склонялись к мнению (оказавшемуся неверным), что для одной частицы теория верна, а взаимодействие частиц должно описываться по-другому. Наряду с этим оставалось также и сомнение в общей справедливости квантовых условий.

Новую точку зрения внесла *дисперсия света* атомами, выдвигавшаяся в 1924 г. на передний план. Она проложила путь к квантовой механике. Центрами развития этой теории были в первую очередь Копенгаген и Гёттинген. В Копенгагене жили Бор и Крамерс, некоторое время в 1922 г. там находился Паули, начиная с 1924 г. туда приезжал на больший или меньший срок Гейзенберг, в 1924 г. там несколько месяцев провел Слэтер. В 1921 г. Борн возглавил в Гёттингене кафедру теоретической физики, а Франк — экспериментальной. Паули был в 1921—1922 гг. ассистентом Борна. Зимой 1922—1923 гг. Гейзенберг провел в Гёттингене, а летом 1923 г. написал в Мюнхене диссертацию по некоторым вопросам гидродинамики. Затем начиная с осени 1923 г. он был с перерывами в Гёттингене. Влияния, под которыми находился Гейзенберг, заслуживают пристального внимания. Это влияния математически и прагматически мыслящего Зоммерфельда, систематически и математически мыслящего Борна, синтетически и философски мыслящего Бора, наверное, наиболее глубокого из этих исследователей.

В те годы сомневались (как уже говорилось) в точной справедливости квантового условия $\oint p_k dq_k = hn_k$. Его рассматривали как одну из возможностей удовлетворить принципу соответствия, который считался более фундаментальным, и искали некоторое другое, более правильное «уточнение» этого принципа. Возможным ослаблением квантового условия был возврат к $\Delta\Phi = h$ (для одной степени свободы), что допускало

$$\Phi = h(n + \alpha)$$

с константой α . В 1911—1912 гг. Планк принял для гармонического осциллятора в качестве среднего значения энергий в фазовых областях $\Delta\Phi = h$ выражение

$$E = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right).$$

Добавленная сюда энергия нулевых колебаний $h\nu/2$ сначала не приводила к следствиям, которые можно было проверить. Впервые ее удалось обнаружить при исследовании полосатых спектров молекул, в которых отдельный атом можно было заменить его изотопом. Спектральные частоты могли быть приближенно разложены на частоты, связанные с движением электронов, колебаниями и вращением молекулы:

$$\nu = \nu_e + \nu_0 + \nu_r.$$



Рис. 13
Вращательные линии.



Рис. 14
Вращательные линии He₂.

При переходе к изотопу частота ν_e движения электронов остается неизменной. Входящие же в частоту колебаний

$$\nu_0 = \nu_1(n_1 + \alpha) - \nu_2(n_2 + \alpha)$$

константы осциллятора ν_1 и ν_2 в верхнем и нижнем состояниях электрона зависят от масс атомов, т. е. различны для изотопов, что позволяет определить α . Таким образом Р. Малликен нашел $\alpha = 1/2$ для колебаний молекулы ВО.

Для ротатора из формулы $\Phi = h(n + \alpha)$ получаются выражения для энергии $E = B(n + \alpha)^2$ и частоты переходов

$$\nu(n + 1, n) = 2B \left(n + \alpha + \frac{1}{2} \right).$$

Из расположения вращательных линий типичного колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы (рис. 13) было найдено $\alpha = 1/2$ (после некоторых других попыток объяснения). Последовательность линий (рис. 14), найденную для He₂, объяснили, положив $\alpha = 1/4$. (Позже было найдено другое объяснение.)

«ВИРТУАЛЬНОЕ ПОЛЕ» АТОМА*

Связь электромагнитного излучения в пространстве со стационарными состояниями атома оставалась нерешенной проблемой. Радикальное решение Эйнштейна при помощи квантов света с энергией $h\nu$ и импульсом $h\nu/c$, при испускании и поглощении которых атом переходит в другое энергетическое состояние, не могло объяснить явление интерференции. Поэтому кванты света имели все еще мало сторонников. В ноябре 1922 г. при обстоятельном обсуждении в статье [3] трудностей Бор не был удовлетворен гипотезой о квантах света из-за интерференции. Он приписал стационарным состояниям атомов «скрытые реакции излучения», которые должны были регулировать вероятность обмена с излучением. Так как в явлении дисперсии он вынужден был принять наличие когерентной связи фаз падающей и уходящей волн, то он пришел к заключению, что атомы реагируют на излучение так же, как и система гармонических осцилляторов с частотами $\nu(n + \tau, n)$ и $\nu(n, n - \tau)$, соответствующими квантовой теории. О сохранении энергии и импульса Бор своего мнения четко не выразил. В 1922—1923 гг. Ч. Дарвин предположил справедливость классической физики для явлений в эфире, и поэтому он представлял себе, что от возбужденного атома

* См. также [23*]. (Прим. ред.)

распространяется непрерывная волна; для атома, однако, считалась справедливой квантовая теория с переходами между дискретными уровнями энергии [4]. При тогдашнем образе мыслей это означало, что закон сохранения энергии может выполняться только в статистическом среднем. Близкими к боровскому воззрению 1922 г. были взгляды приехавшего в начале 1924 г. в Копенгаген Слэтера. Он предполагал, что атом в стационарном состоянии окружен «виртуальным полем излучения», причем содержащим частоты, отвечающие возможному испусканию или поглощению света. Это виртуальное поле должно определять вероятности квантовых переходов как в данном атоме, так и в других атомах. Дискуссии Слэтера с Бором и Крамерсом также привели к точке зрения, согласно которой законы сохранения энергии и импульса могут выполняться только в статистическом среднем [5].

Это мнение Бора, Крамерса и Слэтера о справедливости законов сохранения только в статистическом среднем было, хотелось бы сказать к счастью, очень быстро опровергнуто. В. Боте и Г. Гейгер сообщили уже летом 1924 г. об эксперименте, с помощью которого можно было решить, происходят ли при эффекте Комптона выбрасывание электрона и появление отклоненного кванта света одновременно. В апреле 1925 г. было установлено, что счетчики электронов и квантов срабатывают одновременно. Между тем А. Комптон и А. Симон с помощью стереоскопических фотографий камеры Вильсона нашли также (к концу 1924 г.), что трек электрона и действие кванта света согласуются с законами сохранения энергии и импульса [6].

В то время как гипотеза о справедливости законов сохранения только в статистическом среднем быстро исчезла, представление о «виртуальных осцилляторах» с частотами $\nu(n + \tau, n)$ и $\nu(n, n - \tau)$ сохранилось и оказалось плодотворным для теории дисперсии света. Частоты $\nu(n, l)$ и соответствующие им интенсивности присутствовали каким-то наглядно не представимым образом в стационарных состояниях и определяли вероятности процессов, управляемых ими.

ДИСПЕРСИЯ

Испускание и поглощение света казались связанными с квантовыми скачками, дисперсия — нет. В классической же теории поглощение и дисперсия тесно связаны друг с другом. Оба явления основываются на том, что электрические заряды в атоме могут смещаться и что атом во внешнем электрическом поле E приобретает дипольный момент

$$p = \alpha E.$$

Рассматривая f_i квазиупруго связанных электронов с собственной частотой ν_i , колеблющихся вместе с электромагнитной

волной частоты ν , получаем для α , пренебрегая затуханием вследствие излучения, следующее выражение:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum \frac{f_l}{\nu^2 - \nu_l^2}.$$

В квантовой теории для того, чтобы сохранилась связь между поглощением и дисперсией, ν_l должны быть частотами поглощения, а f_l должны быть связаны с вероятностями (эйнштейновскими) переходов между стационарными состояниями (Р. Ладенбург, 1921 г.). Для того чтобы для сильно возбужденных атомов асимптотически выполнялись классические соотношения, в дисперсионную формулу должны также входить частоты испускания. Это означает (Крамерс, март 1924 г.), что

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \left[\sum \frac{f_l^{(n)}}{\nu^2 - \nu_l^{(n)2}} - \sum \frac{f_l^{(i)}}{\nu^2 - \nu_l^{(i)2}} \right], \quad (1)$$

где (n) и (i) относятся к величинам поглощения и испускания соответственно. Такого рода рассуждения в духе принципа соответствия были развиты Дж. Ван Флеком и М. Борном [7].

Ван Флек (июнь 1924 г.), исходя из соответствия между отдельными компонентами Фурье классического движения и переходами в другие квантовые состояния, показал, что интенсивность классического поглощения частоты $\sum \tau_k \nu_k$ соответствует разности интенсивностей поглощения ($n_k \rightarrow n_k + \tau_k$) и вынужденного испускания ($n_k \rightarrow n_k - \tau_k$).

Борн заметил (в июне 1924 г., так же как и Бор уже в ноябре 1922 г.), что в теории возмущений возникают аналогичные вопросы. Если атомы взаимодействуют друг с другом посредством излучения с квантовомеханическими частотами $\nu(n + \tau, n)$, а не с классическими частотами $\tau \nu(E)$, фигурирующими при расчете стационарных состояний, то это должно также выполняться и для взаимодействия между частями одного атома. Таким образом, это взаимодействие нельзя описывать с помощью теории возмущений классической механики. Эта теория, в которой встречаются выражения

$$\sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial I_k} \left(\frac{C_{\tau_1 \tau_2 \dots}^2}{\tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2 + \dots} \right),$$

должна быть изменена разумным образом. Боровский метод переноса классической величины в квантовую теорию:

$$\sum_k \tau_k \frac{\partial E}{\partial I_k} \rightarrow \frac{1}{h} [E(n_1 + \tau_1, n_2 + \tau_2, \dots) - E(n_1, n_2, \dots)]$$

удалось обобщить на произвольную функцию $F(I)$ (знак суммирования здесь опущен):

$$\tau \frac{dF}{dI} \rightarrow \frac{1}{h} [F(n + \tau) - F(n)].$$

Для зависящих также от τ величин F , принадлежащих, таким образом, согласно квантотеоретическому соответствию переходу $(n + \tau, n)$, метод переноса путем сопоставления был естественным:

$$\tau \frac{d}{dI} F(I, \tau) \rightarrow \frac{1}{h} [\Gamma(n + \tau, n) - \Gamma(n, n - \tau)],$$

где $\Gamma(n + \tau, n)$ соответствует классической величине $F(I, \tau)$. Тогда величины, встречающиеся при расчете возмущений и в теории дисперсии, должны переноситься по схеме

$$\tau \frac{d}{dI} \left(\frac{c^2 \tau}{\tau v} \right) \rightarrow \frac{\Gamma(n + \tau, n)}{h\nu(n + \tau, n)} - \frac{\Gamma(n, n - \tau)}{h\nu(n, n - \tau)}$$

(стоящие у Борна суммы опять опущены). Крамерс аналогично сформулировал в июле 1924 г. теорию дисперсии и указал при этом, что теперь в теорию входят только наблюдаемые величины. Развернутые формулы получили Крамерс и Гейзенберг (декабрь 1924 г.) [8]. Гейзенбергу также давал советы Борн по своему методу переноса.

Квантотеоретические величины f_i должны асимптотически соответствовать числу электронов, принимающих участие в поглощении и дисперсии. Так появились теоремы о суммах величин f_i . Они были получены в мае и июне 1925 г. В. Куном в Копенгагене и В. Томасом в Бреслау [9] и содержали методы переноса классических выражений в квантовую теорию, которые вошли в найденную вскоре после этого Гейзенбергом строгую квантовую механику.

А. Смекал в 1923 г. с помощью представления о квантах света обосновал точку зрения, согласно которой наряду с когерентным рассеянием света частоты ν может происходить некогерентное рассеяние света с частотами $\nu \pm \nu_s$, где ν_s — частота испускания или поглощения рассеивающей системы [10]. Такие частоты содержала дисперсионная формула Крамерса — Гейзенберга. Экспериментально они были обнаружены в 1928 г. Ч. Раманом. Этот «эффект Рамана» оказался очень полезным для измерения частот колебаний молекул и, тем самым, для выяснения природы внутримолекулярных сил *.

ПРАВИЛА ИНТЕНСИВНОСТЕЙ

В классической теории интенсивности излучения атомов определялись их состоянием и могли быть вычислены из разложения Фурье координаты (или суммы координат)

$$x = \sum_{\tau} x_{\tau}(E) e^{i\tau\omega(E)t}, \quad \omega = 2\pi\nu.$$

В квантовой теории интенсивности относились к переходам и соответствовали частотам $\omega(n, n - \tau)$. Принцип соответствия мог

* Как известно, этот эффект одновременно с Раманом независимо открыли Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг; в советской литературе для него применяется название «эффект комбинационного рассеяния света», (*Прим. ред.*)

Т а б л и ц а 8
Интенсивности в дублетах

	$j = 1$	$j = l + 1$	Сумма
$j = l$ $j = l - 1$	1 $(l - 1) (2l + 1)$	$(l + 1) (2l - 1)$ 0	$l (2l + 1)$ $(l - 1) (2l + 1)$
Сумма	$l (2l - 1)$	$(l + 1) (2l - 1)$	

дать таким образом лишь приближенные значения интенсивностей. Г. Доргело, Г. Бургер, Г. Хёнль, С. Гаудсмит и Р. Крониг уточнили принцип соответствия, получив точные соотношения для интенсивностей в 1924 г. [11]. Измерения Доргело дали отношения интенсивностей 2 : 1 для дублета $s - p$ щелочных металлов и 5 : 3 : 1 для триплета $s - p$ щелочноземельных элементов. Следуя сделанному на основании этого предположению Зоммерфельда, Доргело удалось доказать также и для переходов $s - p$ в системах более высокой мультиплетности, что отношение интенсивностей равно отношению значений чисел J согласно нумерации Ландэ (согласно современной нумерации — чисел $J + 1/2$). Бургер увидел в этом отношении статистических весов (согласно современной нумерации $2J + 1$). Затем Бургер и Доргело установили правило интенсивностей для групп линий, получающихся при переходах между простыми термами. Из этого правила (оно состоит в том, что суммы интенсивностей каждой группы линий, имеющих какой-нибудь терм в качестве начального или конечного, относятся как значения J) однозначно получались отношения интенсивностей для переходов $l - 1, l \rightarrow l, l + 1$ между двумя дублетными термами (табл. 8) *.

При переходах $l - 3/2, l - 1/2, l + 1/2 \rightarrow l - 1/2, l + 1/2, l + 3/2$ между двумя триплетными термами одно это правило не дает однозначных отношений. Бургер привел в простых случаях отношения интенсивностей для составляющих зеемановского расщепления, причем он также указал отношения сумм для интенсивностей отдельных направлений поляризации. С помощью естественных уточнений правил интенсивностей, которые следуют из классических соображений, Хёнль смог получить правила интенсивностей, пригодные для всех компонент зеемановского расщепления. Гаудсмит и Крониг получили те же правила, причем они добавили к предыдущим требованиям квадратичную зависимость интенсивности от магнитного квантового числа.

* При современной нумерации квантовых чисел это переходы $l - 1/2, l + 1/2 \rightarrow l + 1/2, l + 3/2$, например, $1/2, 3/2 \rightarrow 3/2, 5/2$ в случае перехода между дублетными p - и d -термами. (Прим. ред.)

Среди различных результатов, найденных на основе уточненных соображений соответствия, главную роль в подготовке правильного уточнения принципа соответствия сыграла дисперсионная формула. Этому способствовали также правила сумм В. Куна и В. Томаса. Формулы интенсивностей впоследствии легко могли быть получены из новой квантовой механики, и они, таким образом, внесли вклад в подтверждение ее справедливости.

КВАНТОВОТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИСТОЛКОВАНИЕ, ДАННОЕ ГЕЙЗЕНБЕРГОМ

Первая формулировка строгой квантовой механики, последовательной и допускающей обобщения, содержится в статье Гейзенберга, датированной июнем 1925 г. [12]. В этой статье возражение против предшествующих формальных правил квантовой теории состояло в том, что они содержали такие ненаблюдаемые величины, как положения и частоты обращения электронов. Эти правила были непоследовательны, так как атомы реагировали на периодически изменяющиеся поля в соответствии не со свойствами классических орбит, а с квантовотеоретическими частотами. Поэтому Гейзенберг попытался построить новую, квантовую механику, в которой использовались бы только наблюдаемые величины. Исходные моменты для этого он нашел в условии частот Бора и в теории дисперсии Крамерса.

При квантовотеоретической замене координаты как функции времени $x(t)$ вместо классических частот $\tau\omega$ должны появляться частоты $\omega(n + \tau, n)$, которые удовлетворяют спектральному комбинационному принципу. Это означает следующее правило переноса:

$$\rho\omega(n) + (\tau - \rho)\omega(n) = \tau\omega(n) \rightarrow \omega(n + \rho, n) + \omega(n + \tau, n + \rho) = \omega(n + \tau, n) \quad (2)$$

(слева всегда стоят классические соотношения, а справа — квантовотеоретические). Амплитуда также наблюдаема. Классически она выражается членом в ряду Фурье. Естественной является замена

$$x_{\tau}(n) e^{i\tau\omega(n)t} \rightarrow x(n + \tau, n) e^{i\omega(n+\tau, n)t}. \quad (3)$$

Классическое представление движения в виде

$$x(n, t) = \sum_{\tau} x_{\tau}(n) e^{i\tau\omega(n)t}$$

не имеет в квантовой теории никакого аналога. Совокупности классических членов Фурье соответствует, однако, совокупность величин

$$x(n, l) e^{i\omega(n, l)t}.$$

Так как классическая величина x действительна и, следовательно, выполняется соотношение $x_{-\tau}(n) = x_{\tau}(n)^*$, то следует принять

$$x(l, n) = x(n, l)^*.$$

С такими совокупностями нужно выполнить расчет. Умножение классических величин ($xy = z$) производится в соответствии со схемой

$$\sum_{\rho} x_{\rho} e^{i\rho\omega t} \sum_{\tau-\rho} y_{\tau-\rho} e^{i(\tau-\rho)\omega t} = \sum_{\tau} z_{\tau} e^{i\tau\omega t}, \quad \sum_{\rho} x_{\rho} y_{\tau-\rho} = z_{\tau},$$

поэтому при учете (2) естественной является следующая замена:

$$\sum_{\rho} x_{\rho} y_{\tau-\rho} = z_{\tau} \rightarrow \sum_k x(n, k) y(k, l) = z(n, l). \quad (4)$$

Для произведений совокупности не обязательно должно выполняться $xy = yx$. В связи с этим классическое произведение xy при необходимости следует заменить симметричным образованием $(xy + yx)/2$.

Прежнее условие квантования

$$\oint p dx = \oint m \dot{x}^2 dt = hn,$$

записанное в виде ряда Фурье, имеет вид

$$2\pi m \sum_{\tau} \tau^2 |x_{\tau}(n)|^2 \omega(n) = hn.$$

Зависящие от времени члены в x^2 при интегрировании по полному периоду обращаются в нуль. Это соотношение неудобно для переноса. Однако несколько более общее условие

$$\frac{d}{dn} \oint p dx = h,$$

или при разложении в ряд Фурье

$$2\pi m \sum_{\tau} \frac{d}{dn} (\tau\omega |x_{\tau}|^2) = h, \quad (5)$$

может быть переписано, согласно правилам теории дисперсии Крамера, в виде

$$(5) \rightarrow 2\pi m \sum_{\tau=-\infty}^{\infty} [\omega(n+\tau, n) |x(n+\tau, n)|^2 - \omega(n, n-\tau) |x(n, n-\tau)|^2] = h,$$

или

$$(5) \rightarrow 4\pi m \sum_{\tau>0} [\omega(n+\tau, n) |x(n+\tau, n)|^2 - \omega(n, n-\tau) |x(n, n-\tau)|^2] = h. \quad (6)$$

Такое соотношение уже появлялось в правиле сумм Куна и Томаса.

Это применение теории к гармоническому осциллятору, данное Гейзенбергом, является простым, так как в (6) появляются только значения $\tau = \pm 1$, а все частоты ω одинаковы. Поэтому

$$4\pi m \omega [|x(n+1, n)|^2 - |x(n, n-1)|^2] = h.$$

Записанное с использованием сокращения $\hbar = h/2\pi$ (которое, однако, стало обычным лишь несколько лет спустя) выражение $2m\omega \times |x(n+1, n)|^2$ увеличивается на \hbar , если n увеличивается на 1. Так как должно быть $|x(0, -1)|^2 = 0$, то отсюда следует

$$2m\omega |x(n, n-1)|^2 = \hbar n. \quad (7)$$

Энергия, рассчитанная квантотеоретически, описывается совокупностью $E(n, l)$:

$$\left(\frac{m}{2}x^2 + \frac{m\omega^2}{2}x^2\right)_{nl} = m\omega^2 [|x(n+1, n)|^2 + |x(n, n-1)|^2] \delta_{nl}. \quad (8)$$

Члены с $n \neq l$, входящие в потенциальную и кинетическую энергии, при суммировании взаимно уничтожаются. Таким образом, энергия является величиной, соответствующей состоянию n (а не переходу (n, l)), и не зависит от времени. Расчет согласно (7) и (8) дает

$$E(n) = \frac{\hbar}{2\pi} \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right).$$

С помощью $\oint p dx = \hbar n$ ранее было получено $\hbar \omega n$. Гейзенберг, кроме того, вычислил приближенно значения энергии ангармонического осциллятора простого типа.

В докладе, сделанном еще летом 1925 г., Бор назвал метод Гейзенберга уточнением принципа соответствия.

Гейзенберговский расчет гармонического осциллятора вошел в дальнейшем как важная часть в квантовую теорию поля, в которой линейные поля разлагаются на гармонические осцилляторы, а квантовые числа становятся числами частиц (гл. 16).

ОФОРМЛЕНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

В сентябре 1925 г. Борн и Йордан предприняли попытку построить математическую теорию, исходя из физических представлений Гейзенберга, вначале для одной степени свободы [13]. В произведении гейзенберговских совокупностей они узнали произведение матриц. Физические величины представлялись, таким образом, матрицами, строки и столбцы которых соответствовали (вначале) значениям энергии. Квантовое условие было сформулировано в несколько более общем виде (без использования соотношения $p = m\dot{q}$): выраженная в виде ряда Фурье классическая величина

$$\frac{1}{2\pi} \frac{d}{dn} \oint p q dt = i \sum_{\tau} \tau \frac{d}{dn} q_{\tau} p_{-\tau}$$

при переносе в квантовую теорию дает

$$i \sum_k [p(n, k) q(k, n) - q(n, k) p(k, n)] = \hbar,$$

где левая часть представляет собой общий вид диагонального элемента матрицы

$$i(pq - qp).$$

Область применимости остального содержания статьи Борна и Иордана была значительно сужена из-за не совсем удачного определения производной функции по переменной. Однако «работа трех мужей» — статья Борна, Гейзенберга и Иордана от ноября 1925 г. [14], в которой использовалось целесообразное определение производной, сохраняющее правило дифференцирования произведения, позволила свести производные по каноническим переменным q и p к алгебраическим выражениям. Авторы, введя соотношение

$$i(pq - qp) = \hbar \quad (9)$$

в качестве основополагающей связи, смогли легко (для целых рациональных функций $f(p, q)$) получить соотношения

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial p} = fq - qf, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial q} = fp - pf.$$

Это позволило представить канонические уравнения движения в форме

$$\frac{\hbar}{i} \dot{q} = Hq - qH, \quad \frac{\hbar}{i} \dot{p} = Hp - pH,$$

а также (для целых рациональных функций $g(p, q)$) в общей форме

$$\frac{\hbar}{i} \dot{g} = Hg - gH. \quad (10)$$

Тем самым был также сформулирован в простом виде закон сохранения энергии. Затем авторы перенесли в новую механику понятие канонических преобразований. Под каноническим понималось преобразование, осуществляемое матрицей S и оставляющее инвариантным перестановочное соотношение (9); одним из них было преобразование

$$\bar{p} = SpS^{-1}, \quad \bar{q} = SqS^{-1}, \quad A(\bar{p}, \bar{q}) = SA(p, q)S^{-1}.$$

Действительные величины A представлялись матрицами, обладающими свойством $A_{nl} = A_{in}^*$, — «эрмитовыми матрицами». Приняв способ записи $A_{in}^* = (A^*)_{nl}$, получим для эрмитовых матриц $A = A^*$. Для того чтобы при каноническом преобразовании матрицы оставались эрмитовыми, должно быть $S^{-1} = S^*$. Решить какую-нибудь квантовомеханическую задачу означало теперь следующее: исходя из каких-либо подходящих канонических матриц p, q (строки и столбцы которых в общем случае не соответствуют энергетическим состояниям системы), привести величину H с помощью канонических преобразований к диагональному виду. Этой про-

грамме соответствует также теория возмущений, в которой используется подстановка

$$S = S_0 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots$$

Борн, Гейзенберг и Иордан увидели далее, что нахождение диагональной матрицы соответствует приведению к главным осям эрмитовой формы

$$\sum A_{nl} x_n^* x_l, \quad A_{nl} = A_{ln}^*.$$

Таким образом можно было воспользоваться теоремами теории квадратичных форм для бесконечного числа переменных, разработанной Гильбертом и Хеллинггером, несмотря на то что сделанные ими допущения были несколько узки для квантовой механики.

Применение теории к электромагнитным полевым величинам показало, каким образом с помощью обоих членов в выражении для флуктуаций энергии равновесного излучения можно понять сосуществование квантов света и интерференции волн.

Зимой 1925—1926 гг. Борн прочел лекции в Кембридже (штат Массачусетс) [15]. Они в живой форме отражали гёттингенскую точку зрения того времени, достижения и связанные с ними надежды. Волновые представления де Бройля пока не обратили на себя внимания, а уравнение Шредингера еще не было известно.

П. Дирак также создал математическую теорию [16]*, как только он увидел статью Гейзенберга от июля 1925 г. Она была закончена почти одновременно с работой трех авторов и в некоторых отношениях была более общей. Из свойств дифференцирования (правил дифференцирования суммы и произведения) Дирак получил формулу

$$\frac{dx}{dv} = xa - ax;$$

для $v = t$ (t — время) a является диагональной матрицей спектроскопических термов. Соответствие между классической и квантовой механикой он нашел в том, что $xy - yx$ асимптотически ведет себя как классическое выражение

$$i\hbar \left(\frac{\partial x}{\partial q} \frac{\partial y}{\partial p} - \frac{\partial y}{\partial q} \frac{\partial x}{\partial p} \right). \quad (11)$$

В качестве основополагающего постулата Дирак принял

$$xy - yx = i\hbar [x, y],$$

где через $[x, y]$ обозначено заключенное в скобки выражение в формуле (11). В частном случае

$$pq - qp = \frac{\hbar}{i}.$$

* Об этой работе и своих последующих работах сам Дирак вспоминал в интересном докладе 1977 г. [24*], см. также [25*]. (Прим. ред.)

Естественным было обобщение на случай многих степеней свободы. Постулаты

$$\left. \begin{aligned} p_k p_l - p_l p_k &= 0, \\ q_k q_l - q_l q_k &= 0, \\ p_k q_l - q_l p_k &= \frac{\hbar}{i} \delta_{lk} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

встречаются как в работе трех авторов, так и у Дирака. Борн, Гейзенберг и Йордан получили также теоремы об угловом моменте. Из перестановочных соотношений (12) они вывели перестановочные соотношения для составляющих P_x , P_y , P_z вектора углового момента

$$P_x P_y - P_y P_x = \frac{\hbar}{i} P_z,$$

затем нашли собственные значения J , $J - 1$, ..., $-J$ (умноженные на \hbar) одной из составляющих и собственные значения $J(J + 1)$ (умножение на \hbar^2) квадрата углового момента. На основе этих расчетов они смогли подтвердить найденные ранее правила интенсивностей. Дирак разработал удобную технику вычислений с угловыми переменными и переменными действия (январь 1926 г.) [17].

Расчеты с матрицами были значительно сложнее, чем с классическими величинами. Так, от Паули потребовалось большое мастерство, когда он в январе 1926 г. вычислил значения энергии атома с одним электроном [18]. Он установил перестановочные соотношения для координат x , y , z , расстояния r , составляющих импульса \mathbf{p} и углового момента \mathbf{P} . Используя вектор

$$\mathbf{A} = \frac{1}{Zme^2} \mathbf{P} \times \mathbf{p} + \frac{\mathbf{x}}{r},$$

направление которого совпадает с направлением большой оси эллиптической орбиты, а модуль — с эксцентриситетом и который уже В. Ленц применял в своих расчетах атома водорода, Паули привел E , P_z и P^2 к диагональному виду и, наконец, получил собственные значения энергии $E(n)$. При расчете энергии в случае эффекта Штарка он, используя параболические координаты, привел E , P_z и A_z к диагональному виду. При рассмотрении скрещенных электрических и магнитных полей теперь исчезли трудности, вызванные прежде тем, что определенные состояния (например, орбиты, проходящие через ядро) должны были быть исключены. Одновременно с Паули вычисления атома водорода выполнил Дирак [17], однако они не были столь же убедительны.

Окончательное представление матричной формы квантовой механики (включая интерпретацию, которая будет рассмотрена в гл. 13) было дано в книге Борна и Йордана «Элементарная квантовая механика» [19] (слово «элементарная» означает использование алгебраических методов).

Точку зрения Дирака о том, что квантовая механика сводится к алгебраическим соотношениям между « q -числами», а не к специальному матричному представлению, можно рассматривать как обобщение матричной формы квантовой механики. Упоминание в работе трех авторов об исследованиях Гильберта указывало на связь с системами ортогональных функций. В это же время (декабрь 1925 г.) на связь с системами функций указал также К. Ланцош, сопоставивший матрице, записанной в виде

$$a_{kl} = \int f(x, y) \varphi_k(x) \varphi_l(y) dx dy,$$

систему функций φ (у него действительных). Однако произвол в выборе этой системы функций он совершенно не использовал. Следующие две его статьи, хотя и содержали некоторые наметки того, что потом было названо теорией представлений, не привели к успеху [20].

Борн и Винер предприняли попытку (январь 1926 г.) заменить матрицы линейными операторами, однако они не произвели замены импульса p оператором $(\hbar/i) \partial/\partial q$ [21]. То, что этот оператор позволяет удовлетворить перестановочным соотношениям (9) для p , заметил К. Эккарт, после того как он прослушал лекции, прочитанные Борном в Америке, и прочел первую статью Шредингера. Таким образом, он включил уравнение Шредингера в квантовую механику. В примечании, добавленном при корректуре, ему пришлось все-таки признать, что Шредингер в своей последующей статье уже показал эквивалентность матричной формы и своего уравнения [22].

ВОЛНЫ ВЕЩЕСТВА И УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

ДУАЛИЗМ

В настоящее время возможность физического понимания квантовой теории состоит в том, чтобы рассматривать ее как лишенную наглядности совокупность наглядной классической картины частиц и наглядной классической волновой или полевой картины, причем как для вещества, так и для света. Классическая теория частиц вещества как раз настолько изменилась в сторону отсутствия наглядности, что возможно также и волновое представление. Это достигается в результате квантования периодических движений, которое ведет к дискретным значениям энергии, а иногда и углового момента, или же в результате расчетов с помощью математических объектов, удовлетворяющих перестановочным соотношениям типа $i(pq - qp) = \hbar$. С другой стороны, наглядная теория волн вещества и поля вещества как раз настолько изменилась в сторону отсутствия наглядности, что в ней находится место и для частиц. Это достигается в результате особого способа квантования поля вещества, при котором числа частиц получаются как квантовые числа. В случае световых волн наглядная полевая картина изменилась путем квантования собственных колебаний электромагнитного поля; изменение представления о частицах обнаруживается в особой статистике квантов света. *Основой данного понимания квантовой теории является, следовательно, дуализм для вещества и света.* Квантовая «механика» возможна только для вещества. Свет относится с самого начала к релятивистской физике, а в последней отсутствует общая релятивистская механика систем многих частиц. Для квантовой механики вещества можно осуществить намеченную выше схему. Квантование в механике частиц и квантование в наглядной полевой теории приводят к одной и той же квантовой механике.

Исторически сначала был обнаружен дуализм для света; он появился в исследовании Эйнштейна, посвященном флуктуациям в поле излучения (гл. 4). В случае вещества квантовая теория была развита, как мы видели, на основе механики частиц почти до уравнения Шредингера. Почему же так поздно — в 1923 г. — пришли

к волнам вещества? Состояние экспериментальной техники позволило бы сделать это открытие и раньше. Интерференция катодных лучей, проходящих через тонкий листочек слюды, могла бы быть случайно обнаружена. А аналогия со светом? У Эйнштейна и Эренфеста эта аналогия напрашивалась. Но Эйнштейн усиленно занимался проблемами общей теории относительности, а для Эренфеста дуализм для света все еще был чужероден.

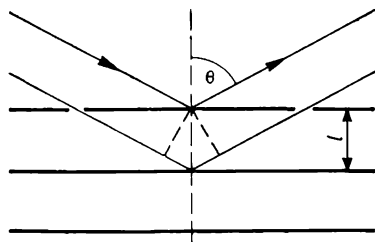


Рис. 15
К условию Дуана.

ПУТИ К ВОЛНАМ ВЕЩЕСТВА

Уже В. Дуан нашел (март 1923 г.) связь между импульсом вещества p и своего рода волновым числом $1/l$ [1]. Если рентгеновские лучи с длиной волны λ преломляются в веществе, обладающем регулярной структурой с периодом l , то согласно волновым представлениям (рис. 15) справедливо условие Брэгга

$$n\lambda = 2l \cos \theta.$$

Переданный веществу импульс в соответствии с гипотезой о квантах света выражается как

$$\Delta p = 2 \frac{h\nu}{c} \cos \theta = 2 \frac{h}{\lambda} \cos \theta.$$

Итак, квантовое и волновое представления совместно дают

$$\Delta p = n \frac{h}{l}.$$

Следовательно, вещество с длиной периода структуры l будет воспринимать только вполне определенные значения импульса, кратные h/l . Комптон увидел в этом (в октябре 1923 г.) соотношение $\int p dx = hn$ для квазипериодического движения вещества. Уравнение Дуана $p = h/l$ формально совпадает с более поздним соотношением де Бройля между импульсом частицы и волновым числом волнового процесса. Соответствующего представления в работе Дуана, однако, не было. Если бы Дуан перенес свою точку зрения о том, что вещество с регулярной структурой может воспринимать только дискретные импульсы, на падающие частицы вещества, то он смог бы с потоком частиц связать волновой процесс (Иордан обратил на это внимание в апреле 1926 г. [2]). Вообще, теория, включающая дуализм для света без соответствующего дуализма для вещества, была бы непоследовательной.

Представление о собственных колебаниях в атоме встречается в расплывчатой форме у М. Бриллюэна [3]. Он пытался объяс-

нить квантовые явления в атоме посредством особого состояния эфира с пониженной скоростью распространения в окрестности атомного ядра. Тогда эта внутренняя область обладает собственными колебаниями, частоты которых по порядку величины соответствуют области спектральных частот, если подставить значение радиуса атома и выбрать подходящим образом скорость распространения. Де Бройлю эти рассуждения были известны.

ВОЛНЫ ДЕ БРОЙЛЯ

Л. де Бройль размышлял о световых квантах и пытался примирить их со световыми волнами. В сентябре 1923 г. он опубликовал основные соображения о волновых представлениях для вещества [4]. Каждой массе он приписал некоторую частоту колебаний. Покоящейся частице массы m соответствовала частота ν_0 согласно соотношению

$$mc^2 = h\nu_0.$$

С помощью преобразования Лоренца

$$\bar{t} = \frac{t - vx/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

он получил для частицы, движущейся со скоростью v , волновой процесс — плоскую фазовую волну

$$\sin 2\pi\nu(t - vx/c^2)$$

с фазовой скоростью $u = c^2/v$, частотой $\nu = \nu_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ и волновым числом

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu_0 v}{c^2 \sqrt{1 - v^2/c^2}} = \frac{mv}{h \sqrt{1 - v^2/c^2}}.$$

Скорость движения частицы является одновременно групповой скоростью $d\nu/d(1/\lambda) = v$.

С помощью этой волновой картины де Бройль дал объяснение квантовых условий для атома. Фазовая волна, обегая ядро, содержит целое число длин волн

$$2\pi r = n\lambda.$$

При подстановке импульса $p = h/\lambda$ это дает для углового момента движущейся частицы соотношение

$$P = mvr = n \frac{h}{2\pi},$$

т. е. связь между угловым моментом и азимутальным квантовым числом.

Вскоре после этого де Бройль следующим образом сформулировал свою точку зрения: новая механика находится в таком же соотношении с классической механикой, как волновая оптика с геометрической оптикой. Затем (в июле 1924 г. [5]) в качестве основ-

ных уравнений своей теории он принял *связь между четырехмерным вектором энергии-импульса* (E, p) *частицы и четырехмерным вектором частоты и волнового числа* ($\nu, 1/\lambda$) *волны*:

$$E = h\nu, p = h/\lambda. \quad (1)$$

На основе этих представлений де Бройль смог объяснить спектральный комбинационный принцип [6]. Если в волновом поле представлены частоты ν_n и ν_m , то может наблюдаться частота биений $\nu_m - \nu_n$. Затем он дал соотношение [7]

$$h\nu = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} + eU \quad (2)$$

для волны вещества в электрическом поле (с потенциалом U). Число собственных колебаний в ящике соответствует числу состояний частицы, если измерять фазовое пространство в единицах h^3 .

Особое значение де Бройль придавал объяснению квантового условия; в обобщающей работе (ноябрь 1924 г.) он называет его «первым физически правдоподобным объяснением» («première explication physiquement plausible») [7]. Выраженная в этом надежда сделать квантовые условия доступными наглядному пониманию была, однако, неисполнимой.

ДУАЛИЗМ ДЛЯ СВЕТА И ВЕЩЕСТВА

Исследованиями Эйнштейна о флуктуациях энергии и импульса в поле излучения, вклады в которые от световых частиц и световых волн он извлек из формулы излучения Планка, была обоснована точка зрения о дуализме для света. Однако другие исследователи почти не поняли ее далеко идущих последствий. Так, вопросы, связанные с формулой излучения, снова дискутировались около 1923 г. (например, Паули, Боте [8] и де Бройлем [7]).

Важные стимулы исходили из короткой, переведенной Эйнштейном и представленной им в июле 1924 г. к публикации заметки индийского ученого Ш. Бозе. «Поскольку прежние выводы формулы излучения логически неудовлетворительны», Бозе вывел ее из представлений о квантах света с помощью статистической механики. Световые кванты были распределены по ячейкам величины h^3 фазового пространства. При этом возможное состояние задавалось числами ячеек с определенными числами квантов определенного рода (с определенной частотой). Возможные состояния соответствовали, таким образом, числам заполнения ячеек. Статистика Бозе световых квантов была, следовательно, примененной ранее Планком статистикой квантов энергии (гл. 2) и давала формулу излучения Планка. Этот метод подсчета возможных состояний неразличимых частиц, который уже в 1911 г. был ясно осознан Натансоном, назвали в последующем статистикой Бозе (рассуждения Натансона к 1924 г. уже успели забыть). К другой возможности квантовой

статистики неразличимых частиц, статистике Ферми, мы обратимся позже.

Эйнштейн произвел теперь соответствующее изменение статистики частиц вещества [10]. Теоретическое поведение идеального газа при низких температурах противоречило тепловой теореме Нернста. Применение статистики Бозе устранило это противоречие. Согласно Эйнштейну, отклонения от классически идеального поведения проявляются в той мере, в какой становится заметной величина $nh^3/(mkT)^{3/2}$, где n — число частиц в единице объема, а m — их масса. При комнатной температуре значение n для этого должно быть того же порядка величины, что и в жидкостях; при температуре в несколько кельвинов достаточно $1/1000$ этого значения. В январе 1925 г. Эйнштейн показал, что в газе, частицы которого подчиняются статистике Бозе, обнаруживаются флуктуации, указывающие на вклады, обусловленные частицами и волнами, и упомянул о волновых представлениях де Бройля *. Лишь после этого многие обратили на них внимание.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ ВОЛН ВЕЩЕСТВА

К тому времени, когда де Бройль ввел представление о волнах вещества, уже были известны отдельные явления, связанные с его волновой природой; однако их было недостаточно, чтобы сделать вывод об этой волновой природе. В. Эльзассер в Гёттингене рассмотрел в июле 1925 г. (чему способствовали дискуссии с Франком) два явления, которые можно было считать свидетельством существования волновых свойств. Это были, во-первых, «эффект Рамзауэра», т. е. уменьшение сечения взаимодействия атомов инертных газов с медленными электронами при уменьшении скорости последних, и, во-вторых, схожая с интерференцией угловая зависимость интенсивности при отражении медленных электронов от поверхности некоторых металлов, обнаруженная К. Дэвиссоном и С. Кунсманом [11]. Эффект Рамзауэра можно было качественно объяснить как преломление длинных волн на маленьких шариках, а явления на поверхности металла могли быть настоящей интерференцией волн на кристаллической решетке; по порядку величины они отвечали условию де Бройля $\lambda = h/mv$. Естественно, в те годы искали более точные подтверждения. В соответствии с условием де Бройля тем скоростям движения электронов, с которыми было удобно экспериментировать, отвечают длины волн порядка длин волн обычных рентгеновских лучей. Однако электроны проникают в вещество лишь на небольшую глубину. Поэтому добиться резкой

* Эйнштейн писал: «Каким образом материальной частице или системе материальных частиц вещества можно сопоставить (скалярное) волновое поле — показал Л. де Бройль в своей работе, заслуживающей всяческого внимания» [10]. (Прим. ред.)

интерференции было сначала труднее, чем с рентгеновскими лучами. Все же в 1927 г. К. Дэвиссон и Л. Джермер получили отчетливые интерференционные максимумы при отражении электронов от монокристаллов никеля. В том же году Дж. П. Томсон надежно проверил и подтвердил соотношение $\lambda = h/mv$ в случае интерференции при прохождении электронов через тонкую металлическую фольгу. В 1930 г. Г. Марк и Р. Вирль обнаружили интерференцию электронов на молекулах газа, весьма подобную интерференции рентгеновских лучей, изученной Дебаем [12].

Указания на интерференцию были обнаружены и для атомных пучков — О. Штерном в 1929 г. для пучков гелия на кристаллах каменной соли и, более отчетливо, И. Эстерманом и О. Штерном [13] для пучков гелия и молекул водорода на кристаллах LiF (1929 г.).

ПУТИ К УРАВНЕНИЮ ШРЕДИНГЕРА

К уравнению Шредингера можно было бы прийти двумя путями: на основании представлений о волнах вещества и из квантовой механики.

Для движения однородного вещества в электрическом поле согласно представлениям о частицах справедливо равенство

$$\frac{p^2}{2m} + eU = E.$$

Для соответствующей волны, с которой при помощи соотношения $p = \hbar k$ сопоставлен волновой вектор k (в единицах длины 2π) и которая изменяется в электрическом поле от точки к точке, согласно де Бройлю, получается (ср. с формулой (2))

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 + eU = E = \hbar\omega. \quad (3)$$

Естественно, что величина k строго определена только при постоянном U . Следовательно, уравнение показывает, как изменяется k , если соответствующая веществу волна определенной частоты проходит через поле из одной области, свободной от поля, в другую, также свободную от поля. В области, занятой полем, нужно использовать волновое уравнение. Простейшим таким уравнением, которое при постоянном U для плоской волны

$$\psi \sim e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$$

дает соотношение (3), является

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + eU\psi - i\hbar\dot{\psi} = 0. \quad (4)$$

При постоянной энергии $E = \hbar\omega$ оно имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + (eU - E)\psi = 0. \quad (5)$$

Для волны, представленной в действительной форме,

$$\psi \sim \sin(-\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \alpha)$$

соотношение (3) можно получить только из уравнения (5), т. е. при постоянной энергии E . Так как электрический потенциал U должен включать в себя также действие вещества на самого себя, то уравнение (4) или (5) следует дополнить соотношением

$$\Delta U = -\rho,$$

где плотность ρ электрического заряда должна быть выражена через ψ . Плотность ρ следует связать с ψ^2 или $\psi^*\psi$. Поэтому в случае очень разреженного вещества можно считать U потенциалом внешнего поля без учета обратного действия вещества на самого себя. В этом случае уравнение (4) или (5) можно записать с потенциальной энергией V частицы во внешнем поле, т. е.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + (V - E) \psi = 0. \quad (6)$$

Одно подобное уравнение, содержащее характеристики частиц m и e (через $V = eU$) вместе с полевой величиной ψ , естественно, непоследовательно. Однако если наряду с волновой природой вещества принять во внимание существование частиц и учесть, что одна-единственная частица на себя не действует, то уравнение (6) можно положить в основу теории одной-единственной частицы, причем V рассматривать как потенциал приложенного внешнего поля. Количество вещества, соответствующее одной частице, можно выразить при помощи соотношения

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1.$$

Другой путь к уравнению Шредингера начинается в квантовой механике. В ней используют математические объекты — матрицы или операторы, — для которых выполняются перестановочные соотношения типа

$$i(pq - qp) = \hbar. \quad (7)$$

В силу условия

$$\left(\frac{d}{dq} q - q \frac{d}{dq} \right) F(q) = F(q),$$

справедливого для дифференциального оператора d/dq , соотношению (7) можно удовлетворить, заменив в нем p на $\hbar d/idq$. В более общем случае многих степеней свободы перестановочным соотношениям квантовой механики можно удовлетворить, полагая

$$p_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_k}. \quad (8)$$

Классическое соотношение

$$H(p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots) - E = 0$$

следует, таким образом, заменить уравнением

$$H\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, q_1, q_2, \dots\right)\psi(q_1, q_2, \dots) - E\psi(q_1, q_2, \dots) = 0,$$

в котором функция Гамильтона H стала теперь оператором Гамильтона. Для одной частицы с учетом

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(x)$$

получаем, таким образом, уравнение (6).

РАБОТЫ ШРЕДИНГЕРА 1926 Г.

История пошла по пути развития представлений о волнах вещества. Из двух линий развития на передний план снова выдвинулась та, которой до того времени уделялось меньше внимания. Предшествовавшее главное направление было связано со спектральными законами как важнейшим проявлением поведения атомов и требовало последовательного изменения классической механики частиц. В побочном направлении появился дуализм для света, который лишь незадолго до этого стали принимать всерьез. Распространение дуализма на вещество возродило это направление. И появился Шредингер, который достиг теперь огромного успеха. Шредингер уже и раньше размышлял об обнаруженной еще Гамильтоном аналогии между механикой одной материальной точки в силовом поле и геометрической оптикой в неоднородной среде. Кванты света также импонировали ему. Он не был скован копенгагенскими воззрениями, так что предложение Дебая рассказать при случае цюрихским физикам о соображениях де Бройля встретило хорошо подготовленного исследователя. Шредингер обстоятельно занялся волнами вещества (возможно, что толчок со стороны Дебая вовсе не был необходимым), и в 1926 г. появилось его шесть статей [14].

В январе было закончено первое сообщение. Оно содержало расчет значений энергий атома водорода, а связь с идеями де Бройля была частично скрыта. Во втором сообщении от февраля 1926 г. проводилась точка зрения де Бройля о том, что новая механика относится к классической механике как волновая оптика к геометрической оптике, и содержались простые приложения. Резюмируем оба сообщения: Шредингер, стимулированный де Бройлем, распространил упомянутую выше аналогию Гамильтона на волны вещества. Появляющаяся в механике в связи с дифференциальным уравнением Гамильтона—Якоби величина $-Et + S(x, y, z)$, где $\mathbf{p} = \text{grad } S$, соответствует в оптике распространению волнового фронта. С точностью до множителя она совпадает с фазой волны. Шредингер представил фазовую волну де Бройля в виде

$$\sin \frac{-Et + S(x, y, z)}{\hbar}.$$

Для ее фазовой скорости

$$u = \frac{E}{|\text{grad } S|},$$

выраженной через механические величины, получается

$$u = \frac{E}{p} = \frac{E}{\sqrt{2m(E-V)}}. \quad (9)$$

Для расширения до волновой теории теперь требовалось только волновое уравнение. Было естественным уравнение

$$-\Delta\psi + \frac{1}{u^2} \ddot{\psi} = 0$$

сопоставить волне с собственной частотой $\omega = \frac{E}{\hbar}$, т. е.

$$-\Delta\psi - \frac{E^2}{\hbar^2 u^2} \psi = 0,$$

что с учетом (9) дает

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + (V - E) \psi = 0. \quad (10)$$

Шредингер рассматривал это уравнение как основу волновой теории одной частицы. При определенных, имеющих физический смысл требованиях к функции ψ это уравнение разрешимо только при определенных значениях E — собственных значениях уравнения. *Дискретные состояния*, которые до сих пор требовали в квантовой теории дополнительных условий, *нашли в известном смысле наглядное объяснение как собственные колебания*. Приписывавшиеся до сих пор переходам между двумя состояниями (n , l) частоты излучения $\omega_n - \omega_l$ были у Шредингера частотами биений.

При применении уравнения (10) к гармоническому осциллятору получаются собственные значения

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

В случае многомерного изотропного гармонического осциллятора каждому значению энергии E (n) соответствует несколько собственных функций. Затем были рассмотрены жесткий ротатор с фиксированной и свободной осями; в последнем случае

$$E = \frac{\hbar^2 n(n+1)}{2I}.$$

Была также рассмотрена колеблющаяся и вращающаяся двухатомная молекула. Атом водорода был исследован уже в первом сообщении.

Путем суперпозиции собственных колебаний различной частоты

$$\psi = \sum c_n u_n(x) e^{-i\omega_n t},$$

где x обозначает пространственные координаты, а u_n — решение волнового уравнения (10) при определенных собственных значениях

E_n , Шредингеру удалось получить при подходящем выборе коэффициентов c_n локализацию вещества в узкой области. В случае гармонического осциллятора такие группы волн совершали периодические движения и не расплывались, т. е. вели себя подобно частицам. Как вскоре выяснилось, то, что они не расплывались, оказалось свойством, присущим только гармоническому осциллятору.

В марте 1926 г. Шредингер смог показать формальную эквивалентность своей волновой теории и квантовой механики Гейзенберга — Борна — Иордана. Основой этой эквивалентности было, естественно, соотношение

$$\left(\frac{d}{dq} q - q \frac{d}{dq} \right) F(q) = F(q).$$

При использовании полной и ортонормированной системы функций $u_n(x)$ (в смысле функционального анализа), где x обозначает все переменные, оператору Γ может быть поставлена в соответствие матрица

$$\Gamma_{mn} = \int u_m(x) \Gamma u_n(x) dx.$$

Если ввести операторы

$$p_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_k},$$

то для матриц

$$(p_k)_{mn} = \int u_m(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial u_n(x)}{\partial q_k} dx,$$

$$(q_k)_{mn} = \int u_m(x) q_k u_n(x) dx$$

получаются в точности условия Гейзенберга, Борна и Иордана. Поэтому задача квантовой механики конкретной механической системы теперь состояла в том, чтобы решить дифференциальное уравнение в частных производных, в частности вычислить его собственные значения и собственные функции.

Майская статья 1926 г. — третье сообщение в серии работ Шредингера — содержала применение теории возмущений к волновому уравнению, согласно которой оно могло быть последовательно решено с помощью подстановки

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots$$

Это было обобщение метода, примененного еще лордом Рэлеем к колебаниям струны. Шредингер сумел рассчитать этим способом эффект Штарка для водорода, включая интенсивности и правила отбора. В четвертом сообщении (июнь 1926 г.) появилось волновое уравнение, зависящее от времени. Одна из возможностей его получения состояла в том, чтобы исключить E из (10) с помощью соотношения

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\omega^2 \psi = -\frac{E^2}{\hbar^2} \psi,$$

справедливого для периодических решений. Найденное таким образом уравнение

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi - \hbar^2 \dot{\psi} = 0 \right]$$

не удовлетворяло, однако, Шредингера. Поэтому он записал периодическую волну в комплексной форме

$$\psi \sim e^{\mp i\omega t},$$

что дает

$$\dot{\psi} = \mp i\omega\psi = \mp i \frac{E}{\hbar} \psi.$$

Исключение E из (10) приводит теперь к

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V\psi \mp i\hbar \dot{\psi} = 0. \quad (11)$$

Шредингер выбрал это уравнение в качестве основного также для волн, не имеющих определенной частоты ω , т. е. для состояний, не обладающих определенной энергией E . Благодаря этому он смог рассмотреть систему с зависящей от времени потенциальной энергией, в частности развить теорию дисперсии. В этом же сообщении он произвел релятивистское обобщение волнового уравнения, включающее и магнитное поле. В соответствии с соотношением

$$-\left(\frac{E}{c} - eU \right)^2 + (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + m^2c^2 = 0$$

для частицы в электромагнитном поле он получил с помощью операторов $E \rightarrow \pm i\hbar \partial / \partial t$ и $p_x \rightarrow \pm \hbar \partial / \partial x \dots$ волновое уравнение

$$\left\{ -\left(\pm \frac{i\hbar \partial}{c \partial t} - eU \right)^2 + \left(\pm \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - eA_x \right)^2 + \dots + m^2c^2 \right\} \psi = 0. \quad (12)$$

Шредингер рассматривал также обобщения своих волновых уравнений на случай более чем одной частицы. Тогда ψ становилась функцией в многомерном координатном пространстве. О смысле полевой величины ψ Шредингер мог сказать лишь немного. Произведение $\psi^* \psi$ представляло собой весовую функцию в координатном пространстве, которая заменяла материальную точку классической механики. Для весовой функции из волнового уравнения (11) и уравнения, комплексно сопряженного с ним, вытекал закон сохранения, в случае одной частицы имеющий вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi + \operatorname{div} \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*) = 0 \quad (13)$$

(в формуле (11) выбран верхний знак перед i). В случае многих частиц получаются соответствующие выражения в многомерном координатном пространстве. Плотности заряда и тока в (13) содержат частоты $\omega_n - \omega_l$, если в функцию ψ входят частоты ω_n и ω_l .

ЗАВЕРШЕНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

ЧЕТЫРЕ ФОРМЫ

Весной 1926 г. существовало четыре различные и, как представлялось, эквивалентные формы квантовой механики: восходящая к Гейзенбергу матричная форма, механика q -чисел Дирака*, начала операторного исчисления Борна и Винера и волновое уравнение Шредингера. В классической механике механическая система характеризуется функцией Гамильтона $H(p, q)$ или уравнениями движения. В матричной форме сохраняется классическая величина H , однако в качестве переменных p_k и q_k вводятся матрицы, строки и столбцы которых соответствуют в конечном счете номерам дискретных энергетических состояний, а возможно, и значениям углового момента. Таким образом, $H(p, q)$ должна быть диагональной матрицей. Если это еще не так, то с помощью канонических преобразований SqS^{-1} и SpS^{-1} (гл. 11) должны быть введены новые матрицы, которые приводят к этой цели. Соответствие с классической механикой гарантируется применением функции Гамильтона, а перестановочные соотношения асимптотически переходят в старые квантовые условия. Механика q -чисел Дирака отличалась от специальной матричной формы тем, что существенными в ней были лишь алгебраические соотношения между p_k и q_k и зависящие от них величины. При этом достигалась еще более тесная, чем у Гейзенберга, Борна и Иордана, связь с классической теорией, так как величины $i(pq - qp)$ также асимптотически соответствовали классическим. Использование операторов вместо матриц или q -чисел еще не имело большого успеха. Была надежда исследовать с их помощью аperiodические процессы, следовательно, системы с непрерывным энергетическим спектром. Наконец, уравнение Шредингера, примыкая к хорошо знакомой в то время области математического анализа, открывало удобный путь для решения квантовомеханических задач.

Соответствуют ли, однако, физической реальности встречающиеся в уравнении Шредингера величины, имеющие волновой характер? Так как была уверенность в полной эквивалентности всех

* Обычно говорят об алгебре q -чисел Дирака. (Прим. ред.)

форм квантовой механики, возникал далее вопрос: *существует ли общее представление квантовой механики, содержащее все известные формы как частные случаи?* Оба эти вопроса в значительной степени прояснились уже в 1926 г.

Оглядываясь назад, можно четко разделить создание формализма квантовой механики и завершение его физического истолкования. В историческом же развитии они переплелись. Завершение формализма в «теории преобразований» частично примыкало к вероятностной трактовке, а для выяснения отношения квантотеоретического описания к классическому посредством «неопределенности» была использована теория преобразований. Поэтому следует рассмотреть по очереди вероятностную трактовку, теорию преобразований и неопределенность.

ВЕРоятностная интерпретация

Де Бройль, а вначале и Шредингер считали, что достигли наглядного понимания квантовых явлений. Шредингер думал так, поскольку узнал в стационарных состояниях старой квантовой механики собственные колебания континуума и полагал, что частицы можно представить в виде узких волновых пакетов. Однако это было бы наглядным представлением лишь в том случае, если волновая функция ψ является функцией в трехмерном пространстве x, y, z , т. е. в случае одной частицы. В четвертом сообщении Шредингера (июнь 1926 г.) $\psi^*\psi$ и означало своего рода распределение в координатном пространстве, которым заменялась непротяженная точка классической механики.

Надежное физическое истолкование функции ψ было дано М. Борном в коротком сообщении в июне и в большой статье, написанной в июле 1926 г. [1]. Он увидел, что из всех имеющихся форм квантовой механики только шредингеровская была в состоянии простым образом описывать аperiодические явления. Он рассмотрел столкновение электронов с атомами. На формирование интересов Борна, вероятно, оказало влияние то, что его ближайший коллега Франк работал над вопросами столкновений электронов и много размышлял об этом. В волнах де Бройля или Шредингера Борн видел своего рода направляющее поле для электронов. Само поле было причинно определено, а полевые величины определяли, в свою очередь, вероятности перехода атома в другие состояния и отклонения электрона в определенном направлении. Вначале Борн рассмотрел рассеяние электронов на сферически симметричном потенциале $V(r)$. Так как волновую функцию можно было считать периодической по времени, то она удовлетворяла стационарному уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + [V(r) - E] \psi = 0.$$

Борн нашел решения, содержащие падающую плоскую волну

$$\psi \sim e^{ikz - i\omega t}$$

и рассеянную волну

$$\psi = f(k, \theta) \frac{e^{ikr - i\omega t}}{r}.$$

При соответствующей нормировке падающей волны Борн рассматривал величину

$$|f(k, \theta)|^2 d\Omega$$

как *вероятность* того, что электрон отклонится на угол θ в элементе телесного угла $d\Omega$. Тогда $\psi^* \psi dt$ было вероятностью того, что координаты находились в области dt . В следующей задаче — рассеянии на атоме со стационарными состояниями — он получил величину

$$|f_{nm}(\theta)|^2 d\Omega$$

как вероятность рассеяния в элементе телесного угла $d\Omega$ при переходе из состояния n в состояние m .

Понятие перехода в другое стационарное состояние еще не было до конца понято в рамках как теории Бора, так и теории Гейзенберга — Борна — Иордана. Казалось, что в теории Шредингера вместо этого понятия появляется понятие смеси колебательных состояний. В октябре 1926 г. Борн рассмотрел [2] процессы, описываемые функцией

$$\psi = \sum c_n u_n(x) e^{-i\omega_n t}.$$

Эта функция являлась решением зависящего от времени волнового уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(x) \psi - i\hbar \dot{\psi} = 0,$$

если функции $u_n(x)$ удовлетворяли стационарному уравнению Шредингера для энергий $E_n = \hbar\omega_n$. Борн рассматривал теперь $|c_n|^2$ как вероятность нахождения системы в стационарном состоянии n , истолковывая теорию Шредингера в «смысле Гейзенберга». При внешнем воздействии, описываемом путем добавления $W(x, t)$ к $V(x)$ и включаемом в момент времени $t = 0$, первоначальная функция $\psi_n = u_n(x) e^{-i\omega_n t}$ заменяется функцией

$$\psi_n(x, t) = \sum_m f_{nm}(t) u_m(x) e^{-i\omega_m t}.$$

В результате при выключении внешнего воздействия ($W = 0$ для $t > T > 0$) получаем

$$\psi_n(x, t) = \sum_m b_{nm} u_m(x) e^{-i\omega_m t}.$$

Величины $E_m = \hbar\omega_m$ означают теперь снова энергии, а u_m — собственные функции возможных стационарных состояний. Вероят-

ности переходов $|b_{nm}|^2$ определяются функцией u_n и видом внешнего воздействия. При произвольном начальном состоянии $\sum c_n u_n(x) e^{-i\omega_n t}$ они определяются этим состоянием и внешним воздействием. При медленном изменении $W(x, t)$ переходы не происходят. Так была доказана адиабатическая теорема в новой квантовой механике.

Борновская интерпретация шредингеровской функции ψ была очень скоро обобщена [3]. В одном из писем Паули рассматривал $|\psi(p)|^2 dp$ как вероятность значения импульса, лежащего в области dp . В ноябре 1926 г. Гейзенберг интерпретировал квадрат матричного элемента $|S_{\alpha\beta}|^2$ как вероятность. В декабре 1926 г. Паули истолковал величину $|u_n(x)|^2 dx$ как вероятность того, что система находится в состоянии n , а координаты (он обозначил их все через x) лежат вблизи x в интервале dx [4]. В более общем случае Паули ожидал (как сообщает Иордан [6]), что существует функция $\varphi(\beta, x)$, для которой выражение $|\varphi(\beta, x)|^2 dx$ определяет вероятность координаты x в интервале dx и при фиксированном значении β некоторой другой величины. Функцию $\varphi(\beta, x)$ он назвал амплитудой вероятности. В этом заключалось следующее представление: задавая значение некоторой величины, можно ответить на вопрос о вероятности определенного значения некоторой другой величины. Считалось возможным использовать отдельные классические понятия. Описание состояния с помощью значений переменных β и x было заменено его описанием с помощью $\varphi(\beta, x)$. Эйнштейн отклонил вероятностную интерпретацию. «Старик не играет в кости», — выразил он свое мнение в письме к Борну (декабрь 1925 г. [5]).

ТЕОРИЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ *

Не зависящая от исторического развития формулировка квантовой механики «витала» теперь в воздухе. Матричная форма определяла числа n , соответствующие состояниям с постоянными значениями энергии (а также, возможно, еще и углового момента). Формулировка Шредингера выделяла положения x в координатном пространстве; в стационарной форме она также определяла значения n и давала вероятности для положения x .

В поисках общей формулировки квантовой механики основным моментом явилось понимание того факта, что уравнение Шредингера может быть использовано в качестве правила для нахождения канонического преобразования, приводящего матрицу $H(p_1, \dots, q_1, \dots)$ к диагональной форме. Вначале были выполнены более строгие исследования канонических преобразований [6]. Было доказано, что все канонические преобразования имеют вид $\bar{A} = SAS^{-1}$ (Иордан, апрель 1925 г.) или для действительных величин $\bar{A} = SAS^*$,

* В настоящее время более употребителен термин «теория представлений». (Прим. ред.)

и далее, что классические канонические преобразования могут быть перенесены в квантовую теорию (Ф. Лондон, май; Иордан, июль 1926 г.). Используя разложение $\psi = \sum \psi_n u_n(x)$ по системе ортогональных функций $u_n(x)$, Лондон поставил в соответствие матрицам дифференциальные операторы, например оператор $\hbar \partial / i \partial q$, входящий в уравнение Шредингера. В общем случае он нашел (сентябрь 1926 г.): если оператор A преобразуется по закону

$$\bar{A} = SAS^*, \quad \bar{A}_{ik} = S_{ik} A_{nm} S_{mk}^*,$$

то это соответствует переходу к другой ортогональной системе и преобразованию коэффициентов разложения

$$\bar{\psi} = S\psi, \quad \bar{\psi}_n = S_{nm}\psi_m.$$

Такого рода преобразование коэффициентов означает поворот в гильбертовом пространстве функций (см. приложение). Следовательно, канонические преобразования являются координатными преобразованиями абстрактного пространства, а матрицы, соответствующие физическим величинам, — отображающими матрицами.

До этого времени рассматривались в основном матрицы A_{nm} или системы коэффициентов ψ_n с дискретными индексами. Распространить преобразования на совокупности с непрерывными индексами удалось в теории преобразований, независимо полученной в декабре 1926 г. Дираком и Иорданом [6]. Они исходили из разных отправных точек. Дирак искал путь, позволяющий применить его формализм q -чисел к уравнению Шредингера; Иордан исходил из предложения Паули о вероятности в форме $|\varphi(\beta, q)|^2 dq$. Преобразование

$$\bar{A}_{\xi'\xi''} = S_{\xi'\alpha'} A_{\alpha'\alpha''} S^*_{\alpha''\xi''}$$

Дирак заменил для случая непрерывных индексов преобразованием

$$\bar{A}(\xi'\xi'') = \int S(\xi'\alpha') A(\alpha'\alpha'') d\alpha'' S^*(\alpha''\xi'')$$

(собственные значения обозначены величинами со штрихами). В случае диагональной матрицы ξ с собственными значениями ξ' , ξ'' он заменил выражение

$$\xi(\xi'\xi'') = \xi' \delta_{\xi'\xi''}$$

выражением

$$\xi(\xi'\xi'') = \xi' \delta(\xi' - \xi'')$$

с δ -функцией (дираковской), основным свойством которой является

$$\int f(x) \delta(x - y) dx = f(y).$$

Иордан сформулировал аксиомы для «амплитуд вероятностей» $\varphi(\beta, q)$ (независимость от динамического поведения, суперпозиция амплитуд, симметрия по β и q). Оба автора, исследуя соотношения для канонически сопряженных переменных p и q , пришли к одинаковому результату и, наконец, показали, что шредингеровские

собственные функции $u_n(q')$ являются элементами $S(n'q')$ матрицы преобразования S , которое приводит оператор Гамильтона к диагональной форме. Матричные индексы соответствуют теперь произвольным переменным. Шредингеровские функции выступают посредниками между матрицами, индексы которых соответствуют энергиям, и матрицами, индексы которых являются пространственными координатами.

Эта теория преобразований Лондона, Дирака и Иордана не устояла перед строгими требованиями математики. Ее математическое оформление произошло благодаря лекциям о новейшем развитии квантовой механики, прочитанным Гильбертом во время зимнего семестра 1926/27 г. в Гёттингене. В подготовке лекций существенную помощь оказали Л. Нордгейм и (с математической стороны) Дж. фон Нейман [7]. Статья этих трех авторов (апрель 1927 г.) сделала идеи Дирака и Иордана более прозрачными и понятными, позволила более четко разграничить формализм и физическую интерпретацию. Понятия состояния и наблюдаемой приобрели ясное значение.

Пробелы в математических доказательствах были устранены в последующие годы Дж. фон Нейманом [8]. Стоило большого труда поставить в соответствие такие понятия квантовой механики, как состояние и наблюдаемая, векторам и преобразованиям в «гильбертовом пространстве» — пространстве квадратично интегрируемых функций $\psi(x)$ (с конечным $\int \psi^* \psi dx$) — и убедительно показать, что решение квантовомеханической задачи действительно является преобразованием к главным осям в этом пространстве.

Можно ли рассматривать разработку теории преобразований как завершение, или «торжество», квантовой механики? Ее связь с классическим представлением о частицах была теперь более тесной, чем с представлениями о волнах вещества. Такие понятия, как стационарное состояние, квантовый скачок, были по-новому интерпретированы, но продолжали использоваться. Число частиц механической системы рассматривалось как строго определенное уже с исходного момента, с функции Гамильтона. Это ограничение было вскоре ослаблено. Волновая, или полевая, картина снова более прочно вступила в свои права. Однако данное развитие можно лучше понять, если вначале проследить за связью между статистикой неразличимых частиц и симметрией волновой функции (гл. 14). Доказательство эквивалентности корпускулярного и волнового аспектов квантовой механики (гл. 16) можно будет тогда рассматривать как кульминацию квантовой механики.

КВАНТОВОТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ

Теория преобразований квантовой механики, сложившаяся к концу 1926 г., показала, какие вопросы имели смысл в рамках квантовой механики и на какие она могла дать ответ. Это было

сделано в довольно абстрактной форме. Одновременно с разработкой теории преобразований продолжались и исследования вопросов о более глубоком физическом смысле и наглядном значении этой теории [3]. Данные вопросы обсуждались в Копенгагене осенью 1926 г., особенно во время приезда Шредингера, который очень хотел сохранить наглядную интерпретацию своей волновой функции. В письме к Паули Гейзенберг писал примерно следующее (октябрь 1926 г.). Соотношение $i(pq - qp) = \hbar$ в волновом представлении соответствует тому факту, что не имеет смысла говорить о монохроматической волне в короткий промежуток времени. Аналогично бессмысленно говорить о положении частицы, летящей с определенной скоростью. Однако это вполне может иметь смысл в том случае, когда положение и скорость заданы не столь строго. К этому же времени, по-видимому, относится высказывание Паули: «Мир можно созерцать p -глазом или q -глазом, если же открыть оба, то запутаешься». Наряду с перепиской Гейзенберга и Паули продолжались дискуссии между Бором и Гейзенбергом. Их точки зрения заметно расходились. Для Бора исходным пунктом в физическом истолковании квантовых явлений был дуализм волна — частица, для Гейзенберга основой были законы квантовой механики и теория преобразований. Ясное понимание своей точки зрения пришло к Гейзенбергу примерно в феврале 1927 г. В его длинном письме того времени к Паули излагается приблизительное содержание статьи о соотношении неопределенностей. «Это станет событием в квантовой теории», — примерно так ответил Паули. Бор оставался все еще не полностью удовлетворенным. Однако Гейзенберг опубликовал в это время (март 1927 г.) работу «О наглядном содержании квантотеоретической кинематики и механики» [9]. В ней содержался анализ основных понятий — положения, скорости, траектории, энергии частицы.

Положение какой-нибудь частицы может быть определено с помощью микроскопа. При этом надо смириться с неопределенностью порядка длины волны используемого света

$$\Delta x \approx \lambda.$$

Она может мыслиться сколь угодно малой, следовательно, положение частицы в принципе может быть определено с любой точностью. Однако использование очень коротковолнового света приводит к заметному изменению импульса наблюдаемой частицы и к его неопределенности

$$\Delta p \approx \frac{h}{\lambda},$$

так что неопределенности положения и импульса связаны соотношением

$$\Delta x \Delta p \approx h.$$

Если определять положение частицы не с помощью оптического микроскопа, а посредством рассеяния на ней частиц вещества, то

справедливы аналогичные рассуждения. Так как для электрона 1s в атоме произведение величин порядка его расстояния до ядра и порядка его импульса примерно равно h , то не имеет смысла говорить об орбите электрона 1s. Скорость частицы можно определить, например, с помощью эффекта Допплера для света, однако только с точностью до $\Delta p \approx h/\lambda$ из-за отдачи. При одновременном измерении положения выполняется условие $\Delta x \approx \lambda$. Энергия состояния атома может быть найдена по частоте ν испущенного света, которая будет определена тем точнее, чем больше времени имеется для этого, так как

$$\Delta \nu \Delta t \approx 1.$$

Таким образом, неопределенности измерения энергии и регистрации момента времени связаны соотношением

$$\Delta E \Delta t \approx h.$$

Классические понятия могут быть строго определены и в областях атомных размеров, однако одновременное определение двух канонически сопряженных величин в соответствии с $\Delta p \cdot \Delta q \approx h$ связано с неопределенностью. Если бы существовали эксперименты, допускающие более строгое определение переменных, то квантовая теория была бы невозможной (Гейзенберг мог бы сказать яснее, что возникли бы противоречия с проверенными следствиями квантовой теории).

С помощью теории преобразований Дирака — Иордана Гейзенберг вычислил неопределенности. В простейшем случае

$$\begin{aligned} \psi(x) &\sim e^{-\frac{x^2}{2a^2}}, & \psi^* \psi &\sim e^{-\frac{x^2}{a^2}}, \\ \varphi(p) &\sim e^{-\frac{p^2}{2b^2}}, & \varphi^* \varphi &\sim e^{-\frac{p^2}{b^2}} \quad \text{при } ab \sim \hbar, \end{aligned}$$

где $\psi(x)$ — амплитуда вероятности для положения; $\varphi(p)$ — амплитуда вероятности для импульса. При этом Гейзенберг также показал, как эти волновые пакеты расплываются со временем.

Следствия неопределенности Гейзенберг выразил так: в утверждении «если мы точно знаем настоящее, то мы сможем вычислить будущее», ошибочна предпосылка, а не вывод. Так как все происходящее подчинено соотношению $\Delta p \cdot \Delta q \approx h$, то закон причинности (в указанном смысле) не выполняется по определению.

В то время как Гейзенберг при обосновании соотношения неопределенностей опирался на теорию преобразований, для Бора, как уже говорилось, на первом плане был дуализм. Свою точку зрения он высказал на физическом конгрессе в Комо (сентябрь 1927 г.) [10]. Рассматривая мысленный эксперимент по определению положения с помощью микроскопа, он делает упор на использование волновых свойств, которые приводят к неопределенности положения

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\sin \varphi}$$

(φ — апертура изображающей линзы), и на использование корпускулярных свойств, которые приводят к эффекту Комптона и неопределенности x -компоненты импульса (из-за различных углов)

$$\Delta p = \frac{h \sin \varphi}{\lambda}.$$

Корпускулярные и волновые свойства взаимно связаны также основными соотношениями

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

Всю теорию познания Бора пронизывает понятие «дополнительности». «Всякое наблюдение атомных явлений вызывает такое взаимодействие исследуемых объектов со средствами измерения, которым нельзя пренебречь»; таким образом, ни явления сами по себе, ни средства наблюдения не имеют самостоятельной физической реальности. Из-за этого взаимодействия мы должны «рассматривать пространственно-временное представление и требование причинности как дополнительные, но исключают одна другую черты описания содержания опыта». Позднее развился несколько более узкий способ выражения дополнительнойности величин, при котором точные сведения об одной величине исключают точные сведения о дополнительной к ней. В соответствии с этим, например, величины, канонически сопряженные в механике, являются дополнительными. Измерение величины сопряжено с ее воздействием на прибор, которое мешает измерению дополнительной величины.

Уже летом 1927 г. Э. Кеннарду (находившемуся в то время в Копенгагене) удалось, используя такую интерпретацию физического содержания формальных схем, объяснить на простых примерах соотношения между функциями Шредингера, матрицами, измерениями и неопределенностью [11].

На Сольвеевском конгрессе в октябре 1927 г. де Бройль, Борн, Гейзенберг и Шредингер изложили различные точки зрения на понимание квантовых явлений [12]. Де Бройль пытался сохранить наглядное толкование волн как направляющих волн для частиц. Ему пришлось, однако, согласиться по меньшей мере с тем, что соответствующая волновой функции плотность стала теперь вероятностью. Борн и Гейзенберг подчеркивали, что квантовая теория завершена; отклонения от истолкования, даваемого теорией преобразований, приводят к противоречиям с экспериментом. Для Шредингера оставалась не до конца понятной связь волн де Бройля с величиной ψ в координатном пространстве; ψ каким-то образом указывала, что реальная система соответствует классической, находящейся во всех возможных состояниях. Во время дискуссии де Бройль и Шредингер считали эту ситуацию временной, а Борн и Гейзенберг — окончательной.

На Сольвеевском конгрессе между Бором и Эйнштейном при обсуждениях в менее официальной обстановке возникли разногласия о причинности и вероятности при процессах атомных порядков. Эйнштейн предлагал все новые мысленные эксперименты, а Бор их опровергал, но все-таки не мог убедить Эйнштейна.

СВЯЗЬ С ПРОШЛЫМ

В то время пытались выяснить на простых примерах связь теории Шредингера с предварительными результатами старой квантовой механики и с понятиями классической механики.

Приближенный метод Вентцеля, Л. Бриллюэна и Крамерса, называемый сокращенно методом ВБК, показал, насколько результаты, даваемые старым методом фазовых интегралов, приближались к правильным [13]. С помощью подстановки

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} \int y dx}$$

Вентцель (июнь 1926 г.) преобразовал одномерное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + [V(x) - E] \psi = 0$$

в уравнение

$$\frac{\hbar}{i} y' + y^2 + 2m(V - E) = 0.$$

В пределе $\hbar \rightarrow 0$ это дает

$$y = \pm \sqrt{2m(E - V)} = \pm p,$$

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx}.$$

Следовательно, p/\hbar является своего рода волновым числом. Разлагая y в ряд по степеням \hbar , Вентцель получил лучшие приближения. В случае, когда классическое движение происходит в области $V \leq E$, заключенной между двумя граничными точками x_1 и x_2 , Вентцель нашел, правда, не совсем убедительным образом, что

$$\int_{x_1}^{x_2} p dx = \frac{hn}{2},$$

$$\oint p dx = hn.$$

Он также применил свой метод к системе с несколькими степенями свободы, допускающей разделение переменных. Независимо от Вентцеля аналогично рассуждал Л. Бриллюэн. Крамерс (сентябрь 1926 г.) более строго исследовал поведение решения в точках x_1 и x_2 . Используя точное решение при линейной зависимости $V(x)$

и сравнивая его асимптотическое поведение на некотором расстоянии от x_1 и x_2 ($V = E$) с поведением приближенного решения

$$e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p dx}, e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int \bar{p} dx}, \bar{p} = \sqrt{2m(V - E)},$$

он нашел для $x > x_1$, $V < E$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{E - V}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1} p dx + \frac{\pi}{4} \right);$$

таким образом,

$$\oint p dx = h \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Наличие аналогии в поведении узкого волнового пакета и частицы показал простым способом Эренфест в сентябре 1927 г. [14]. Для решений одномерного волнового уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x) - i\hbar \dot{\psi} = 0$$

и решений ψ^* сопряженного ему уравнения он получил соотношение

$$m \frac{d^2}{dt^2} \int \psi^* \psi dx = \int \psi^* \left(-\frac{dV}{dx} \right) \psi dx,$$

или кратко

$$m\ddot{x} = -\frac{dV}{dx}.$$

Основные уравнения классической механики выполняются для средних значений положения и силы.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИММЕТРИИ

СИММЕТРИЯ СИСТЕМ, СИММЕТРИЯ СОСТОЯНИЙ

Симметрия, или инвариантность, механической системы приводит к определенным свойствам симметрии ее состояний, в квантовой механике — к определенным свойствам симметрии шредингеровских собственных функций. В простом случае одномерного зеркально-симметричного потенциала

$$V(x) = V(-x)$$

из уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + (V - E)\psi = 0$$

непосредственно следует, что наряду с каждым решением $\psi = u(x)$ решениями, соответствующими тем же собственным значениям, являются также $u(-x)$ и $u(x) \pm u(-x)$. Так как в одномерном случае (как это легко показать) каждому собственному значению соответствует единственная собственная функция*, то одна из функций $u(x) \pm u(-x)$ должна обращаться в нуль, т. е. u должна быть либо четной, либо нечетной функцией x . Определяющий дипольное излучение интеграл $\int \psi_1^* \psi_2 dx$ только тогда отличен от нуля, когда ψ_1 и ψ_2 относятся к разным типам.

Из симметрии функции Гамильтона следуют распределение состояний по системам термов с различными свойствами симметрии собственных функций и правила отбора. Эта связь была обнаружена в 1926—1927 гг. для ряда встречающихся случаев симметрии и инвариантности: при наличии одинаковых частиц, при симметрии относительно отражений и поворотов, при трансляционной инвариантности. Уже предшествовавшая классификация квантовых чисел часто означала отнесение к таким системам термов. Раньше всего по времени было открыто особое поведение систем с одинаковыми частицами.

НЕРАЗЛИЧИМЫЕ ЧАСТИЦЫ

Независимо от уравнения Шредингера уже были известны некоторые особенные черты, присущие системам с одинаковыми частицами. При выводе формулы излучения (1900 г.) Планк использовал при-

* Для финитного движения. (Прим. ред.)

мечательную статистику для распределения квантов энергии между осцилляторами: равновероятные возможные состояния определялись числами заполнения для осцилляторов. Натансон (1911 г.) увидел в этом возможную статистику неразличимых частиц. Бозе применил такую же статистику (1924 г.) к квантам света, а Эйнштейн — к молекулам газа. Он показал, что флуктуации в таком газе ведут себя так, будто они вызываются частицами и волнами.

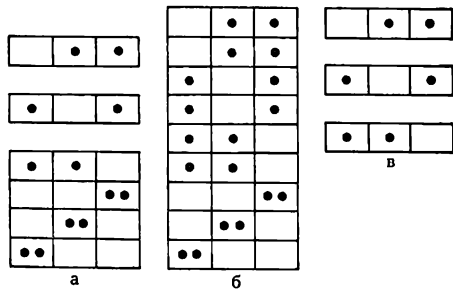


Рис. 16

К статистикам Бозе (а), Больцмана (б) и Ферми (г).

Этой статистике Бозе для газа Ферми противопоставил в марте 1926 г. другую статистику, названную впоследствии *статистикой Ферми* [1]. Газ Бозе — Эйнштейна не удовлетворял принципу запрета Паули. В соответствии с этим принципом Ферми потребовал: в каждой элементарной ячейке h^3 фазового пространства для молекулы одноатомного идеального газа может содержаться не более одной молекулы; перестановка неразличимых частиц не должна приводить к новому состоянию. На рис. 16 показаны возможные состояния при распределении двух частиц между тремя ящиками в соответствии со статистиками Бозе, Больцмана и Ферми. Для случая большого числа ящиков и частиц Ферми определил число частиц в макроскопическом ящике с номером l следующим образом:

$$N_l = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon l - \zeta}{kT}} + 1}, \quad (1)$$

где ϵl — энергия частицы в ящике l ; ζ — параметр, связанный с общим числом частиц N , причем должно быть

$$\sum_l N_l = N.$$

Ферми нашел отличный от эйнштейновского случай вырождения газа (отклонения от больцмановского газа). И в этом случае отклонение было заметно для не слишком малого значения величины $n \cdot (\mu kT)^{3/2}$ (n — число частиц в единице объема; μ — их масса). Все три статистики допускали общее выражение

$$N_l = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon l - \zeta}{kT}} + \theta} \quad (\theta = 0, \pm 1).$$

Зависимость между N_l и $(\epsilon l - \zeta)/kT$ в случае статистики Ферми изображена на рис. 17.

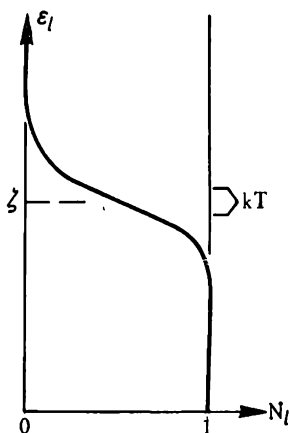


Рис. 17
К статистике Ферми.

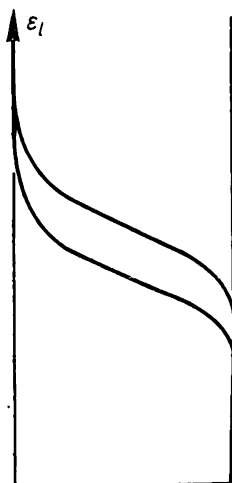


Рис. 18
К парамагнетизму металлов.

В декабре 1926 г. Паули продолжил исследования [2]. Он рассматривал статистики Бозе и Ферми как возможные (после того как Гейзенберг показал связь с симметрией шредингеровской волновой функции). Для обеих статистик флуктуационные явления дают вклады, соответствующие как частицам, так и волнам, причем формулы различаются только знаком. Паули применил статистику Ферми к частицам со спином (Ферми его не учитывал) и показал, что электроны в металле почти полностью вырождены: состояния с наименьшими значениями энергии полностью заняты. Около значения энергии ζ расположена узкая область энергий с шириной, примерно равной kT , в которой состояния частично заняты; выше этой области состояния свободны (см. рис. 17). При комнатной температуре $kT \ll \zeta$. Во внешнем магнитном поле имеется избыток электронов с одной из двух ориентаций спина. Величина ε_l содержит дополнительную энергию магнитного взаимодействия, знаки которой для обеих ориентаций спина различны. В результате появляется магнитный момент, пропорциональный приложенному полю и не зависящий заметным образом от температуры, т. е. не зависящая от температуры магнитная восприимчивость (на рис. 18 дополнительная магнитная энергия не включена в ординату; это обуславливает различие кривых $N(\varepsilon)$ для обеих ориентаций спина). В данном исследовании Паули впервые обратил внимание на существенное отличие электронного газа в металле от обычного газа. Это явилось началом квантовой теории электронной структуры металлов.

Л. Томас предложил статистический метод для расчета свойств атома. Так как при этом действительное поведение приближенно

описывалось непрерывной плотностью электронов, то его результаты оказались неточными для случаев малого числа электронов, атомов с почти полным заполнением оболочек и на границе атома. В статье Томаса от ноября 1926 г. была учтена статистика Ферми, при этом в каждой ячейке объемом h^3 фазового пространства размещалось количество вещества, соответствующее двум электронам. Импульсы p были тогда представлены вплоть до границы $p^2/2m = eU$, где U — потенциал. Для него было получено уравнение

$$\Delta U = \alpha U^{3/2}.$$

В феврале 1928 г. Ферми независимо от Томаса нашел этот же метод. С его помощью он рассчитал, при каком атомном номере появляются p -, d - и f -электроны, дополнив тем самым теорию Бора периодической системы элементов (гл. 9). Вскоре после этого он вычислил поправки Ридберга для s -термов [4].

СИММЕТРИЯ И СТАТИСТИКА

Взаимосвязь статистик Бозе и Ферми с симметрией состояний систем с одинаковыми частицами была показана Гейзенбергом в июне 1926 г. в статье «Проблема многих тел и резонанс» [5]. В случае двух связанных одинаковых осцилляторов с отклонениями x_1 и x_2 их комбинации $x_1 \pm x_2$ соответствуют независимым колебаниям. Частоты ω_+ и ω_- отличаются друг от друга, причем тем сильнее, чем сильнее связь; наблюдается «резонансное расщепление». В квантовой теории в гармоническом приближении получаются значения энергии.

$$E = \hbar\omega_+ \left(n_+ + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_- \left(n_- + \frac{1}{2} \right)$$

с правилом отбора для дипольного излучения $\Delta n_+ = \pm 1$, $\Delta n_- = 0$, а для излучения произвольных мультипольностей остается $\Delta n_- = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ Таким образом, имеются две независимые системы состояний: одна — с четными, другая — с нечетными числами n_- . Каждая система состояний представляет собой полное решение. На рис. 19 изображены состояния в случае слабой связи. Системы обозначаются значками «•» (статистика Бозе) и «×» (статистика Ферми), слева стоят квантовые числа несвязанных осцилляторов.

Гейзенбергу удалось показать, вначале на языке матричной механики, что две связанные одинаковые системы ведут себя всегда так, как эти осцилляторы. Однако он получил также и шредингеровские функции в приближении слабой связи

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) \pm b(1)a(2)],$$

где цифры означают номера обеих слабо связанных систем (например, двух электронов), а буквы — собственные функции этих систем при отсутствии связи. Функция одной результирующей системы

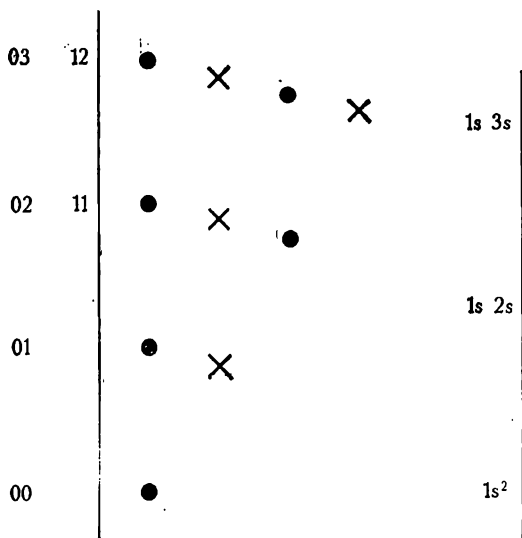


Рис. 19

Два одинаковых осциллятора.

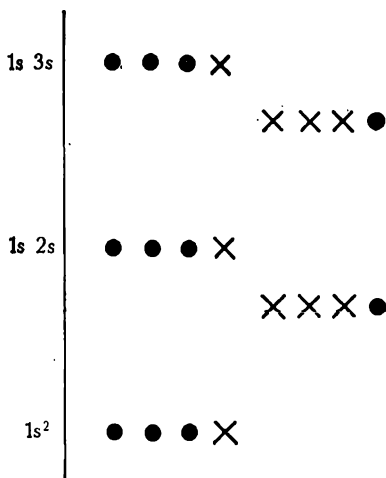


Рис. 20

К спектру гелия.

состояний симметрична относительно перестановки координат 1, 2: $\psi(1, 2) = \psi(2, 1)$, функция другой — антисимметрична: $\psi(1, 2) = -\psi(2, 1)$. Некомбинируемость обеих систем состояний теперь сразу следует из симметрии

$$\int [a(1)b(2) + b(1)a(2)] f(1, 2) [a(1)b(2) - b(1)a(2)] dt = 0,$$

так как $f(1, 2)$ должна быть симметрична относительно перестановки аргументов 1, 2.

Оба электрона атома гелия являются такими одинаковыми связанными системами. Паули заключил, пренебрегая спином, что пара- и ортосистемы и представляют собой обе некомбинирующие системы термов. При добавлении спина становились разрешенными слабые комбинации между обеими системами и каждый из термов расщеплялся на четыре. Новые термы в соответствии с рис. 20 распадаются на некомбинирующие системы термов. В природе реализуются только термы, обозначаемые \times . Более точное исследование атомов с двумя электронами было выполнено в июле, при этом использовался шредингеровский метод. Два спина симметрично можно связать тремя способами, а антисимметрично — одним. Если α и β означают оба спиновых состояния, то

$$\alpha(1)\alpha(2), \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2)$$

— симметричные комбинации,

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$$

— антисимметричная комбинация. Состояния с симметричной орбитальной собственной функцией (парасостояния) с помощью добав-

ления спина могут быть сделаны антисимметричными одним способом, а термы с антисимметричной орбитальной функцией (орто-термы) — тремя. В действительности парасистема является синглетной, а ортосистема — триплетной. В результате Гейзенберг заключил: *в природе реализуются только состояния с антисимметричными относительно электронных координат собственными функциями* (включающими как орбитальную, так и спиновую часть).

В августе 1926 г. Дирак, также используя уравнение Шредингера, получил те же результаты [6]. Состояние, в котором первый электрон имеет квантовое число n , а второй — m , является ненаблюдаемым. Вместо состояний (n, m) и (m, n) встречается только одно, для собственных функций которого имеются две возможности:

$$\psi(1, 2) = a(1)b(2) \pm b(1)a(2).$$

В случае симметричных функций выполняется статистика Бозе, а в случае антисимметричных — статистика Ферми.

Эти рассуждения были также распространены на случай большего числа частиц. Гейзенберг рассмотрел (июнь 1926 г.) взаимодействие частиц, находившихся в состояниях a, b, c, \dots , и выделил те общие состояния, которые приближенно представляются в виде

$$\psi(1, 2, 3 \dots) = \sum (-1)^P a(1)b(2)c(3) \dots \quad (2)$$

Суммирование ведется по всем возможным перестановкам чисел $1, 2, 3, \dots$, а P — число транспозиций*, приводящих к данной перестановке. Эти функции не комбинируются с обладающими другой симметрией функциями, антисимметричны относительно перестановки каждой пары частиц и соответствуют принципу Паули. Дирак показал (август 1926 г.), что симметричные комбинации

$$\psi \sim \sum a(1)b(2)c(3) \dots \quad (3)$$

соответствуют статистике Бозе, а антисимметричные (2) — статистике Ферми.

В декабре 1926 г. Гейзенберг рассмотрел молекулы с двумя одинаковыми ядрами. Собственная функция, описывающая движение электронов, является симметричной или антисимметричной относительно обоих ядер. Колебания добавляют сюда симметричную часть, а учет вращения приводит к симметричной (антисимметричной) полной волновой функции с вращательными квантовыми числами $0, 2, 4, \dots$ в случае симметричной (антисимметричной) электронной части и с вращательными квантовыми числами $1, 3, 5, \dots$ в случае антисимметричной (симметричной) части. Теперь Гейзенберг мог объяснить открытое Р. Мекке чередование интенсивностей в полосатых спектрах молекул с двумя одинаковыми ядрами. Состояния, полные функции которых симметричны относительно одинаковых ядер, и состояния, полные функции которых антисимметричны, образуют соответствующие некоммутируемые системы.

* Перестановок двух чисел. (Прим. ред.)

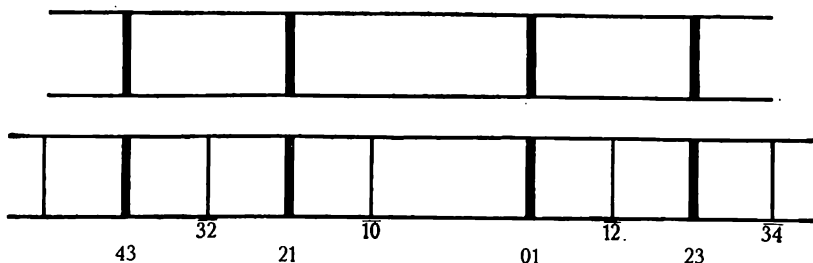


Рис. 21
Типы последовательностей
вращательных линий.

Они могут встречаться независимо друг от друга, притом с различным статистическим весом. При одном типе чередования интенсивностей (рис. 21, внизу) проявляются системы с разным весом, а при другом типе (рис. 21, вверху) — только одна из систем. Учет спина ядра $\hbar/2$ позволил получить такое же отношение для чередования интенсивностей, как для ортогелия и парагелия, а именно 3 : 1.

Аномальное поведение удельной теплоемкости водорода при низких температурах удалось объяснить Деннисону (июнь 1927 г.) [7] на основании предшествовавшей работы Хунда. Водород представляет собой смесь пара- и ортоводорода. Симметричные относительно двух протонов вращательные состояния 0, 2, 4, ... параводорода путем добавления спина протона $\hbar/2$ могут быть сделаны антисимметричными одним способом, а антисимметричные относительно перестановки протонов вращательные состояния 1, 3, 5, ... ортоводорода могут быть сделаны симметричными тремя способами. Рассчитанные подобным образом статистические веса приводят к совпадению с экспериментальным поведением теплоемкости. Таким образом, протоны имеют спин $\hbar/2$ и подчиняются статистике Ферми. В 1929 г. К. Бонхёферу и П. Хартеку удалось получить чистый параводород.

ТЕОРИЯ ГРУПП

Из примеров видно, что определенное свойство инвариантности, или, что то же самое, определенная симметрия физической системы, позволяет классифицировать состояния по свойствам симметрии собственных функций и составлять правила отбора. Так, из симметрии относительно отражений

$$V(x) = V(-x)$$

следует разделить собственных функций на четные и нечетные, из одинаковости двух частиц

$$H(1, 2) = H(2, 1)$$

— разделение собственных функций на симметричные и антисимметричные с запретом комбинаций. Далее, было известно, что частица в сферически-симметричном поле имеет собственные функции

$$\psi = f(r) Y_l(\theta, \varphi) \quad (4)$$

(Y_l — сферическая функция l -го порядка) и для дипольного излучения выполняется правило отбора $\Delta l = \pm 1$. Затем было известно, что для частиц в аксиально-симметричном силовом поле собственные функции

$$\psi = f(z, r) e^{im\varphi} \quad (\Delta m = 0, \pm 1) \quad (5)$$

при дополнительной симметрии относительно любой плоскости, проходящей через ось симметрии, могут быть записаны в виде

$$\psi = f(z, r) \frac{\cos \lambda \varphi}{\sin \lambda \varphi} \quad (\lambda = 0, \pm 1). \quad (6)$$

Можно было проследить за расщеплением, возникающим при уменьшении симметрии, например при переходе от сферической симметрии к аксиальной, записывая при этом сферические функции в виде

$$Y(\theta, \varphi) = P(\theta) e^{im\varphi}.$$

Систематической теорией симметрии является математическая теория групп. Ее проникновение в квантовую теорию обогатило последнюю мощным инструментом. В нескольких приведенных выше примерах симметрии зависимость собственных функций от переменной или переменных, с которыми связана данная симметрия, задавалась явно. Таким образом, сразу были видны поведение собственных функций и их разделение на системы различной симметрии (такие, как $l = 0, 1, 2, \dots$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $\lambda = 0, 1, 2, \dots$). Этот метод оказывается неприменимым при большем числе переменных. Однако, например, при инвариантности относительно вращений вокруг какой-нибудь оси и отражений относительно произвольной плоскости, проходящей через ось, поведение функций (6) можно также характеризовать с помощью матриц преобразований

$$\begin{pmatrix} \cos \lambda \alpha & -\sin \lambda \alpha \\ \sin \lambda \alpha & \cos \lambda \alpha \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

задающих преобразование обеих функций при вращении $\varphi \rightarrow \varphi + \alpha$ и отражении $\varphi \rightarrow -\varphi$. Область применения этого метода значительно шире. Такие матрицы преобразования образуют «представления группы посредством линейных преобразований», а «неприводимые» представления группы операций совмещения физической системы соответствуют системам термов. Теорию групп в таком виде впервые применил к квантовой теории Ю. Вигнер в ноябре 1926 г. [8]. Наиболее важными для квантовой теории группами являются группы перестановок (для одинаковых частиц), вращений, отражений и трансляций.

ПЕРЕСТАНОВКИ

В первой из двух ноябрьских статей 1926 г. Вигнер рассмотрел систему трех связанных электронов без спина. Он привел шесть комбинаций, образованных из функций a, b, c свободных электронов, в которые непрерывным образом переходят собственные функции связанных между собой электронов:

$$\sum a(1)b(2)c(3),$$

$$\sum (-1)^P a(1)b(2)c(3)$$

(суммирование проводится по всем шести перестановкам цифр 1, 2, 3; P — число транспозиций), а также еще четыре, каждые две из которых относятся к одному и тому же собственному значению (т. е. вырождены). Во второй статье Вигнер рассмотрел N связанных электронов с помощью теории группы перестановок N элементов. Сообразно с этим некомбинируемые системы термов соответствуют «partitiones пиногоит» * чисел N , а для $N = 4$ — разложениям

$$1 + 1 + 1 + 1 \quad (1)$$

$$1 + 1 + 2 \quad (3)$$

$$2 + 2 \quad (2)$$

$$1 + 3 \quad (3)$$

$$4 \quad (1)$$

Для кратности вырождения (для $N = 4$ приведенной в скобках) Вигнер дал рекуррентную формулу.

В декабре 1926 г. Гейзенберг также получил системы термов для $N = 3$, однако он учел спин [5]. При двух возможностях α и β для отдельного спина имеются четыре симметричные комбинации спинов

$$\alpha\alpha\alpha, \alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha, \alpha\beta\beta + \beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta, \beta\beta\beta$$

(зависимость от номера частицы учтена в порядке расположения), две вырожденные и ни одной антисимметричной комбинации. Орбитальное состояние $\alpha\alpha\alpha$, которое обязательно симметрично, не может быть дополнено до антисимметричного, что соответствует принципу Паули. Орбитальное состояние $\alpha\alpha\beta$ можно сделать антисимметричным посредством двух спиновых комбинаций; таким образом получается дублет. Орбитальное состояние $\alpha\beta\beta$ можно привести к антисимметричному по формуле $\sum (-1)^P a(1)b(2)c(3)$ при четырех приведенных выше спиновых комбинациях, что дает квартет, а для некоторой другой комбинации — при двух спиновых комбинациях, что дает дублет. Подсчет числа мультиплетных систем для произвольного числа электронов произвел Хунд в мае 1927 г. С помощью

* Разбиению на числа (лат.).

менее абстрактного способа ему удалось сделать наглядными связи между симметриями орбитальной и спиновой частей собственных функций [9].

ВРАЩЕНИЯ

В мае 1927 г. Вигнер дал общее обоснование применения теории представлений групп к квантовой теории и нашел соответствие между неприводимыми представлениями и системами термов. Аксиальная симметрия (например, атома в магнитном поле) приводит к представлениям

$$(e^{iM\alpha}),$$

согласно которым преобразуются собственные функции при повороте на угол α , и к классификации состояний в соответствии с $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. При дополнительной инвариантности относительно отражений в произвольной плоскости, проходящей через ось симметрии, состояния с $M = \pm \Lambda$ соответствуют одинаковым собственным значениям. Представления (7), имеющие теперь вид

$$\begin{pmatrix} \cos \Lambda\alpha & -\sin \Lambda\alpha \\ \sin \Lambda\alpha & \cos \Lambda\alpha \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

справедливы в общем случае, и состояния классифицируются в соответствии с их поведением при поворотах по значениям $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$, а состояния с $\Lambda = 0$ разделяются по их поведению при отражениях на $+$ - и $-$ -состояния, в итоге получаются типы* $\Sigma^+, \Sigma^-, \Pi, \Delta, \dots$. В случае сферической симметрии Вигнер нашел $2L + 1$ собственных функций для каждого собственного значения, которые при поворотах ведут себя так, как $2L + 1$ сферических функций L -го порядка Y_L , а при инверсии относительно начала координат умножаются на ± 1 ; таким образом, имеются типы состояний

$$S_+ P_- D_+ F_- \dots, S_- P_+ D_- F_+ \dots$$

Дипольные переходы возможны только между $+$ - и $-$ -состояниями (это правило отбора эмпирически было уже найдено). Уменьшение симметрии ведет к «разложению» представления группы более высокой симметрии на неприводимые представления группы более низкой симметрии. Так, из L -термов возникают термы $\Lambda = 0, 1, \dots, L$ или $M = -L, -L + 1, \dots, L$.

Спин не вписывается в эти представления группы вращений. Только двузначные представления, классифицируемые при аксиальной симметрии посредством чисел $M = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots$, а при сферической симметрии посредством чисел $J = 1/2, 3/2, \dots$, позволили включить спин. Эти двузначные представления группы вращений открыл Г. Вейль в 1925 г. Он применил их к описанию

* Обозначения $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ соответствуют $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ (Прим. ред.)

состояний атома со спином в книге, вышедшей в 1928 г., а возможно, уже и в своих лекциях зимнего семестра 1927/28 г.

Окончательное оформление эти применения теории групп к квантовой механике нашли в книгах Г. Вейля (1928 г.), Ю. Вигнера (1931 г.) и Б. Ван-дер-Вардена (1932 г.) [10]. Наряду с непрерывной группой вращений существенную роль играют также дискретные группы вращений конечного порядка. Так, термы атома или иона расщепляются определенным образом, если он из свободного пространства помещается в менее симметричное поле соседних атомов в кристаллической решетке. Такое расщепление термов электрона исследовал Х. Бете, используя двузначные представления [11].

К дискретной группе вращений тесно примыкает группа трансляций, свойства которой использовал Ф. Блох при рассмотрении электронов в кристалле (гл. 15).

ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ВОЛНОВОЙ И КОРПУСКУЛЯРНОЙ КАРТИН

Шредингер пришел к своему уравнению под воздействием волновых представлений и в надежде наглядно объяснить квантовые явления. Однако интерпретация этого уравнения, данная Борном, Паули, Дираком, Иорданом и Гейзенбергом, отодвинула волновые представления на второй план. Для исследований, проводимых этими учеными, уравнение Шредингера явилось удобной формой для выражения квантотеоретического изменения классической механики частиц и расчета квантотеоретических величин. Бор, однако, верил в своего рода равноправие корпускулярного и волнового представлений.

Более понятным физикам был корпускулярно-волновой дуализм для света. Успехи теории световых волн были хорошо известны более века. Дираку удалось (август 1926 г.) описать в квантовой теории явления поглощения света атомами и его испускания, вызванного внешним полем излучения. При этом он принимал для атома квантовую механику, а световое поле представлял как внешнее возмущение посредством периодического потенциала, т. е. в рамках классической теории поля [6]. Исходя из этих представлений, Дирак разработал теорию возмущений для процессов, изменяющихся во времени, однако объяснить спонтанное испускание света возбужденными атомами он не мог. Это удалось ему сделать в феврале 1927 г. с помощью последовательной квантовой теории взаимодействия света с веществом, в которой силовое поле представлялось как квантованные гармонические осцилляторы [12]. Амплитуды светового поля стали, таким образом, q -числами, или матрицами. Дирак использовал комплексные колебательные величины, образованные из q и p световых колебаний (см. приложение), для которых

уравнения движения имеют вид $\dot{b} = -i\omega b$, $\dot{b}^* = i\omega b^*$. Их можно выразить через q -числа N и θ следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} b &= e^{-i\theta} \sqrt{N} = \sqrt{N+1} e^{-i\theta}, \\ b^* &= \sqrt{N} e^{i\theta} = e^{i\theta} \sqrt{N+1} \end{aligned} \right\}. \quad (8)$$

В матричной форме для b получаем (аналогично гейзенберговской матрице)

$$\begin{aligned} b &= \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} e^{-i\theta_1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} e^{-i\theta_2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} e^{-i\theta_3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\theta_1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & e^{-i\theta_2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\theta_3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{1} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\theta_1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & e^{-i\theta_2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\theta_3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Из (8) следуют $b^*b = N$ с собственными значениями $0, 1, 2, \dots$ и $bb^* = N + 1$ с собственными значениями $1, 2, 3, \dots$. Для b и b^* справедливы перестановочные соотношения $bb^* - b^*b = 1$. Если различать разные собственные колебания, то получим

$$b_r b_s^* - b_s^* b_r = \delta_{rs}, \quad (9)$$

в то время как b_r коммутируют с b_s , а $b_r^* - b_s^*$. Можно рассматривать b_r и $i\hbar b_r^*$ как канонически сопряженные величины.

Дирак применил свое рассмотрение с величинами b и b^* к волнам вещества. Он показал, что так можно представить бозе-газ. Иордан увидел (Копенгаген, июль 1927 г.), что в выборе перестановочных соотношений между амплитудами волн $b = e^{-i\theta} \sqrt{N}$ и $b^* = \sqrt{N} e^{i\theta}$ еще имеется произвол [13]. Если принять, что N имеет собственные значения $0, 1, 2, \dots$, то надо положить, как у Дирака, $bb^* - b^*b = 1$ в соответствии с $i(pq - qp) = \hbar$. Но можно также потребовать существования только двух собственных значений, 0 и 1 , что соответствует следующим перестановочным соотношениям:

$$\begin{aligned} b &= e^{-i\theta} \sqrt{N} = \sqrt{1 - N} e^{-i\theta}, \\ b^* &= \sqrt{N} e^{i\theta} = e^{i\theta} \sqrt{1 - N}; \end{aligned}$$

таким образом,

$$\begin{aligned} bb^* &= 1 - N, \\ b^*b &= N \end{aligned}$$

$$bb^* + b^*b = 1.$$

Величина b^2 содержит множитель $\sqrt{N(1-N)}$ с собственными значениями, равными нулю. Тогда \sqrt{N} и $\sqrt{1-N}$ могли быть заменены на N и $1-N$. С учетом различных видов волн следовало положить

$$\left. \begin{aligned} b_r b_s^* + b_s^* b_r &= \delta_{rs}, \\ b_r b_s + b_s b_r &= 0, \\ b_r^* b_s^* + b_s^* b_r^* &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Обе возможности для собственных значений величин N_r соответствовали числам частиц в статистиках Бозе и Ферми. Это позволило Иордану выразить надежду на существование квантовой теории волн вещества, в которой числа частиц могли превратиться в числа заполнения N_r дискретных квантовых состояний волн.

Такая теория была создана Иорданом и О. Клейном (Копенгаген, октябрь 1927 г.) [14]. Из уравнений полевой теории вещества

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - eU - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \varphi &= 0, \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - eU + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \varphi^* &= 0, \\ \Delta U - 4\pi e \varphi^* \varphi &= 0 \end{aligned}$$

с помощью соотношения

$$U(x) = U_a(x) - e \int \frac{\varphi^*(x') \varphi(x)}{|x-x'|} d\tau'$$

можно исключить ту часть U , которая связана со взаимодействием. Разложение $\varphi = \sum b_r u_r(x)$ по собственным колебаниям во внешнем поле с потенциалом U_a позволяет рассматривать поле вещества в некотором смысле как систему с функцией Гамильтона

$$H = \sum b_r^* b_r E_r + \frac{e^2}{2} \sum A_{rski} b_r^* b_s^* b_k b_i;$$

здесь первый член соответствует свободным собственным колебаниям, а второй — взаимодействию этих колебаний посредством $U - U_a$; b_r представляют собой q -числа. Перестановочные соотношения (9) позволяют перевести уравнения для любого заданного значения $N = \sum N_r$ в аналогичные для N_r . С другой стороны, уравнение Шредингера для N частиц

$$\left\{ \sum_{n=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_n - eU_a(x_n) \right] + \sum_{i < k} \frac{e^2}{r_{ik}} - E \right\} \psi(x_1, x_2, \dots) = 0$$

с помощью подстановки

$$\psi = \sum_{r_1, r_2 \dots} b_{r_1, r_2 \dots} u_{r_1}(x_1) u_{r_2}(x_2) \dots,$$

где коэффициенты b симметричны по индексам r_i , могло быть преобразовано в такое же уравнение. Так была доказана эквивалентность квантотеоретических собственных колебаний и симметричных решений квантовых уравнений для системы N частиц. В этой же работе Йордан и Клейн показали, что перестановочные соотношения для полевых величин могут быть также представлены в виде

$$\begin{aligned}\varphi(x) \varphi^*(x') - \varphi^*(x') \varphi(x) &= \delta(x - x'), \\ \varphi(x) \varphi(x') - \varphi(x') \varphi(x) &= 0, \\ \varphi^*(x) \varphi^*(x') - \varphi^*(x') \varphi^*(x) &= 0.\end{aligned}$$

В январе 1928 г. Йордан и Вигнер аналогичным образом рассмотрели собственные колебания в случае перестановочных соотношений (10) и показали их эквивалентность антисимметричным решениям квантовых уравнений для системы N частиц [15]. Теперь была достигнута симметрия волновой и корпускулярной картин: *для вещества квантование как его поля, так и его частиц приводит к одной и той же квантовой механике*. Тем самым была завершена нерелятивистская квантовая теория. Для релятивистской же квантовой теории полевая картина должна была стать еще более важной.

ВКЛЮЧЕНИЕ СПИНА

До сих пор спин электрона учитывался только там, где это не выходило за рамки принципа Паули. Магнитными силами, которые им вызывались, пренебрегали. Этот пробел был ликвидирован в нерелятивистском приближении в 1927 г. [16]. Теория, включающая спин, должна учитывать три свойства: для каждого электрона в магнитном поле имеются две ориентации; спин имеет угловой момент $\hbar/2$; спин обладает магнитным моментом $\hbar e/2mc$ (отношение магнитного момента к угловому для спина в два раза больше, чем для вращающегося по орбите заряда).

Обе возможности ориентации спина учел Ч. Дарвин в феврале и июле 1927 г. с помощью уравнения Шредингера, которое выполнялось для двухкомпонентной функции ψ и в которое магнитная энергия в поле, выделяющем заданное направление, входила различным образом для обеих компонент ψ , соответствующих этому направлению. Свойства, связанные с угловым моментом электрона, учел в мае 1927 г. Паули, введя соответствующие составляющим углового момента P_x, P_y, P_z операторы, действующие на две компоненты функции ψ и удовлетворяющие перестановочным соотношениям для углового момента. Это были «спиновые матрицы Паули» $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

которые, будучи умноженными на $\hbar/2$, соответствовали компонентам углового момента. Оператор составляющей углового момента электрона по оси x имел, таким образом, вид

$$\frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{\hbar}{2} \sigma_x.$$

Связанная со спином магнитная энергия могла быть выражена через оператор

$$\frac{eh}{2mc} \mathbf{B} \sigma.$$

В случае N электронов ψ являлась величиной с 2^N компонентами. Дж. фон Нейман и Ю. Вигнер применили теорию спина Паули к атомным спектрам. Они привлекли двузначные представления группы вращений, найденные Вейлем; неприводимые представления соответствовали значениям J (декабрь 1927 г.). Эти авторы построили систему мультиплетов, нашли правила отбора и интенсивностей (март 1928 г.), а также формулу для g при аномальном эффекте Зеемана (июнь 1928 г.). Тем временем Дирак построил релятивистскую теорию спина (гл. 16).

КНИГИ

Вскоре после создания основ квантовой механики появились первые обобщающие обзоры и учебники, авторы которых исходили из дуализма. Особого внимания заслуживают «Введение в волновую механику» Я. И. Френкеля, «Введение в волновую механику» Л. де Бройля (1929 г.) и книги П. Дирака и В. Гейзенберга, написанные на основе лекций, прочитанных ими в 1929 г. в Чикаго [17]. Дирак в центр своей эпохальной монографии поместил понятие амплитуды вероятности, а Гейзенберг убедительно показал, как дуализм ограничивает справедливость классических понятий.

ПРИМЕНЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

В конце 1926 г. принципы квантовой механики с вероятностной интерпретацией и теорией преобразований были в целом установлены. С весны 1926 г. уравнение Шредингера стали применять как удобный и соответствующий математическим знаниям физиков того времени метод решения простейших задач. Эти обстоятельства вызвали около 1927 г. *поток приложений* и разработку практических методов расчета.

Для расчета не совсем простых механических систем прежде всего была предложена шредингеровская теория возмущений (май 1926 г.), в которой функция Гамильтона и решение уравнения имели вид

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

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots$$

При этом функция $\psi^{(0)}$ представляла собой решение «невозмущенной» задачи с $H^{(0)}$. Этот метод сводился к разложению искомой функции ψ по ортогональной системе собственных функций $H^{(0)}$. Часто ограничивались решениями для $H^{(0)}$, относящимися к одному значению $E^{(0)}$. Таким образом, разлагали $\psi^{(1)}$ по неполной системе функций и вычисляли расщепление энергии $E^{(0)}$ вследствие «возмущения» $H^{(1)}$. Представление через собственные функции $H^{(0)}$ часто удавалось задать, в значительной мере исходя только из свойств симметрии. Так, например, Дж. Слэтеру, который уже в 1926 г. решил аналогичную задачу в рамках старой квантовой теории, удалось (1929 г.), исходя из одноэлектронного приближения, описать состояния атома при помощи квантовых чисел n_i, l_i отдельных электронов [1]. Рассматривая взаимодействия электронов как возмущение, он смог выразить через небольшое число параметров энергии мультиплетов, соответствующих одному набору квантовых чисел отдельных электронов $n_1 l_1, n_2 l_2, \dots$. Таким способом он получил отношения расстояний мультиплетов для конфигураций p^2 (3P 1D 1S), p^3 , p^4 , d^2 , d^3 , ..., d^8 (эквивалентных электронов) и p^5 ... Трудности теории групп Слэтер обошел, относя ориентацию спина к переменным одноэлектронных функций; требуемую антисимметрич-

ную приближенную функцию он сразу записал в виде определителя

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} a(1) & a(2) & a(3) & \dots \\ b(1) & b(2) & b(3) & \dots \\ c(1) & c(2) & c(3) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix},$$

составленного из одноэлектронных функций, и скомбинировал различные орбитальные функции и ориентации спина, соответствующие конфигурации $n_1, l_1, n_2, l_2, \dots$, с учетом симметрии по отношению к вращению. Старая схема нумерации (гл. 10) была, таким образом, дополнена с количественной стороны.

На практике это означало разложение по неполной системе функций. Расчет молекулы водорода Гайтлером и Лондоном [2] дал толчок другому типу представления посредством немногих заданных функций. Метод сводился к приближенному представлению исходной функции в виде

$$\psi = \sum c_n u_n \quad (1)$$

с помощью нескольких заданных функций u_n и соответственно к поиску «наилучшей» комбинации коэффициентов c_n . Для этого можно подставить функцию (1) в уравнение Шредингера и получить уравнения для c_n . К этому же результату приводит выбор таких c_n , для которых определенный интеграл на множестве функций вида (1) достигает экстремума. При рассмотрении произвольных функций ψ этот же интеграл привел бы к точному решению уравнения Шредингера.

Итак, был получен очень удачный вариационный метод, в котором искомая функция представляется в виде простой аналитической функции

$$\psi = u(x, c_1, c_2, \dots)$$

с небольшим числом неизвестных параметров c_1, c_2, \dots . Эти параметры подбираются в большинстве случаев так, чтобы соответствующий уравнению Шредингера интеграл принимал минимальное значение. Г. Кельнес рассчитал таким способом в июне 1927 г. основное состояние гелия с помощью пробной функции

$$\psi = f(r_1) f(r_2) [1 + \alpha g(\theta) + \beta h(\theta) + \gamma k(r_1) k(r_2)],$$

где r_1 и r_2 — расстояния между электронами и ядром; θ — угол между соответствующими радиусами-векторами этих электронов; f, g, h, k — простые заданные функции, а α, β, γ определялись вариационным методом. Особого мастерства при использовании этого метода достиг Э. Хиллераас. В феврале 1929 г. он получил очень точное собственное значение энергии для основного состояния

гелия с помощью пробной функции

$$\psi \sim e^{-\alpha(r_1+r_2)} [1 + \beta r_{12} + \gamma r_{12}^2 + \delta (r_1 - r_2)^2 + \varepsilon (r_1 + r_2) + \zeta (r_1 + r_2)^2].$$

Впоследствии он рассчитал многочисленные энергии атомов [3].

Для атомов с большими атомными номерами очень удачным оказался метод Д. Хартри (октябрь 1927 г.) [4]. Сначала решалось уравнение Шредингера с предварительно выбранным потенциалом для отдельных электронов; эти решения использовались для вычисления плотности электронов и тем самым для уточнения потенциала, после подстановки которого в уравнение Шредингера последнее опять решалось для отдельных электронов и т. д. до тех пор, пока результаты не переставали заметно изменяться. Таким образом, определялось самосогласованное поле («self-consistent field»). И. Гоунт и Дж. Слэтер показали (1928 г.), что решение уравнения Шредингера с помощью функции в виде произведения

$$\psi = a(1) b(2) c(3) \dots, \quad (2)$$

где 1, 2, 3, ... обозначают координаты электронов, а a, b, c, \dots — одноэлектронные функции, подлежащие определению, как раз приводит к уравнениям Хартри. В 1930 г. В. А. Фок улучшил этот метод, допустив вместо (2) также суммы произведений и учтя тем самым более или менее антисимметричные комбинации функций отдельных электронов, соответствующие определенным мультиплетным термам.

При применении уравнения Шредингера к столкновению частиц с атомами встречаются два различных подхода. При одном из них уравнение Шредингера решается точно в приближении упругого удара. Благодаря сферической симметрии силового поля и аксиальной симметрии процесса можно вычислить в отдельности части шредингеровской функции, соответствующие аксиально-симметричным шаровым функциям $P_l(\cos \theta)$; для каждой части получали разность фаз между уходящей и падающей волнами. Так удалось объяснить, например, эффект Рамзауэра (гл. 12) [5]. При другом подходе влияние атома, участвующего в столкновении, рассматривалось как относительно малое. Оба подхода явились дальнейшим развитием представлений Борна 1926 г (гл. 13).

Теорию нестационарных возмущений разработал с применением уравнения Шредингера Дирак в рамках своей первой работы в августе 1926 г. С помощью разложения $\psi = \sum a_n u_n$ он получил уравнения для производных коэффициентов a_n по времени. Применение этого метода к поглощению и той части испускания, которая обусловлена падающим излучением, уже рассматривалось (гл. 14). Данный метод позволяет рассчитать процессы рассеяния и столкновения. Значительно позже, в физике элементарных частиц, расцвет которой начался после 1950 г., эти процессы выдвинулись на первый план.

ПРОНИКНОВЕНИЕ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ

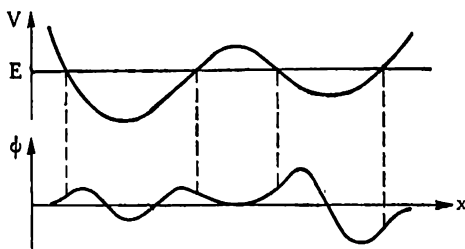


Рис. 22
Потенциальный барьер.

Характерным отличием квантовой механики от классической является проникновение собственных функций за предельные точки $V = E$ классического движения. В случае барьера $V > E$ между двумя областями $V < E$ (рис. 22) в классической ме-

ханике имеется два типа движений, каждый из которых относится к одной из потенциальных ям. Однако волновая функция, относящаяся к E , проникает из одной ямы в другую (но очень мало при более высоких или более широких барьерах). Барьер не разделяет полностью. Происходит то, что позже было названо *туннельным эффектом*. Важность этого факта, следовавшего с очевидностью из уравнения Шредингера, вскоре была отмечена для теории электронов в атоме, молекуле и кристалле.

В применении к двухатомной молекуле Хунду удалось интерполировать состояния электронов в системе с двумя ямами между предельными случаями разделенных и объединенных атомов. В случае двух одинаковых атомов получилось расщепление состояний разделенного атома на симметричное и антисимметричное относительно центральной плоскости состояния. Впервые численный расчет состояния молекулы — основного состояния H_2^+ — был проведен О. Буррау [6]. Для интерпретации молекулярных спектров особенно важными были исследования Р. Малликена по систематике спектров простых молекул (1928 г.), из которых следовала пригодность одноэлектронного приближения. Борн-оппенгеймеровское разложение по степеням отношения масс электрона и ядра (август 1927 г.) показало совместное действие вращательного, колебательного и электронного движений в молекуле. В статьях Кронига (декабрь 1927 г., июнь 1928 г.) было проведено строгое рассмотрение вращательных термов. Хунд в мае 1927 г. указал на следствия проникновения волновых функций атомных ядер, в частности на то, что время проникновения может иметь порядок от атомных до космических величин [7]. Оппенгеймер в августе 1927 г. рассчитал в общем виде прохождение частиц сквозь барьер между двумя потенциальными ямами и применил (как уже говорилось) эти результаты к атому водорода во внешнем электрическом поле *. Нордгейм учел (декабрь 1927 г.) влияние поверхностного слоя, идеализируя его в виде барьера, при термической эмиссии электронов из металла, а роль проникно-

* Важная работа, в которой было исследовано поведение волновой функции в зависимости от хода потенциала и в которой, по существу, содержалась теория прохождения через барьер, была выполнена в конце 1927 г. Л. И. Мандельштамом и М. А. Леонтовичем [17 *]. (Прим. ред.)

вения при электронной эмиссии в сильном электрическом поле рассмотрели Нордгейм и А. Фаулер (март 1928 г.). Наиболее впечатляющим рассмотрением такого рода явилось, пожалуй, объяснение α -распада радиоактивных ядер как прохождения сквозь потенциальный барьер между удерживающим α -частицу внутриядерным силовым полем и внешней областью. Оно было предложено одновременно Гэрни и Кондоном (июль 1928 г.) и Гамовым (август 1928 г.).

ХИМИЯ

Одним из крупнейших успехов квантовой теории явилось включение теоретической химии в круг проблем, рассматриваемых физиками. Теоретико-физическое рассмотрение химической связи, естественно, предполагает наличие теории молекул и, таким образом, было невозможно без новой квантовой механики и уравнения Шредингера. Одноэлектронное приближение, оказавшееся вначале полезным для описания молекулярных состояний, было, однако, не совсем подходящим для описания химической связи. Для нее существенно отношение молекулярного состояния к состоянию разделенного атома, а при таком предельном переходе более тонкое (пренебрегаемое) взаимодействие электронов становится сильнее, чем связь атомов между собой.

Началом фундаментального подхода к пониманию химической связи и к тому, что впоследствии было названо квантовой химией, явилась оценка В. Гайтлером и Ф. Лондоном (июнь 1927 г.) энергии основного состояния молекул водорода с помощью приближенной собственной функции

$$u(1, 2) \sim a(1)b(2) \mp b(1)a(2), \quad (3)$$

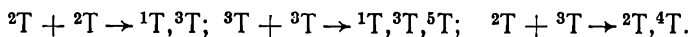
где a и b — одноэлектронные собственные функции для обоих атомов (без спина; 1, 2 обозначают координаты обоих электронов) [2]. В качестве приближенного значения энергии эти авторы получили

$$E = 2E_0 + \frac{C \mp A}{1 \mp S}, \quad (4)$$

где E_0 — энергия атома водорода; S — интеграл, описывающий перекрытие функций a и b ; C — величина, соответствующая кулоновскому взаимодействию обоих «электронных облаков» и ядра ($C < 0$); A — «обменный интеграл», смысл которого может быть объяснен только в рамках квантовой теории. «Химическая связь» между обоими атомами соответствует симметричной комбинации собственных функций атомов a и b в (3), которая (так как $A < 0$) приводит к существенному уменьшению энергии (C для больших расстояний весьма мало). Антисимметричная комбинация в (3) приводит к знаку «минус» перед A и, следовательно, к увеличению энергии. Вместо симметричной комбинации орбитальных функций электронов можно также говорить об антисимметричной комбинации

ции спинов. Соответствующее рассмотрение для He_2 не приводило к какой-либо связи, так как уже в отдельных атомах орбитальные функции образуют симметричные комбинации, а спин — антисимметричные. Приближение Гайтлера — Лондона состояний молекул при помощи весьма неполной системы функций $a(1)b(2)$ и $b(1)a(2)$, которые даже не были ортогональными, было существенным для признания пользы таких грубых приближений с небольшим числом заданных функций.

В декабре 1927 г. Лондон понял, каким образом поведение квантовотеретической системы можно рассматривать как отражение валентной схемы химии [8]. Если электроны в атоме или группе атомов уже связаны симметричным образом (образуют синглетный терм), то добавление второго атома или второй группы атомов не позволяет получить новую симметричную комбинацию функций и расщепление энергии (${}^1T + {}^1T \rightarrow {}^1T$, ${}^2T + {}^1T \rightarrow {}^2T$); валентность отсутствует. Если электроны в атоме или группе атомов связаны несимметрично (т. е. имеются 2T , 3T , ...), то при добавлении партнера также с несимметричной связью электронов возникает расщепление, например:



Уменьшение мультиплетности на 1 означало, по Лондону, насыщение одной валентности, уменьшение на 2 — насыщение двух валентностей. Тройная связь в N_2 понималась как ${}^4S + {}^4S \rightarrow {}^1\Sigma$. Эта «теория спиновой валентности» Лондона правильно передавала один важный момент. Однако она справедлива лишь до тех пор, пока можно не учитывать пространственного вырождения электронных орбит в атоме. Таким образом, она представляет собой лишь модель валентных свойств.

Г. Герцберг, который благодаря исследованиям молекулярных спектров был убежден в пригодности одноэлектронного приближения (с помощью введения собственных функций отдельных электронов в силовом поле молекулы), различал в двухатомных молекулах «связывающие» и «развязывающие» состояния в зависимости от того, возникают ли между атомами при их сближении новые узловые поверхности волновой функции или нет [9]. Насыщение валентности состояло в том, что электрон одного атома вместе с электроном соседнего атома попадал в связывающее состояние.

Существенный вклад в химическую связь вносит снятие вырождения (вызванного сферической симметрией атома) р-состояний. Действительно, если связь достаточно сильна, то различие между s- и р-состояниями теряет значение и, например, четыре внешних электрона атома углерода равноправно участвуют в связи с соседним атомом. Это заметил Л. Полинг в марте 1928 г. Однако обещанное тогда точное рассмотрение было закончено лишь в начале 1931 г., вскоре после исследований Слэтера [10]. Оба автора считали существенным для образования связи такую ориентацию волновой функции электрона в атоме по направлению партнера по связи, при ко-

торой достигалось максимальное перекрытие. Два р-электрона (p^2) могут наиболее сильно связать двух партнеров по связи в случае, если направления к ним образуют прямой угол. Три р-электрона (p^3) могут образовать наиболее сильные связи с тремя партнерами тогда, когда направления к ним взаимно ортогональны. Если взаимодействие достаточно сильное, так что расстояние между s- и р-термами в атоме может считаться малым, то с помощью подходящих комбинаций s- и р-функций можно построить ориентированные атомные функции, удобные для описания связи. Для трех таких функций связи наиболее сильны, если направления к партнерам лежат в одной плоскости и образуют углы по 120° . Четыре такие функции приводят к связям, направления которых соответствуют правильному тетраэдру. В августе 1931 г. Слэтер построил качественную теорию этой направленной валентности, приближенно представив собственные функции молекулы в виде суммы произведений собственных функций отдельных электронов в атомах. Явление валентных углов могло быть объяснено также в одноэлектронном приближении молекулярных состояний (приближение с помощью собственных функций отдельных электронов в молекуле).

Известный химикам факт, что части молекулы, связанные простой связью, могут быть повернуты относительно друг друга вокруг направления связи и что двойная или тройная связь не допускает вращений, был объяснен в начале 1930 г. Э. Хюккелем. Он считал, что в образовании кратной связи принимают участие π -электроны (с волновой функцией, не обладающей аксиальной симметрией). Особые свойства бензола и других «ароматических» соединений он связал (1931 г.) со свойствами симметрии π -электронов, образующих «нелокализованную связь» [11].

Примерно к 1931 г. имелось *три квантово-теоретические модели химической связи*. В модели спиновой валентности Лондона состояния молекулы приближенно описывались посредством многоэлектронных основных состояний отдельных атомов. Таким образом, химическая связь рассматривалась вначале слабой по сравнению со взаимодействием электронов, приводящим к различным мультиплетностям. Согласно Лондону, валентность партнеров по связи определялась мультиплетностью их основных состояний, а насыщение валентностей — уменьшением мультиплетности при образовании молекулы. Слэтеровское обобщение рассуждений Гайтлера — Лондона состояло в том, что состояние молекулы приближенно выражалось через состояния отдельных электронов в свободных атомах. Таким образом, взаимодействие электронов и химическая связь вводились в одинаковом приближении. В этих рассуждениях особую роль играли комбинации одноэлектронных функций, соответствующие валентным штрихам химиков, а в качестве одноэлектронных функций атомов часто оказывались целесообразными комбинации, описывающие направленную валентность. В третьей модели, в которой состояния молекулы приближенно описывались одноэлектронными молекулярными функциями, последние разде-

лялись на связывающие и несвязывающие, а связи — на локализованные σ - или π -связи и нелокализованные. При таком подходе взаимодействие электронов считалось слабым по сравнению с химической связью. Хотя для молекул это зачастую и верно, однако не верно для свободных атомов.

При этом ясно сознавали, что все три подхода соответствуют грубым приближениям, когда то, чем пренебрегали, не было малым, но рассматривалось как менее типичное. Впоследствии на основе разных подходов к химической связи развились следующие вычислительные методы квантовой химии: метод валентных связей (ВС) *, который в виде метода ВС-ЛКАО исходит в рамках слэтеровского приближения из линейных комбинаций атомных орбиталей **, и метод молекулярных орбиталей (МО) ***, исходящий из одноэлектронного приближения в молекуле (молекулярных орбиталей) и в котором в виде специального метода МО-ЛКАО одноэлектронные функции молекулы приближаются с помощью линейных комбинаций одноэлектронных функций атомов.

ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛАХ

Здесь наряду с проникновением волновых функций решающую роль играет статистика Ферми.

Уже в декабре 1926 г. Паули увидел в статистике Ферми причину существенного различия между электронами в металле и обычным газом. Его вывод о температурной независимости парамагнитной восприимчивости явился началом квантотеоретического рассмотрения свойств металлов. Зоммерфельд приступил (октябрь — декабрь 1927 г.) к широким исследованиям модели свободных электронов в металле. Он вычислил как удельную теплоемкость, так и связь между электро- и теплопроводностью. Причину температурной зависимости электрического сопротивления Я. И. Френкель (февраль 1928 г., Ленинград) видел в том, что тепловые колебания кристаллической решетки приводят к возмущению волн, соответствующих электронам, и к ограниченной длине свободного пробега. Он обосновал пропорциональность сопротивления температуре. Почти тогда же У. Хаустон (март 1928 г., Мюнхен) провел более строгий расчет рассеяния. Он получил, что при более высоких температурах сопротивление растет пропорционально температуре; для низких температур его результат оказался неверным [12].

Еще одно отличие электронного газа в металлах от обычного газа обусловлено различным поведением шредингеровских функций и движением классических частиц. Л. Д. Ландау, решая уравнение Шредингера во внешнем магнитном поле, показал (июль 1930 г., Кембридж), что, в отличие от классической теории, газ,

* Valencebond (VB).

** Linear combinations of atomic orbitals (LCAO).

*** Molecular orbitals (MO).

состоящий из свободных электронов, обладает слабыми диамагнитными свойствами [13].

Изучением поведения электронов в кристаллической решетке металла занялся Ф. Блох (лето 1928 г., Лейпциг) [14]. Исходя из условия трансляционной инвариантности

$$V(x) = V(x + a),$$

он получил трансляционное квантовое число k и представил волновую функцию отдельных электронов в виде

$$\psi = e^{ikx} v_k(x), \quad v_k(x) = v_k(x + a).$$

Блоху удалось вычислить возмущения электронных состояний колеблющейся решеткой. Эта задача при разумных изменениях расстройств Больцмана привела к интегральному уравнению, при решении которого в случае высоких температур была получена пропорциональная зависимость сопротивления от температуры. В конце 1929 г. Блох нашел также решение для низких температур и получил пропорциональную T^5 зависимость сопротивления, обусловленного тепловыми колебаниями. В статье 1928 г. Блох выполнил также приближенный расчет функции $E(k)$ для энергетической зоны в случае сильной связи электронов с атомными остатками. Для этого он приближенно выразил волновую функцию через собственные функции атома при использовании трансляционной инвариантности потенциала. На примере простой кубической решетки, для которой

$$E = C + 2K(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a),$$

он показал отличие поведения электрона в решетке от поведения свободного электрона.

Большой резонанс вызвали исследования Р. Пайерлса диамагнетизма электронов в металлах при низких температурах (1932—1933 гг.) [15]. Его теорема «если $E(k)$ — функция, характеризующая энергетическую зону в металле, то функция Гамильтона

$$H = E\left(\mathbf{k} + \frac{e}{\hbar} \mathbf{A}\right)$$

приближенно описывает поведение электрона решетки во внешнем магнитном поле» стала фундаментом для последующих экспериментальных измерений «поверхностей Ферми» $E(\mathbf{k}) = \zeta$ для решетки металла.

В названных выше приложениях квантовой теории к электронам в металле не учитывалось взаимодействие электронов проводимости. Это взаимодействие уже тогда было признано причиной ферромагнетизма. Я. И. Френкель (март 1928 г.) предположил, по аналогии с атомными спектрами, что параллельная ориентация спинов приводит к уменьшению энергии. Если это уменьшение энергии компенсирует затраты энергии, необходимые для перехода электронов (в связи с принципом Паули) в более высокие энергетические состояния, то имеет место ферромагнетизм. Гейзенберг подошел к

решению этой проблемы (май 1928 г.) с помощью метода, аналогичного методу учета взаимодействия, примененному Гайтлером и Лондоном при расчете молекулы H_2 . Он показал, что при определенных условиях может появиться ферромагнетизм. Блох, снова исходя из одноэлектронного приближения, количественно реализовал идею Френкеля (июнь 1929 г.) [16].

История приложений не может быть здесь продолжена существенно дальше 1930 г. Время, в течение которого сравнительно простыми средствами удавалось достигать значительных результатов,— как тогда, когда была только понята квантовая теория,— приблизилось к концу, «сливки были сняты». Первые начинания тем временем превратились в высокоразвитые методы. Исследования как по квантовой химии, так и по электронике твердого тела актуальны и сегодня. Их результаты, однако, уже не могут быть выражены простым способом.

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

Построение принципов квантовой механики было закончено примерно в 1927 г. Механическая система характеризовалась своим оператором Гамильтона $H(p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots)$, физические величины — наблюдаемые — описывались эрмитовыми операторами в гильбертовом пространстве, а операторы канонических переменных p, q удовлетворяли перестановочным соотношениям. О численных значениях физических величин делались вероятностные высказывания. Это все была нерелятивистская квантовая механика. Релятивистской же механики в случае многих частиц не существовало уже и в классической физике из-за конечной скорости распространения любых воздействий. Однако имелась релятивистская механика одной электрически заряженной материальной точки (заряда e) в некотором электромагнитном поле, описываемом потенциалами U и \mathbf{A} , с соотношением

$$-\left(\frac{E}{c} - \frac{e}{c} U\right)^2 + \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}\right)^2 + m^2 c^2 = 0 \quad (1)$$

между кинетической энергией и кинетическим импульсом. Таким образом, можно было ожидать существования релятивистской механики для одной частицы (или для несвязанных частиц). Так как нерелятивистскую квантовую механику удалось построить исходя из наглядной полевой картины, возможной и в релятивистской области классической физики, то можно было надеяться также на разработку релятивистской квантовой теории поля. Предпосылки квантовой электродинамики содержались в представлении излучения в виде квантованных осцилляторов. Это давало также указания для построения полевой квантовой теории вещества.

Релятивистская квантовая теория одной частицы — дираковская теория электрона — привела поразительным образом и к теории спина, и к представлению об «антиэлектроне». Вскоре были предложены общие схемы квантовой теории поля. В частности, однако, проявились значительные трудности. Важной чертой релятивистской квантовой теории поля явилось все же то, что число частиц вещества не обязательно должно было сохраняться. Частицы могли рождаться, уничтожаться или превращаться в другие

частицы. Эта квантовая теория поля, представлявшая собой дальнейшее развитие квантовой механики, явилась своего рода подарком, врученным около 1925 г. эпохой теоретической физики следующей за ней эпохе, эпохе «физики высоких энергий», или физики элементарных частиц, для которой характерны рождение и превращение частиц.

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ВОЛНОВЫЕ УРАВНЕНИЯ

Соотношение для четырехмерного вектора $(E/c, \mathbf{p})$ энергии и импульса одной частицы

$$-\frac{E^2}{c^2} + \mathbf{p}^2 + m^2c^2 = 0 \quad (2)$$

и его обобщения (1), как и соотношение де Бройля для четырехмерного вектора $(\omega/c, \mathbf{k})$ частоты и волнового вектора, позволило записать следующее волновое уравнение для вещества [1]:

$$\left\{ -\left(\frac{i\hbar\partial}{c\partial t} - \frac{e}{c} U \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + m^2c^2 \right\} \psi = 0. \quad (3)$$

Его можно было интерпретировать либо как уравнение для наглядного поля вещества, либо как уравнение для частиц с массой покоя m и зарядом e . Оно встречается у Клейна (апрель 1926 г.) в пятимерном объединении гравитации и электромагнитного поля, у Шредингера (июнь 1926 г.), указавшего на то, что оно приводит к старой формуле Зоммерфельда для тонкой структуры линий водорода, а также у других авторов. В. Гордон, исходя из соответствующего вариационного принципа, получил также выражения для заряда и тока (сентябрь 1926 г.)

$$s_\alpha \sim \frac{\hbar}{2i} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x^\alpha} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x^\alpha} \right) - e A_\alpha \psi^* \psi. \quad (4)$$

$(\alpha = 0, 1, 2, 3).$

Уравнение (3) впоследствии часто называли уравнением Клейна — Шредингера — Гордона *. С помощью подстановки

$$\psi = e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t} \varphi(\mathbf{x}, t),$$

где φ медленно изменяется со временем, Клейн получил из него (декабрь 1926 г.) нерелятивистское уравнение Шредингера. Тогда же Шредингер доказал справедливость закона сохранения для суммы тензоров импульса — энергии вещества и электромагнитного поля. То, что в этих соотношениях не учитывается действие вещества само на себя, он рассматривал как трудность. В уравнении (3) он еще ясно не видел одночастичного уравнения.

Г. Вейль (1928 г.) подчеркнул инвариантность теории относительно калибровочных преобразований электромагнитных потен-

* Его чаще всего называют уравнением Клейна — Гордона, однако правильнее называть его уравнением Клейна — Фока. В. А. Фок получил это уравнение независимо от Клейна в июне 1926 г. [17*]. (Прим. ред.)

циалов (калибровочную инвариантность), т. е. инвариантность относительно одновременной замены

$$\psi \rightarrow \psi e^{i \frac{e}{\hbar} \Phi}, \quad A_\alpha \rightarrow A_\alpha + \frac{\partial \Phi}{\partial x^\alpha},$$

которая гарантируется комбинацией

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x^\alpha} - e A_\alpha \quad (\alpha = 0, 1, 2, 3).$$

Тот факт, что в уравнении (4) с двумя знаками плотности электрического заряда s_0 содержится также возможность одновременного возникновения положительно и отрицательно заряженного вещества, в то время еще не был установлен. И вообще, уравнение (3) было несколько предано забвению, после того как Дирак построил другую, лоренц-инвариантную, теорию.

УРАВНЕНИЕ ДИРАКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОНА

В уравнении (3) совершенно не был учтен спин. Кроме того, оно не вписывалось в общую схему квантовой механики и ее физической интерпретации, для которых казалось необходимым соотношение

$$H\psi - i\hbar\dot{\psi} = 0.$$

В январе 1928 г. Дираку удалось построить лоренц-инвариантное уравнение такого типа, удивительным образом учитывающее также спин [2]. Для того чтобы получить уравнение, содержащее только первые производные по времени, он разложил (2) согласно соотношению

$$\left(-\frac{E}{c} + \alpha \cdot \mathbf{p} + \alpha_4 mc\right) \left(\frac{E}{c} + \alpha \cdot \mathbf{p} + \alpha_4 mc\right) = 0,$$

где для трех составляющих вектора α и для α_4 должны выполняться соотношения

$$\alpha_\mu \alpha_\nu + \alpha_\nu \alpha_\mu = 2\delta_{\mu\nu} \quad (\mu, \nu = 1, 2, 3, 4).$$

Ему удалось удовлетворить этим соотношениям с помощью четырех четырехрядных матриц

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

С добавлением электромагнитных потенциалов он таким образом построил для одного электрона следующее уравнение (заряд электрона здесь обозначен через $-e$):

$$\left\{ \frac{i\hbar\partial}{c\partial t} + \frac{e}{c}U + \alpha \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + \alpha_4 mc \right\} \psi = 0,$$

где ψ означает теперь столбец из четырех функций. Сюда добавилось также соответствующее уравнение для комплексно-сопряженных функций. Дирак доказал лоренц-инвариантность своего уравнения и вывел уравнение непрерывности для электрического заряда, определяя плотности заряда и тока выражениями

$$\rho \sim -\psi^*\psi, \quad \mathbf{s} \sim -\psi^*\alpha\psi$$

(ψ^* записывается в виде строки из четырех функций). Умножение уравнения (6) без U и \mathbf{A} слева на оператор

$$-\frac{i\hbar\partial}{c\partial t} + \alpha \frac{\hbar}{i} \nabla + \alpha_4 mc$$

дает в соответствии с (5) волновое уравнение

$$\frac{\hbar^2}{c^2} \ddot{\psi} - \hbar^2 \Delta \psi + m^2 c^2 \psi = 0.$$

Однако при умножении полного уравнения (6) слева на оператор

$$-\left(\frac{i\hbar\partial}{c\partial t} + \frac{e}{c} U \right) + \alpha \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + \alpha_4 mc$$

уравнение (3) не получается. Напротив, появляются дополнительные члены, соответствующие при медленном движении магнитному моменту $\hbar e/2mc$, — это означает дополнительную энергию в электромагнитном поле, описывающую спин. *Оказалось, что уравнение Дирака содержит также теорию спина.*

Соотношение (2) допускает как положительные, так и отрицательные значения кинетической энергии E , соотношение (1) — положительные и отрицательные значения кинетической энергии $E - ceU$, а именно находящиеся в областях $E - eU \geq mc^2$ и $E - eU \leq -mc^2$. В классической механике можно игнорировать отрицательную область, однако в квантовой теории, как это сразу отметил Дирак, возможны переходы из одной области в другую.

Очень быстро последовали применения уравнения Дирака [3]. Так, Гордон и Дарвин сразу же вывели зоммерфельдовскую формулу тонкой структуры, которая получила теперь совершенно другую интерпретацию. Дарвин показал, в какой мере данная им и Паули нерелятивистская теория спина представляет собой приближение дираковской теории. Гордон нашел (несколько позже), что электрический ток в теории Дирака может быть разложен на ток проводимости и ток поляризации и намагничивания, каждый из которых удовлетворяет законам сохранения, причем первый соответствует движению, а второй — спину электрона. Среди приложений важным явилось вычисление комптоновского рассея-

ния света на свободных электронах, выполненное О. Клейном и У. Нишиной (Копенгаген, август 1928 г.). Рассчитанное отклонение от прежних теорий, казалось, подтверждалось опытом. Так справедливость формулы тонкой структуры и формулы Клейна и Нишины убедила в 1928 г. физиков в верности уравнения Дирака.

Вскоре в четырехкомпонентной дираковской функции ψ научились видеть особый вид величин, отличавшихся от скаляров, векторов и тензоров. Они были названы спинорами*.

В книге Вейля (1928 г.) неявно содержится своего рода спинорный анализ. В явном виде он был построен в июне 1929 г. Б. Вандер-Варденом [4]. Уравнение Дирака в этом анализе представляется в форме, которую кратко можно записать в виде

$$\text{Пр}\psi = k\chi, \text{Пр}\chi = k\psi,$$

где Пр — производная, построенная ковариантно, а ψ и χ — двухкомпонентные спиноры.

ТЕОРИЯ ДЫРОК

Возможность перехода к отрицательным значениям кинетической энергии представляла серьезную трудность для дираковской теории электрона. В качестве особенно яркого и легко поддающегося вычислению примера О. Клейн рассмотрел (декабрь 1928 г.) поведение дираковской волны, падающей на высокий потенциальный барьер ($-eU > 2mc^2$) [5]. Его вычисления можно понять, исходя из рис. 23. На расстоянии mc^2 вверх и вниз от значения потенциальной энергии начинаются возможные области энергии электрона. При значениях энергии, находящихся слева в верхней и справа в нижней разрешенных областях, падающая слева волна будет частично отражаться и частично проходить дальше направо. Это означает, что летящий слева поток электронов частично отражается, частично проникает в виде потока электронов, обладающих отрицательной кинетической энергией, в расположенную справа от барьера область. Закон сохранения энергии при этом не нарушается, так как частицы приобретают очень большую потенциальную энергию. Такие частицы с отрицательной кинетической энергией и, следовательно, обладающие отрицательной массой, приобретают в силовом поле ускорение, направленное в сторону, противоположную направлению действия силы; таким образом, в электрическом поле они ведут себя как положительно заряженные частицы. Однако они не ведут себя так во всех отношениях. Уже в силу закона сохранения заряда они заряжены отрицательно.

Дирак указал в декабре 1929 г., как преодолеть эту трудность [6]. Так как для электронов выполняется принцип Паули, то он смог предположить, что все состояния с отрицательными массами

* Обычно спинорами называют двухкомпонентные величины, а четырехкомпонентные — биспинорами. (Прим. ред.)

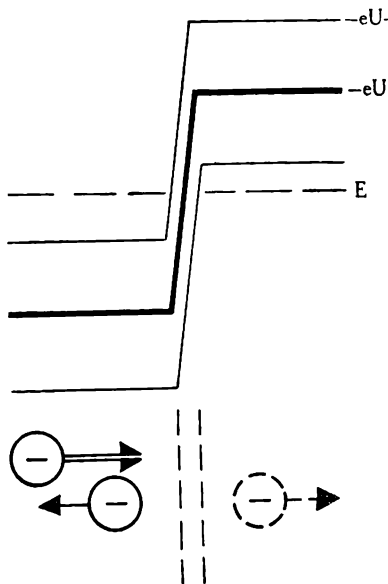


Рис. 23
К парадоксу Клейна.

обычно заняты. Тогда незанятое состояние с отрицательной массой означало, с точки зрения Дирака, наличие частицы с положительной массой и положительным электрическим зарядом. Он отождествил ее с протоном — единственной известной в то время элементарной частицей с положительным зарядом. Процесс, приводящий к парадоксу Клейна, должен теперь рассматриваться по-другому. В правой части рис. 23 заполняются ранее не занятые состояния с отрицательной массой, т. е. исчезают положительно заряженные частицы (рис. 24 разъясняет это). Естественно, имеется и обратный процесс (рис. 25) — возникновение одинакового числа положительно и отрицательно за-

ряженных частиц. Бесконечную плотность заряда, к которой вначале приводила новая интерпретация, нужно было как-нибудь устранить с помощью переопределения величины заряда. Отсутствие симметрии масс электрона и протона в теории, которая в других отношениях являлась, по-видимому, симметричной, представляло трудность для Дирака. Он думал, что это следует связать с неодинаковостью еще не учтенного взаимодействия электронов или протонов. Рассеяние света на электроне Дирак объяснил посредством поглощения и испускания кванта света и введением некоторого промежуточного состояния, для которого в силу его кратковременности сохранение энергии не обязательно. Объяснение Дирака соответствовало ставшим лишь значительно позже обычными диаграммам (рис. 26, время течет слева направо, жирная линия изображает возникающий одновременно с электроном и сразу же вместе с ним исчезающий промежуточный протон). Дирак пока-

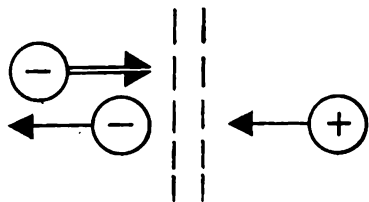


Рис. 24
Уничтожение частиц.

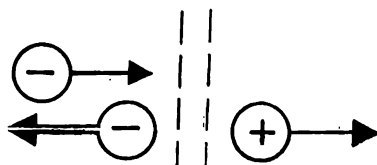


Рис. 25
Рождение частиц.

зал, что вычисления эффекта Комптона содержат все эти части и что часть с промежуточной положительной частицей является существенной.



Рис. 26
Вклады в эффект Комптона.

Ю. Оппенгеймер указал (февраль 1930 г.), что несимметрия массы в дираковской интерпретации угрожает результатам вычислений, согласовавшимся с опытом, и оценил, что протон и электрон в атоме водорода должны взаимно уничтожаться в течение примерно 10^{-10} с, испуская при этом излучение. Он считал, что электрон и протон — независимые частицы. Для каждого типа частиц состояния с отрицательной энергией заняты. Дирак (март 1930 г.) и И. Е. Тамм (апрель 1930 г.) также получили в результате расчета вероятность уничтожения частиц. Дирак, однако, считал, что еще не учтенное в его теории взаимодействие сможет обеспечить стабильность электронов и протонов. Все же спустя год (май 1931 г.) он объявил «дырки» новыми неизвестными частицами, «антиэлектронами», которые имеют одинаковую с электронами массу, но заряд $+e$; он также считал возможным существование антипротона [7].

Паули рассматривал дираковский выход из трудности интерпретации состояний с отрицательной энергией как неудовлетворительный еще при подготовке статьи для энциклопедии по физике (вышедшей в 1933 г.) [8]. Только после экспериментального открытия позитрона К. Андерсоном в августе 1932 г. дираковская теория дырок стала общепризнанной.

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ПОЛЯ

Корпускулярно-волновой дуализм открыл два подхода к квантовой теории. В случае вещества путь, основанный на представлении о частицах, привел к последовательной нерелятивистской квантовой механике, построение же релятивистской механики в общем случае было невозможно. Исходя из представлений о волнах или поле можно было построить квантовую теорию поля, эквивалентную нерелятивистской квантовой механике. Так как в релятивистской области теория поля, казалось, не имела ограничений, то можно было надеяться создать исходя из полевых представлений релятивистскую квантовую теорию поля. Эта надежда в известной степени оправдалась. Было выяснено понятие поля вещества и его квантования, делающего возможным существование частиц. Возможность рождения и уничтожения частиц выявилась как общая характерная черта релятивистской квантовой теории. Открытие новых элементарных частиц и исследование их превращений вписывались в схему квантовой теории поля благодаря тому, что характерные для элементарных частиц явления — сводимые к взаимодействиям превращения — в определенной мере нашли соответствие в теории взаимодействий различных полей. Наряду с «электрическим взаимодей-

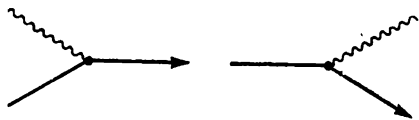


Рис. 27
Поглощение
и испускание кванта света.

п-мезона, вносящее существенный вклад в силы между нуклонами. Развитие этого направления интересует нас лишь в той мере, в какой претворяются идеи квантовой теории.

Самой ранней квантовой теорией поля была теория светового поля. Она началась с квантования Эренфестом (1906 г.) и Дебаем (1910 г.) электромагнитных собственных колебаний поля излучения и с того, что Эйнштейн (1909 г.) в флуктуациях энергии и импульса в поле излучения увидел проявление частиц и волн (гл. 4). Строгая квантовая теория гармонического осциллятора с матричными элементами $x_{n,n+1} \sim \sqrt{n+1}$ создала новую ситуацию. На основании этого Дирак представил (1927 г.) амплитуды излучения как q -числа с матричными элементами $b_{n,n+1} \sim \sqrt{n+1}$ [9]. Поглощение света стало рассматриваться как уничтожение световых квантов с вероятностью, пропорциональной $|b_{n-1,n}|^2 \sim n$, а испускание света — как рождение световых квантов с вероятностью, пропорциональной $|b_{n,n+1}|^2 \sim n+1$, что учитывает как вынужденное, так и спонтанное испускание. В формулах взаимодействия встречались члены

$$b_i a_k a_i^*, a_l a_k^* b_l^*$$

(a_k — коэффициенты разложения волновой функции, описывающей вещество), которые постепенно стали понимать как символы уничтожения кванта света, уничтожения электрона в состоянии k , рождения электрона в состоянии l и соответственно его уничтожения в этом состоянии, рождения электрона в состоянии k и рождения кванта света. Затем их стали изображать в виде диаграмм, подобных диаграмме на рис. 27.

Это еще не было квантовой электродинамикой в общем виде. Она же должна была быть теорией поля, описываемого электромагнитными потенциалами U, \mathbf{A} . Лоренц-инвариантные перестановочные соотношения для электромагнитных полевых величин V_{ik} ($i, k = 0, 1, 2, 3$) без взаимодействия были даны Йорданом и Паули в декабре 1927 г. [10]. Полевые величины в точках пространства-времени x, x' , которые не могут оказывать друг на друга влияние, должны коммутировать. Таким образом, величина

$$V_{ik}(x) V_{lm}(x') - V_{lm}(x') V_{ik}(x)$$

может отличаться от нуля лишь в том случае, если x и x' могут быть связаны световым лучом. Используя разложение Фурье

ствием», т. е. взаимодействием электромагнитного поля с «полем Дирака» (ψ), существуют, например, взаимодействие (пре) нейтрона, протона, электрона и нейтрино, приводящее к β -распаду, и взаимодействие ($NN\pi$) нуклона (протона, нейтрона) и

полевых величин, Иордан и Паули нашли

$$B_{ik}(x) B_{lm}(x') - B_{lm}(x') B_{ik}(x) \sim \Delta_{iklm}(x - x'),$$

где Δ_{iklm} — производная некоторой инвариантной сингулярной функции $\Delta(x - x')$, которая отлична от нуля только для $(x_i - x'_i)(x'_i - x_i) = 0$ (суммировать нужно по одинаковым верхним и нижним индексам).

Прогресс в квантовой электродинамике наступил лишь после построения Гейзенбергом и Паули (март 1929 г.) общей схемы квантовой теории поля. Они исходили из квантовой механики, представляя поле как механическую систему с бесконечно большим числом степеней свободы. Роль координат q_k стали выполнять полевые величины $Q(x)$ в некоторой точке x (трехмерного пространства), например, $\psi(x)$, $\psi^*(x)$, $U(x)$, $A(x)$. Функцию Лагранжа $L(q_k, \dot{q}_k)$, из которой посредством вариационного принципа получались уравнения движения, заменили интегралом от «плотности функции Лагранжа»

$$\int L\left(Q_\alpha, \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x^i}, \dot{Q}_\alpha\right) d\tau,$$

из этого интеграла с помощью условия

$$\int L d\tau dt = \text{Extremum}$$

следуют уравнения поля. Канонически сопряженные импульсы $p_k = dL/d\dot{q}_k$ превратились в полевые величины

$$P_\alpha(x) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_\alpha},$$

и в соответствии с $H = \sum p_k \dot{q}_k - L$ были построены «плотность функции Гамильтона»

$$H = \sum P_\alpha(x) \dot{Q}_\alpha(x) - L$$

и функция Гамильтона $\int H d\tau$. Полученные отсюда канонические уравнения представляли собой снова уравнения поля. Перенос в квантовую теорию осуществлялся с помощью перестановочных соотношений, наиболее существенное из которых имело вид

$$i [P_\alpha(x) Q_\beta(x') - Q_\beta(x') P_\alpha(x)] = \hbar \delta_{\alpha\beta} \delta(x - x').$$

Разложение полевых величин по ортогональной системе давало соответствующие перестановочные соотношения для коэффициентов. В случае поля Шредингера это привело к перестановочным соотношениям О. Клейна—Иордана. Для поля, соответствующего дираковскому уравнению для электрона, Гейзенберг и Паули записали перестановочные соотношения как со знаком «плюс», так и со знаком «минус». Из-за этого возникла трудность в квантовой электродинамике, связанная с тем, что величина, канонически сопряженная с

координатой $U(x)$, обратилась в нуль. С помощью исключения U и других искусственных приемов удалось справиться с этой трудностью.

Большие трудности представили в дальнейшем обращающиеся в бесконечность выражения для собственной энергии электрона, обусловленные его взаимодействием с электродинамическим полем, и выражения для «поляризации вакуума», связанные с возможностью рождения виртуальных электронно-позитронных пар. Эти «трудности расходимостей» со временем были не столько выяснены, сколько обойдены.

Некоторое время после вывода уравнения Дирака считалось, что это уравнение для электрона со спином в качестве полевой величины представляет собой единственно возможное для квантовой теории вещества, и поэтому спин $\hbar/2$ является единственно возможным для элементарной частицы. В связи с этим существенным прогрессом явилось построение В. Паули и В. Вайскопфом в 1934 г. квантовой теории скалярного поля — поля уравнения Клейна — Шредингера — Гордона [12]. В скалярной теории плотность электрического заряда, полученная уже Гордоном (ср. (4)),

$$\rho \sim \frac{1}{2i} (\psi^* \dot{\psi} - \dot{\psi}^* \psi)$$

может иметь оба знака, в то время как в теории Дирака плотность

$$\rho \sim \psi^* \psi$$

имела только один знак (ψ — четырехкомпонентная величина). Зато плотность энергии в скалярной теории положительна, а в теории Дирака может иметь оба знака (ведь существуют переходы из состояний с положительной энергией в состояния с отрицательной энергией). В скалярной теории число частиц не обязательно было постоянным. Не было закона сохранения числа частиц, существовал только закон сохранения заряда. В теории Дирака до ее обобщения как теории дырок число электронов оставалось постоянным (поэтому она вписывалась в схему квантовой механики). Согласно теории дырок рождение электрона и дырки означало изменение числа частиц при неизменном заряде. В скалярной теории рождение или уничтожение пары частица — античастица под воздействием внешнего электромагнитного поля было возможно без привлечения теории дырок, и, таким образом, *рождение и уничтожение пары, состоящей из частицы и античастицы, научились рассматривать как общую черту релятивистской квантовой теории поля*. Изображенные на рис. 23 области $E_{\text{кин}} > mc^2$, $E_{\text{кин}} < -mc^2$ представляют собой теперь области различных знаков заряда. Ситуации, представленные на рис. 24 и 25, справедливы и в этом случае.

Подобные рассуждения привели к различению двух типов полей. Один тип имеет знакоопределенную (обладающую только одним знаком) плотность заряда и знаконеопределенную энергию. Только в

случае статистики Ферми для него существует приемлемая физическая интерпретация: спин равен $\hbar/2$. Другой тип имеет неопределенный заряд и определенную энергию, он возможен также в случае статистики Бозе. Спин скалярного поля равен нулю. Позже Паули доказал теорему о том, что для частиц и полей с полуцелым спином должна выполняться статистика Ферми, а для частиц и полей с целым спином — статистика Бозе [13].

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Из взаимодействий различных полей или различных элементарных частиц вначале было известно только электромагнитное взаимодействие, которое могло быть учтено посредством введения электромагнитных потенциалов в нерелятивистской, релятивистской скалярной или спинорной квантовой теории поля. Впоследствии взаимодействие иллюстрировалось с помощью диаграмм, подобных диаграмме на рис. 28. С точки зрения развития во времени эти диаграммы можно читать в шести различных направлениях (из которых четыре являются равными) и соответственно получить испускание кванта света, поглощение кванта света, рождение электронно-позитронной пары (для выполнения законов сохранения энергии и импульса были необходимы еще другие частицы) и уничтожение электронно-позитронной пары.

Открытие Дж. Чэдвиком нейтрона в феврале 1932 г. позволило по-новому трактовать строение атомного ядра и β -распад. До этого при интерпретации β -распада проявлялись определенные трудности. Хотя начальные и конечные состояния ядра имели строгие значения энергии, спектр энергии β -излучения представлял собой континуум. Далее, ядра с четным массовым числом имели целочисленный спин, а с нечетным — полуцелый. Электроны, которые, как предполагалось, входили в состав ядра, не вносили, таким образом, никакого вклада в спин. Также и магнитные моменты ядер были значительно меньше, чем это соответствовало бы вкладу от магнитных моментов электронов. Наконец, ядра с четным массовым числом подчинялись статистике Бозе, а с нечетным — статистике Ферми. Электроны в ядре, как казалось, потеряли не только свой спин, но также свой вклад в статистику. Чтобы устранить эту трудность, Паули (в письмах и дискуссиях примерно 1930 г.) выдвинул гипотезу о существовании новой незаряженной и поэтому трудно обнаруживаемой частицы с малой или равной нулю массой, имеющей полуцелый спин, подчиняющейся статистике Ферми и испускаемой ядром при β -распаде [14]. Впоследствии она была названа нейтрино.

Вскоре после открытия нейтрона предположили, что ядро состоит из протонов и нейтронов*. Теоремы о спине и статистике ядер стали тогда понятными. β -Частицы возникают лишь при

* Впервые это предположение высказал Д. Д. Иваненко [18*]. (Прим. ред.)

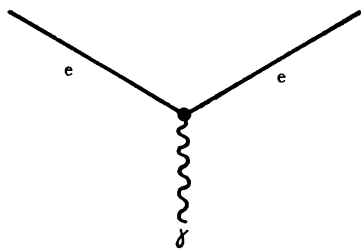


Рис. 28
(γee)-взаимодействие.

превращении ядра, так же как кванты света появляются при переходе атома из одного состояния в другое. По Гейзенбергу (июнь 1932 г.), возможность испускания электрона при превращении нейтрона в протон и поглощения электрона при превращении протона в нейтрон обуславливает наличие сил между ядерными частицами, так же как возможность испускания и поглощения квантов света обуславливает кулоновские силы. Ферми построил в 1934 г. количественную теорию β -распада, постулировав взаимодействие полей нейтрона, протона, электрона и нейтрино, при котором в операторе Гамильтона появляются члены

$$np^*e^*v^*, n^*pev;$$

здесь n — оператор уничтожения нейтронного состояния; p^* , e^* , v^* — операторы рождения протонных, электронных и нейтринных состояний. Операторы n и p рассматривались нерелятивистски, для e и v были использованы дираковские четыре компоненты. Ферми удалось получить форму энергетического спектра β -распада и критерий для очень малой или равной нулю массы нейтрино. Однако И. Е. Тамм и Д. Д. Иваненко указали, что при взаимодействии Ферми ядерные силы слишком слабы или расстояния между ядерными частицами слишком малы [15].

Х. Юкава показал в 1935 г., что экспериментальный радиус действия ядерных сил может быть объяснен с помощью статического поля вещества. В соответствии с уравнением

$$\Delta\psi - k^2\psi = 0,$$

решение которого имеет вид

$$\psi \sim \frac{e^{-kr}}{r},$$

между источниками поля вещества должны существовать силы с радиусом действия $1/k$. Для объяснения эмпирического радиуса действия он принял, согласно соотношению $\hbar k = mc$, что масса частиц этого поля вещества равна примерно 200 электронным массам. Если сразу же назовем эти частицы их более поздним названием — π -мезонами, то получим, что Юкава ввел ($\pi\pi$)-взаимодействие, в котором встречаются члены

$$np^*\pi_-, np^*\pi_+, n^*p\pi_-, n^*p\pi_+$$

и которое объясняет силы в ядре. Наряду с этим он ввел для β -распада ($\pi e\nu$)-взаимодействие с членами

$$\pi_+e_+^*v^*, \pi_-e_-^*v.$$

Из-за зависимости ядерных сил от спина ядерных частиц Юкава с сотрудниками (1938 г.) вынуждены были предположить, что мезонное поле является векторным. Аналогичное поле (независимо от взаимодействия ядерных частиц) рассматривал А. Прока в 1936 г. [16]. Для четырех векторных компонент выполнялись (без взаимодействия) уравнения, аналогичные уравнениям Максвелла:

$$\frac{\partial U_k}{\partial x^i} - \frac{\partial U_i}{\partial x^k} = kF_{ik},$$

$$\frac{\partial F^{ik}}{\partial x^k} = kU^i,$$

из которых следовало

$$\frac{\partial U^k}{\partial x^k} = 0$$

и

$$\square U^k - k^2 U^k = 0$$

(\square — четырехмерное обобщение оператора Δ). Введение электромагнитного взаимодействия привело к появлению дополнительных членов в волновом уравнении, отвечавших спину \hbar и связанному с ним магнитному моменту и соответствовавших данному полю частиц.

Так в тридцатые годы сложилось *общее понятие поля вещества*. Поскольку теория скалярного поля (без взаимодействия) могла быть представлена в виде

$$\frac{\partial \psi}{\partial x^i} = kF_i,$$

$$\frac{\partial F^i}{\partial x^i} = k\psi,$$

$$\square \psi - k^2 \psi = 0,$$

а спинорный анализ Ван-дер-Вардена допускал аналогичную запись уравнения Дирака, то в соотношениях

$$\text{Pr } \psi = k\chi, \quad \text{Pr } \chi = k\psi$$

увидели общую схему теории свободного поля. Для полевых величин ψ и χ выполнялись перестановочные соотношения, следующие из канонической схемы. ψ и χ могут быть скалярными, спинорными, векторными или тензорными величинами, Pr означает построенную ковариантным образом производную по координатам. Скалярное ψ приводит к бесспиновым частицам, спинорное ψ — к спину $\hbar/2$,

векторное ψ — к спину \hbar и т. д. Из добавления электромагнитного потенциала согласно выражению

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x^k} - eA_k$$

не следовало, помимо случая скалярной теории, простое волновое уравнение. Напротив, появились дополнительные члены, описывающие электромагнитное взаимодействие спина. При взаимодействии различных видов вещества должны учитываться лоренц-инвариантность и калибровочная инвариантность. Многие из этих типов взаимодействия могли быть использованы для описания превращений элементарных частиц.

ОГЛЯДЫВАЯСЬ НАЗАД

ГЛАВНОЕ ТЕЧЕНИЕ

Выделенное в переплетениях исторического развития квантовой теории главное течение состояло в создании динамики атомных систем, позволившей объяснить устойчивость атомов, тождественность атомов одного элемента, общие характеристики спектров и химические законы, а также правильно рассчитать конкретные свойства атома. Эта задача была осознана исследователями в период между 1913 и 1927 гг.

Свойства веществ, качества природных объектов требуют, чтобы общие законы не были масштабно инвариантными, чтобы существовали абсолютные, универсальные, естественные единицы, а именно единицы длины, времени и массы (если не рассматривать температуру как особый род величины). Свойства веществ указывают, таким образом, на три типа «неделимого». Химия учила неделимости масс атомов некоторого элемента — m_H , m_{He} , m_{Li} , ..., сюда же относится и масса электрона. Электролиз учил неделимости элементарного заряда e , следовательно, наряду с атомизмом массы имеется атомизм электрического заряда. В качестве третьего типа неделимого квантовая теория рассматривает неделимость кванта действия h . В то время как неделимые масса и заряд могли быть до некоторой степени наглядно введены в корпускулярно-кинетическую модель вещества, сделать это для неделимого кванта действия не представлялось возможным. Он ограничивал применимость наглядных моделей, показывал, что законы на более глубоком микроскопическом уровне, с помощью которых мы объясняем явления природы на непосредственно воспринимаемом макроскопическом уровне, существенно иные. Однако он же сделал атом доступным пониманию и способствовал созданию единой базы для химии и физики.

Можно было бы попытаться рассматривать атом как «вызов» физикам, «ответом» которых явилась квантовая теория. Однако квант действия h был открыт не при исследовании атома. Лишь спустя некоторое время квантовая теория нашла собственную область приложения. Около 1908 г. догадались о существовании взаимосвязи, в 1913 г. она была установлена. Открытие кванта действия h

явилось, можно сказать, преждевременными родами. Лишь примерно с 1913 г. схема вызова и ответа соответствует истории квантовой теории.

В качестве главного течения истории до 1913 г. можно рассматривать квантовую статистику — квантовую теорию термодинамических свойств равновесного излучения и вещества. Побочное течение, которое значительно позже влилось в главное, — это представление о квантах света. С привлечением в 1913 г. спектральных законов главное течение стало совершенно отчетливым. Было предпринято «щадящее» изменение классической механики, которую изменили ровно настолько, чтобы нашлось место для кванта действия h . Первоначально это было достигнуто с помощью принципа соответствия и при некотором предварительном уточнении на основе квантования фазового интеграла, а затем — с помощью удачного уточнения, которое привело к матричной форме квантовой механики (1925 г.).

Недалеко от цели развитие было заторможено путаницей, созданной аномальным эффектом Зеемана и мультиплетностью линейчатых спектров. Однако приход к истинному ядру квантовой механики задержался из-за этого лишь на короткое время.

Наконец, учение о световых квантах влилось в главный поток, когда в 1923 г. корпускулярно-волновой дуализм был распространен и на вещество, и в 1926 г. возникла новая форма квантовой механики, которую в конечном счете можно было бы рассматривать как щадящее изменение наглядной полевой теории. Последняя изменилась как раз настолько, чтобы нашлось место для частиц. Обе формулировки квантовой механики оказались эквивалентными.

Сейчас можно строить квантовую механику на двух опорах: исходя из классической механики частиц через принцип соответствия или исходя из наглядной полевой теории вещества, привлекая факт существования частиц. *Такое симметричное построение теории появилось в конце ее развития (1927 г.). На полпути (1913 г.) были привлечены спектральные законы. Сравнительно второстепенные факты статистического поведения были обнаружены в начале развития (1900 г.).*

ЗАБЛУЖДЕНИЯ И ПРЕПЯТСТВИЯ

После этого краткого обращения к истории квантовой теории может показаться, что она развивалась весьма последовательно, и поэтому имеется опасность недооценить трудности и вместе с тем оказаться несправедливыми по отношению к выдающимся достижениям ученых. Некоторое представление о том, «как это было трудно», можно получить, изучая ложные пути, по которым тогда шли даже крупнейшие исследователи, и препятствия, стоявшие перед ними в решающие моменты. На подобные блуждания и препятствия указывалось в предыдущих главах. На важнейших из них хотелось бы еще раз кратко остановиться. Сюда относятся медленное дости-

жение понимания равновесного излучения, заблуждения при распространении закона Планка за пределы гармонического осциллятора, первоначальная слепота относительно спектральных законов. Это были окольные пути при истолковании заполнения электронных орбит, проявлявшегося в периодической системе элементов, далее, блуждания в лабиринте сложных свойств линейчатых спектров с задержкой при выяснении роли спина электрона и, наконец, сильно запоздавшее перенесение корпускулярно-волнового дуализма на вещество.

В. Вин был близок к световым квантам (гл. 7). Если бы он принял свою модель равновесного излучения более серьезно, то нашел бы для энергии своих модельных молекул соотношение $\epsilon = h\nu$. Если бы Планк лучше относился к статистической механике Больцмана, он смог бы в 1899 г. вывести формулу излучения Вина из статистического распределения независимых квантов энергии $h\nu$ по осцилляторам. Планковское обоснование формулы (3) из гл. 2, связывающей плотность энергии равновесного излучения в полости со средней энергией модельных осцилляторов, было сложным и доступным только специалистам, а решающий момент в статистическом выводе своей формулы излучения он не подчеркнул. Так можно понять запоздалый отклик, который встретило рассуждение Планка, и то малое понимание, которое обнаружили Рэлей и Джинс.

Заблуждения, возникшие при распространении теории на ротатор, уже приводились (гл. 3). Первоклассные исследователи «уцепились» за одну формулу из квантовой теории гармонического осциллятора — соотношение

$$E(n) = h\nu(E)n,$$

справедливое для осциллятора. Обнаружили плодотворное, хотя ограниченно справедливое соотношение

$$\Phi = hn,$$

но совершили промах с простейшим примером — ротатором с закрепленной осью.

Бросаются в глаза слепота относительно спектрального комбинационного принципа до 1913 г. и его поздний учет Бором в 1913 г. Формулу Бальмера для спектра водорода в 1911 г. еще не рассматривали как разность термов. Спектральные законы были поняты только специалистами. Выводы Ритца и Пашена не считались фундаментальными.

В великолепном обзоре периодической системы элементов (гл. 9) Бор установил факт *полного заполнения оболочек*. Пытаясь его понять, он вышел за рамки принципа соответствия в направлении слишком далеко идущего «платонизма». В действительности за этим скрывался принцип запрета Паули.

Путаница, внесенная в развитие теории аномальным эффектом Зеемана и мультиплетами, занимала исследователей несколько лет

и заставила их искать решение не там, где надо (гл. 10). Задержка с принятием гипотезы о спине электрона связана, возможно, со сдержанным отношением Паули к модельным представлениям. Причины несправедливости принципа соответствия в форме квантования фазового интеграла также искали не там, где надо, — во взаимодействии электронов, а не в той непоследовательности, которая могла быть обнаружена уже при рассмотрении движения одной-единственной частицы (гл. 11). Внутреннюю противоречивость формулы

$$\oint p dx = hn \quad (1)$$

можно было бы обнаружить уже в то время. В самом деле, например, при расчете согласно (1) уровней энергии гармонического осциллятора учитывался лишь ход потенциала при условии $V(x) \leq E$, тогда как свойства состояния с энергией $E(n)$ характеризуются также частотами поглощения $\nu(n + \tau, n)$, которые должны быть связаны с $V(x) > E$. Не было проведено тогда и рассмотрения системы с двумя потенциальными ямами, которое дано в приложении (с. 199).

Почему *корпускулярно-волновой дуализм* так поздно был распространен на вещество? Кванты света Эйнштейна долгое время не принимались всерьез. Сам он рассматривал дуализм для света недостаточно радикально и искал решение в представлении о частицах, переносимых «ведущей волной». Он мог бы распространить дуализм на вещество и обобщить собственное соотношение

$$(E, \mathbf{p}) = \hbar(\omega, \mathbf{k}),$$

получив, таким образом, для волны вещества, исходя из зависимости

$$\frac{E^2}{c^2} - \mathbf{p}^2 = m^2 c^2,$$

соотношение *

$$\frac{\omega^2}{c^2} - \mathbf{k}^2 = K^2.$$

Но Эйнштейн был слишком поглощен теорией тяготения.

Перечисленные блуждания и препятствия можно понять как следствие желания придерживаться привычной схемы или же гипотетической новой схемы, которая уже принесла некоторые успехи, но оказалась лишь предварительной. Их можно понять и как следствие отсутствия учета важных эмпирических указаний, как неумение увидеть существенные моменты взаимосвязей, которые сами по себе были поняты правильно. *Однако развитие задержалось при этом, по-видимому, не более чем на пару лет.*

* $K \equiv \frac{mc}{\hbar}$ — модуль четырехмерного волнового вектора $(\omega/c, \mathbf{k})$. (Прим. ред.)

МОГЛА ЛИ ИСТОРИЯ РАЗВИВАТЬСЯ ПО-ИНОМУ?

Заголовок звучит дерзко. Как если бы историк спросил: что произошло бы, если бы Карл Великий не победил саксов или Бисмарк не поступил на прусскую государственную службу? В таких мысленных альтернативах можно, пожалуй, проследить первый шаг в сторону от действительного пути, но не второй. В истории одной из областей физики подобный вопрос представляется все же не столь неуместным. В такой истории проявляется объективная истина. Итак, мы с осторожностью спрашиваем: имелись ли альтернативы для действительного хода истории квантовой теории? Спрашиваем не для того, чтобы упражняться в научной фантастике, а для того, чтобы лучше понять действительный ход событий.

Чтобы не потерять почву под ногами, следует ограничить место действия. Предположим заданными общественные отношения, сложившуюся тогда структуру научных учреждений и состояние экспериментальной техники. Отдельные открытия, иначе говоря, события, зависящие от определенных личностей, пусть будут варьируемы. Ограничимся в дальнейшем вопросами такого типа: можно ли было «перепрыгнуть» через узловые моменты; могло ли развитие быть сокращено, если бы к моменту его начала уже были известны кванты света, спектры или даже интерференция, которую обнаруживает пучок частиц вещества?

Могла ли квантовая теория начаться с кванта света? При рассмотрении подобного вопроса мысленно откажемся от личности Планка с его чутьем на общие черты явлений природы и его глубоким проникновением в смысл энтропии, а также от существовавших в то время точных измерений равновесного излучения.

Тот факт, что свет более высокой частоты при данной интенсивности особенно эффективен, был известен на рубеже XX столетия. Вскоре были установлены законы фотоэффекта и соответствующие закономерности для рентгеновских лучей, «жесткость» которых возрастает вместе с кинетической энергией электронов, уничтожаемой при их торможении. Расчеты Дж. Дж. Томсона показали монотонную зависимость этой жесткости от своего рода эффективной частоты рентгеновского излучения. Гипотеза о том, что эта частота пропорциональна энергии или скорости частиц, т. е. $\epsilon \sim \nu$, или $v \sim \nu$, была бы естественной. Качественные данные по фотоэффекту, которые тогда имелись, были бы в согласии с $\epsilon \sim \nu$. Таким образом, соотношение $\epsilon = h\nu$ и представление о квантах света были к 1905 г. возможны и независимо от равновесного излучения. Измерение длин волн рентгеновских лучей, последовавшее после 1912 г., подтвердило бы соотношение $\epsilon = h\nu$. Экспериментальные данные о дискретных энергиях в атомах, а также измеренное к тому времени равновесное излучение можно было бы с этим связать.

Могла ли квантовая теория начаться с физики низких температур? Так, спад плотности энергии равновесного излучения в полости для больших частот, при изучении которого был открыт квант действия, был особенно заметен при низких температурах.

Однако от этого мы хотим теперь отказаться. Непригодность закона равномерного распределения статистической механики для определения удельной теплоемкости двух- и многоатомных газов была известна еще в конце XIX столетия так же, как и слишком низкая удельная теплоемкость алмаза. Но стремление к нулю вклада от вращательных степеней свободы было измерено лишь около 1910 г. Его можно было бы приближенно описать, приняв для энергии зависимость $E \sim e^{-Q/T}$, и обнаружить с помощью статистической механики конечную энергетическую ступеньку Q между основным состоянием вращения и более высокими состояниями. Однако квантовая теория ротатора оказалась бы значительно сложнее, чем подбная теория гармонического осциллятора. Едва ли удалось бы распутать взаимную «игру» различных частот в колебательной теплоемкости твердых тел. Тепловая теорема Нернста также могла бы привести лишь к качественному обнаружению энергетических ступеней. Аналогичная ситуация для равновесного излучения все же была наконец замечена.

Могло ли все начаться со спектров? Решающий шаг состоял бы в том, чтобы считать фундаментальным комбинационный принцип — в простейшем случае

$$\nu = F(n + \tau) - F(n), \quad (2)$$

что применяли спектроскописты на рубеже XIX и XX столетий, или в специальном виде для водорода

$$\nu = \frac{R}{4} - \frac{R}{n^2} \quad (3)$$

— и связать асимптотическое соотношение

$$\nu \approx \tau \frac{dF}{dn} \quad (4)$$

с классическим соотношением

$$\nu = \tau \frac{dE}{d\Phi}, \quad \Phi = \oint p dx, \quad (5)$$

для простого периодического движения, т. е. придти к принципу соответствия. Если принять гипотезу об атомном ядре, то кто-нибудь мог бы задуматься о связи между классической частотой обращения электрона вокруг ядра

$$\nu \sim \tau |E|^{3/2} \quad (6)$$

и действительной частотой (3). Он подметил бы (как Бор) нестабильность классической модели, отсутствие в теории наряду с универсальными постоянными m и e (массой электрона и элементарным зарядом), входящими в коэффициент в (6), третьей постоянной, определяющей радиус атома, и, возможно, рассматривал бы R наряду с m и e как фундаментальную постоянную. (А. Шустер сделал это около 1910 г.) Обобщить формулу (3), записав ее в виде

$$\nu = \frac{R}{n^2} - \frac{R}{(n + \tau)^2},$$

было бы уже нетрудно. Однако сравнить ее асимптотическую форму

$$\nu \approx \tau \frac{2R}{n^3} \sim \tau F^{3/2}$$

с (6) и увидеть, что $E \sim F$, скажем, $E = hF$, было бы большим шагом вперед. Исследователю, который (как ученые из окружения Больцмана) доверял бы классическому условию (5), сопоставление (4) и (5) и предположение о том, что

$$E = hF, \quad \Phi = hn, \quad (7)$$

далось бы легче.

Путь к (7) через сравнение (4) и (5) не нуждался бы в какой-либо модели атома из-за всеобщей справедливости спектрального комбинационного принципа. Тогда из классических зависимостей $\nu(E)$ можно было бы прийти к квантовотеоретической формуле для $E(n)$ (как это сделал в 1911 г. Хазенэрль). В случае одного электрона в кулоновском поле одного ядра нужно было бы перейти от $\nu \sim \sim |E|^{3/2}$ к $E \sim -1/n^2$ с коэффициентом, выраженным через m, e, h . Сравнение с формулой Бальмера указало бы на водородоподобный атом с точечным ядром. Это была бы квантовая теория без Планка, Эйнштейна и Резерфорда.

Подобный переход от спектрального комбинационного принципа к принципу соответствия представляется очень трудным, но не совершенно невозможным. Он привел бы сразу к центральной области квантовой теории. Так как последовательное развитие принципа соответствия ведет к перестановочным соотношениям для канонически сопряженных переменных и к уравнению Шредингера, то из спектральных законов могла бы возникнуть вся квантовая теория.

Могла ли квантовая теория начаться с экспериментального обнаружения интерференции катодных лучей? Существуют сравнительно простые опыты с катодными лучами, в которых эти лучи проходят через очень тонкие листочки слюды и обнаруживают интерференцию. Были бы они достаточно отчетливыми, если бы их выполнили около 1910 г.? Если да, то Ленард укрепился бы в своем мнении о том, что катодные лучи являются волнами. Какой-либо гениальный физик-теоретик сравнил бы, вероятно, свет и катодные лучи, учел влияния на них электрического поля и пришел к полевой теории вещества с уравнением

$$-\frac{1}{2\sigma} \Delta\psi + \zeta U\psi - i\dot{\psi} = 0 \quad (8)$$

(см. гл. 12). Это было бы скоплением больших трудностей: лоренц-инвариантность, нерелятивистское приближение, комплексная полевая теория «вещества» катодных лучей. Сравнение уравнения (8) с соотношением для движущейся частицы с зарядом e в роде

$$\frac{p^2}{2m} + eU - E = 0$$

вскрыло бы «таинственные» соотношения

$$E \sim \omega, \quad p \sim k, \quad m \sim \sigma, \quad e \sim \zeta$$

с одним и тем же множителем (h), т. е. указало бы на дуализм. Собственные значения уравнения (8) объяснили бы спектр водорода. Формула (8), записанная через m , e , h , должна была бы рассматриваться как квантотеоретическое уравнение для одной частицы, которое могло быть распространено на случай многих частиц. Раннее экспериментальное открытие интерференции вещества могло, следовательно, привести к уравнению Шредингера, однако пришлось бы все же преодолеть слишком много трудностей сразу. Легче было бы, если бы после открытия h , например, Эйнштейн обыграл дуализм и, используя соотношения

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar k,$$

сравнил свет и вещество.

Можно ли рассматривать теперь действительный ход развития квантовой теории как одну, пожалуй, благоприятную возможность среди других возможностей и оценить случайность и необходимость? Квантовая теория явилась «новой физикой» с новым стилем мышления. Она (используем выражение Эйнштейна) «не могла родиться на пустом месте». Была необходима выразительная и количественная информация. Законы химии были выразительными, но не количественными; они не были пригодны в качестве отправной точки (так как в них переплетаются квантовая теория, спин электрона и принцип запрета Паули). Фотоэффект и тормозное излучение были «волнующими», но вначале не было точных опытных данных. Линейчатые спектры указывали на всеобщий закон, давали много численного материала и свидетельствовали о существовании третьей постоянной наряду с e и m . Равновесное излучение обнаружило измеримую функцию $f(v/T)$. Физика низких температур вместе с тепловой теоремой Нернста и поведением удельных теплоемкостей давала только качественные результаты. Если бы интерференция вещества была обнаружена раньше, она была бы весьма стимулирующей, но точные измерения потребовали бы длительного экспериментального развития.

Таким образом, вырисовываются две количественно обильные и выразительные отправные точки для зарождения квантовой теории: равновесное излучение и спектральные законы. Равновесное излучение можно было исследовать с помощью простого механизма гармонического осциллятора; спектры требовали рассмотрения движения в центральном поле.

«Необходимым» представляется начало с равновесного излучения или спектров, «случайным» — знакомство Планка (с его пониманием энтропии и чувством всеобщего) с измерениями в Имперском физико-техническом институте в Шарлоттенбурге. Случайны также позднее привлечение спектральных законов и позднее возникновение концепции волн вещества.

ПРИЛОЖЕНИЕ: ЭСКИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

ОБЗОР

Приведенный в данном приложении эскиз квантовой механики, т. е. механики атомной области, должен, в отличие от принятой сегодня методики преподавания, как можно ближе повторять исторический ход событий. Эту квантовую механику можно рассматривать и как лишенное наглядности изменение классической механики частиц, и в то же время как лишенное наглядности изменение наглядной полевой теории вещества.

Связь с классической механикой возможна потому, что и в атомной области можно определить такие ее основные понятия, как положение, импульс, время, энергия. Отличие от нее необходимо потому, что, например, положение и импульс не могут быть одновременно точно измерены. Поэтому физические величины не всегда можно представить посредством обычных чисел, а такое представление возможно только с помощью более общих математических объектов. Так же, как в случае классической механики, сущность квантовой механики можно продемонстрировать уже для одной степени свободы, причем ядро этой квантовой механики заключается в перестановочном соотношении

$$i(pq - qp) = \hbar \quad (1)$$

для координаты q и импульса p . Обоснование квантовой механики опирается на опыт, а в качестве богатого содержанием опытного закона может служить спектральный комбинационный принцип

$$\nu = F(n + \tau) - F(n).$$

От нас требуется лишь немного больше, чем этого так или иначе требует анализ данного принципа, если пользоваться «старой квантовой механикой», или «квантовой механикой, основанной на принципе соответствия».

Наглядную полевою теорию вещества можно построить исходя из опыта, заключающегося в том, что поток однородного и равномерно движущегося вещества обнаруживает волновые свойства и что в случае электрически заряженного вещества заданной частоты волновой вектор зависит от электрического потенциала. Действие вещества само на себя учесть при этом нелегко. Рассмотрим поэтому

сначала предельный случай вещества, распределенного со столь малой плотностью, что его действием самого на себя можно пренебречь. Квантовотеоретическая модификация этой полевой теории необходима, потому что в действительности вещество обладает также корпускулярными свойствами. Тогда существует предел степени разрежения вещества. Однако поскольку одна частица сама на себя не действует, то квантовую теорию одной частицы можно получить, исходя из наглядной теории для разреженного вещества. Она совпадает с теорией, развитой на основе механики частиц.

В данном приложении соответственно рассмотрены классическая механика, старая квантовая механика, перестановочные соотношения, их реализация с помощью подходящих математических объектов (матриц, дифференциальных операторов), наглядная полевая теория вещества и ее видоизменение, дающее уравнение Шредингера.

МЕХАНИКА

Физическую систему часто рассматривают как систему материальных точек. Тогда подобная конкретная система определяется силами F_k , входящими в уравнения движения

$$m_k \ddot{x}_k = F_k(x_1, x_2, \dots)$$

для координат x_k (x_1, x_2, x_3 для первой материальной точки, x_4, x_5, x_6 — для второй и т. д.). Эти уравнения движения можно также записать в виде

$$\begin{aligned} m_k \dot{x}_k &= p_k, \\ \dot{p}_k &= F_k(x_1, x_2, \dots) \end{aligned}$$

и представить в форме

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad (2)$$

где H рассматривается как функция координат q_k (в данном случае совпадающих с x_k) и импульсов p_k . Прямолинейно движущееся тело, в частности осциллятор, характеризуется тогда функцией Гамильтона

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x),$$

где $V(x)$ имеет, например, вид, представленный на рис. 29 (см. ниже). Приведенная схема позволяет также описывать твердые тела или иные системы с жесткими связями. Вместо x_k появляются тогда другие (обобщенные) координаты q_k , например углы, с которыми канонически сопряжены импульсы (обобщенные) P_k (последние могут быть также угловыми моментами). Так, для «ротатора»

$$H = \frac{P^2}{2I} + V(\varphi),$$

где P — угловой момент; φ — угол поворота и I — момент инерции. Переменные φ и P канонически сопряжены. Кинематика некоторой механической системы описывается заданием числа и наглядного истолкования переменных q_k и p_k , динамика — заданием функции Гамильтона $H(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots)$, а изменение состояния системы во времени определяется с помощью канонических уравнений (2). Если известны значения переменных q_k, p_k в начальный момент, то изменение состояния во времени полностью определено. В интересующих нас случаях значение H в любой момент определяет энергию; если отсутствует внешнее воздействие (H не зависит явно от времени), то энергия с течением времени не изменяется.

В классической механике предполагается — молчаливо или открыто, — что все q_k и p_k могут быть определены одновременно (q_k и p_k являются величинами с определенными численными значениями). Таким образом, классическая система детерминирована (в указанном выше смысле). В квантовой теории q_k, p_k можно рассматривать определенными только в пределах «квантовотеоретической неопределенности». Поэтому квантовотеоретическая система не является строго детерминированной. В отношении будущего можно делать только вероятностные утверждения.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

При термодинамическом рассмотрении физическая система описывается макроскопическими переменными (например, давлением, плотностью, температурой). В статистической механике описание детализируется введением микроскопических (механических) переменных (в частности, q_k и p_k для атомов); дается объяснение термодинамических величин — температуры T и энтропии S — путем выделения при более тонком описании таких выражений, которые ведут себя, как эти величины; наконец, выводятся законы, относящиеся к макроскопическим переменным. Смотря по тому, происходит ли детализация описания с помощью классической или квантовой механики, говорят о классической или квантовой статистике. Таким образом, имеется следующая схема:

	Аксиома определенности	Квантовотеоретическая неопределенность
Механическое описание	Классическая механика	Квантовая механика
Рассмотрение макроскопических переменных	Классическая статистика	Квантовая статистика

Некоторые понятия и основные положения статистической физики не зависят от того, идет ли речь о классической или о квантовой

физике. К ним относятся определения энтропии и температуры. Так, энтропию определяют как

$$S = k \ln W, \quad (3)$$

где W — число возможных состояний (микросостояний), которыми может быть реализовано данное макросостояние. Для достаточно больших систем W обладает для одного из макросостояний выраженным максимумом; это и есть ожидаемое равновесное состояние. Например, состояние с постоянной плотностью некоторого газа может быть реализовано несравненно большим числом способов, чем состояние с заметно неоднородной плотностью. Далее, система имеет температуру T , если эту систему можно рассматривать как элемент «канонического ансамбля», т. е. как элемент мысленной совокупности N систем с одинаковыми механическими свойствами, которые могут обмениваться энергией и встречаются в определенном микросостоянии с энергией E_l с вероятностью, пропорциональной

$$e^{-\frac{E_l}{kT}} = e^{-\beta E_l}. \quad (4)$$

Ансамбль (4) наиболее вероятен среди возможных ансамблей при заданной полной энергии $N\bar{E}$. Температура, следовательно, является свойством равновесия. При переходе к состоянию равновесия энтропия возрастает. При заданной температуре T среднее значение энергии \bar{E} определяется как

$$\bar{E} = \frac{\sum E_l e^{-\beta E_l}}{\sum e^{-\beta E_l}} = -\frac{d}{d\beta} \ln \sum e^{-\beta E_l}, \quad (5)$$

причем суммировать следует по всем микросостояниям l (а не, например, по всем различным энергиям).

Итак, классическая статистика и квантовая статистика различаются способом подсчета возможных состояний. В классической механике пространство канонических переменных — «фазовое пространство» — обычное многомерное геометрическое пространство и есть основания задавать число W возможных состояний, реализующих макросостояние, посредством объема Φ области фазового пространства, соответствующей этому макросостоянию, т. е.

$$W \sim \Phi = \int \int \dots dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots$$

Мера фазового пространства — коэффициент пропорциональности между Φ и W — остается произвольной. Так как при переходе от некоторой меры Ω для $dpdq$ к некоторой новой мере ω величина W умножается на $(\Omega/\omega)^N$, т. е. к энтропии добавляется $kN \ln (\Omega/\omega)$, то в классической статистике энтропия содержит произвольную аддитивную постоянную. В квантовой статистике вследствие квантотеоретической неопределенности пространство канонических

переменных нельзя рассматривать как обычное геометрическое пространство. Однако можно определить отдельные квантовые состояния $l = 1, 2, \dots$, каждое из которых соответствует одному возможному состоянию.

В классической статистике для энергии выполняются законы равнораспределения. Так, кинетическая энергия состоит из вкладов по $p^2/2m$ от отдельных степеней свободы, и для среднего значения этой величины в состоянии термодинамического равновесия выполняется соотношение

$$\frac{\overline{p^2}}{2m} = -\frac{d}{d\beta} \ln \int e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT.$$

В среднем каждая степень свободы вносит в кинетическую энергию вклад $kT/2$. Для потенциальной энергии в общем случае не существует простого правила. Однако в случае гармонического осциллятора потенциальная энергия пропорциональна q^2 , и это дает для среднего значения также $kT/2$. Если твердое тело, состоящее из N атомов, идеализировать как совокупность $3N$ гармонических осцилляторов, то для его энергии получим $3NkT$, а для атомной теплоемкости — $3R$, что соответствует правилу Дюлонга и Пти.

АНГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Рассмотрим теперь основные положения квантовой теории на примере простой механической системы — системы с одной степенью свободы и каноническими переменными x, p , совершающей периодическое движение. Следовательно, функция Гамильтона системы выражается как

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad (6)$$

где $V(x)$ имеет, например, вид, представленный на рис. 29. Исследуем сперва эту систему в рамках классической механики. Возможные движения изображаются такими точками плоскости x, p , которые лежат на кривых

$$p(E, x) = \pm \sqrt{2m[E - V(x)]}$$

(рис. 29). Они охватывают при этом площади

$$\Phi(E) = \oint p(E, x) dx.$$

Движение содержит частоты

$$\nu = \tau \nu_1(E);$$

$\nu_1(E)$ можно вычислить, исходя из $V(x)$, согласно соотношению

$$\frac{1}{\nu_1} = \oint dt = \oint \frac{dx}{v(E, x)} = \oint \frac{\partial p(E, x)}{\partial E} dx = \frac{d}{dE} \oint p(E, x) dx = \frac{d\Phi(E)}{dE}.$$

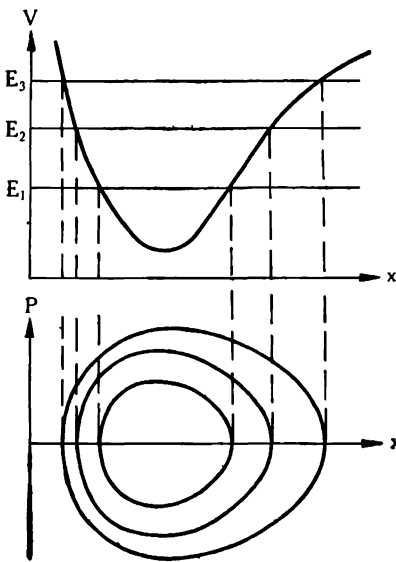


Рис. 29

Потенциальная и фазовые кривые ангармонического осциллятора.

Потенциальная и фазовые кривые ангармонического осциллятора. Естественно, Φ и ν зависят от E и a . Можно показать, что при медленном — адиабатическом — изменении a некоторое движение переходит в движение с такой же величиной Φ , так что величина Φ при движении не меняется. $\Phi(a, E)$ адиабатически инвариантно. В случае гармонического осциллятора ν не зависит от E , так что

$$\Phi = \frac{E}{\nu}.$$

Адиабатическую инвариантность этой величины поясним на примере математического маятника. Будем изменять длину маятника, втягивая нить подвеса через узкое отверстие (рис. 30). Натяжение нити складывается из проекции веса и центробежной силы, следовательно, работа по подъему описывается формулой

$$\delta A = -(mg \cos \varphi + ml\dot{\varphi}^2) \delta l,$$

где φ — угол отклонения нити от вертикали. При адиабатическом подъеме произойдет много качаний туда и обратно, прежде чем длина l существенно изменится. Поэтому можно взять средние значения:

$$\delta A = -(mg \overline{\cos \varphi} + ml\overline{\dot{\varphi}^2}) \delta l.$$

Разобьем теперь приращение энергии на приращения внешней и внутренней энергий:

$$\delta A = -mg\delta l + \delta E,$$

Для третьего знака равенства следует учесть соотношение $dE = \nu dp$, справедливое для всех значений x . Для четвертого знака равенства следует учесть, что пределы интегрирования зависят от E , но это не сказывается при дифференцировании по E , так как p на границах интегрирования обращается в нуль. Из функции $V(x)$ следуют функция

$$\begin{aligned} \Phi(E) &= \oint p dx = \\ &= \oint 2E_{\text{кин}} dt = \frac{2\bar{E}_{\text{кин}}}{\nu} \end{aligned} \quad (7)$$

и частоты

$$\nu = \tau \frac{dE}{d\Phi}. \quad (8)$$

Если Φ содержит, кроме того, некоторый параметр a , то, естественно, Φ и ν зависят от E и a . Можно показать, что при медленном — адиабатическом — изменении a некоторое движение переходит в движение с такой же величиной Φ , так что величина Φ при движении не меняется. $\Phi(a, E)$ адиабатически инвариантно. В случае гармонического осциллятора ν не зависит от E , так что

где

$$\begin{aligned} \delta E &= [mg(1 - \overline{\cos \varphi}) - m\overline{l\dot{\varphi}^2}] \delta l = \\ &= (\overline{E_{\text{пот}}} - 2\overline{E_{\text{кин}}}) \frac{\delta l}{l}. \end{aligned}$$

До тех пор, пока колебания гармонические ($\overline{E_{\text{пот}}} = \overline{E_{\text{кин}}}$),

$$\frac{\delta E}{E} = -\frac{1}{2} \frac{\delta l}{l},$$

$$E \sqrt{l} \sim \frac{E}{v} = \text{const.}$$

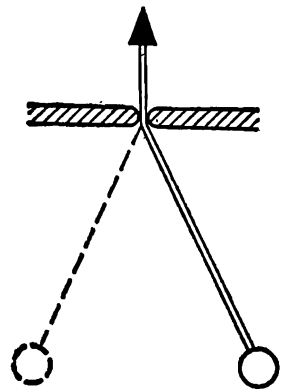


Рис. 30
К адиабатической инвариантности.

При медленном подъеме нити через отверстие энергия колебаний изменяется пропорционально частоте.

Рассмотрим взаимосвязь $V(x)$, $\nu_1(E)$ и $\Phi(E)$ на примерах. Выберем следующие примеры: основная частота ν_1 постоянна, ν_1 растет с увеличением E и ν_1 уменьшается с увеличением E . В случае гармонического осциллятора $\tau = 1$ и ν постоянна. Из (8) следует $E = \nu\Phi$, если отсчитывать E от наименьшего значения V . Отношение E/ν (как уже было сказано) адиабатически инвариантно. Для движения в «потенциальном ящике» ($V = 0, 0 < x < a$) и упругого отражения при $x = 0$ и $x = a$

$$p = \pm 2ma\nu_1, \quad E = 2ma^2\nu_1^2;$$

далее,

$$\Phi = 4ma^2\nu_1,$$

откуда можно получить соотношение (8); наконец,

$$E = \frac{\Phi^2}{8ma^2}. \quad (9)$$

Близким к этой системе является свободный «ротатор» с каноническими переменными φ, P , причем

$$P = I\nu, \quad E = \frac{I}{2} \nu^2$$

(I — момент инерции),

$$\Phi = 2\pi P,$$

откуда можно получить (8) и, наконец,

$$E = \frac{\Phi^2}{8\pi^2 I}. \quad (10)$$

Для случая потенциальной энергии $V \sim -1/x$ ($x > 0$) и упругого отражения при $x = 0$

$$\nu_1 \sim |E|^{1/6}.$$

Это — предельный случай «кеплеровского движения» в потенциальном поле с $V \sim -1/r$. Используя (8), получаем $d\Phi/dE \sim |E|^{-3/2}$ и

$$E \sim -\frac{1}{\Phi^2}. \quad (11)$$

Все три примера охватываются зависимостью $\nu_1 = aE^r$, откуда следует

$$E = [a(1-r)\Phi]^{1/(1-r)}; \quad (12)$$

$r = 0$, $r = 1/2$, $r = 3/2$ соответствуют гармоническому осциллятору, ящику или ротатору и потенциалу, пропорциональному $-1/x$, и дают $E \sim \Phi$, $E \sim \Phi^2$, $E \sim -1/\Phi^2$.

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ, ОСНОВАННАЯ НА ПРИНЦИПЕ СООТВЕТСТВИЯ

В области атомных размеров классическая механика уже неприменима. Мы ищем основы атомной механики, причем такой, которая бы представляла собой возможно более осторожное изменение классической механики. Опираясь на спектральный комбинационный принцип

$$\nu = F(n + \tau) - F(n)$$

и на взаимосвязь частоты и переносимой энергии для коротковолнового излучения, эмпирически надежным отправным пунктом можно считать тот факт, что ангармонический осциллятор может обладать только дискретными значениями энергии $E(n)$ и что частота испускания или поглощения связана с переходом от некоторой энергии $E(n)$ к некоторой другой из этой же последовательности при помощи соотношения

$$\nu = \frac{E(n + \tau) - E(n)}{h}. \quad (13)$$

Тогда возникает вопрос: можно ли вычислить значения $E(n)$, если известно $V(x)$? Путеводной нитью для этого служит переход атомной — квантовой — механики в классическую физику при возрастании энергии. Если действовать совсем осторожно, то следует определить $E(n)$ так, чтобы квантотеоретические частоты (13) по возможности лучше совпадали с классическими частотами

$$\nu = \tau \nu_1 = \tau \frac{dE}{d\Phi}. \quad (14)$$

Пояснить эту программу должен рис. 31. Пусть значения $E(n)$, представленные на рис. 31, *a*, подлежат определению, тогда для каждого n расстояния между линиями с левой стороны соответствуют частотам испускания, а с правой — частотам поглощения; рис. 31, *b* дает классические частоты для $n = 1$, а рис. 31, *в* —

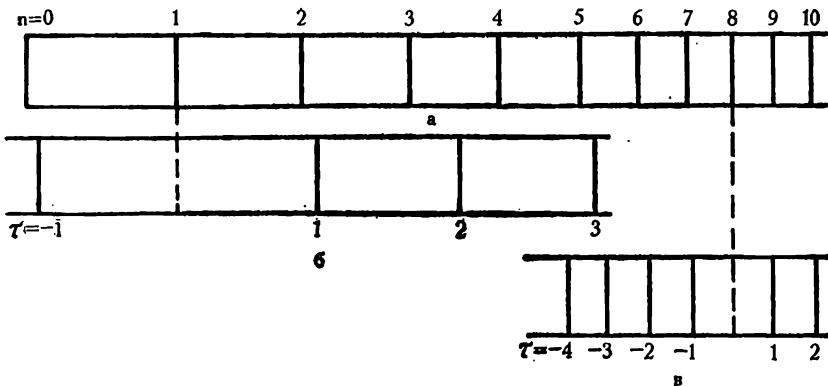


Рис. 31
К принципу соответствия.

для $n = 8$. Теперь задача состоит в таком правильном расположении $E(n)$, чтобы классические частоты как можно лучше соответствовали разностям $E(n)$. Точно это удастся сделать лишь тогда, когда классическая частота ν_1 не зависит от E . Однако приближенно это удастся сделать, если $\Phi(E)$ является сравнительно гладкой функцией. Тогда квантовотеоретическая частота (13) приближенно описывается формулой

$$\nu = \tau \frac{dE}{h dn}, \quad (15)$$

которая совпадает с классической (14), если положить $d\Phi = h dn$. Таким образом, квантовая теория допускает только такие значения $E(n)$, для которых $\Delta\Phi = h$, т. е.

$$\Phi = hn,$$

или

$$\Phi = h(n + \alpha)$$

(положим пока $\alpha = 0$). При этом мы сохраним классическую зависимость $\Phi(E)$. Совпадение квантовотеоретических частот с классическими тем лучше, чем более гладкой является функция $\Phi(E)$. Мы вправе ожидать совпадения, в частности, для больших значений E .

Квантовая теория допускает только такие состояния, для которых выполняется равенство

$$\Phi = \oint p dx = hn.$$

Если известна классическая зависимость $\nu_1(E)$, то допустимые энергии $E(n)$ можно вычислить согласно соотношению

$$\int \frac{dE}{\nu_1(E)} = hn \quad (16)$$

(правило квантования Хазенэрля).

Обсудим снова примеры из предыдущего пункта. В случае гармонического осциллятора $\Phi = E/\nu$ приводит к $E = h\nu n$. Для ящика в соответствии с (9) получим

$$E = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}; \quad (17)$$

частоты испускания и поглощения несколько различаются:

$$\nu(n, n-1) = \frac{h}{4ma^2} \left(n - \frac{1}{2} \right),$$

$$\nu(n+1, n) = \frac{h}{4ma^2} \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Для ротатора

$$P = \frac{h}{2\pi} n, \text{ или } P = \hbar n, \quad (18)$$

и

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{2I}. \quad (19)$$

Для потенциала $V = -c/x$ выполняется соотношение

$$\nu_1^2 = \frac{2|E|^3}{\pi^2 mc^3}$$

(как для кеплеровского движения). Условие (16) приводит, следовательно, к формуле

$$E = -\frac{2\pi^2 mc^3}{h^2 n^2}. \quad (20)$$

Мы исходили здесь из принципа соответствия для частот. Можно исходить также из опыта, показывающего, что в выражении $S = k \ln W$ величина W является определенным числом. Поэтому естественно ввести для фазовой области Φ , которая в классической статистике определяет с точностью до произвольного множителя число возможных состояний, постоянную меру h . Таким образом, фазовую область $\Delta\Phi = h$ рассматриваем как одно возможное состояние, допуская только состояния с $\Phi = hn$. Для больших n квантовая статистика переходит в классическую — принцип соответствия для статистики. Этот ход мыслей можно развить следующим образом. Классическое соотношение

$$\nu = \tau \frac{dE}{d\Phi}$$

имеет смысл для дискретных Φ лишь тогда, когда Φ — достаточно гладкая функция от E . Его следует уточнить, вводя некоторое соотношение, всегда имеющее смысл для $\Phi = hn$ и переходящее в классическое соотношение для гладкой функции $\Phi(E)$. Для этого подходит соотношение (13).

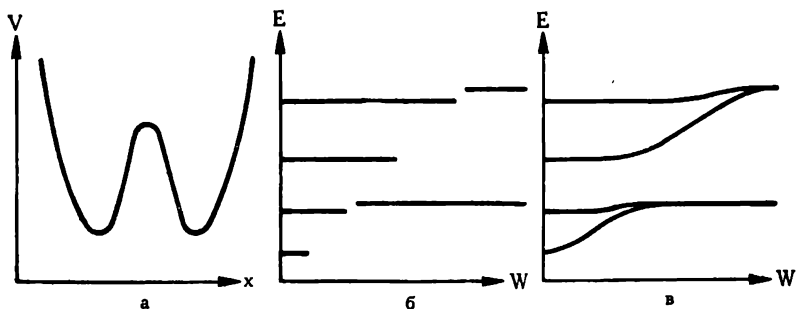


Рис. 32
Неприменимость правила $\Phi = hn$.

Чтобы зависимость $\Phi = hn$ была возможна, необходимо еще одно предположение. При медленном изменении некоторого параметра допустимые состояния должны переходить в допустимые. При быстром изменении могут возникать «квантовые скачки». Следовательно, функция Φ должна быть адиабатически инвариантной. Это имеет место в классической механике.

Правило $\Phi = hn$ для расчета значений энергии $E(n)$ не может быть справедливым в общем случае, а именно: при расчете учитывается поведение потенциальной энергии $V(x)$ только в области $V \leq E$ — области классического движения, — тогда как к свойствам стационарных состояний относятся и их частоты излучения $\nu(n \pm 1, n)$, связанные также с видом кривой при $V > E$. В этом отношении особенно характерна кривая $V(x)$ с барьером (рис. 32, а). Если изобразить энергии $E(n)$ такими, какими они получаются из фазового интеграла, на диаграмме, на которой высота барьера W отложена вдоль оси абсцисс, то для потенциала, принятого симметричным, получим при $E > W$ более узкие, а при $E < W$ — более широкие интервалы без непрерывного перехода при $E = W$ (рис. 32, б). В действительности можно было ожидать, что зависимость $V(x)$ имеет примерно такой вид, как на рис. 32, в. В духе принципа соответствия неприменимость правила $\Phi = hn$ в этом случае не является, собственно говоря, неожиданной. Данное правило означает замену разности производной, ΔE на dE/dn , и эта замена тем точнее, чем более гладкими являются функции $\nu(E)$ и $E(n)$. Однако на высоте барьера $\nu(E)$ не является гладкой функцией.

ПРИНЦИП СООТВЕТСТВИЯ ДЛЯ СЛУЧАЯ МНОГИХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

Обобщение квантовой теории на основе принципа соответствия для случая многих степеней свободы имеет сегодня лишь историческое значение. Соответствие квантовотеоретических и классических частот можно установить для таких систем, которые согласно

классической механике совершают многократно периодические движения и координаты которых имеют вид

$$x = \sum C_{\tau_1 \tau_2 \dots} e^{2\pi i(\tau_1 v_1 + \tau_2 v_2 + \dots)t},$$

т. е. содержат частоты

$$v = \tau_1 v_1 + \tau_2 v_2 + \dots \quad (21)$$

Такой классической частоте соответствует квантовотеоретическая частота

$$v = \frac{1}{h} [E(n_1 + \tau_1, n_2 + \tau_2, \dots) - E(n_1, n_2, \dots)]. \quad (22)$$

Принцип соответствия требует, чтобы величины (21) и (22) тем точнее совпадали друг с другом, чем более гладкой является функция $E(n_1, n_2, \dots)$. Тогда (22) приближенно можно представить в виде

$$v = \tau_1 \frac{\partial E}{h \partial n_1} + \tau_2 \frac{\partial E}{h \partial n_2} + \dots$$

Следовательно, если классические частоты v_1, v_2, \dots можно записать в виде

$$v_k = \frac{\partial E}{\partial I_k}, \quad (23)$$

то с помощью подстановки

$$I_k = h n_k \quad (24)$$

принцип соответствия будет удовлетворен. Поэтому для квантовотеоретического описания механической системы, совершающей многократно периодические движения, следует искать переменные I_1, I_2, \dots , для которых справедлива форма (23). Допустимые в квантовой теории движения определяются тогда с помощью подстановки (24).

Если система «допускает разделение» (гл. 7), то можно ввести канонические переменные ω_k, I_k — угловые переменные и переменные действия, — так что функция Гамильтона H зависит только от переменных I_k и, таким образом, величины I_k и $\dot{\omega}_k = \partial H / \partial I_k$ при движении сохраняются. При периодических движениях переменные можно выбрать так, что $\dot{\omega}_k$ являются частотами, т. е. справедливы уравнения (23).

Переменные удастся разделить, если следующие из свойств инвариантности системы законы сохранения, например энергии и составляющих углового момента, содержат столько интегралов движения, сколько имеется степеней свободы. При меньшем числе сохраняющихся величин движение можно частично описать при помощи ω_k и I_k .

При инвариантности относительно вращения вокруг некоторой точки (например, для свободного атома) интегралами движения являются абсолютная величина углового момента P и его составля-

ющая P_z вдоль любой оси, причем P_z не входит в энергию. $2\pi P$ и $2\pi P_z$ являются переменными действия. Поэтому в квантовой механике полагают

$$P = \hbar J, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Можно обосновать правило отбора $\Delta J = 0, \pm 1$.

Классическое движение материальной точки в центральном поле $V(r)$ характеризуется, если оно периодическое, в общем случае двумя основными частотами. Им соответствуют два квантовых числа: n и l . В двух частных случаях зависимости $V(r)$ имеется только одна основная частота. Поэтому при $V \sim -1/r$ (кеплеровское движение) квантотеоретическая энергия зависит только от одного квантового числа n . Более подробное исследование дает $E \sim -1/n^2$ с $n = l + n_r + 1$. Для $V \sim r^2$ (гармонический осциллятор) имеем $E = \hbar\omega n$ с $n = l + 2n_r$.

Если к атому приложено слабое магнитное поле в направлении z , то к имеющимся движениям электрона добавляется равномерная прецессия вокруг этого направления, а энергия зависит также от P_z . В квантовой теории энергия зависит от соответствующего P_z квантового числа m и следует положить $m \leq J$. Энергия атома, находящегося во внешнем электрическом поле, может зависеть только от $|m|$, как это следует из соображений симметрии.

Если части некоторого атома можно рассматривать как слабо связанные, то к каждой из них можно приближенно применять законы сохранения углового момента и в соответствии с этим векторно складывать угловые моменты. На этом в значительной мере основывается классификация атомных спектров.

МАТРИЧНАЯ ФОРМА КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Основным фактом квантовой теории является то, что частоты относятся к двум состояниям. В случае механической системы с одной-единственной степенью свободы имеется одна-единственная последовательность квантовых чисел и частоту можно записать как $\omega(n, l)$, где n и l — два числа одной и той же последовательности. Если положить $\omega(l, n) = -\omega(n, l)$, то выполняется комбинационный принцип

$$\omega(n, k) + \omega(k, l) = \omega(n, l). \quad (25)$$

Величина, классический аналог которой периодически зависит от времени и которую, таким образом, можно представить в виде

$$x(E, t) = \sum_{\tau} x_{\tau}(E) e^{i\tau\omega(E)t}, \quad (26)$$

содержит члены, относящиеся (как и частоты) к двум состояниям. Поэтому в квантовой теории запишем подобную величину в виде упорядоченной квадратной схемы

$$x(n, l) = x_{nl} e^{i\omega(n,l)t}. \quad (27)$$

Для действительных величин в классической теории справедливо соотношение $x_{-\tau} = x_{\tau}^*$; потребуем поэтому для соответствующих совокупностей выполнения соотношения

$$x_{ln} = x_{nl}^* \quad (28)$$

Величину, классический аналог которой относится только к одному состоянию (например, энергию), представим в виде диагональной схемы

$$E(n, l) = E_n \delta_{nl}.$$

Будем оперировать с подобными совокупностями. Перемножение классических величин, представленных рядами Фурье (26), производится по правилу

$$xy = \sum_{\rho} x_{\rho} e^{i\rho\omega t} \sum_{\tau-\rho} y_{\tau-\rho} e^{i(\tau-\rho)\omega t} = \sum_{\tau} z_{\tau} e^{i\tau\omega t}, \quad \sum_{\rho} x_{\rho} y_{\tau-\rho} = z_{\tau},$$

где существенную роль играет условие

$$\rho\omega + (\tau - \rho)\omega = \tau\omega.$$

Поэтому перемножим совокупности (27), учитывая комбинационный принцип (25), по правилу

$$\sum_k x(n, k) y(k, l) = z(n, l), \quad \sum_k x_{nk} y_{kl} = z_{nl}. \quad (29)$$

Следовательно, эти совокупности представляют собой матрицы. Матрица, для которой элементом n, l является $x(l, n)^*$, называется сопряженной с матрицей $x(n, l)$ и обозначается через x^* . Матрицы (28) — самосопряженные, $x^* = x$; их называют также эрмитовыми. Если x и y — эрмитовы матрицы, то матрица xy не обязательно должна быть эрмитовой. Однако матрицы $xy + yx$ и $i(xy - yx)$ всегда эрмитовы. Если x и y эрмитовы, то

$$\xi(n, l) = x(n, l) + iy(n, l) = x(l, n)^* + iy(l, n)^* = (x - iy)(l, n)^*;$$

из

$$x + iy = \xi$$

следует, таким образом,

$$x - iy = \xi^*.$$

Эрмитовы матрицы соответствуют вещественным числам; ξ и ξ^* ведут себя в значительной мере как комплексно-сопряженные величины.

В квантовой механике требуются уравнения движения для матриц, отвечающих физическим величинам. В соответствии с (27) положим

$$\dot{x}(n, l) = i\omega(n, l) x(n, l). \quad (30)$$

Если применить теперь основной квантотеоретический результат

$$\hbar\omega(n, l) = E_n - E_l,$$

то (30) можно заменить соотношением

$$\hbar\dot{x}(n, l) = i[E(n, n)x(n, l) - x(n, l)E(l, l)], \quad \hbar\dot{x} = i(Ex - xE).$$

Если механическая система характеризуется функцией Гамильтона $H(p, q)$, то для любой величины x в качестве уравнений движения естественным образом получается

$$\hbar\dot{x} = i(Hx - xH). \quad (31)$$

Отсюда следует, что $\dot{H} = 0$ (рассматриваются только консервативные системы).

Уравнений движения (31), к которым относятся и уравнения движения для канонических переменных

$$\hbar\dot{q} = i(Hq - qH), \quad \hbar\dot{p} = i(Hp - pH),$$

еще недостаточно. Необходим принцип соответствия, устанавливающий тесную связь этих уравнений с классическими уравнениями движения

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}.$$

Подобную связь можно получить, если положить для любых функций $F(p, q)$

$$\hbar \frac{\partial F}{\partial p} = i(Fq - qF), \quad \hbar \frac{\partial F}{\partial q} = i(pF - Fp). \quad (32)$$

Если в качестве F взять прежде всего сами p или q , то следует положить

$$i(pq - qp) = \hbar. \quad (33)$$

Отсюда вытекают соотношения (32) для всех F , которые могут быть образованы из p и q путем их умножения и сложения (если соотношения выполняются для F_1 и F_2 , то они справедливы и для $F_1 + F_2$ и F_1F_2). Соотношение (33) рассматривается как основной постулат квантовой механики. Оно показывает, что не имеет смысла одновременно задавать численные значения для p и q ; следовательно, канонически сопряженные величины не могут быть одновременно точно измеримыми; однако в макроскопической области, когда $pq \gg \gg \hbar$, соотношение (33) не приводит к изменению классической механики.

Задача квантовой механики состоит теперь в том, чтобы для канонических переменных p и q найти матрицы, которые удовлетворяли бы условию (33), строки и столбцы которых соответствовали бы состояниям системы и для которых, следовательно, функции Гамильтона соответствовала бы диагональная матрица. Так как преобразование SxS^{-1} всех величин x , где S — некоторая

матрица, сохраняет условие (33) и поскольку «унитарное преобразование» $S x S^*$ ($SS^* = 1$) переводит эрмитову матрицу x снова в эрмитову матрицу, задачу можно сформулировать следующим образом. Поставим в соответствие переменным p и q матрицы, удовлетворяющие перестановочным соотношениям, и найдем унитарное преобразование $S x S^*$, которое приводит к диагональной форме матрицу, сопоставленную с функцией Гамильтона $H(p, q)$. Эта задача аналогична приведению квадратичной формы к главным осям.

Обобщение на случай многих переменных очевидно. Уравнения движения (31), т. е. и уравнения движения

$$\hbar \dot{q}_k = i(Hq_k - q_k H), \quad \hbar \dot{p}_k = i(Hp_k - p_k H),$$

соответствуют классическим каноническим уравнениям

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k},$$

если можно положить

$$\hbar \frac{\partial F}{\partial p_k} = i(Fq_k - q_k F), \quad \hbar \frac{\partial F}{\partial q_k} = i(p_k F - F p_k),$$

что, в свою очередь, имеет место, если

$$\left. \begin{aligned} i(p_k q_l - q_l p_k) &= \hbar \delta_{kl}, \\ p_k p_l - p_l p_k &= 0, \\ q_k q_l - q_l q_k &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Канонические преобразования сохраняют форму SxS^* , $SS^* = 1$. Перестановочным соотношениям можно удовлетворить в силу соотношений

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x} x - x \frac{\partial}{\partial x} \right) F(x, y, \dots) &= F(x, y, \dots), \\ \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \right) F(x, y, \dots) &= 0, \end{aligned}$$

рассматривая q_k как числа, а p_k заменяя дифференциальными операторами $\hbar \partial / i \partial q_k$. Из классического уравнения

$$H(p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots) - E = 0$$

следует дифференциальное уравнение Шредингера в частных производных

$$\begin{aligned} H\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, q_1, q_2, \dots\right) \times \\ \times \psi(q_1, q_2, \dots) - E \psi(q_1, q_2, \dots) = 0. \end{aligned} \quad (35)$$

Для одной частицы оно имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + (V - E) \psi = 0. \quad (36)$$

ВОЛНОВОЙ АСПЕКТ НАРЯДУ С КОРПУСКУЛЯРНЫМ

Поток вещества в катодных лучах обладает волновыми свойствами. Волновое число k , которое можно измерить по интерференции, пропорционально (при не слишком больших скоростях) скорости v потока вещества:

$$v = \frac{k}{\sigma}. \quad (37)$$

Скорость потока v может быть измерена лишь тогда, когда вещество не полностью однородно. Ее следует понимать как групповую скорость цуга волн; последняя связана с частотой и волновым числом (рассчитанным на 2π единиц длины) согласно соотношению $v = d\omega/dk$, тогда как для фазовой скорости выполняется соотношение $u = \omega/k$. Для вещества катодных лучей, таким образом, имеем

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{k}{\sigma}, \quad \omega = \frac{k^2}{2\sigma} + \omega_0.$$

Групповая скорость $d\omega/dk$ цуга волн определяется тем точнее, чем уже область значений k для содержащихся в нем гармонических волн. В связи с этим цуг волн должен быть очень длинным. Поэтому предельному случаю однородного потока, движущегося с постоянной скоростью, поставим в соответствие гармоническую волну

$$\psi \sim e^{-i\omega t + ikx}, \quad \omega = \frac{k^2}{2\sigma} + \omega_0. \quad (38)$$

Эта волна вещества существенно отличается от световой волны, для которой $\omega = ck$, $u = v = c$, по следующей причине: свет имеет определенную скорость c , тогда как вещество может обладать всеми скоростями $0 \leq v < c$. Мы формулируем для вещества только нерелятивистскую теорию; лишь в этом случае справедлива формула (37).

Волну (38) можно рассматривать как частный случай некоторого поля. Для света гармоническая волна с $\omega^2 = c^2 k^2$ является решением полевого, или волнового, уравнения

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2} \ddot{\psi} = 0.$$

Для вещества можно получить соотношение $\omega = k^2/2\sigma$ (ω_0 положим здесь равным нулю) из уравнения

$$-\frac{1}{2\sigma} \Delta\psi - i\dot{\psi} = 0. \quad (39)$$

Однородное вещество в свободном от сил пространстве подчиняется уравнению (39). Электрически заряженное вещество оказывает действие само на себя; в (39) этим пренебрегается.

Рассмотрим теперь электрически заряженное вещество, находящееся в электрическом поле с потенциалом $U(x)$. Для частицы с электрическим зарядом e и массой m имеем

$$\frac{v^2}{2} + \frac{e}{m}U = \text{const.}$$

Отношение e/m есть величина, имеющая смысл и вне представлений о частицах. Обозначив ее здесь через ζ/σ , получим связь между групповой скоростью v и электрическим потенциалом:

$$\frac{k^2}{2\sigma} + \zeta U = \text{const.} \quad (40)$$

Опыт показывает, что ζ имеет одно и то же значение для катодных, протонных, α -лучей и т. д.; для катодных лучей $\zeta < 0$, для протонных и α -лучей $\zeta > 0$; для протонных и α -лучей σ значительно больше, чем для катодных лучей. Если волна определенной частоты переходит из одной свободной от поля области в другую свободную от поля область, то в соответствии с (38) и (40) следует принять

$$\frac{k^2}{2\sigma} + \zeta U = \omega \quad (41)$$

(здесь ω_0 можно с уверенностью опустить, так как U определяется лишь с точностью до произвольной аддитивной постоянной). Волновым уравнением, из которого для гармонической волны вытекает условие (41), является

$$-\frac{1}{2\sigma} \Delta \psi + \zeta U \psi - i\dot{\psi} = 0. \quad (42)$$

Для областей с переменным потенциалом U выражение (40) неприменимо, однако уравнение (42) имеет смысл.

Однородное вещество описывается полем ψ , удовлетворяющим уравнению (42). Удельный заряд ζ/σ и величина σ (выражающая взаимосвязь волнового числа и групповой скорости) измеримы на опыте.

Из (42) и комплексно-сопряженного уравнения следует

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) = \psi^* \dot{\psi} + \dot{\psi}^* \psi = \frac{i}{2\sigma} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*),$$

т. е.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) + \text{div} \left[\frac{1}{2i\sigma} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*) \right] = 0.$$

Это соотношение выражает закон сохранения количества вещества, если

$$\rho \sim \psi^* \psi$$

и

$$\mathbf{s} \sim \frac{1}{2i\sigma} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*)$$

рассматривать как плотности вещества и его потока. Оно выражает закон сохранения электрического заряда, где

$$\left. \begin{aligned} \rho &\sim \zeta \psi^* \psi \\ \text{и} \quad \mathbf{s} &\sim \frac{1}{2i\sigma} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*) \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

— плотности электрического заряда и электрического тока. Таким образом, использование комплексной величины ψ не является лишь формальным сокращением. Из выражения для плоской гармонической волны

$$\psi = ae^{-i\omega t + ikx}$$

получаются следующие плотности заряда и тока:

$$\begin{aligned} \rho &\sim \zeta a^* a, \\ \mathbf{s} &\sim \frac{k}{\sigma} \rho = \mathbf{v} \rho. \end{aligned}$$

ВОЛНЫ И ЧАСТИЦЫ

Электрически заряженное вещество действует само на себя, т. е. потенциал U в (41) не только является потенциалом внешнего поля, но и зависит от распределения вещества согласно выражению

$$\Delta U \sim -\zeta \psi^* \psi.$$

Следовательно, физическая система описывается уравнениями

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{2\sigma} \Delta \psi + \zeta U \psi - i\dot{\psi} &= 0, \\ -\frac{1}{2\sigma} \Delta \psi^* + \zeta U \psi^* + i\dot{\psi}^* &= 0, \\ \epsilon_0 \Delta U + \zeta \psi^* \psi &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Приложенное извне поле задается граничными условиями для U . В предельном случае достаточно малой плотности вещества последнее уравнение в (44) можно опустить и рассматривать U как потенциал внешнего поля.

В действительности, однако, в веществе обнаруживаются также частицы. Характеристики частиц E , p , m , заряд $\pm e$ и волновые характеристики ω , k , σ , ζ связаны соотношениями

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar k, \quad m = \hbar\sigma, \quad \pm e = \hbar\zeta. \quad (45)$$

Если выразить σ и ζ через m и e , то для ψ и ψ^* выполняются уравнения

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V\psi - i\hbar\dot{\psi} &= 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^* + V\psi^* + i\hbar\dot{\psi}^* &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Поскольку одна-единственная частица не действует на себя, эти уравнения можно использовать для описания одночастичной системы, где V — потенциальная энергия в некотором внешнем электрическом поле. Это, естественно, представляет лишенное наглядности изменение наглядной прежде полевой теории вещества. Если выразить то обстоятельство, что речь идет именно об одной частице, условием

$$\int \psi^* \psi dt = 1,$$

то $\psi^* \psi$ следует истолковывать как вероятность того, что частица находится в области $dt = dx dy dz$. При постоянной энергии из уравнений (46) получается прежнее уравнение (36):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + (V - E) \psi = 0.$$

Для одной частицы лишенное наглядности изменение классической механики частиц и лишенное наглядности изменение наглядной полевой теории ведут к тому же квантовомеханическому уравнению (36). Изменение механики частиц состояло в том, что входящие в нее переменные были заменены операторами, удовлетворяющими перестановочным соотношениям, в частности p_k заменили $\hbar \partial / \partial q_k$. Таким образом, из уравнения

$$\frac{p^2}{2m} + V(x, y, z) - E = 0$$

классической механики возникло уравнение (36). Изменение наглядной теории поля состояло в том, что была рассмотрена одна частица, которая сама на себя не действует, наглядное уравнение (42) с помощью $m = \hbar \sigma$, $\pm e = \hbar \zeta$, $E = \hbar \omega$ перешло в уравнение (36) и $\psi^* \psi dt$ было истолковано как вероятность.

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Лишенное наглядности преобразование наглядной полевой теории вещества в квантовую механику многочастичной системы следует связать с уравнениями (44). Реализовать его нелегко. Однако преобразование классической механики частиц не зависит от числа степеней свободы; из уравнения

$$H(p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots) - E = 0$$

получается уравнение Шредингера

$$\left\{ H \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, q_1, q_2, \dots \right) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi(q_1, q_2, \dots, t) = 0. \quad (47)$$

Если потребовать справедливости равенства

$$\int \psi^* \psi dt = 1,$$

где интегрирование выполняется по пространству всех координат $x_1, y_1, z_1, \dots, z_N$, то $\psi^* \psi d\tau$ означает вероятность того, что координаты N частиц лежат в области $d\tau = dx_1 \dots dz_N$ вблизи точки $x_1 \dots x_N$. Функция

$$\psi = u(q_1, q_2, \dots) e^{-i\omega t},$$

для которой

$$H\psi = i\hbar \dot{\psi} = \hbar\omega\psi,$$

соответствует состоянию с определенной энергией $E = \hbar\omega$. Состояние с неопределенной энергией некоторой консервативной системы можно описать с помощью функции

$$\psi = \sum c_n u_n(q_1, q_2, \dots) e^{-i\omega_n t}.$$

Произведение $c_n^* c_n$ дает вероятность того, что система обладает энергией $E_n = \hbar\omega_n$ (если $\int u_n^* u_n d\tau = 1$). Для одночастичной системы функция

$$\psi \sim e^{ikx},$$

для которой

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \hbar k \psi,$$

описывает состояние с определенным значением $p_x = \hbar k$ составляющей импульса по оси x ; функция

$$\psi \sim e^{ikx}$$

с

$$\frac{\hbar}{i} \text{grad} \psi = \hbar \mathbf{k} \psi$$

описывает состояние с определенным вектором импульса $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. Состояние с неопределенным импульсом можно задать посредством функции

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int \varphi(p_x, p_y, p_z) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} dp_x dp_y dp_z.$$

Для «потенциального ящика» ($V = 0$ при $0 < x < a$ и $V = \infty$ вне этой области) получаются собственные функции

$$u_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin kx = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{1}{2a}} (e^{ikx} - e^{-ikx}), \quad k = \frac{\pi n}{a},$$

т. е. определенные значения $p^2 = \hbar^2 k^2$, тогда как для p равновероятны значения $\pm \hbar k$. Для одной частицы оператор P_z составляющей углового момента по оси z имеет вид

$$\frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

где φ — азимутальный угол вокруг оси z . Функция

$$\psi \sim e^{im\varphi}$$

удовлетворяет уравнению

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = m\psi$$

и, следовательно, описывает состояние с определенным угловым моментом $P_z = \hbar m$. Легко проверяемое соотношение

$$i(P_x P_y - P_y P_x) = \hbar P_z$$

для операторов составляющих углового момента P_x, P_y, P_z показывает, что две составляющие углового момента не могут одновременно иметь определенные значения. Сферические функции $Y_l(\theta, \varphi)$ порядка l удовлетворяют условию

$$-\hbar^2 \left[\left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] Y_l = l(l+1) Y_l.$$

Следовательно, функция

$$\psi \sim Y_l(\theta, \varphi)$$

описывает состояние с определенным значением $l(l+1)$ квадрата вектора углового момента P^2 .

ТРИ ПРИМЕРА

Важнейшие возможности удовлетворить перестановочным соотношениям состоят в использовании матриц, оператора $\hbar d/dq$ для p и, возможно, оператора $i\hbar d/dp$ для q . Для каждой из этих возможностей рассмотрим простейший пример.

Матрицами легко пользоваться только в случае гармонического осциллятора, когда

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$

Можно еще немного упростить расчет Гейзенберга (гл. 11). Используем комплексные переменные, часто полезные при рассмотрении гармонических колебаний, которые в данном случае особенно отчетливо выявляют связь между перестановочными соотношениями и собственными значениями и которые играют большую роль в квантовой теории поля.

Сумму двух квадратов запишем в форме $\xi^* \xi$. Чтобы яснее выявить суть, положим \hbar, m и ω равными единице, т. е.

$$H = \frac{1}{2} (p^2 + q^2).$$

С помощью преобразований

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (q + ip) = \xi, \quad q = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi + \xi^*),$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (q - ip) = \xi^*, \quad p = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\xi - \xi^*)$$

получим

$$H = \frac{1}{2} (\xi^* \xi + \xi \xi^*); \quad (48)$$

из уравнений движения $\dot{q} = p$, $\dot{p} = -q$ следуют уравнения

$$\dot{\xi} = -i\xi, \quad \dot{\xi}^* = i\xi^*.$$

Они являются каноническими уравнениями, соответствующими (48), с ξ и ξ^* в качестве канонически сопряженных переменных. Преобразуя перестановочное соотношение (33), получаем

$$\xi \xi^* - \xi^* \xi = 1. \quad (49)$$

Уравнения движения показывают, что в матрице ξ встречается только частота -1 , а в матрице ξ^* — только частота $+1$; матрицы имеют вид

$$\xi = \begin{pmatrix} 0 & \xi_{01} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \xi_{12} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} e^{-it},$$

$$\xi^* = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots \\ \xi_{01}^* & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \xi_{12}^* & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} e^{it}.$$

Для $\xi \xi^*$ и $\xi^* \xi$ получаем диагональные матрицы

$$(\xi \xi^*)_{nn} = |\xi_{n,n+1}|^2,$$

$$(\xi^* \xi)_{nn} = |\xi_{n-1,n}|^2,$$

причем следует положить $\xi_{-1,0} = 0$. Из перестановочного соотношения (49) следуют равенства

$$(\xi \xi^*)_{nn} = n + 1,$$

$$(\xi^* \xi)_{nn} = n,$$

т. е. диагональные значения $\xi^* \xi$ равны возможным числам квантов колебаний. Энергия (48) является диагональной матрицей с элементами

$$E_n = n + \frac{1}{2}$$

(при учете коэффициентов \hbar , m , ω энергия $E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$).

До сих пор строки и столбцы матриц приводились в соответствие с возможными энергиями осциллятора. Однако можно также вывести собственные значения $\xi^* \xi$ непосредственно из перестановочного соотношения (49). Умножив (49) справа на ξ , получим

$$\xi (\xi^* \xi) - (\xi^* \xi + 1) \xi = 0,$$

если $\xi^* \xi$ — диагональная матрица:

$$\xi_{nl} [(\xi^* \xi)_{ll} - (\xi^* \xi)_{nn} - 1] = 0,$$

т. е. элемент ξ_{nl} только тогда отличен от нуля, когда диагональные элементы $\xi^* \xi$, отвечающие l и n , различаются на единицу. Строки и столбцы можно расположить так, что $l = n + 1$, $(\xi^* \xi)_{nn} = n$ (здесь использовано $\xi_{-1,0} = 0$). Если матрицы ξ и ξ^* удовлетворяют перестановочному соотношению (49) и $\xi^* \xi$ — диагональная матрица, то по диагонали стоят числа $0, 1, 2, \dots$

Некоторый столбец можно умножить слева на матрицу. Представим состояние, в котором имеется n квантов колебаний, столбцом

$$\Phi_n = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix},$$

в n -й строке которого имеется единица, тогда при умножении получим

$$\begin{aligned} \xi \Phi_n &= \sqrt{n} \Phi_{n-1}, \\ \xi^* \Phi_n &= \sqrt{n+1} \Phi_{n+1}. \end{aligned}$$

Оператор ξ^* увеличивает, а оператор ξ уменьшает число квантов колебаний на единицу. Применение ξ к основному состоянию Φ_0 дает нуль, применение ξ^* к основному состоянию Φ_0 дает Φ_1 . Операторы ξ^* и ξ называют операторами рождения и уничтожения. В квантовой теории поля, в которой частицы рассматриваются как кванты колебаний, они играют большую роль.

При использовании оператора $\hbar d/dq$ для p и кинетической энергии $p^2/2m$ получается простое дифференциальное уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' + [V(q) - E] \psi = 0, \quad (50)$$

которое часто представляет собой задачу на собственные значения. Относительно возрастающей в обе стороны функции $V(q)$ легко заметить, что для самого глубокого (нулевого) собственного значения функция ψ не имеет нулей, n -му собственному значению со-

ответствует функция с n нулями. Простейшими примерами являются «ящик»

$$q = x, V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, \\ \infty, & x < 0, x > a \end{cases}$$

и свободный ротатор

$$q = \varphi, V(\varphi) = 0.$$

Для ящика функция ψ должна удовлетворять в точках 0 и a граничному условию $\psi = 0$; решение уравнения (50) имеет вид

$$\psi \sim \sin \frac{\pi n x}{a}, E = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}.$$

Для ротатора функция ψ должна быть однозначной, поэтому

$$\psi \sim \frac{\cos}{\sin} n\varphi, E = \frac{\hbar^2 n^2}{2I}.$$

Оператор $i\hbar d/dp$ для q полезен лишь тогда, когда $V(q)$ выражается простым оператором. Это имеет место для $V = -Z/q$ (пример, который обсуждался при рассмотрении принципа соответствия) [1]. Из-за сингулярности при $q = 0$, относительно которой можно только надеяться, что она ничего не искажает, последующее не является доказательством. «Уравнение Шредингера в импульсном пространстве» с обозначением $-2mE = \eta^2$ (нас интересуют только отрицательные значения E) имеет вид

$$\left(p^2 + \eta^2 - \frac{2Zm}{q} \right) \varphi(p) = 0.$$

При умножении уравнения на оператор q должны получиться эрмитовы операторы. Таковыми являются

$$\frac{1}{2} (p^2 q + q p^2) = p q p = p^2 q + i\hbar p.$$

Следовательно,

$$i\hbar (p^2 + \eta^2) \varphi'(p) = (2Zm - ip) \varphi(p);$$

интегрируя это выражение, получаем

$$\varphi = \frac{\hbar}{\sqrt{p^2 + \eta^2}} e^{-\frac{2iZm}{\hbar\eta} \operatorname{arctg} \frac{p}{\eta}}.$$

Эта функция от p должна быть однозначной. Поэтому экспонента должна иметь вид $-2in \operatorname{arctg}(p/n)$. Отсюда следует

$$\eta = \frac{Zm}{\hbar n}, E = -\frac{Z^2 m}{2\hbar^2 n^2}.$$

ФОРМАЛЬНАЯ СХЕМА

В классической кинематике состояние механической системы изображается точкой в пространстве канонических переменных p_k, q_k . Переход к другим каноническим переменным совершается — независимо от динамики — с помощью канонических преобразований

$$\begin{aligned}\bar{p}_k &= \bar{p}_k(p_1, \dots, q_1, \dots), \\ \bar{q}_k &= \bar{q}_k(p_1, \dots, q_1, \dots).\end{aligned}$$

Динамика некоторой заданной механической системы характеризуется функцией Гамильтона $H(p_1, \dots, q_1, \dots, t)$. Движение подчиняется каноническим уравнениям

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \quad (51)$$

В квантовой кинематике пространство канонических переменных не является обычным пространством. Его структура описывается при помощи перестановочных соотношений, в частности

$$i(p_k q_l - q_l p_k) = \hbar \delta_{kl}.$$

Эрмитовы операторы A, B, \dots , действующие на нормированные векторы ψ_n ($\sum \psi_n^* \psi_n = 1$), отображают наблюдаемые (действительные). Канонические преобразования (поскольку должно также иметь место условие $\sum \bar{\psi}_n^* \bar{\psi}_n = 1$) являются унитарными преобразованиями векторов

$$\bar{\psi} = S\psi, \quad S^*S = 1,$$

которым соответствуют преобразования наблюдаемых

$$\bar{A} = SAS^*.$$

В квантовой динамике уравнения (51) сохраняются. В силу соотношений (34) их можно заменить уравнением

$$\dot{A} = \frac{i}{\hbar} (HA - AH)$$

для любых наблюдаемых A .

Векторы ψ_n квантовой механики аналогичны в определенной степени векторам обычного пространства. В последнем переход к некоторому другому базису совершается с помощью преобразования

$$\bar{\psi}_n = \sum_m S_{mn} \psi_m \quad (\bar{\psi} = S\psi);$$

при ограничении его ортогональными базисами

$$\begin{aligned}\sum_n S_{nk} S_{nl} &= \delta_{kl}, \\ \sum_n \tilde{S}_{kn} S_{nl} &= \delta_{kl} \quad (\tilde{S}S = 1).\end{aligned}$$

Наряду с ортогональными преобразованиями базиса S , аналогичными каноническим преобразованиям, рассмотрим отображения A . В общем случае они складываются из растяжений и поворотов

$$\varphi_n = \sum_m A_{nm} \psi_m \quad (\varphi = A\psi).$$

В некотором другом базисе $\bar{\varphi} = S^{-1}\varphi$, $\bar{\psi} = S^{-1}\psi$. т. е.

$$\bar{\varphi} = SAS^{-1}\bar{\psi},$$

$$\bar{A} = SAS^{-1}.$$

При ортогональном преобразовании базиса

$$\bar{A} = SA\bar{S}.$$

Особенно важны симметричные отображения

$$A_{nm} = A_{mn}, \quad A = \tilde{A},$$

представляющие собой чистые растяжения. С помощью ортогональных преобразований их можно привести к главным осям. Собственные векторы ψ_a , удовлетворяющие уравнению

$$A\psi_a = a\psi_a$$

с собственными значениями a , ортогональны друг другу или (если одному собственному значению соответствуют несколько собственных векторов) могут быть выбраны ортогональными. Симметричные отображения отвечают наблюдаемым.

Так как в квантовой механике желательно использовать не только действительные векторы ψ_n , то несколько обобщим векторное пространство. Тогда роль ортогональных преобразований базиса с инвариантом $\sum \psi_n \psi_n$ играют унитарные преобразования базиса с инвариантом $\sum \psi_n^* \psi_n$. Если обозначить

$$(S^*)_{nm} = S_{mn}^*,$$

то для унитарного преобразования базиса выполняется условие

$$S^*S = 1 \quad (52)$$

и отображение A переходит при таком преобразовании в

$$\bar{A} = SAS^*. \quad (53)$$

Вместо симметричных отображений теперь появляются эрмитовы отображения

$$A^* = A.$$

С помощью унитарного преобразования базиса их можно привести к главным осям; их собственные значения действительны.

В квантовой механике векторное пространство имеет бесконечно много измерений и индексы векторных компонент могут

Таблица 9
Преобразования представлений

	x	p	n
x	$\psi(x) = \int \psi(x') \times \delta(x - x') dx'$	$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \varphi(p) e^{\frac{i}{\hbar} px} dp$	$\psi(x) = \sum_n a_n u_n(x)$
p	$\varphi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} px} dx$	$\varphi(p) = \int \varphi(p') \delta(p - p') dp'$	$\varphi(p) = \sum_n a_n v_n(p)$
n	$a_n = \int \psi(x) u_n^*(x) dx$	$a_n = \int \varphi(p) v_n^*(p) dp$	$a_n = \sum_m a_m \delta_{mn}$

принимать непрерывные значения. Преобразования базиса соответствуют изменению «представления».

В координатном представлении уравнения Шредингера x соответствует индексу, $\psi(x)$ — вектор состояния. В импульсном представлении p соответствует индексу, вектор состояния обозначен через $\varphi(p)$. Важнейшими в квантовой механике базисами, или представлениями, являются координатное, импульсное и n -представление (последнее, например, может быть энергетическим). В табл. 9 приведены соответствующие матрицы или операторы.

Физическим величинам — наблюдаемым — соответствуют эрмитовы операторы. Их собственные значения задают возможные результаты измерений наблюдаемых. Характеризующая переход величина $|S_{nk}|^2$ обуславливает вероятность того, что при определенном значении n в n -представлении будет получено значение k в k -представлении. Так, в обозначениях таблицы $|u_n(x)|^2 dx$ — это вероятность обнаружения в некотором состоянии, которому соответствует индекс n , значений координаты в интервале $(x, x + dx)$.

В качестве очень простого примера выберем физическую систему, в которой частица может находиться в одном из двух положений, скажем, слева или справа. Обозначим базисные векторы в этом координатном представлении через l и r . Тогда произвольный вектор состояния имеет вид

$$\psi = \psi_l l + \psi_r r. \quad (54)$$

Наряду с координатным представлением можно принять представление симметрии с базисными векторами

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} (l - r), \quad s = \frac{1}{\sqrt{2}} (l + r),$$

тогда

$$\psi = \psi_s s + \psi_a a. \quad (55)$$

При сравнении (54) и (55) получается преобразование

$$\begin{pmatrix} \psi_l \\ \psi_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_s \\ \psi_a \end{pmatrix}.$$

Вероятность того, что в состоянии s или a положение l или r будет занято, равна $1/2$. Так как все рассматриваемые векторы действительны, преобразование можно проиллюстрировать рис. 33.

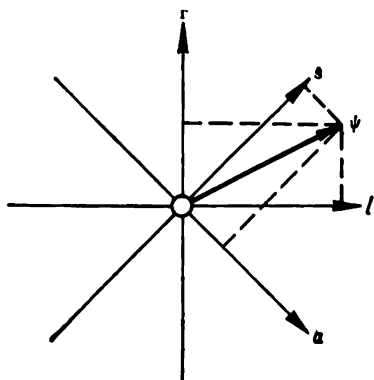


Рис. 33
Простое преобразование
базиса.

ЦЕНТРЫ РАЗВИТИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

БЕРЛИН [1]

На протяжении нескольких десятилетий, включая 1900 г., Берлин находился в первых рядах исследовательских центров мира. Г. Гельмгольц в 1871—1888 гг. руководил Физическим институтом Берлинского университета, а затем Имперским физико-техническим институтом. Кафедрой теоретической физики университета в 1874—1888 гг. заведовал Г. Кирхгоф, его преемником стал М. Планк. В то время образование в Берлине получали М. Планк (короткое время), спектроскописты Г. Кайзер, К. Рунге, Э. Прингсгейм, О. Люммер, Ф. Курльбаум и Г. Рубенс, далее, В. Вин и Ф. Габер. Однако измерения важных для возникновения квантовой теории сериальных спектров были впервые проведены Кайзером и Рунге в Ганновере. Местом проведения решающих измерений равновесного излучения явился Имперский физико-технический институт. В нем разрабатывались методы измерения высоких температур. Работая здесь, Вин открыл закон смещения и вывел свою формулу излучения. Измерения Люммера и Прингсгейма обратили внимание Планка на равновесное излучение. Обнаруженные обоими исследователями отклонения от формулы Вина и, особенно, точные измерения Рубенса и Курльбаума создали экспериментальные предпосылки появления формулы Планка.

В годы перед первой мировой войной теоретическая физика была представлена М. Планком и М. фон Лауэ, с 1914 г. — также А. Эйнштейном и М. Борном, экспериментальная — Г. Рубенсом и Ф. Курльбаумом. В. Нернст и Ф. Габер руководили институтами, в которых проводились очень близкие к физике исследования. Берлин притягивал тогда многочисленных более молодых исследователей; в их числе были Дж. Франк, Р. Поль, Г. Герц, П. Прингсгейм, Г. Гейгер, В. Боте, О. Ган, Л. Мейтнер. «Коллоквиум по средам», хотя и имел небольшой круг участников, однако пользовался широкой известностью благодаря прежде всего оживленным дискуссиям с Эйнштейном об отношении световых квантов к световым волнам и о теории относительности.

В двадцатые годы Берлин также привлекал молодых исследователей; среди них были В. Гордон, Ф. Лондон и, прежде всего, «жут-

ко интеллигентные венгры» Дж. фон Нейман, Ю. Вигнер, Л. Сцилард. В 1927 г. Шредингер был приглашен в Берлин в качестве премника Планка.

ВЕНА

Физики Вены также внесли свой вклад в подготовку квантовой теории и ее раннюю историю. Статистическая физика Л. Больцмана явилась предпосылкой ранней квантовой теории. Из учеников Больцмана в ее становлении принимали участие Ф. Хазенэрль, П. Эренфест, А. Гааз и Э. Шредингер.

ГЁТТИНГЕН [2]

Со времен К. Гаусса Гёттингген известен как цитадель математики и не один из «королей математики» был выходцем из Гёттингенского университета. Однако, начиная с В. Вебера, и физика приобрела там «хорошую репутацию».

В 1895 г. Д. Гильберт приехал в Гёттингген и оказался в центре внимания вместе с более старшим Ф. Клейном. Сотрудником Клейна тогда был А. Зоммерфельд, однако он вскоре уехал в Клаусталь, а затем в Аахен. В. Фогт преподавал теоретическую физику, а В. Нернст, который в Гёттинггене открыл тепловую теорему,— физическую химию, К. Шварцшильд руководил обсерваторией. В Гёттинггене обучались многочисленные иностранцы, например Р. Милликен, Т. Лайман и П. Эренфест, а также Х. Хансен, познакомивший Бора со спектральными законами. Далее, в Гёттинггене работали В. Ритц (с перерывами), несколько лет М. фон Лауэ, а Й. Штарк начинал здесь свою оживленную научную деятельность. Увеличение числа кафедр привело в 1905 г. в Гёттингген Э. Вихерта, Л. Прандтля и К. Рунге; все трое интересовались фундаментальными вопросами физики. М. Борн стал студентом университета в 1904 г. и тесно сотрудничал с Гильбертом, а также Минковским. В годы перед первой мировой войной М. Борн, Г. Вейль, Т. фон Карман, Р. Курант и П. Эвальд образовали очень живой кружок молодых исследователей.

На одной из конференций в 1913 г. юный П. Дебай поразил гёттингенцев, и его, благодаря усилиям Гильберта, удалось привлечь в Гёттингген в качестве профессора (1914—1920 гг.). За ним последовали М. Борн и Дж. Франк. Молодая еще квантовая теория бурно развивалась ими, в то время как Р. Поль заложил основы важных разделов физики твердого тела. В 1922 г. Бор выступил здесь со своими знаменитыми докладами. Интерес Гильберта к физике вдохновлял физиков-теоретиков, и они могли приобрести важные знания на лекциях и семинарах Р. Куранта. В Гёттинггене были созданы матричная форма и вероятностная интерпретация квантовой механики. В институте Борна в двадцатые годы работали В. Паули, Э. Хюккель, Ф. Лондон, В. Гейзенберг, Э. Ферми, П. Иордан,

Ф. Хунд, Л. Нордгейм, В. Гайтлер, Э. Хиллераас, Я. И. Френкель, Р. Крониг, В. А. Фок, В. Эльзассер, П. Дирак, Э. Кондон, Ю. Оппенгеймер, Ю. Вигнер, Л. Розенфельд, М. Гёпперт-Майер, М. Дельбрюк, В. Вайскопф, Э. Теллер. Дж. фон Неймана следует причислить скорее к окружению Гильберта. Приемником Гильберта стал Г. Вейль.

КЕМБРИДЖ (АНГЛИЯ)

Хотя в Англии в большей степени, чем на континенте, естественно-научными исследованиями занимались обеспеченные частные лица, в университетах также имелись значительные исследовательские центры. Главным физическим центром следует считать Кембридж, а важнейшим ядром физических исследований — Кавендишскую лабораторию. Ее руководителями последовательно являлись Дж. Максвелл, лорд Рэлей, свыше тридцати лет Дж. Дж. Томсон и затем Э. Резерфорд, заложивший перед этим в Манчестере основы ядерной физики. Около 1925 г. — важнейшего для квантовой механики — центральной фигурой в теоретической физике в Кембридже был Р. Фаулер; П. Дирак завершил у него свое образование. Картину Кембриджа того времени дополняли также Дж. Лармор, далее, очень интересовавшийся физикой А. Эддингтон и, конечно, престарелый Дж. Дж. Томсон. К ним можно причислить и Ч. Дарвина, работавшего в Кембридже до и после указанного времени.

Кембридж притягивал гостей: Л. Д. Ландау создал там теорию диамагнетизма свободных электронов, а Л. Нордгейм начал разработку электронной теории металлов.

КЕМБРИДЖ (МАССАЧУСЕТС, США)

В двадцатые годы к Гарвардскому университету принадлежал известный спектроскопический исследовательский центр, обязанный своей репутацией прежде всего Т. Лайману. Г. Рассел и Ф. Саундерс построили там векторную модель атома с двумя внешними электронами. Почти одновременно В. Дуан вплотную приблизился к волновой механике. В качестве начинающих физиков у Э. Кембла изучали квантовую теорию Р. Малликен, Дж. Слэтер и Дж. Ван Флек. Малликен вскоре обратился к молекулам, Слэтер — к твердому телу, а Ван Флек обсуждал с ними фундаментальные вопросы. Слэтер основал в Массачусетском технологическом институте в Кембридже известную школу по электронной теории твердых тел.

КОПЕНГАГЕН

Н. Бор превратил Копенгаген в столицу квантовой теории. Здесь он вначале учился, а затем, после работы у Э. Резерфорда в Манчестере, в 1916 г. стал профессором теоретической физики. Его учениками в это время были Х. Крамерс и О. Клейн

Основанный в 1920 г. при университете Институт теоретической физики (с 1965 г. Институт Нильса Бора) стремительно превращался в духовную родину группы тесно связанных друг с другом физиков. В институте преподавали Крамерс, позднее Гейзенберг и Клейн. В двадцатые годы продолжительное или более короткое время здесь гостили Дж. Франк, А. Рубинович, Д. фон Хевеши, В. Паули, Дж. Ван Флек, У. Нишина, Дж. Слэтер, В. Кун, Р. Фаулер, Л. Томас, С. Росселанд, П. Иордан, Д. Деннисон, С. Гаудсмит, Ф. Хунд, Э. Фюс, В. Гайтлер, Л. Полинг, Р. Крониг, Л. Нордгейм, Д. Хартри, Г. Юри, Дж. Гамов, Л. Д. Ландау, Х. Казимир. После 1933 г. институт стал прибежищем эмигрировавших физиков.

Ранние статьи Бора были написаны в основном в Копенгагене. Последовательное проведение принципа соответствия от теории дисперсии до матричной формы, как и выяснение понятий и связь с образами и языком, исполнено копенгагенского духа. Соотношение неопределенностей было также сформулировано в Копенгагене, и там же была доказана эквивалентность корпускулярной и волновой картин. Прежние и настоящие сотрудники института часто проводили совместные научные конференции. В целом важность для физики и философии влияний Института Бора нельзя недооценить.

ЛЕЙДЕН И УТРЕХТ

Голландия подарила миру сравнительно много известных физиков, а Лейден с XVII в. являлся центром развития естествознания. На рубеже XIX и XX вв. там творил Г. Лоренц. Его преемником стал в 1912 г. П. Эренфест, который уже прежде (в Санкт-Петербурге) внес некоторый вклад в квантовую теорию и теперь в Лейдене выдвинул адиабатическую гипотезу. Учениками Эренфеста были И. Бургерс, Х. Крамерс, Д. Костер, С. Гаудсмит, Дж. Уленбек и Х. Казимир, его сотрудником — Г. Брейт. Развитие многих разделов физики стимулировалось также успехами физики низких температур, основанной как новое направление исследований Г. Камерлинг-Оннесом в Лейденском институте холода. Осуществленное там в 1908 г. сжижение гелия сделало возможными важные для ранней квантовой теории измерения удельных теплоемкостей при очень низких температурах.

Короткое время (1912—1913 гг.) П. Дебай был профессором в Утрехте. Здесь в 1924 г. были выведены точные правила интенсивностей спектральных линий, явившиеся преддверием строгой квантовой теории. В 1925 г. Крамерс стал профессором теоретической физики в Утрехте.

ЛЕЙПЦИГ [3]

Развитие квантовой теории в Лейпциге стимулировалось приездом сюда в 1925 г. Г. Вентцеля. Когда в 1927 г. один за другим умерли заведующие кафедрами теоретической и экспериментальной физики,

университет пригласил П. Дебая и В. Гейзенберга. Вскоре к ним присоединился Б. Ван-дер-Варден в качестве математика, а позднее — К. Бонхёфер в качестве физикохимика.

Короткий расцвет физики в Лейпциге начался тогда, когда основы квантовой теории уже были установлены. Здесь была создана теория ферромагнетизма и электронов в металлах (Гейзенберг, Блох), получены значительные результаты по теории строения молекул (Э. Теллер) и квантовой химии (Э. Хюккель). Основные положения квантовой электродинамики и квантовой теории поля, а также теоретической ядерной физики были в значительной степени разработаны в Лейпциге. В начале 30-х годов институты Гейзенберга и Дебая привлекали известных ученых всего мира, а «лейпцигские недели» по актуальным вопросам физики были важными событиями.

МЮНХЕН

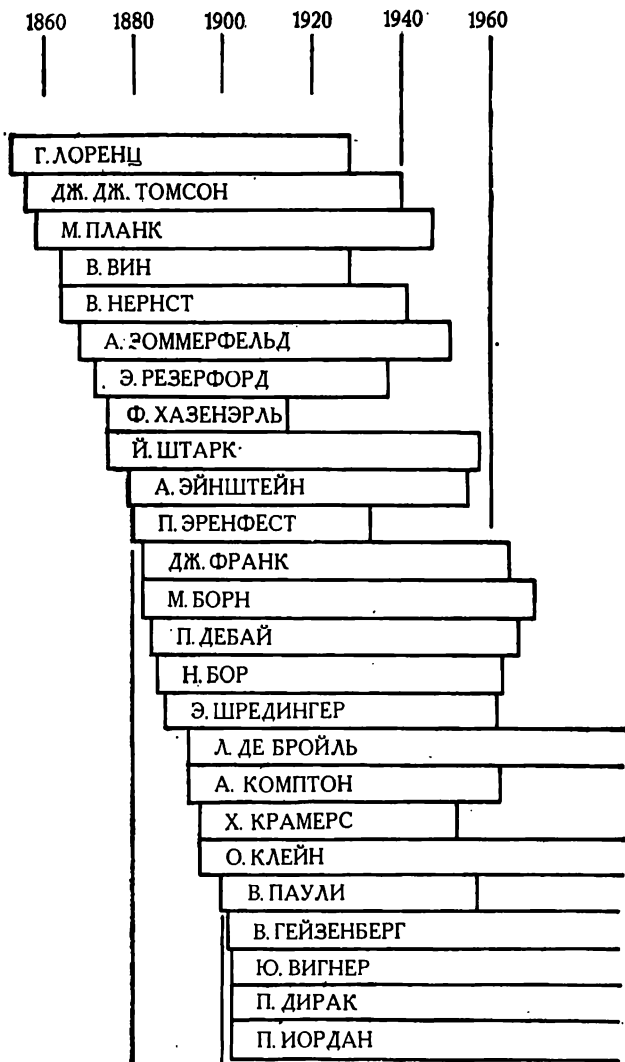
Успехи Мюнхена в развитии квантовой теории основаны на достижениях его исследователей и неповторимой притягательной силе педагогического таланта А. Зоммерфельда [4]. Внеся значительный вклад в различные области физики (теория гироскопа, дифракция волн, технические вопросы, гидродинамика, теория относительности), Зоммерфельд был в Германии в решающий период до и после 1920 г. движущей силой теоретического исследования строения атома. Он умел, как никто другой, овладеть вниманием слушателей на лекциях, передать им свое вдохновение и поставить перед ближайшими учениками такие задачи, на которых они могли вырасти. Среди немецких педагогов высшей школы, преподававших теоретическую физику, он имел, пожалуй, больше, чем кто-либо другой, известных учеников. В Мюнхен он приехал в качестве профессора в 1906 г. вместе с ассистентом П. Дебаем. К ученикам и сотрудникам Зоммерфельда относятся А. Ландé, П. Эпштейн, В. Ленц, П. Эвальд, М. фон Лауэ (интерференция рентгеновских лучей была открыта в Мюнхене), В. Коссель, А. Рубинович, К. Герцфельд, Э. Фюс, А. Кратцер, Г. Вентцель, В. Паули, В. Гейзенберг, М. Каталан, К. Бехерт, Р. Пайерлс, В. Гайтлер, Г. Хёнль, А. Унзольд, Х. Бете, У. Хаустон.

В Мюнхене квантовая теория была обобщена на многократно периодические движения, построена систематика спектров, особенно по n , l , j , в значительной степени поняты мультиплеты, здесь же позднее квантовая теория была применена к электронам в металлах.

ЦЮРИХ

Значение Цюриха для квантовой теории определили А. Эйнштейн, Э. Шредингер и В. Паули. Эйнштейн учился в Цюрихе, затем был профессором университета (1909—1911 гг.) и Политехникума (1912—1913 гг.). Свой важнейший ранний вклад в квантовую теорию (как

и в теорию относительности) он внес, будучи служащим патентного бюро в Берне. Его преемниками в университете были П. Дебай, М. фон Лауэ, Э. Шредингер (1921—1927 гг.) и Г. Вентцель. В Политехникуме, большем из двух высших учебных заведений Цюриха, преподавали Г. Вейль, П. Дебай (1920—1927 гг.) и В. Паули (1928—1958 гг.). Сотрудниками Паули были Ф. Блох, Р. Крониг, Р. Пайерлс, Л. Розенфельд, Х. Казимир и В. Вайскопф. В Цюрихе было получено уравнение Шредингера, здесь же Паули внес свой вклад в квантовую теорию поля.



1880 1900 1920 1940 1960

Возраст исследователей

К главе 1

1. *Lord Kelvin*.— *Phil. Mag.*, 1901, 2, p. 1.
История квантовой теории излагается в следующих работах:
Jammer M. The conceptual development of quantum mechanics.— New York etc., 1966; The philosophy of quantum mechanics.— New York etc., 1974.
Van der Waerden B. L. Историческое введение в кн.: Sources of quantum mechanics.— Amsterdam, 1967; New York, 1968.
Hermann A. Frühgeschichte der Quantentheorie (1899—1913).— Mosbach in Baden, 1969.
Slater J. C. Concept and development of quantum physics.— New York, 1969.
Hermann A. Введения к томам 1, 3, 4, 5, 7, 10 издания: Dokumente der Naturwissenschaft.— Abteilung der Physik, Stuttgart, 1962—1965.
Peierls R. E. The development of quantum theory.— Contemporary physics, 1965, 6, p. 129, 192.
* *Франкфурт У. И., Френк А. М.* У истоков квантовой теории.— М., 1975.
* *Ельяшевич М. А.* От возникновения квантовых представлений до становления квантовой механики.— УФН, 1977, 122, с. 674.
* *Hertz G.* Aus den Anfangsjahren der Quantenphysik.— Sitz. Ber. Akad. d. Wissensch., DDR, 1975, № 15, S. 17 (УФН — 1977, 122, с. 497).
Биографические данные можно найти в кн.:
Kuhn T. S., Heilbron J. L., Forman P., Allan L. Sources for history of quantum physics.— Amer. Phil. Soc., Philadelphia, 1967.

К главе 2

1. *Planck M.* Wissenschaftliche Selbstbiographie.— Leipzig, 1948 (*Планк М.*— с. 649).
Rosenfeld L. La première phase de l'évolution de la théorie des quanta.— Osiris, 1936, 2, p. 149.
Klein M. J. Max Planck and the beginning of the quantum theory.— Arch. Hist. Ex. Sci., 1962, 1, p. 459.
Hermann A. Frühgeschichte der Quantentheorie (1899—1913).— Mosbach in Baden, 1969.
Kangro H. Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes.— Wiesbaden, 1970.
* *Полак Л. С. М.* Планк и возникновение квантовой физики (*Планк М.*— с. 685).
2. *Wien W.*— Sitz. Ber. Berlin, 1893, S. 55; Wied. Ann., 1894, 52, S. 132.
3. *Михельсон В. А.*— J. de Phys., 1887, 6, p. 467 (Собр. соч. М., 1930. Т. 1, с. 175).
Wien W.— Wied. Ann., 1896, 58, S. 662.
4. *Planck M.*— Sitz. Ber. Berlin, 1899, S. 440; Ann. d. Phys., 1900, 1, S. 69 (*Планк М.*— с. 191).
5. *Planck M.*— Ann. d. Phys., 1900, 1, S. 719 (*Планк М.*— с. 234).
6. *Lord Rayleigh*.— Phil. Mag., 1900, 49, p. 539.
Lorentz H. A.— Proc. Amsterdam, 1903, 5, p. 666.

7. *Planck M.*—Verh. D. Phys. Ges., 1900, 2, S. 202 (*Планк М.*— с. 249).
8. *Planck M.*—Verh. D. Phys. Ges., 1900, 2, S. 237 (*Планк М.*— с. 251).
9. *Lord Rayleigh.*—Nature, 1905, 71, p. 559; 72, p. 54, 243.
10. *Jans J. H.*—Nature, 1905, 71, p. 607; 72, p. 101, 293; Proc. Roy. Soc., 1905, A 76, p. 545.
11. *Natanson L.*—Phys. Z., 1911, 12, S. 659.
12. *Einstein A.*—Ann. d. Phys., 1905, 17, S. 132 (*Эйнштейн А.*— с. 92).
13. *Einstein A.*—Ann. d. Phys., 1906, 20, S. 199 (*Эйнштейн А.*— с. 128).

К главе 3

1. *Planck M.* Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung.— Leipzig, 1906.
 2. *Ehrenfest P.*—Sitz. Ber. Wien., math.-naturw. Kl., 1905, 114, S. 1301.
 3. *Ehrenfest P.*—Phys. Z., 1906, 7, S. 528 (*Эренфест П.*— с. 40).
 4. *Einstein A.*—Ann. d. Phys., 1907, 22, S. 180 (*Эйнштейн А.*— с. 134).
 5. *Debye P.*—Ann. d. Phys., 1912, 39, S. 789.
 6. *Born M., Kármán Th.*—Phys. Z., 1912, 13, S. 297; 1913, 14, S. 15.
 7. *Debye P.*—Ann. d. Phys., 1910, 33, S. 1427.
 8. *Ehrenfest P.*—Ann. d. Phys., 1911, 36, S. 91 (*Эренфест П.*— с. 118).
 9. La théorie du rayonnement et les quanta.— Réunion à Bruxelles, 1911, Paris, 1912.
 10. *Eucken A.* Die Theorie der Strahlung und der Quanten.— Halle, 1913.
 11. *Nernst W.*—Z. f. Elektrochemie, 1911, 17, S. 265.
 12. *Einstein A., Stern O.*—Ann. d. Phys., 1913, 40, S. 551 (*Эйнштейн А.*— с. 314).
 13. *Bjerrum N.*— In: Nernst-Festschrift.— Halle, 1912, S. 90.
 14. *Hasenöhrl F.*—Phys. Z., 1911, 12, S. 931.
 15. *Debye P.*— In: Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität.— Leipzig, 1914.
 16. *Ehrenfest P.*—Verh. D. Phys. Ges., 1913, 15, S. 451.
 17. *Ehrenfest P.*—Proc. Amst., 1913, 16, p. 591 (*Эренфест П.*— с. 51).
 18. *Planck M.* Vorlesungen über Thermodynamik. 3. Auflage, Vorwort.— Leipzig, 1910. (Русский перевод с седьмого немецкого издания: *Планк М.* Термодинамика.— Л.— М., 1925).
 19. *Sackur O.*—Ann. d. Phys., 1911, 36, S. 958; Verh. D. Phys. Ges., 1912, 14, S. 951.
 20. *Tetrode H.*—Ann. d. Phys., 1912, 38, S. 434; 39, S. 255.
 21. *Planck M.* Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung. 2. Auflage.— Leipzig, 1913, S. 255.
 22. *Клейн М.* Эйнштейн, удельная теплоемкость и ранняя квантовая теория.— В кн.: Эйнштейновский сборник 1974.— М., 1976, с. 156.
- Собрание научных трудов П. Эренфеста издано М. Клейном: *Ehrenfest P.* Collected scientific papers.— Amsterdam, 1959.
- Подробная научная биография Эренфеста и оценка его человеческих достоинств вошли в первый том, составленный Клейном (*Klein M.* Paul Ehrenfest.— Amsterdam, 1970, v. 1).
- * См. также *Френкель В. Я.* Пауль Эренфест.— 2-е изд.— М., 1977.

К главе 4

1. *Hermann A.* Введение к тому 7 издания: Dokumente der Naturwissenschaft.— Stuttgart, 1965.
2. *Клейн М.* Первые работы Эйнштейна по квантам.— В кн.: Эйнштейновский сборник 1966.— М., 1966, с. 259; Эйнштейн и дуализм волны-частицы.— ibid., с. 212.
3. *Ельяшевич М. А.* Вклад Эйнштейна в развитие квантовых представлений.— УФН, 1979, 28, с. 503.
4. *Franck J., Hertz G.*—Verh. D. Phys. Ges., 1914, 16, S. 457, 512.
5. *Stark J.*—Phys. Z., 1907, 8, S. 881.
6. *Stark J.*—Phys. Z., 1907, 8, S. 913.
7. *Wien W.*—Gött. Nachr., 1907, S. 598.
8. *Einstein A.*—Phys. Z., 1909, 10, S. 185 (*Эйнштейн А.*— с. 164).

7. *Lorentz H. A.* Les théories statistique en thermodynamique.— Leipzig u. Berlin, 1916, p. 114.
8. *Einstein A.*— *Phys. Z.*, 1909, **10**, S. 817 (*Эйнштейн А.*— с. 181).
9. *Stark J.*— *Phys. Z.*, 1909, **10**, S. 902.
10. *Compton A. H.*— *Phys. Rev.*, 1923, **21**, p. 483.
Debye P.— *Phys. Z.*, 1923, **24**, S. 161.
11. *Einstein A.*— *Verh. D. Phys. Ges.*, 1916, **18**, S. 318 (*Эйнштейн А.*— с. 386); *Phys. Z.*, 1917, **18**, S. 121 (*Эйнштейн А.*— с. 393).
- 12.* *Bohr N.*— *Phil. Mag.*, 1915, **30**, p. 394 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 194).
- 13.* *Born M., Wiem W.* Dualism in quantum theory.— *Physics Today*, 1968, p. 21. (Русский перевод в кн.: *Борн М.* Размышления и воспоминания физика.— М., 1977, с. 188.)

К главе 5

1. *Rosenfeld L.* Введение к новому изданию статей Бора в кн.: *Bohr N.* On the constitution of atoms and molecules.— Copenhagen, 1963.
- Hermann A.* Введение к тому 5 издания: *Dokumente der Naturwissenschaft.*— Stuttgart, 1964.
- Perrin J.*— *Rev. Scientific*, 1901, **15**, p. 449.
- Nagaoka H.*— *Phil. Mag.*, 1904, **7**, p. 445.
- Lord Kelvin.*— *Phil. Mag.*, 1902, **3**, p. 257.
- Tomson J. J.* *Electricity and matter*, 1903. (Русский перевод: *Томсон Дж. Дж.* Электричество и материя.— М.—Л., 1928; Корпускулярная теория вещества.— Одесса, 1910).
2. См., например, *Stark J.*— *Jahrbuch der Radioakt. u. Elektronik*, 1908, **5**, S. 124.
3. *Rutherford E.*— *Phil. Mag.*, 1911, **21**, p. 669 (*Резерфорд Э.*— с. 207).
4. *Van den Broek A.*— *Phys. Z.*, 1913, **14**, S. 32.
5. *Kayser A.* *Handb. d. Spektroskopie.*— Bd 1, 1900.
6. *Rydberg J. R.*— *K. Svenska Vetensk. Ak. Handl.*, 1890, **23**, Nr. 11; *Phil. Mag.*, 1890, **29**, p. 331.
7. *Rydberg J. R.*— *Ann. d. Phys.*, 1893, **50**, S. 629.
8. *Ritz W.*— *Phys. Z.*, 1908, **9**, S. 521.
9. *Ritz W.* *Diss.* Göttingen, 1903.— *Oevres*, S. 1.
10. *Stark J.*— *Jahrbuch der Radioakt. u. Elektronik*, 1908, **5**, S. 124; *Phys. Z.*, 1908, **9**, S. 767; *Prinzipien der Atomdynamik.*— Bd 1—3, Leipzig, 1910—15. Ср. также *Hermann A.* Введение к тому 7 издания: *Dokumente der Naturwissenschaft.*— Stuttgart, 1965, и его *Frühgeschichte der Quantentheorie (1899—1913).*— Mosbach in Baden, 1969.
11. *Haas A. E.*— *Sitz. Ber. Wiener Akad.*, 1910, **119**, S. 119; *Jahrbuch der Radioakt. u. Elektronik*, 1910, **7**, S. 261.
Ср. также *Hermann A.* Введение к тому 10 издания: *Dokumente der Naturwissenschaft.*— Stuttgart, 1965.
12. *Schidloff A.*— *Ann. d. Phys.*, 1911, **35**, S. 90.
13. Дискуссия по докладу П. Вейсса.— *Phys. Z.*, 1911, **1**, S. 952; *Nicholson J. W.*— *Monthly Not. Astr.*, 1912, **72**, p. 49, 139, 677, 693.
14. *Sommerfeld A.*— *Phys. Z.*, 1911, **12**, S. 1057.

К главе 6

1. *Bohr N.*— *Phil. Mag.*, 1913, **26**, p. 1, 476, 857 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 84, 107, 132).
2. Ср. с введением Л. Розенфельда к новому изданию статей Бора (см. ссылку 1 к гл. 5).
3. *Bohr N.*— *Phil. Mag.*, 1914, **27**, p. 506 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 169).
4. *Bohr N.*— *Fysisk Tidskr.*, 1914, **12**, p. 97 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 152).
5. *Moseley H. G. J.*— *Phil. Mag.*, 1913, **26**, p. 1024; 1914, **27**, p. 703.
Литература о Н. Боре:
Myr P. Нильс Бор — человек и ученый.— М.: Мир, 1969.
Niels Bohr, Et Mindeskrift.—*Phys. Tidskr.*, 1963, **60** с многочисленными статьями.
Heilbron J. L., Kuhn T. S.— *Hist. Stud. in Phys. Sci.*, 1969, **1**, p. 211.

Meyer-Abich K. M. Korrespondenz, Individualität und Komplementarität.— Wiesbaden, 1965.

Hoyer H. Die Geschichte der Bohrschen Atomtheorie.— Weinheim, 1974.

* *Нильс Бор.* Жизнь и творчество. Сб. статей.— М., 1967.

* *Кляус Е. М., Френкфурт У. И., Френк А. М.* Нильс Бор.— М., 1977.

К главе 7

1. *Lord Rayleigh.*— *Phil. Mag.*, 1902, 3, p. 338.
2. *Ehrenfest P.*— *Verh. D. Phys. Ges.*, 1913, 15, S. 451; *Proc. Amsterdam Acad.*, 1913, 16, p. 591 (*Эренфест П.*— с. 51).
3. *Einstein A.*— *Verh. D. Phys. Ges.*, 1914, 16, S. 820 (*Эйнштейн А.*— с. 328).
4. *Ehrenfest P.*— *Proc. Amsterdam Acad.*, 1916, 19, p. 576; *Ann. d. Phys.*, 1916, 51, S. 327.
5. *Bohr N.*— *Phil. Mag.*, 1914, 27, p. 506 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 169).
6. Немецкий перевод в кн.: *Bohr N.* Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913—1916.— Braunschweig, 1921, S. 123.
7. *Bohr N.*— *Danske vid. selskab. skr., nat. og math. afd.*, 1918—1922, IV, p. 1, 37, 101.
Немецкий перевод: *Über die Quantentheorie der Linienspektren.*— Braunschweig, 1923.
8. *Solvay Conférence 1921.*— Paris, 1923.
Ehrenfest P., Breit G.— *Proc. Amsterdam Acad.*, 1922, 25, p. 2 (*Эренфест П.*— с. 75); *Z. Phys.*, 1922, 9, S. 207.
Ehrenfest P., Tolman R. C.— *Phys. Rev.*, 1924, 24, p. 287.
9. *Ehrenfest P.*— *Proc. Amsterdam Acad.*, 1913, 16, p. 591.
10. *Wilson W.*— *Phil. Mag.*, 1915, 29, p. 795 (*Эренфест П.*— с. 51).
Ishiwara J.— *Tokyo Sug. But. Kizi*, 1915, 8, p. 106.
Sommerfeld A.— *Sitz. Ber. München*, 1915, S. 425, 457; *Ann. d. Phys.*, 1916, 51, S. 1, 125.
Planck M.— *Verh. D. Phys. Ges.*, 1915, 17, S. 407, 438; *Ann. d. Phys.*, 1916, 50, S. 385.
11. *Schwarzschild K.*— *Verh. D. Phys. Ges.*, 1914, 16, S. 20; *Sitz. Ber. Berlin*, 1916, S. 548.
Epstein P.— *Ann. d. Phys.*, 1916, 50, S. 489; 51, S. 168; *Verh. D. Phys. Ges.*, 1917, 19, S. 116.
12. *Born M., Brody E.*— *Z. Phys.*, 1921, 6, S. 140.
Epstein P. S.— *Z. Phys.*, 1921, 8, S. 140.
Born M., Pauli W.— *Z. Phys.*, 1922, 10, S. 137 (*Паули В.*— 1, с. 575).
13. *Pauli W.*— *Ann. d. Phys.*, 1922, 68, S. 177.
Niessen K. F. *Diss.*— Utrecht, 1922.
- 14.* *Френкель В. Я.* Пауль Эренфест.— 2-е изд.— М., 1977.
- 15.* *Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И.* Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике.— М., 1975.

К главе 8

1. *Rubinowicz A.*— *Phys. Z.*, 1918, 19, S. 441, 465.
Бор Н. в статье 1918 г.
2. *Sommerfeld A.*— *Sitz. Ber. München*, 1915, S. 457.
3. *Schrödinger E.*— *Z. Phys.*, 1921, 4, S. 347.
4. *Bohr N.* (доклад в окт. 1921 г.)— *Z. Phys.*, 1922, 9, S. 1 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 318).
5. *Fues E.*— *Z. Phys.*, 1922, 12, S. 1; 1923, 13, S. 211.
6. *Born M., Heisenberg W.*— *Z. Phys.*, 1924, 23, S. 388.
7. Опубликовано в кн.: *Born M.* *Atommechanik*, Bd. 1. (Русский перевод: *Борн М.* Лекции по атомной механике. Т. 1.— Харьков—Киев, 1934).
8. *Wentzel G.*— *Z. Phys.*, 1923, 19, S. 53.
9. *Fowler A.*— *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1914, A 214, p. 225.
10. *Kossel W., Sommerfeld A.*— *Verh. D. Phys. Ges.*, 1919, 21, S. 240.

11. Landé A.— Verh. D. Phys. Ges., 1919, 21, S. 585.
Рождественский Д. С.— Труды государственного оптического института, Петроград, 1920, 1, вып. 6.
Bohr N.— Z. Phys., 1920, 2, S. 423 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 247).
12. Sommerfeld A.— Ann. d. Phys., 1920, 63, S. 221.
13. Landé A.— Phys. Z., 1921, 22, S. 417.
14. Landé A.— Z. Phys., 1921, 7, S. 398.
Bohr N.— Z. Phys., 1921, 9, S. 1 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 318).
Forman P.— Hist. Stud. in Phys. Sci., 1970, 2, p. 153.
15. Moseley H. G. J.— Phil. Mag., 1913, 26, p. 1024; 1914, 27, p. 703.
16. Kossel W.— Verh. D. Phys. Ges., 1914, 16, S. 898, 953; 1916, 18, S. 339.
17. Sommerfeld A.— Ann. d. Phys., 1916, 50, S. 1.
18. Kossel W.— Z. Phys., 1920, 1, S. 119; 2, S. 470.
Smekal A.— Z. Phys., 1920, 4, S. 26; 1921, 5, S. 91, 121.
Coster D.— Z. Phys., 1921, 5, S. 139; 6, S. 185.
Wentzel G.— Z. Phys., 1921, 6, S. 84.
19. Frank J., Hertz G.— Verh. D. Phys. Ges., 1914, 16, S. 457, 512.
Bohr N.— Phil. Mag., 1915, 30, p. 394 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 194).
20. Stern O.— Z. Phys., 1921, 7, S. 249.
Gerlach W., Stern O.— Z. Phys., 1922, 8, S. 110; 9, S. 349.
Schütz W.— Phys. Bl., 1969, 25, S. 361.
Gerlach W.— Phys. Bl., 1969, 25, S. 412.

К главе 9

1. Kossel W.— Verh. D. Phys. Ges., 1914, 16, S. 898, 953; 1916, 18, S. 339; Ann. d. Phys., 1916, 49, S. 229.
Ladenburg R.— Z. Elektrochem., 1920, 26, S. 262.
2. Bohr N.— Fysisk. Tidskr., 1921, 19, p. 153; Z. Phys., 1922, 9, S. 1 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 318).
* См. также *Ельяшевич М. А.* Периодический закон Д. И. Менделеева, спектры и строение атома.— УФН, 1970, 100, с. 5.
3. Ср., например. *Kramers H. A., Holst H.* Das Atom und die Bohrsche Theorie.— Berlin, 1925; Zehn Jahre Bohrsche Theorie.— Sonderheft der Naturwissenschaften, 1923, 11, S. 533.
4. Bohr N., Coster D.— Z. Phys., 1923, 12, S. 342 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 453).
5. Born M. Vorlesungen über Atommechanik. Bd 1, Berlin, 1925. (Русский перевод: *Борн М.* Лекции по атомной механике. Т. 1.— Харьков—Киев, 1934).
- 6.* *Мехра Дж.*— УФН, 1977, 122, вып. 4, с. 719.
- 7.* *Heisenberg W.* Der Teil und das Ganze.— München, 1969. (английский перевод: *Heisenberg W.* Physics and Beyond.— New York, 1971.)

К главе 10

1. Sommerfeld A.— Phys. Z., 1916, 17, S. 491.
Debye P.— Phys. Z., 1916, 17, S. 507.
2. Landé A.— Z. Phys., 1921, 5, S. 231; 7, S. 398; 1922, 11, S. 253.
Подробнее см.: *Forman P.*— Hist. Stud. in Phys. Sci., 1970, 2, p. 153.
3. Heisenberg W.— Z. Phys., 1922, 8, S. 273.
4. Sommerfeld A.— Ann. d. Phys., 1923, 70, S. 32.
5. Landé A.— Z. Phys., 1923, 15, S. 189.
Back E., Landé A. Zeeman-Effekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien.— Berlin, 1925.
6. Pauli W.— Z. Phys., 1923, 16, S. 155 (*Паули В.*— 1, с. 611); 20, S. 371.
Landé A.— Z. Phys., 1923, 19, S. 112.
7. Landé A., Heisenberg W.— Z. Phys., 1924, 25, S. 279.
8. Heisenberg W.— Z. Phys., 1924, 26, S. 291.
9. Sommerfeld A.— Ann. d. Phys., 1924, 73, S. 209.
10. Pauli W.— Z. Phys., 1925, 31, S. 373 (*Паули В.*— 1, с. 634).
11. Stoner E. C.— Phil. Mag., 1924, 48, p. 719.
12. Pauli W.— Z. Phys., 1925, 31, S. 765 (*Паули В.*— 1, с. 645).

13. *Russel H. N., Saunders F. A.*— *Astrophys. J.*, 1925, **61**, p. 38.
Heisenberg W.— *Z. Phys.*, 1925, **32**, S. 841.
Goudsmit S.— *Z. Phys.*, 1925, **32**, S. 794.
Hund F.— *Z. Phys.*, 1925, **33**, S. 345, 855.
Goudsmit S., Uhlenbeck G. E.— *Z. Phys.*, 1926, **35**, S. 618.
14. *Forman P.*— *ISIS*, 1968, **59**, p. 156.
15. Ср. Теоретическая физика 20 века.— М.: ИЛ, 1962 (сборник, посвященный памяти В. Паули), статьи Р. Кронига и Б. Ван-дер-Вардена.
16. *Uhlenbeck G. E., Goudsmit S.*— *Naturwiss.*, 1925, **13**, S. 953; *Nature*, 1926, **117**, p. 264. Ср. также: *Goudsmit S.* *Physikertagung 1965.*— Frankfurt (Main), S. 1.
17. *Thomas L. N.*— *Nature*, 1926, **117**, p. 514.
18. *Hund F.* *Linienpektren und periodisches System der Elemente.*— Berlin, 1927.

К главе 11

1. Ср. с введением *Б. Л. Ван-дер-Вардена* в кн.: *Sources of quantum mechanics.*— Amsterdam, 1967.
Ср. также: *Jordan P.*— *Phys. Bl.*, 1975, **31**, S. 97.
- * См. также: *Mehra J.*— CERN 76-10, 14 May 1976 (*УФН*, 1977, **122**, вып. 4, с. 719).
2. *Pauli W.*— *Ann. d. Phys.*, 1922, **68**, S. 177.
Kramers H. A.— *Z. Phys.*, 1923, **13**, S. 312.
Born M., Heisenberg W.— *Z. Phys.*, 1923, **16**, S. 229.
Van Vleck J. H.— *Phys. Rev.*, 1923, **21**, p. 372.
3. *Bohr N.*— *Z. Phys.*, 1923, **13**, S. 117 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 482).
4. *Darwin C. G.*— *Nature*, 1922, **110**, p. 841; 1923, **111**, p. 771; *Proc. Nat. Ac. Sci.*, 1923, **9**, p. 28.
5. *Slater J. C.*— *Nature*, 1924, **113**, p. 307; 1925, **116**, p. 278.
Bohr N., Kramers H. A., Slater J. C.— *Phil. Mag.*, 1924, **47**, p. 785; *Z. Phys.*, 1924, **24**, S. 69 (*Бор Н.*— Т. 1, с. 526).
6. *Bothe W., Geiger H.*— *Z. Phys.*, 1924, **26**, S. 44; 1925, **32**, S. 639; *Naturwiss.*, 1925, **13**, S. 440.
Compton A. H., Simon A.— *Phys. Rev.*, 1925, **25**, p. 306.
7. *Ladenburg R.*— *Z. Phys.*, 1921, **4**, S. 451.
Kramers H. A.— *Nature*, 1924, **113**, p. 673.
Van Vleck J. H.— *Phys. Rev.*, 1924, **24**, p. 330.
Born M.— *Z. Phys.*, 1924, **26**, S. 379. (Русский перевод в кн.: *Борн М.* *Размышления и воспоминания физика.*— М., 1977, с. 133.)
8. *Kramers H. A.*— *Nature*, 1924, **114**, p. 310.
Kramers H. A., Heisenberg W.— *Z. Phys.*, 1925, **31**, S. 681.
9. *Kuhn W.*— *Z. Phys.*, 1925, **33**, S. 408.
Thomas W.— *Naturwiss.*, 1925, **13**, S. 627.
10. *Smekal A.*— *Naturwiss.*, 1923, **11**, S. 873.
11. *Dorgelo H. B.*— *Z. Phys.*, 1924, **22**, S. 170.
Burger H. C., Dorgelo H. B.— *Z. Phys.*, 1924, **23**, S. 258.
Hönl H.— *Z. Phys.*, 1925, **31**, S. 340.
Goudsmit S., Kronig R.— *Naturwiss.*, 1925, **13**, S. 90.
Kronig R.— *Z. Phys.*, 1925, **31**, S. 885.
12. *Heisenberg W.*— *Z. Phys.*, 1925, **33**, S. 879 (*УФН*, 1977, **122**, с. 574).
См. также *Bohr N.* в кн.: *Atomtheorie und Naturbeschreibung.*— Berlin, 1931, статья 1925 г. (*Бор Н.*— Т. 2, с. 7).
13. *Born M., Jordan P.*— *Z. Phys.*, 1925, **34**, S. 858 (*УФН*, 1977, **122**, с. 586).
14. *Born M., Heisenberg W., Jordan P.*— *Z. Phys.*, 1926, **35**, S. 557.
15. *Born M.* *Probleme der Atomdynamik.*— Berlin, 1926.
16. *Dirac P. A. M.*— *Proc. Roy. Soc.*, 1926, **109**, p. 642 (*УФН*, 1977, **122**, с. 611).
17. *Dirac P. A. M.*— *Proc. Roy. Soc.*, 1926, **110**, p. 561.
18. *Pauli W.*— *Z. Phys.*, 1926, **36**, S. 336.
19. *Born M., Jordan P.* *Elementare Quantenmechanik.*— Berlin, 1930.
20. *Lanczos K.*— *Z. Phys.*, 1926, **35**, S. 812; **36**, S. 401; **37**, S. 405.
21. *Born M., Wiener N.*— *Z. Phys.*, 1926, **36**, S. 174.

22. *Eckart C.*— Proc. Nat. Acad. Sci., 1926, 12, p. 473; Phys. Rev., 1926, 28, p. 711.
23. * *Клейн М.* Первая фаза диалога Бора и Эйнштейна.— В кн.: Эйнштейновский сборник 1974.— М., 1976.
24. * *Дирак П.*— УФН, 1979, 128, с. 681.
25. * *Mehra J.*— В кн.: Aspects of Quantum Theory.— Cambridge, 1972, p. 17—59.

К главе 12

1. *Duane W.*— Proc. Nat. Acad. Sci., 1923, 9, p. 158.
2. *Jordan P.*— Phys., 1926, 37, S. 376.
3. *Brillouin M.*— Compt. Rend., 1919, 168, p. 1318; 169, p. 48; 1920, 171, p. 1000; J. de phys., 1922, 3, p. 65.
4. *Brogliè L. de*— Compt. Rend., 1923, 177, p. 507, 548 (УФН, 1967, 93, с. 178, 180); Phil. Mag., 1924, 47, p. 446 (УФН, 1977, 122, с. 562).
5. *Brogliè L. de.*— Compt. Rend., 1924, 179, p. 39.
6. *Brogliè L. de.*— Compt. Rend., 1924, 179, p. 676.
7. *Brogliè L. de.*— Ann. d. Phys., 1924, 3, p. 22 (диссертация). Перепечатано в Париже в 1963 г. (Русский перевод разделов 1—4 в кн.: Вариационные принципы механики.— М., 1959).
См. также *Gerber J. U.*— Arch. Hist. Ex. Sci., 1969, 5, p. 349.
Kubli F.— Arch. Hist. Ex. Sci., 1970, 7, p. 26.
8. *Pauli W.*— Z. Phys., 1923, 18, S. 272 (*Паули В.*— Т. 1, с. 621).
Bothe W.— Z. Phys., 1923, 20, S. 145; 1924, 23, S. 214.
9. *Bose S. N.*— Z. Phys., 1924, 26, S. 178. (Русский перевод: *Эйнштейн А.*— с. 475.)
10. *Einstein A.*— Sitz. Ber. Berlin, 1924, S. 261; 1925, S. 3, 18 (*Эйнштейн А.*— с. 481, 489, 503).
11. *Elsasser W.*— Naturwiss., 1925, 13, S. 711.
12. *Davisson C. J., Germer L. H.*— Phys. Rev., 1927, 30, p. 705; Proc. Nat. Acad. Sci., 1928, 14, p. 317.
Thomson G. P.— Proc. Roy. Soc., 1928, 117, p. 600; 119, p. 651.
Mark H., Wierl R.— Z. Phys., 1930, 60, S. 741.
13. *Stern O.*— Naturwiss., 1929, 17, S. 391.
Sternmann I., Stern O.— Z. Phys., 1930, 61, S. 95.
14. *Schrödinger E.*— Ann. d. Phys., 1926, 79, S. 361, 489, 734; 80, S. 437; 81, S. 109; Naturwiss., 1926, 14, S. 664 (*Шредингер Э.*— с. 9, 21, 56, 75, 116, 51).
См. также: *Raman V. V., Forman P.*— Hist. Stud. in Phys. Sci., 1969, 1, p. 291.
* См. также *Полак Л. С.* Эрвин Шредингер и возникновение квантовой механики (*Шредингер Э.*— с. 347).

К главе 13

1. *Born M.*— Z. Phys., 1926, 37, S. 863; 38, S. 803 (УФН, 1977, 122, с. 632).
2. *Born M.*— Z. Phys., 1926, 40, S. 167.
3. Ср. *Heisenberg W.*— Phys. Bl., 1956, 12, S. 289; статьи в сборнике, посвященном памяти В. Паули, «Теоретическая физика 20 века».— М.: ИЛ, 1962; в кн.: Schritte über Grenzen.— München, 1971, S. 64 и след.
Heisenberg W.— Z. Phys., 1927, 40, S. 501.
4. *Pauli W.*— Z. Phys., 1927, 41, S. 81.
5. *Einstein*— Born Briefwechsel.— München, 1969. (Русский перевод в кн.: Эйнштейновский сборник 1971.— М.: Наука, 1972; Эйнштейновский сборник 1972.— М.: Наука, 1974).
6. *Jordan P.*— Z. Phys., 1926, 37, S. 383; 38, S. 513.
London F.— Z. Phys., 1926, 37, S. 917; 40, S. 193.
Dirac P. A. M.— Proc. Roy. Soc., 1927, 113, p. 621.
Jordan P.— Z. Phys., 1927, 40, S. 809; 41, S. 797; 44, S. 1.
7. *Hilbert D., Neumann J. von, Nordheim L.*— Math. Ann., 1927, 98, S. 1.
8. *Neumann J. von.* Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik.— Berlin, 1932. (Русский перевод: *Нейман Дж. фон.* Математические основы квантовой механики.— М.: ИЛ, 1964.)

9. Heisenberg W.— Z. Phys., 1927, 43, S. 172 (УФН, 1977, 122, с. 651).
10. Bohr N.— Naturwiss., 1928, 16, S. 245 (Бор Н.— Т. 2, с. 30); Atomtheorie und Naturbeschreibung.— Berlin, 1931.
11. Kennard E. H.— Z. Phys., 1927, 44, S. 326.
12. Rapport 5^{me} conseil de physique à Bruxelles.— Paris, 1928. Описание протекавших на конгрессе дискуссий приведено в кн.: Мур Р. Нильс Бор — человек и ученый.— М.: Мир, 1969 (с. 198 и след.).
13. Wentzel G.— Z. Phys., 1926, 38, S. 518.
Brillouin L.— Compt. Rend., 1926, 183, p. 24; J. de phys., 1926, 7, p. 353.
Kramers H. A.— Z. Phys., 1926, 39, S. 828.
14. Ehrenfest P.— Z. Phys., 1927, 45, S. 455 (Эренфест П.— с. 82).

К главе 14

1. Fermi E.— Z. Phys., 1926, 36, S. 902 (Ферми Э.— с. 203).
2. Pauli W.— Z. Phys., 1927, 41, S. 81.
3. Thomas L. H.— Proc. Cambr. Philos. Soc., 1927, 23, p. 542.
4. Fermi E.— Z. Phys., 1928, 48, S. 73; 49, S. 550; Leipziger Vorträge, 1928, S. 95 (Ферми Э.— с. 288).
5. Heisenberg W.— Z. Phys., 1926, 38, S. 411; 39, S. 499; 1927, 41, S. 239.
6. Dirac P. A. M.— Proc. Roy. Soc., 1926, 112, p. 661.
7. Dennison D. M.— Proc. Roy. Soc., 1927, 115, p. 483.
Hund F.— Z. Phys., 1927, 42, S. 93.
8. Wigner E.— Z. Phys., 1927, 40, S. 492, 883; 43, S. 624; 45, S. 601.
9. Hund F.— Z. Phys., 1927, 43, S. 788.
10. Weyl H. Gruppentheorie und Quantenmechanik.— Leipzig, 1931.
Wigner E. Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren.— Braunschweig, 1931. (Русский перевод с дополненного издания: Вигнер Ю. Теория групп.— М., 1961).
Van der Waerden B. L. Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik.— Berlin, 1932. (Русский перевод: Ван дер Верден Б. Метод теории групп в квантовой механике.— Киев, 1938.)
11. Bethe H.— Ann. Phys., 1929, 3, S. 133.
12. Dirac P. A. M.— Proc. Roy. Soc., 1927, 114, p. 243.
13. Jordan P.— Z. Phys., 1927, 44, S. 473.
14. Jordan P., Klein O.— Z. Phys., 1927, 45, S. 751.
15. Jordan P., Wigner E.— Z. Phys., 1928, 47, S. 631.
16. Darwin C. G.— Nature, 1927, 119, p. 282; Proc. Roy. Soc., 1927, 116, p. 227.
Pauli W.— Z. Phys., 1927, 43, S. 601.
17. Neumann J. von, Wigner E.— Z. Phys., 1928, 47, S. 203; 49, S. 73; 51, S. 884.
Frenkel J. Einführung in die Wellenmechanik.— Berlin, 1929.
Broglie L. de. Einführung in die Wellenmechanik.— Leipzig, 1929. (Русский перевод: Бройль Л. де. Введение в волновую механику.— Харьков— Киев, 1934.)
Dirac P. A. M. The principles of quantum mechanics.— Oxford, 1930 (Русский перевод: Дирак П. А. М. Основы квантовой механики.— М.— Л., 1932.)
Heisenberg W. Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie.— Leipzig, 1930. (Русский перевод: Гейзенберг В. Физические принципы квантовой теории.— М.— Л., 1932.)

К главе 15

1. Slater J. C.— Phys. Rev., 1926, 28, p. 291; 1929, 34, p. 1293.
2. Heitler W., London F.— Z. Phys., 1927, 44, S. 455.
3. Kellnes G. W.— Z. Phys., 1927, 44, S. 91.
Hylleraas E. A.— Z. Phys., 1928, 48, S. 469; 1929, 54, S. 347; 1930, 60, S. 624; 63, S. 291; 65, S. 209.
4. Hartree D. R.— Proc. Cambr. Philos. Soc., 1928, 24, p. 89, 111.
Gaunt J. A.— Proc. Cambr. Philos. Soc., 1928, 24, p. 328.
Slater J. A.— Phys. Rev., 1929, 35, p. 210.
Фок В. А.— Z. Phys., 1930, 61, S. 126.

5. *Faxen H., Holtsmark J.*— Z. Phys., 1927, 45, S. 307.
Mensing L.— Z. Phys., 1927, 45, S. 603.
Holtsmark J.— Z. Phys., 1928, 48, S. 231; 1929, 55, S. 437; 1930, 66, S. 49.
6. *Hund F.*— Z. Phys., 1927, 40, S. 742.
Burrau Ø.— K. Danske Vid. Selsk. math.-phys. Medd., 1927, 7, p. 14.
7. *Born M., Oppenheimer J. R.*— Ann. d. Phys., 1927, 84, S. 457.
Kronig R.— Z. Phys., 1928, 46, S. 814; 50, S. 347.
Hund F.— Z. Phys., 1927, 43, S. 805.
Oppenheimer J. R.— Phys. Rev., 1928, 31, p. 66.
Nordheim L.— Z. Phys., 1928, 46, S. 833.
Fowler R. H., Nordheim L.— Proc. Roy. Soc., 1928, 119, p. 173.
Gurney R. W., Condon E. U.— Nature, 1928, 122, p. 439; Phys. Rev., 1929, 33, p. 27.
Gamow G.— Z. Phys., 1928, 51, S. 204.
8. *London F.*— Z. Phys., 1928, 46, S. 455; 50, S. 24.
9. *Herzberg G.*— Z. Phys., 1929, 57, S. 601.
10. *Pauling L.*— Proc. Nat. Acad. Sci., 1928, 14, p. 359; J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, p. 1367.
Slater J. C.— Phys. Rev., 1931, 37, p. 481; 38, p. 1109.
11. *Hückel E.*— Z. Phys., 1930, 60, S. 423; 1931, 70, S. 204.
12. *Pauli W.*— Z. Phys., 1927, 41, S. 81.
Sommerfeld A.— Naturwiss., 1927, 15, S. 825; Z. Phys., 1928, 47, S. 1, 43.
Френкель Я. И.— Z. Phys., 1928, 47, S. 819.
Houston W. V.— Z. Phys., 1928, 48, S. 449.
13. *Ландау Л. Д.*— Z. Phys., 1930, 64, S. 629.
14. *Bloch F.*— Z. Phys., 1928, 52, S. 555.
15. *Peierls R.*— Z. Phys., 1933, 80, S. 763; 81, S. 186.
16. *Френкель Я. И.*— Z. Phys., 1928, 49, S. 31. (Русский перевод: *Френкель Я. И.* Собрание избранных трудов.— М., 1957. Т. 2, с. 96.)
Heisenberg W.— Z. Phys., 1928, 49, S. 619.
Bloch F.— Z. Phys., 1929, 57, S. 545.
- 17.* *Мандельштам Л. И.* Полное собрание трудов.— М., 1947, т. 1, с. 286.

К главе 16

1. *Klein O.*— Z. Phys., 1926, 37, S. 895; 1927, 41, S. 407.
Schrödinger E.— Ann. d. Phys., 1926, 81, S. 109 (*Шредингер Э.*— с. 116).
Gordon W.— Z. Phys., 1926, 40, S. 117.
Weyl H. Gruppentheorie und Quantenmechanik.— Leipzig, 1931.
2. *Dirac P. A. M.*— Proc. Roy. Soc., 1928, 117, p. 610; 118, p. 35.
3. *Gordon W.*— Z. Phys., 1930, 48, S. 11; 50, S. 630.
Darwin C. G.— Proc. Roy. Soc., 1928, 118, p. 654.
Klein O., Nishina Y.— Z. Phys., 1928, 52, S. 853.
4. *Van der Waerden B. L.*— Nachr. Akad. Gött., 1929, S. 100.
5. *Klein O.*— Z. Phys., 1929, 53, S. 157.
6. *Dirac P. A. M.*— Proc. Roy. Soc., 1930, 126, p. 360.
7. *Oppenheimer J. R.*— Phys. Rev., 1930, 35, p. 562, 939.
Dirac P. A. M.— Proc. Cambr. Philos. Soc., 1930, 26, p. 361; Proc. Roy. Soc., 1931, 133, p. 60.
Тамм И. Е.— Z. Phys., 1930, 62, S. 545. (Русский перевод: *Тамм И. Е.* Собрание научных трудов.— М., 1975, Т. 2, с. 24.)
8. *Pauli W.* Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik.— Handb. d. Phys., 2. Aufl., 1933.— Bd 24/1, S. 83. (Русский перевод: *Паули В.* Общие принципы волновой механики.— М.— Л., 1947, также *Паули В.*— 1, с. 352.)
9. *Dirac P. A. M.*— Proc. Roy. Soc., 1927, 114, p. 243, 710.
10. *Jordan P., Pauli W.*— Z. Phys., 1928, 47, S. 151 (*Паули В.*— 2, с. 7).
11. *Heisenberg W., Pauli W.*— Z. Phys., 1929, 56, S. 1 (*Паули В.*— 2, с. 30).
12. *Pauli W., Weisskopf V.*— Helv. Phys. Acta, 1934, 7, p. 709 (*Паули В.*— 2, с. 194).
13. *Pauli W.*— Phys. Rev., 1940, 58, p. 716 (*Паули В.*— 2, с. 354).

14. Ср. со ст. *By Ц. С.* в кн.: Теоретическая физика 20 века.— М., 1962, с. 290.
15. *Heisenberg W.*— *Z. Phys.*, 1932, 77, S. 1.
Fermi E.— *Z. Phys.*, 1934, 88, S. 161.
Тамм И. Е.— *Nature*, 1934, 133, p. 981.
16. *Yukawa H.*— *Proc. Phys.—Math. Soc. Jap.*, 1935, 17, p. 47.
Yukawa H., Sakata S., Taketani M.— *Proc. Phys.—Math. Soc. Jap.*, 1938, 20, p. 319.
Proca A.— *J. de phys.*, 1936, 7, p. 341.
- 17.* *Фок В. А.*— *Z. Phys.*, 1926, 38, S. 242.
- 18.* *Иваненко Д. Д.*— *Nature*, 1932, 129, p. 798.

К приложению

1. *Румер Ю. Б.*— *ДАН СССР*, 1933, 3, с. 102.

К разделу

«Центры развития квантовой теории»

1. *Westphal W.* в кн.: *Gedenkschrift zur 150. Wiederkehr des Gründungsjahres der Universität Berlin.*— Berlin, 1960, см. также: *Phys. Bl.*, 1972, 28, S. 258.
Kallman H.— *Phys. Bl.*, 1966, 22, S. 489.
2. *Hylleraas E. A.*— *Phys. Bl.*, 1963, 35, p. 421.
Hund F. в кн.: *Heisenberg —Festschrift.*— Braunschweig, 196L
3. *Hund F.* Там же.
4. *Born M.*— *A. J. W. Sommerfeld.*— *Obit. Notices Roy. Soc.*, 1952, 58, p. 275.
(Русский перевод: *Борн М.*— Арнольд Иоганнес Вильгельм Зоммерфельд (1868—1951) — В кн.: *Зоммерфельд А. Пути познания в физике.*— М., 1973, с. 265).
Buchwald E.— *Phys. Bl.*, 1948, 4, S. 457.
Scherzer O.— *Phys. Bl.*, 1951, 7, S. 222.
Heisenberg W., Ewald P. P., Hermann A.— *Phys. Bl.*, 1968, 24, S. 530, 539, 543.
Benz U.— *Phys. Bl.*, 1972, 28, S. 292.

- Авогадро А. (Avogadro A.) 48
 Аллан Л. (Allan L.) 225
 Андерсон К. (Anderson C.) 173
 Аристотель 10, 48
- Бак Э. (Bac E.) 96—98, 229
 Бальмер И. (Balmer J.) 32, 52, 53, 56, 59, 62, 64, 73, 78, 183, 187
 Баркла Ч. (Barkla Ch.) 78
 Бенц У. (Benz U.) 234
 Берцелиус Й. (Berzelius J.) 48
 Бете Х. (Bethe H.) 152, 222, 232
 Бехерт К. (Bechert K.) 222
 Бим В. (Biem W.) 227
 Блох Ф. (Bloch F.) 152, 165, 166, 222, 223, 233
 Бозе Ш. (Bose Sh.) 23, 26, 44, 71, 123, 124, 143—145, 147, 154, 177, 231
 Бойль Р. (Boyle R.) 48
 Больцман Л. (Boltzmann L.) 15, 22—24, 32, 41, 48, 67, 68, 143, 165, 183, 187, 219
 Бонхёфер К. (Bonhoeffer K.) 148, 222
 Бор Н. (Bohr N.) 10, 17, 30, 40, 45, 52, 55—59, 61—65, 67, 69, 70, 72, 74—79, 81—94, 100, 104, 105, 107—110, 113, 115, 133, 137—140, 145, 152, 183, 186, 219—221, 224, 227, 229, 230, 232
 Борн М. (Born M.) 29, 81, 90, 94, 106, 107, 110, 111, 115—119, 129, 131—134, 139, 152, 159, 218, 219, 224, 226, 228—231, 233, 234
 Боте В. (Bothe W.) 109, 123, 218, 230, 231
 Брейт Г. (Breit G.) 70, 221, 228
 Бриллюэн Л. (Brillouin L.) 140, 232
 Бриллюэн М. (Brillouin M.) 121, 231
 Броди Э. (Brody E.) 228
 Бройль Л. де (Broglie L. de) 17, 44, 117, 121—125, 127, 132, 139, 156, 168, 224, 231, 232
- Бургер Г. (Burger H.) 112, 230
 Бургерс И. (Burgers J.) 74, 221
 Буррау О. (Burræu Ø.) 160, 233
 Бухвальд Э. (Buchwald E.) 234
 Бьерум Н. (Bjerrum N.) 31, 226
- Вайскопф В. (Weisskopf V.) 176, 220, 223, 233
 Ван-ден-Брук А. (Broek A. van den) 52, 227
 Ван-дер-Варден Б. (Waerden B. van der) 7, 152, 171, 179, 222, 225, 230, 232, 233
 Вант-Гофф Я. (Hoff J. van't) 48
 Ван Флек Дж. (Vleck J. van) 106, 110, 220, 221, 230
 Вебер В. (Weber W.) 219
 Вейль Г. (Weyl H.) 151, 152, 168, 171, 219, 220, 223, 232, 233
 Вейсс П. (Weiss P.) 56
 Вентцель Г. (Wentzel G.) 81, 84, 140, 221, 222, 223, 228, 229, 232
 Вестфаль В. (Westphal W.) 234
 Вигнер Ю. (Wigner E.) 149—152, 155, 156, 219, 220, 224, 232
 Вильсон В. (Wilson W.) 72, 228
 Вильсон Ч. (Wilson Ch.) 52
 Вин В. (Wien W.) 17—24, 26, 30, 41—44, 58, 68, 183, 218, 224—226
 Винер Н. (Wiener N.) 119, 131, 230
 Вирль Р. (Wierl R.) 125, 231
 Вихерт Э. (Wiechert E.) 219
 Ву Ц. (Wu C.) 234
- Гааз А. (Haas A.) 55, 56, 219, 227
 Габер Ф. (Haber F.) 218
 Гайтлер В. (Heitler W.) 158, 161—163, 166, 220—222, 232
 Гальвакс В. (Hallwachs W.) 32
 Гамильтон У. (Hamilton W.) 11, 73, 127, 131, 136, 142, 154, 157, 167, 175, 178, 190, 191, 193, 200, 203, 204, 214

- Гамов Дж. (Gamow G.) 161, 221, 233
 Ган О. (Hahn O.) 218
 Гаудсмит С. (Goudsmit S.) 103—105, 112, 221, 230
 Гаусс К. (Gauss C.) 219
 Гейгер Г. (Geiger H.) 52, 109, 218, 230
 Гейзенберг В. (Heisenberg W.) 17, 81, 90, 96, 98—100, 102, 103, 105—107, 111, 113—118, 129, 131—134, 137—139, 144, 145, 147, 150, 152, 156, 165, 171—176, 178, 179, 210, 219, 221, 222, 224, 228—234
 Гельмгольц Г. (Helmholtz H.) 11, 218
 Гельфер Я. М. 228
 Гербер И. (Gerber J.) 231
 Герке Э. (Gercke E.) 39
 Герлах В. (Gerlach W.) 85, 86, 229
 Герман А. (Hermann A.) 8, 225—227, 234
 Герц Г. (Hertz G.) 39, 40, 85, 218, 225, 226, 229
 Герцберг Г. (Herzberg G.) 162, 233
 Герцифельд К. (Herzfeld K.) 222
 Гёпперт-Майер М. (Göppert-Mayer M.) 220
 Гиббс Дж. (Gibbs J.) 13, 28, 41, 71
 Гизелер Х. (Gieseler H.) 97
 Гильберт Д. (Hilbert D.) 117, 119, 136, 219, 220, 231
 Гордон В. (Gordon W.) 168, 170, 176, 218, 233
 Гаунт И. (Gaunt J.) 159, 232
 Гэрни Р. (Gurney R.) 161, 233

 Дальтон Дж. (Dalton J.) 48
 Дарвин Ч. Г. (Darwin Ch. G.) 108, 155, 170, 220, 230, 232, 233
 Дебай П. (Debye P.) 17, 28—30, 33, 37, 45, 57, 96, 127, 174, 219, 221—224, 226, 227, 229
 Деландр А. (Delandres A.) 33
 Дельбрюк М. (Delbrück M.) 220
 Деннисон Д. (Dennison D.) 148, 221, 232
 Джеммер М. (Jammer M.) 7, 225
 Джермер Л. (Germer L.) 125, 131
 Джинс Дж. (Jeans J.) 21, 23, 24, 30, 65, 183, 226
 Дирак П. (Dirac P.) 117—119, 131, 135, 136, 138, 147, 152, 153, 156, 159, 169, 170, 174, 220, 224, 230—233
 Доргело Г. (Dorgelo H.) 112, 230
 Дуан В. (Duane W.) 121, 220, 231
 Дэвиссон К. (Davisson C.) 124, 125, 231
 Дюлонг П. (Dulong P.) 15, 28, 193
 Ельяшевич М. А. 225, 226, 229
 Заккур О. (Sackur O.) 35, 226
 Зеелигер Р. (Seeliger R.) 39
 Зеeman П. (Zeeman P.) 38, 49, 50, 85, 86, 94, 96—99, 104, 106, 156, 182, 183
 Зоммерфельд А. (Sommerfeld A.) 17, 30, 45, 56, 65, 66, 72, 73, 77—82, 84, 85, 90, 94—97, 100, 107, 112, 164, 168, 219, 222, 224, 227—229, 233, 234
 Иваненко Д. Д. 177, 178, 234
 Иордан П. (Jordan P.) 115—118, 121, 129, 131, 133—136, 138, 152—155, 174, 175, 219, 221, 224, 230—233
 Ишихара Д. (Ishihara J.) 72, 228
 Казимир Х. (Casimir H.) 221, 223
 Кайзер Г. (Kayser H.) 53, 54, 78, 218, 227
 Кальман Х. (Kallman H.) 234
 Камерлинг-Оннес Г. (Kamerlingh-Onnes H.) 221
 Кангро Г. (Kangro H.) 225
 Кант И. (Kant I.) 117
 Карман Т. (Kármán Th. von) 29, 219
 Каталан М. (Catalan M.) 91, 97, 222
 Кельнес Г. (Kellnes G.) 158, 232
 Кельвин лорд; Томсон У. (Kelvin Lord; Thomson W.) 12, 50, 88, 225, 227
 Кембл Э. (Kemble E.) 220
 Кеннард Э. (Kennard E.) 139, 232
 Кирхгоф Г. (Kirchhoff G.) 218
 Клаузиус Р. (Clausius R.) 32, 67, 68
 Клейн М. (Klein M.) 8, 225, 226, 231
 Клейн О. (Klein O.) 154, 155, 168, 171, 172, 175, 176, 220, 221, 224, 233
 Клейн Ф. (Klein F.) 219
 Кляус Е. М. 228
 Комптон А. (Compton A.) 45, 46, 109, 139, 173, 224, 227, 230
 Кондон Э. (Condon E.) 161, 220, 233
 Коссель В. (Kossel W.) 82, 84, 89, 222, 228, 229
 Костер Д. (Coster D.) 84, 93, 221, 229
 Крамерс Х. (Kramers H.) 106, 107, 109—111, 113, 114, 140, 220, 221, 224, 229, 230, 232
 Крацгер А. (Kratzer A.) 72, 222
 Крониг Р. (Kronig R.) 104, 112, 160, 220, 221, 223, 230, 233
 Кубли Ф. (Kubli F.) 231
 Кун В. (Kuhn W.) 111, 113, 114, 221, 230
 Кун Т. (Kuhn T.) 225, 227
 Кунсман К. (Kunsmann C.) 124
 Курант Р. (Courant R.) 219
 Курльбаум Ф. (Kurlbaum F.) 21, 218

- Ладенбург Р. (Ladenburg R.) 89, 110, 229, 230
- Лайман Т. (Lyman T.) 56, 78, 219, 220
- Ландау Л. Д. 164, 220, 221, 233
- Ландé А. (Landé A.) 80, 82, 83, 90, 96—100, 103, 222, 229
- Ландсберг Г. С. 111
- Ланцоз К. (Lanczos K.) 119, 230
- Лармор Дж. (Larmor J.) 220
- Лауэ М. (Laue M. von) 65, 218, 219, 222, 223
- Ле Бель А. (Bel A. le) 48
- Ленард Ф. (Lenard P.) 17, 39, 51, 187
- Ленц В. (Lenz W.) 79, 118, 222
- Леонтович М. А. 160
- Лондон Ф. (London F.) 135, 136, 158, 161—163, 166, 218, 219, 231—233
- Лоренц Г. (Lorentz H.) 21, 30, 31, 38, 43, 49, 50, 66, 68, 122, 221, 224, 225, 227
- Любошиц В. Л. 228
- Люммер О. (Lummer O.) 218
- Максвелл Дж. (Maxwell J.) 11, 41, 179, 220
- Малликен Р. (Mulliken R.) 108, 160, 220
- Мандельштам Л. И. 111, 160, 233
- Марк Г. (Mark G.) 125, 231
- Марсен Э. (Marsden E.) 52
- Мах Э. (Mach E.) 49
- Мейер-Абих К. (Meyer-Abich K.) 228
- Мейтнер Л. (Maitner L.) 218
- Мекке Р. (Mecke R.) 147
- Мензинг Л. (Mensing L.) 233
- Мехра Дж. (Mehta J.) 229—231
- Милликен Р. (Millikan R.) 42, 219
- Минковский Г. (Minkowski H.) 219
- Михельсон В. А. 19, 225
- Мозли Г. (Moseley H.) 65, 78, 83, 84, 227, 229
- Мур Р. (Moore R.) 227, 232
- Нагаока Х. (Nagaoka H.) 50, 51, 227
- Натансон В. (Natanson V.) 23, 25, 29, 123, 143, 226
- Нейман Дж. (Neumann J. von) 136, 156, 219, 220, 231, 232
- Нернст В. (Nernst W.) 30—32, 35, 36, 124, 188, 218, 219, 224, 226
- Никольсон Дж. (Nicholson J.) 56
- Ниссен К. (Niessen K.) 77, 226
- Нишина У. (Nishina Y.) 171, 221, 233
- Нордгейм Л. (Nordheim L.) 136, 160, 161, 220, 221, 231, 233
- Оппенгеймер Ю. (Oppenheimer J.) 160, 173, 220, 233
- Оствальд В. (Ostwald W.) 49
- Пайерлс Р. (Peierls R.) 165, 222, 223, 225, 233
- Паули В. (Pauli W.) 16, 65, 77, 79, 87, 90, 95, 100—107, 118, 123, 134, 135, 137, 143, 144, 150, 152, 155, 156, 164, 165, 170, 171, 173—177, 183, 184, 188, 219, 221—224, 228—233
- Пашен Ф. (Paschen F.) 19, 33, 53, 54, 59, 78, 183
- Перрен Ж. (Perrin J.) 50, 51, 227
- Планк М. (Planck M.) 10, 17, 19—32, 35, 36, 42—46, 56—58, 61, 72, 107, 123, 142, 187, 188, 218, 219, 224—226, 228
- Подгорецкий М. И. 228
- Полак Л. С. 225, 231
- Полинг Л. (Pauling L.) 162, 221, 233
- Поль Р. (Pohl R.) 218, 219
- Прандтль Л. (Prandtl L.) 219
- Прингсгейм П. (Pringsheim P.) 218
- Прингсгейм Э. (Pringsheim E.) 218
- Прока А. (Proca A.) 179
- Пти А. (Petit A.) 15, 28, 193
- Пуанкаре А. (Poincaré A.) 30, 76
- Раман В. (Raman V.) 231
- Раман Ч. (Raman Ch.) 111
- Рассел Г. (Russel H.) 102—104, 220, 230
- Резерфорд Э. (Rutherford E.) 10, 16, 17, 30, 52, 57, 58, 61, 62, 187, 220, 224, 227
- Ридберг И. (Rydberg J.) 17, 33, 53, 54, 59—62, 64, 65, 78, 80—82, 145, 227
- Ритц В. (Ritz W.) 17, 33, 54, 59, 61, 80, 81, 183, 219, 227
- Рождественский Д. С. 82, 229
- Розенфельд Л. (Rosenfeld L.) 8, 220, 223, 225, 227
- Росселанд С. (Rosseland S.) 221
- Роуланд Г. (Rowland H.) 53
- Рубенс Г. (Rubens H.) 19, 21, 26, 218
- Рубинович А. (Rubinowicz A.) 79, 221, 222, 228
- Румер Ю. Б. 234
- Рунге К. (Runge C.) 33, 53, 54, 78, 97, 218, 219
- Рэлей лорд Дж. (Rayleigh Lord J.) 19, 21—24, 29, 43, 44, 65, 67, 129, 183, 220, 225, 226, 228
- Саката Ш. (Sakata Sh.) 234
- Саундерс Ф. (Saunders F.) 78, 102—104, 220, 230
- Сигбан М. (Siegbahn M.) 78
- Симон А. (Simon A.) 109, 230

- Слэтер Дж. (Slater J.) 107, 109, 157, 159, 162, 163, 220, 221, 225, 229, 230, 232, 233
- Смекал А. (Smekal A.) 84, 111, 230
- Стонер Э. (Stoner E.) 100, 229
- Сцилард Л. (Szilard L.) 219
- Такетани М. (Taketani M.) 234
- Тамм И. Е. 173, 178, 233, 234
- Теллер Э. (Teller E.) 220, 222
- Тетроде Г. (Tetrode H.) 35, 226
- Толмен Р. (Tolman R.) 71, 228
- Томас В. (Thomas W.) 111, 113, 114, 230
- Томас Л. (Thomas L.) 105, 144, 145, 221, 230, 232
- Томсон Дж. Дж. (Thomson J. J.) 17, 39, 40, 50, 51, 57, 61, 86, 185, 220, 224, 227
- Томсон Дж. П. (Thomson G. P.) 125, 231
- Томсон У. (Thomson W.) (см. Кельвин; лорд)
- Уленбек Дж. (Uhlenbeck G.) 104, 105, 221, 230
- Унзольд А. (Unsold A.) 222
- Факсен Г. (Faxen H.) 233
- Фаулер А. (Fowler A.) 78, 82, 228
- Фаулер Р. (Fowler R.) 161, 220, 221, 233
- Ферми Э. (Fermi E.) 102, 124, 143—145, 147—148, 154, 164, 165, 177, 178, 219, 232, 234
- Фогт В. (Voigt W.) 219
- Фок В. А. 159, 168, 220, 232, 234
- Формен П. (Forman P.) 225, 229—231
- Франк Дж. (Frank J.) 39, 40, 85, 90, 107, 124, 132, 218, 219, 221, 224, 226, 229
- Франкфурт У. И. 225, 228
- Френк А. М. 225, 228
- Френкель В. Я. 226, 228
- Френкель Я. И. 156, 164—166, 220, 232, 233
- Фюс Э. (Fues E.) 81, 221, 222, 228
- Хазенэрль Ф. (Hasenöhr F.) 17, 30, 32, 33, 56, 63, 67, 187, 197, 219, 224, 226
- Хансен Х. (Hansen H.) 62, 219
- Хартек П. (Hartek P.) 148
- Хартли В. (Hartley W.) 53
- Хартри Д. (Hartree D.) 159, 221, 233
- Хаустон У. (Houston W.) 164, 222, 233
- Хевеши Д. (Hevesy G. von) 93, 221
- Хейльброн И. (Heilbron J.) 225, 227
- Хеллингер Э. (Hellinger E.) 117
- Хёнль Г. (Hönl H.) 112, 222, 230
- Хиллераас Э. (Hilleraas E.) 158, 220, 232, 234
- Хойер К. (Hoyer K.) 228
- Хойрлингер Т. (Heurlinger T.) 79
- Холст Г. (Holst H.) 229
- Хольцмарк И. (Holtsmark J.) 233
- Хунд Ф. (Hund F.) 103, 105, 148, 150, 160, 220, 221, 230, 232—234
- Хюккель Э. (Hückel E.) 163, 219, 222, 233
- Цермело Э. (Zermelo E.) 23
- Чэдвик Дж. (Chadwick J.) 177
- Шарлье К. (Charlier C.) 76
- Шварцшильд К. (Schwarzschild K.) 73—75, 219, 228
- Шерцер О. (Scherzer O.) 234
- Шидлов А. (Schidloff A.) 56, 227
- Шредингер Э. (Schrödinger E.) 17, 80, 82, 89, 117, 119, 120, 126—135, 137, 139, 140, 142, 147, 152, 154, 155, 157—161, 164, 168, 175, 176, 187, 188, 190, 204, 208, 213, 216, 219, 222—224, 228, 231, 233
- Штарк Й. (Stark J.) 39, 41, 42, 44, 51, 55, 56, 74, 118, 129, 219, 224, 226, 227
- Штерн О. (Stern O.) 31, 65, 85, 86, 125, 229, 231
- Шустер А. (Schuster A.) 54, 186
- Шютц В. (Schütz W.) 229
- Эвальд П. (Ewald P.) 219, 222, 234
- Эддингтон А. (Eddington A.) 220
- Эйкен А. (Eucken A.) 226
- Эйнштейн А. (Einstein A.) 17, 20, 26, 28—31, 33, 37, 39—46, 57, 58, 61, 68, 108, 120, 121, 123, 124, 134, 140, 143, 174, 184, 187, 188, 218, 222, 224, 226—228, 231
- Эккарт К. (Eckart C.) 19, 231
- Эльзассер В. (Elsasser W.) 124, 220, 231
- Эпштейн П. (Epstein P.) 73—75, 77, 106, 222, 228
- Эренфест П. (Ehrenfest P.) 17, 26—32, 34, 57, 66, 68—71, 121, 141, 174, 219, 221, 224, 226, 228, 232
- Эстерман И. (Esterman I.) 125, 231
- Юкава Х. (Yukawa H.) 178, 179, 234
- Юри Г. (Urey H.) 221

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютные постоянные 21
Адиабатическая гипотеза 68
— инвариантность 34, 67, 194
Аксиома определенности 13, 191
 α -распад 161
Амплитуда вероятности 133
Антиэлектрон 173
Апериодические процессы 131
Атом 16, 47
— водорода 16, 33, 55
— — (Бор) 57, 64, 90
— — (Паули) 118
— — (тонкая структура) 73
— — (Шредингер) 127
— гелия 90, 106, 159
Атомное ядро 52, 177
- Бальмера формула 33, 59, 64
Берлин 19, 218
 β -распад 177
Бозе-статистика 26, 123, 143, 147
Бора фестиваль 89
- Валентность 48, 162
Валентные углы 163
— электроны 79
Вариационный метод 158
ВБК (ВКБ) метод 140
Векторная модель 99
Вена 219
Вероятностная интерпретация 132
Взаимодействие полей 173, 177
Вина формула излучения 19, 26, 42
Возможные состояния 23, 27, 30, 192
Возмущений теория 76, 106, 129, 152, 157
Волновая картина 122, 205
Волны вещества 17, 120, 125, 187, 205
Вырождение электронного газа 143
- g -формула 98
Гамильтона оператор 127
Гёттинген 103, 219
Гильбертово пространство 136
- Групп теория 149
Группа перестановок 149
- Движения уравнения классические 11, 190
— — квантотеоретические 116, 203
Двузначность 99, 101, 104
Де Бройля волны 122, 205
 δ -функция 135
Детерминированность 13, 138
Диамагнетизм 165
Динамика атомная 55
Дирака теория электрона 167
Дисперсия света 77, 107, 109
Дополнительность 139
Дуализм 14, 17, 120, 138, 152, 182
— (вещества) 120, 184
— (света) 38, 43, 44
Дырок теория 170
- Заполнение оболочек 50, 88, 94
Заполненные оболочки 50, 89, 94
Зеемана эффект 38, 49, 96
— — аномальный 96
- Инвариантность 142, 200
— относительно вращений 76, 149, 200
— — отражений 148
— — перестановок 149
— — трансляций 152, 165
Интенсивностей правила 112
Интерференция вещества 125, 187
— электронов 125, 187
- Каноническое преобразование 73, 116, 134, 204
Катодные лучи 38, 50
Квантование излучения 152, 174
— направлений 86
— поля 152
Квантовая механика 17, 113, 131, 189
— статистика 14, 25, 30, 35, 37, 182, 192

- теория поля 168, 173
- химия 161, 163
- электродинамика 174
- Квантовое условие 30, 32, 34, 79, 107, 122, 197
- — (перенос) 114
- Квантовое число внутреннее 82
- — (n , l) 79, (j) 82
- Кванты света 14, 20, 26, 37, 39, 41, 117, 185
- Кембридж (Англия) 220
- Кембридж (Массачусетс, США) 220
- Классическая механика 11, 190
- статистика 191
- Клейка парадокс 171
- Комптона эффект 45, 109, 173
- Копенгаген 66, 220
- Крамерса дисперсионная формула 110
- Кулоновское поле 58, 62, 74, 78
- Лейден 221
- Лейпциг 221
- Магнетон 86
- Матричная механика 115, 201
- Мезоны 178
- Механика 11, 190
- Многократно периодическое движение 72, 200
- Модели атомов 50, 55
- Молекула водорода 148
- — (ион) 77, 106
- Молекулы 64, 147, 160
- Мультиплеты 97, 102, 157
- Мюнхен 66, 222
- Направленная валентность 163
- Небесная механика 76
- Неделимое 181
- Нейтрино 174, 177
- Нейтрон 174, 177
- Неопределенность 138, 191
- — квантотеоретическая 136, 191
- Неразличимые частицы 25, 123, 142
- Нернста закон 35
- Номер атомный 51
- Нормальная связь 104
- Нумерации схема 102
- Обменный интеграл 161
- Оболочки внутренние 89, 91
- Операторы 242
- рождения и уничтожения 212
- Определение положения 138
- скорости 138
- Осциллятор ангармонический 32, 33, 115, 193
- гармонический 20, 28, 198
- — (по Шредингеру) 128
- — (с помощью матриц) 114, 210
- Отбора правила 76, 79, 142
- Пакет волновой 129, 141
- Паули принцип запрета 100
- спиновые матрицы 155
- Перекрытие 162
- Переменные угловые и действия 73
- Перенос квантотеоретический 111, 113
- Перестановочные соотношения 13, 116, 129, 153, 189, 203
- — (для полевых величин) 175
- — (со знаком «+») 154
- Переходы 59
- Периодическая система элементов 48, 88
- Периодические движения 34, 67, 69
- Планка формула излучения 22, 26, 42, 123
- Позитрон 173
- Поле вещества 120, 178, 208
- излучения виртуальное 108
- (теория) 189
- (уравнения) 154, 207
- центральное 55, 72, 79, 95, 201
- Постоянные универсальные 21
- Постулаты основные 76
- Потенциальный барьер 71, 77, 160, 199
- ящик 209, 213
- Представление группы 149
- Преобразований теория 119, 134
- Приведение к главным осям 116, 203, 215
- Принуждение (немеханическое) 106
- Принципа соответствия уточнение 107, 115
- Причинности закон 139
- Проникающая орбита 80
- Проникновение собственных функций 160
- Процессы столкновений 159
- Равновесное излучение 16, 18, 42, 188
- Равнораспределения закон 13, 21, 30
- Радиус атома 16
- Разряд газовый 39
- Рамана эффект 111
- Рамзауэра эффект 124
- Распределение энергии 18, 23
- Рассеяние 125
- Релятивистская квантовая теория 167
- Рентгеновские лучи 40, 89
- Ридберга константа 59
- поправка 80
- формула 53
- Ридберга — Ритца комбинационный принцип 54, 61, 66, 123, 183, 186, 189, 196
- Ритца формула 54, 80
- Ротатор 31, 68, 108, 195
- — (по Шредингеру) 128, 213
- Рэлея формула излучения 21, 43

- Самооголасованное поле 159
 Сериальные законы 17, 53, 66, 78
 Симметрия 142
 — при вращениях 76, 149, 200
 — — отражениях 149
 Скорость групповая 205
 Случайность 9, 188
 Слэтера определитель 158
 Собственные колебания атома 122, 128
 — — электромагнитного поля 21, 29, 174
 Сольевский конгресс (1911) 29
 — — (1927) 139
 Соответствия принцип 60, 62, 66, 71, 79, 81, 90, 187, 189, 196, 199
 — — (интенсивности) 76
 — — (уточнение) 107, 115
 Состояния s , p , d 80, 84
 — S , P , D 102, 151
 — связывающие и развязывающие 162
 Сохранения законы 109, 130, 206
 Спектральный комбинационный принцип 54, 66, 123, 183, 186, 189, 196
 Спектры 17, 33, 50, 52, 61, 66, 78, 102, 186
 — атомные 17, 33, 52, 61, 79, 102, 186
 — линейчатые 17, 53, 78, 80, 87, 90, 102
 — полосатые 33, 79, 107, 117
 — рентгеновские 65, 83
 — сложные 102
 Спин 95, 104, 144, 155, 170
 — протона 148
 Спинор 171
 Стабильность атомов 16, 51, 57
 Старая квантовая теория 66
 Статистика 12, 15, 23, 30, 41, 123, 143, 147, 182, 191
 Стационарные состояния 59
 Строение атома 50, 57, 95
 — ядра 177

 Теорема о суммах 111, 114
 Теплоемкость удельная 13, 15, 18, 30, 148
 Термы 17
 Томаса статистический метод 144
 Тонкая структура 73, 78, 82
 Трансляционная инвариантность 152, 165
 Трудности с расходимостями 176
 Туннельный эффект 160

 Удвоения закон 99
 Угловой момент 76, 79

 $\rightarrow \vec{\tau}$ (векторная модель) 99, 105
 — (квантовая механика) 118, 210
 — (спин) 104, 155
 Унитарные преобразования 204, 214
 Уравнение волновое 125, 205
 — — (релятивистское) 130, 168
 Утрехт 221

 Ферми-статистика 143, 147
 Фазовый интеграл 67, 70, 72, 79, 140, 197
 — объем 12, 16, 27, 30, 32, 35, 71, 192
 Ферромагнетизм 165
 Физика низких температур 185
 Флуктуации 43, 120
 — энергии 43, 123
 Фотозффект 37

 Хартри метод 159
 Химическая связь 87, 161, 163
 — (свойства атомов) 48, 78
 Химия 47, 48, 161

 Центры развития квантовой теории 218
 Цюрих 222

 Частиц рождение 172
 — уничтожение 172
 Чередование интенсивностей 148
 Числа заполнения (Бор) 89, 92
 — — (Стонер) 101
 — — (Томсон) 50

 Шредингера уравнение 117, 125, 128, 204, 208

 Эквивалентность волновой и квантовой механик 129
 — волнового и корпускулярного представлений 136, 152
 Электрическое сопротивление металлов 164
 Электронные кольца 50, 64, 88
 — оболочки 90
 Электронный удар 39, 40, 85
 Электроны 38, 49
 — (в металлах) 164
 Элементарные частицы 173, 176
 Эмиссия электронов 160
 Энтропии постоянная 16, 35
 Эрмитовы матрицы 116
 — операторы 214

 Ядро 52

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора	7
Г л а в а 1	
Обзор	9
Введение (9). Классическая физика (11). Новое, внесенное квантовой теорией (13).	
Г л а в а 2	
Открытие кванта действия	18
Равновесное излучение (18). Три формулы излучения (19). Рождение квантовой теории (22). Линии понимания (24). Статистика неразличимых квантов (25). Кванты света (26).	
Г л а в а 3	
Квантовая статистика	27
Энергия E (n) гармонического осциллятора (27). Сольевеевский конгресс 1911 г. (29). Блуждания с ротатором (31). h как мера фазового объема при периодических движениях (32). h как мера при трансляции (34).	
Г л а в а 4	
Кванты света	37
За пределы квантовой статистики (37). Катодные лучи (38). Электрический разряд в газах. Электронный удар (39). Рентгеновские лучи (40). Кванты света (41). Корпускулярно-волновой дуализм для света (43).	
Г л а в а 5	
Атом	47
Проблема атома (47). Атомы в химии (47). Электроны в атоме (49). Модели атома (50). Сериальные спектры (52). h и атом (55).	
Г л а в а 6	
Нильс Бор, 1913 г.	57
Первая статья Бора о строении атома (57). Об учете спектральных законов (61). О принципе соответствия (62). Дальнейшие работы (64).	
Г л а в а 7	
Квантование периодических движений	66
Обзор (66). Простые периодические движения (67). Трудности (70). Многократно периодические движения (72). Состояние квантовой теории к 1922 г. (76).	
Г л а в а 8	
Объяснение простых спектров	78
Строение атома и спектральные линии (78). Систематика по n , l (79). Систематика оптических спектров по n , l , j (82). Систематика рентгеновских спектров по n , l , j (83). Дополнительные эксперименты (85).	

Строение атома и свойства элементов 87

Апогей и кризис (87). Периодическая система и строение атома (88). Фестиваль Бора (89). Свет и тени (94).

На пути к спине электрона 95

Запутывающее многообразие (95). Аномальное зеемановское расщепление дублетов и триплетов (95). Мультиплеты (97). Принцип запрета Паули (100). Истолкование сложных спектров (102). Спин электрона (104).

Уточнение принципа соответствия 106

Несостоятельность старой квантовой теории (106). «Виртуальное поле» атома (108). Дисперсия (109). Правила интенсивностей (111). Квантовое теоретическое истолкование, данное Гейзенбергом (113). Оформление квантовой механики (115). Поиски (119).

Волны вещества и уравнение Шредингера 120

Дуализм (120). Пути к волнам вещества (121). Волны де Бройля (122). Дуализм для света и вещества (123). Экспериментальное доказательство существования волн вещества (124). Пути к уравнению Шредингера (125). Работы Шредингера 1926 г. (127).

Завершение квантовой механики 131

Четыре формы (131). Вероятностная интерпретация (132). Теория преобразований (134). Квантовое теоретическое неопределение (136). Связь с прошлым (140).

Использование симметрии 142

Симметрия систем, симметрия состояний (142). Неразличимые частицы (142). Симметрия и статистика (145). Теория групп (148). Перестановки (150). Вращения (151). Эквивалентность волновой и корпускулярной картин (152). Включение спина (155). Книги (156).

Применения квантовой механики 157

Методы расчета (157). Проникновение собственных функций (160). Химия (161). Электроны в металлах (164).

Дальнейшее развитие квантовой механики 167

Релятивистская квантовая теория (167). Релятивистские волновые уравнения (168). Уравнение Дирака для электрона (169). Теория дырок (171). Квантовая теория поля (173). Взаимодействия (177).

Оглядываясь назад	181
Главное течение (181). Заблуждения и препятствия (182). Могла ли история развиваться по-иному? (185).	
Приложение: эскиз квантовой механики	189
Обзор (189). Механика (190). Статистическая механика (191). Ангармонический осциллятор (193). Квантовая теория, основанная на принципе соответствия (196). Принцип соответствия для случая многих степеней свободы (199). Матричная форма квантовой механики (201). Волновой аспект наряду с корпускулярным (205). Волны и частицы (207). Уравнение Шредингера (208). Три примера (210). Формальная схема (214).	
Центры развития квантовой теории	218
Берлин (218). Вена (219). Гёттинген (219). Кембридж (Англия) (220). Кембридж (Массачусетс, США) (220). Копенгаген (220). Лейден и Утрехт (221). Лейпциг (221). Мюнхен (222). Цюрих (222).	
Список литературы	225
Именной указатель	235
Предметный указатель	239

Фридрих ХУНД
ИСТОРИЯ
КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Редактор **С. Д. КОШИС**
Оформление художника **В. М. ФЛАКСА**
Художественный редактор **И. П. АНТОНЮК**
Технический редактор **Г. М. ТЕРЕЗЮК**
Корректоры **З. П. ШКОЛЬНИК,**
Е. А. ДУБАРЬ

Информ. бланк № 3775

Сдано в набор 02.06.80. Подп. в печ. 14.11.80. Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 1. Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 15,25 Уч.-изд. л. 14,47. Тираж 2000 экз. Заказ 1347. Цена 2 руб. 50 коп.

Издательство «Наукова думка». 252601, Киев, ГСП, Репина, 3.

Головное предприятие республиканского производственного объединения «Полиграфкинига» Госкомиздата УССР, 252057, Киев-57, Довженко, 3.

Фридрих Хунг

ИСТОРИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

ИСТОРИЯ
КВАНТОВОЙ
ТЕОРИИ