

щуюся в расположении рабочих «антенн» (см. рис. 2, 3). Как камера царя, так и камера царицы имеют их по две. Эти «антенны» расположены строго симметрично и одинаковы по размерам. Однако камера подземелья имеет только одну, а именно правую, «антенну». Это заставляет задуматься. Ведь если говорить о потребности в вентиляции, то камера подземелья нуждалась в ней больше, чем камера царицы и камера царя, вместе взятые. Значит, отсутствие левой «антенны» не только нарушало симметрию в расположении так называемых лазов, но и лишало камеру подземелья притока воздуха. Эти доводы вызывают сомнение в правдоподобности видимого положения и заставляют думать, что камера подземелья имеет две «антенны», одна из которых спрятана. Потребности строительства требовали, чтобы левая «антенна» была создана, и, несомненно, она существует. Поэтому мы показали предположительное положение левой «антенны» на втором чертеже. Верхний конец спрятанной «антенны» должен был иметь непосредственное сообщение с истинным входом в пирамиду. Последний, согласно нашей гипотезе, расположен на 4,9 м ниже линии горизонта и смещен на 44,1 м влево от линии биссектрисы восточной грани пирамиды.

Вход в скалу, очевидно, связан с тупиковым отрезком нисходящего лаза и одновременно с усыпальницей фараона Хеопса, мумия которого в целости и сохранности покоится в глубинах подземелья, защищенная хитростью мудрого Хемнуна, пять долгих тысячелетий.

К ИСТОРИИ СОЗДАНИЯ МЕТОДА ХАРТРИ-ФОКА

Т. Б. РОМАНОВСКАЯ

Созданный более пятидесяти лет тому назад приближенный метод решения многочастичной квантово-механической задачи, так называемый метод Хартри-Фока, и по сей день остается одним из наиболее часто употребляемых методов расчета атомной физики. Именно при помощи этого метода была решена с большой степенью точности квантовая задача многих тел, тогда как ее классический аналог для решения еще недоступен. Уже по этой причине интерес к истории создания метода Хартри-Фока вполне закономерен. Хотя в исторической литературе, как и в специальных работах, упоминание о методе встречается довольно часто, специальному разбору история его создания не подвергалась, и в интерпретации первых работ, посвященных методу, есть еще ряд не совсем уточненных моментов, которые мы и попытаемся здесь прояснить.

Начало методу было положено двумя статьями Д. Р. Хартри¹, напечатанными одна за другой в 24 томе журнала *Proceed. Cambr. Phil. Soc.* за 1927—1928 гг. [1].

Идея Хартри достаточно очевидна. Уравнение Шредингера, определяющее волновую функцию стационарного состояния многоэлектронного атома

$$H\Psi = E\Psi$$

где H — гамильтониан системы, а $\Psi = \Psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_n)$, т. е. зависит от координат $\bar{r}_i$ всех n -электронов атома, как известно, не имеет точного решения для $n > 1$, т. е. если атом имеет более одного электрона. Поэтому Хартри предлагает вместо Ψ искать волновые функции каждого отдельного электрона в атоме $\psi_i(\bar{r}_i)$, отвечающее уравнению

$$H_i\psi_i = \epsilon_i\psi_i$$

где H_i — гамильтониан отдельного i -го электрона атома. При этом вводится предположение, что каждый атомный электрон движется в некотором некулоновском центральном поле, в составляющие которого входят поле ядра и поля, создаваемые зарядовым распределением других электронов.

¹ Две другие статьи этого цикла, которые объединяло с первыми двумя общее заглавие: «Волновая механика атома с некулоновским центральным полем», были напечатаны также в 24 и 25 томах того же журнала за 1928 и 1929 годы.

Свое приближение Хартри связывает с доквантовомеханической моделью атома Бора. При этом он выражает надежду, что те же простые приближения, которые могли в рамках старой квантовой теории объяснить качественные и количественные черты простейших оптических и рентгеновских терминов, дадут полезные результаты, будучи примененными к новой формулировке квантовой механики [1]. Действительно, ведь в квантовой модели атома Бора электроны рассматривались как точечные заряды, движущиеся по фиксированным стационарным орбитам в центральном поле. В своем приближении Хартри фактически сохраняет представления об орбитах отдельного электрона, только теперь каждая орбита (т. е. каждый отдельный электрон) описывается волновой функцией ψ_i . Установив подобное соотношение между представлениями квантовой механики (волновая функция) и доквантовомеханической, так называемой старой квантовой теории (движение каждого электрона по отдельной орбите), Хартри тем самым получил возможность шире использовать в новых расчетах методы, уже разработанные в рамках прежней теории.

Фактически очень близкую по смыслу идею высказывал А. Зоммерфельд, выступая в 1927 г. с лекцией о современном состоянии атомной физики. Он сравнивал «наглядные орбиты» старой квантовой теории с «квантовыми состояниями» квантовой механики и подчеркивал, что квантовые состояния определяются теми же (целыми и полужелыми) квантовыми числами, притом посредством вычислений, которые шаг за шагом идут параллельно прежним вычислениям.

Но сама замена исходной задачи на определение многоэлектронной волновой функции Ψ всего атома задачей поисков одночастичных приближенных волновых функций ψ_i , описывающих состояние каждого отдельного электрона, никак обоснована у Хартри не была. Каким образом одночастичные волновые функции ψ_i связаны с точной многоэлектронной волновой функцией Ψ всей системы, а одночастичное приближенное уравнение с точным уравнением Шредингера, Хартри тоже не показал.

Ответ на подобные вопросы, очевидно, и не входил в замыслы автора работы. Хартри ставил себе чисто практическую цель — получить такой метод расчета многоэлектронного атома, чтобы он давал численные результаты, которые можно было бы затем сравнить с опытом. Сопоставление расчетных данных с данными эксперимента и служило единственным критерием обоснованности применяемого приближения².

В физической интерпретации волновой функции ψ_i Хартри придерживался трактовки Шредингера, согласно которой $|\psi_i|^2$ дает объемное распределение заряда в состоянии, описываемом функцией ψ_i . Как заметил Хартри, «эта трактовка имеет то преимущество, что она дает нечто вроде удовлетворительной модели как для стационарного состояния, так и для процесса излучения». Подобная интерпретация ψ_i , разумеется, облегчала получение выражения для некулоновского потенциала v_i в поле которого находится электрон. (Заметим, что явного вида этого потенциала Хартри не приводил.) Поскольку потенциал полагался сферически симметричным, то поиски волноэлектронной волновой функции ψ_i свелись к поискам ее радиальной части $R_i(r)$, $\psi_i(\vec{r}) = R_i(r) Y_i(\theta, \varphi)$. Упростило задачу и введение Хартри в этой статье так называемых атомных единиц. Будучи записанными в этих единицах, уравнение Шредингера уже никаких мировых констант не содержало. Таким образом, исходная проблема свелась к решению следующего уравнения

$$P_i'' + \left[2v_i - \varepsilon_i - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} \right] P_i = 0$$

здесь $P_i(r) = R_i(r)r$, а l_i — орбитальное квантовое число данного электрона. Однако полученное уравнение (вернее, система уравнений) нелинейно, поскольку в потенциал v_i входят квадраты модулей неизвестных функций. Для решения этого уравнения Хартри предложил метод, который он назвал методом самосогласованного поля (ССП).

Процедура самосогласования состоит в том, что в уравнение подставляют некоторый пробный «начальный» потенциал v_{i0} , решают уравнение с этим потенциалом и получают функции ψ_{i0} .

² Такой сугубо прагматический подход к рассматриваемой проблеме характерен и для работ Хартри в целом. Очевидно, в нем сказывался прежде всего усиливавшийся интерес Хартри к чисто вычислительным аспектам физических проблем. Показательно, что впоследствии Хартри, как правило, упоминался как математик-вычислитель и лишь потом, во вторую очередь, как физик.

Затем строят исправленный «конечный» потенциал v_{i1} , учитывающий зарядовое распределение остальных электронов атома. Этот «конечный» потенциал v_{i1} принимают за «начальный» потенциал следующего шага приближений. Вновь решают уравнение уже для потенциала v_{i1} , получают новые волновые функции ψ_{i1} , используя их, строят новый «конечный» потенциал v_{i2} и т. д. Операция повторяется до тех пор, пока на каком-либо этапе между начальным и конечным потенциалами не будет достигнуто совпадение с некоторой заранее заданной степенью точности.

Сходимость данной последовательности приближений Хартри строго не доказывал. Но он заметил, что процесс последовательных приближений будет «устойчивым» в том смысле, что изменение «начального» поля на положительную величину приводит к изменению «конечного» на отрицательную. А будучи доказанным, это утверждение указывало бы на сходимость процесса приближений.

Хотя сам термин самосогласованное поле ввел именно Хартри, однако попытки использовать аналогичный подход уже имели место как при решении физических задач, например в электродинамике, так и в математике при линеаризации нелинейных уравнений. Но будет неверным искать именно в этих работах истоки метода ССП Хартри. Как в самом применении одноэлектронного приближения, так и в методах решения полученного в результате этого приближения уравнения, Хартри исходит прежде всего из приемов и методов доквантовомеханической так называемой старой квантовой теории. Наглядным подтверждением обоснованности такой точки зрения может служить статья Хартри 1923 г. [2] «О некоторых приближенных применениях боровской теории спектров». В этой работе, основанной на модели атома Бора, Хартри впервые как бы обращает стандартную задачу — нахождение при заданном потенциале стационарной орбиты электрона и ищет такой потенциал, который приводил бы к известным из эксперимента значениям энергии.

При формулировке своего приближенного ССП метода именно этот метод и приводит Хартри как один из возможных способов построения поля, в котором движутся электроны внутри атома. В переводе на язык квантовой механики этот первый полуэмпирический метод состоял в отыскании такого потенциала, чтобы получаемые при нем характеристические значения волновых уравнений задавали бы величины, совпадающие с известными из эксперимента оптическими и рентгеновскими термами атома. Второй путь, который и использовал Хартри в 1927 г., состоял в нахождении такого поля, чтобы задаваемое волновыми функциями распределение заряда это поле воспроизводило. В рамках старой квантовой теории решить подобную задачу без привлечения эмпирических данных т. е. только вторым способом, как вспоминает сам Хартри, ему не удалось, несмотря на попытки осуществить подобные расчеты. Поэтому обращение Хартри к ССП методу можно рассматривать как попытку решить при помощи аппарата квантовой механики проблему, сформулированную им еще в рамках старой квантовой теории.

Методом ССП Хартри рассчитал самосогласованное поле и зарядовое распределение для атомов He, Rb⁺, Na⁺, Cl⁻. Именно эти атомы были выбраны из тех соображений, что содержали лишь заполненные n_k (n — главное квантовое число, $k=l+1$) группы электронов и поэтому для них было обосновано предположение о сферической симметрии потенциала³. При расчетах было достигнуто «вполне удовлетворительное», по замечанию Хартри, согласие с экспериментом. Например, вычисленное значение собственной энергии He отличалось от опытных данных не более чем на 1,5%. Это было для Хартри вполне достаточным основанием для использования применяемого приближения.

Следствием такого «эмпирически обоснованного» чисто прагматического подхода к проблеме многоэлектронного атома было практически немедленное появление работ, где применяемое приближение пытались теоретически обосновать.

Первая статья, в которой делалась попытка такого теоретического обоснования метода Хартри, была напечатана в том же 24 томе Proc. Camb. Phil. Soc. Она так и называлась «Теория атомных полей Хартри» и принадлежала сотруднику Тринити колледжа Дж. Гонту [4]. На каком этапе и насколько был осведомлен Д. Хартри,

³ В 1927 г. А. Унзольд [3] доказал теорему о том, что зарядовое распределение в заполненной n_k группе электронов будет сферически симметричным, и на эту теорему Хартри ссылается в своей работе.

работавший в то время тоже в Кембридже, но в колледже Сент Джона о ходе написания работы Гонта судить трудно. Но судя по тому, что Гонт благодарит Хартри за расчеты, сделанные специально для его статьи, Хартри знал о ней задолго до ее опубликования.

Цели, которые ставит себе Гонт в своей работе, прямо противоположны задачам Хартри. Гонта не интересует разработка конкретных методов расчета волновых функций, он лишь старается «связать эти волновые функции и их энергетические параметры с данными принятой теории» (т. е. квантовой механики).

В этих целях Гонт впервые записывает одночастичное уравнение в конфигурационном пространстве, записав в явном виде потенциал, входящий в это уравнение. Это уравнение известно как уравнение Хартри

$$[H + v(r) - E]\psi = 0, \quad H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{r},$$

$$v(r) = \int \frac{|\psi_0(r')|^2}{|r - r'|} dr'$$

Особенно подробно Гонт разбирает случай атома с двумя электронами. Он приводит приближенное уравнение для всей системы (это уравнение разбивается на два одночастичных уравнения Хартри) и затем сравнивает решение точного уравнения Шредингера двухэлектронной задачи с решением приближенного уравнения, используя разложения в ряд теории возмущений. Роль оператора возмущения $A(r_1, r_2)$ играет разность потенциалов точного и приближенного уравнений двухэлектронной задачи $A(r_1, r_2) = \frac{1}{|r_2 - r_1|} - v(r_1) - v(r_2)$. При этом Гонт показывает, что Хартри в своих расчетах энергии ограничился лишь членом нулевого порядка.

Впервые именно Гонт записал в приближении Хартри волновую функцию ψ для всей системы n атомных электронов, которая будет равна произведению $\psi_1(r_1) \dots \psi_n(r_n)$ одноэлектронных волновых функций.

Но Гонт не только получил аналитическое выражение для полной волновой функции в приближении Хартри, но и отметил недостаток этого приближения, а именно, что в нем не учитываются и не могут быть учтены резонансные эффекты, на существование которых обратил внимание В. Гейзенберг в 1926 г. [5].

Резонансы, о которых упоминает Гейзенберг, — это результат существования обменных взаимодействий между электронами, возникающими за счет антисимметрии волновой функции всей системы. В силу этого свойства волновая функция всей системы «...не будет простым произведением орбитальных волновых функций, но комбинацией таких произведений». Следуя способу Гейзенберга, Гонт записывает волновую функцию атома с n электронами в одном электронном приближении в виде $\pm S\psi_\alpha(\bar{r}_\alpha) \dots \psi_\beta(\bar{r}_\beta)$, где S означает суммирование по всем перестановкам.

Но у Гонта одноэлектронные волновые функции, входящие в выражение для полной волновой функции системы, не есть, вообще говоря, решения уравнения Хартри. Они должны быть решениями некоторого модифицированного одночастичного уравнения, в которое входит потенциал V_0 . Этот потенциал Гонт определяет как «функцию, введенную, чтобы сохранить симметрию». То есть, по мнению Гонта, если принять во внимание симметрию волновой функции системы, то изменится и вид одночастичных уравнений, которым отвечают составляющие этой волновой функции. Уравнения, включающие в себя потенциал, будут, как считал Гонт, «промежуточными» между точным уравнением и приближением Хартри.

Теперь в ретроспекции, главным образом благодаря работам В. А. Фока, можно понять, что конкретный вид введенной в уравнение неизвестной функции V_0 . Дж. Гонт определить и не мог, поскольку и аналитическая запись полученного приближения была получена им интуитивным путем, из общих соображений, а не выведена из уравнения Шредингера, как, например, результат допущения о мультипликативном характере исходной волновой функции.

Тем не менее нельзя не оценить сделанное Гонтом в этой работе, он не только впервые записал в аналитической форме уравнение Хартри, показал связь решения

точного уравнения с приближенным, но и ввел в задачу ССП учет симметрии и чисто интуитивно догадался, что это повлияет на вид приближенных одночастичных уравнений, хотя как именно — он указать не мог. Тем более вызывает удивление, что эта работа не была оценена по достоинству. Впервые в историко-научной литературе ее понятие о симметрии волновой функции в одноэлектронное приближение Хартри и эта оценка остается единственным упоминанием о том, что Гонт был первым, кто ввел понятие о симметрии волновой функции в одноэлектронное приближение Хартри и правильно построил эту волновую функцию. Характерно, что даже в такой, ставшей уже классической монографии, как книга Ф. Хунда «История квантовой теории» в краткой ссылке на Гонта об этой стороне его работы упоминаний нет.

Такое явное невнимание к работе Дж. Гонта можно объяснить рядом обстоятельств. Первая причина, как ни странно, состоит в том, что статья Гонта была напечатана в одном томе с первыми двумя работами Хартри, посвященными приближенному методу, и ее результаты, например запись уравнения Хартри в конфигурационном пространстве, зачастую воспринимались как результаты Хартри. Во-вторых, работа Гонта при всей серьезности полученных результатов содержала довольно громоздкие ряды теории возмущений с обилием индексов и переменных и явно проигрывала в стиле изложения по сравнению с ясной и четкой аргументацией, напечатанной на семь месяцев позже, в сентябре 1928 г., статьей Дж. Слэтера [6], посвященной той же проблеме — связи приближения Хартри с уравнением Шредингера. В-третьих, в том, что статья Слэтера получила большую известность, определенное значение могла иметь также разница в степени известности самих авторов, которые пришли к сходным результатам.

Слэтер в своей статье обсуждает физический смысл приближения Хартри. Он объясняет, что это приближение с физической точки зрения состоит в том, что в задаче пренебрегают резонансными эффектами между электронами и энергией поляризации и вводят дополнительное предположение о сферической симметрии распределения электронов. В работе Гонта разбора сделанных приближений с физической точки зрения не содержалось.

Слэтер, как и Гонт, показывает, что произведение одноэлектронных волновых функций отвечает приближенному уравнению Хартри для всей системы (сумме одночастичных уравнений Хартри) и, как и Гонт, доказывает, что такое произведение будет хорошим приближением к решению точного уравнения Шредингера для n -электронного атома. Разница состоит в способе доказательства, который, как уже отмечалось, был у Слэтера проще.

В итоге Слэтер приходит к заключению, что, «может быть, метод Хартри — это лучший метод, использующий представление о центральном поле». Но полученные им оценки скорее носили качественный характер, что было характерно и для оценок, полученных Гонтом. При расчете полной энергии системы Слэтер нашел способ учесть резонансные эффекты, вводя поправку, равную величине обменного взаимодействия между электронами. Таким образом, впервые было написано выражение для обменного интеграла. Но при этом, в отличие от Гонта, Слэтер не принимал во внимание, что учет симметрии волновой функции может привести к другому виду исходных приближенных уравнений.

Вид приближенных уравнений с учетом обмена уже не мог быть определен из чисто интуитивных соображений, а ни в работе Гонта, ни в статье Слэтера уравнения для приближения Хартри строго из уравнения Шредингера не выводились, а получались как бы независимо, из общих соображений. Как следствие этой произвольности ни у Гонта, ни у Слэтера не было строго доказано, что при сделанных предположениях о характере волновой функции именно приближение Хартри будет наиболее точным.

Прежде всего отсутствие непосредственного способа вывести уравнения Хартри из уравнений Шредингера и было причиной того, что и к 30-му году большинство физиков по-прежнему считало, как констатировал Слэтер в своей «Заметке о методе Хартри» [8], что метод этот лежит в стороне от квантовой механики, что в нем много случайных и произвольных элементов. Как отмечает Слэтер, такое мнение сложилось несмотря на публикацию работ Гонта и самого Слэтера, где явно устанавливалась связь приближения с уравнением Шредингера. (В этой заметке Слэтер впервые цитирует статью Гонта.)

Заметка Слэтера была опубликована в разделе «Писем в редакцию» Phys. Rev. в первом номере за 1930 г., причем написана она была, согласно датировке автора, 19 декабря 1929 г. А за два дня до этого, выступая в Ленинграде на заседании Русского физико-химического общества, В. А. Фок сделал сообщение, в котором он не только теоретически обосновал приближение Хартри, но и вывел уравнения для приближения с учетом обмена. Впервые результаты Фока были напечатаны в Zeits. f. Physik. за 1930 г. [9].⁴

Для вывода уравнений Хартри В. А. Фок использовал вариационный принцип. Известно, что уравнение Шредингера может быть получено из условия

$$\delta \int \Psi^* (H - E) \Psi = 0$$

В. А. Фок подставил вместо Ψ произведение одноэлектронных волновых функций ψ_i и, произведя варьирование по каждому сомножителю в отдельности, независимо, получил уравнения Хартри для определения одночастичной волновой функции ψ_i . Таким образом, Фок вывел уравнения Хартри из предположения о мультипликативном характере волновой функции и из вариационного принципа. Уравнение с учетом обмена было получено аналогичным способом, когда Ψ имело в одноэлектронном приближении необходимую симметрию.

Учет симметрии приводил к новым уравнениям, так называемым уравнениям Хартри-Фока или уравнениям ССП с обменом. Изменения состояли в том, что в одночастичные приближенные уравнения входили дополнительные члены, возникающие из-за симметрии волновой функции системы. Таким образом, предсказанные Гонтсом на основе чисто интуитивных соображений «сохраняющие симметрию» потенциалы получили конкретное выражение.

Впервые уравнения ССП с обменом, т. е. уравнения Хартри-Фока, были решены для атома Na в 1934 г. в совместной работе В. А. Фока и М. И. Петрашень [10].

В. А. Фок не только первым практически использовал метод, но и с общетеоретической точки зрения показал его место среди совокупности других приближенных методов. В 1936 г. В. А. Фок выступил на мартовской сессии Академии наук СССР с докладом «О принципиальном значении физических методов» [11]. В нем отмечалось, в частности, что при появлении новой, более совершенной физической теории, зачастую исчезают представления, важные для ее предшественницы. Например, в квантовой механике знание состояния, т. е. волновой функции всей системы в целом, еще не означает знания волновых функций — состояний ее подсистем, ее частей. Поэтому в квантовомеханическом описании атома не содержится представлений о состоянии отдельного электрона в атоме, а определяется стационарное состояние всей системы в целом. Однако понятие стационарного состояния электрона принципиально важно, например, для интерпретации периодической системы элементов. Суть одноэлектронного приближения как раз и состоит в том, что вновь вводят представление о стационарном

⁴ В. А. Фок, начиная с 1928 г., наряду с работой в Ленинградском государственном университете, который он окончил всего шестью годами раньше, руководил теоретической группой в Государственном оптическом институте. Группу организовал академик Д. С. Рождественский. В ее задачу входила разработка теоретического аппарата для конкретных экспериментальных исследований. В частности, группа предпринимала расчет сил осцилляторов — величин, которые одновременно могли быть измерены экспериментаторами. При решении этой конкретной задачи В. А. Фок и разработал теоретические основы метода ССП.

Сочетавший научную интуицию с блестящими математическими способностями, В. А. Фок уже имел достаточно известное в научном мире имя. За свои работы по квантовой механике, вышедшие в 1926 г., непосредственно за появлением первой статьи Э. Шредингера, он получил международную стипендию. В первой из этих работ Фок рассматривает волновое уравнение для электрона в магнитном поле. Во второй — практически одновременно с Клейном и раньше Гордона выводит релятивистское уравнение для бесспинового электрона, известное впоследствии как уравнение Клейна-Гордона. Один из немногих физиков, имевший специальные исследования по математике (теория интегральных уравнений, теория функций комплексного переменного и т. д.), Фок одновременно в своих наиболее общих физических работах стремился, насколько это было возможно, довести рассуждения до числа, до эксперимента. Наряду с этим для его работ характерно глубокое теоретическое обоснование применяемого подхода. Интуитивный подход, используемый в расчетном методе Хартри, разумеется, никак не мог удовлетворить В. А. Фока.

состоянии каждого отдельного электрона в атоме. Такое представление — классическое по своей природе, отсюда и аналогия с боровской теорией. Однако представление о симметричном характере волновой функции принципиально неклассическое, поэтому и возникающий в связи с ним обменный член классических аналогов не имеет. Тем самым Фок показывал естественность именно принятого приближения для атомных расчетов и подчеркивал промежуточный характер приближенного метода Хартри-Фока, находящегося между методами классической и квантовой механики.

Можно считать, что именно этот доклад В. А. Фока, определивший место метода среди других приближений, завершил первый этап его истории — этап создания метода Хартри-Фока. Дальнейшая история метода — история его применений к конкретным многочастичным системам и история его дальнейших модификаций — требует отдельного изучения.

Литература

1. *Hartree D. R.* The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Pt 1. Theory and methods.— *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1928, v. 24. Pt 2. Some results and discussion.— *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1928, v. 24. Pt 3. Term values and intensities in series in optical spectra.— *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1928, v. 24. Pt 4. Further results relating to term of the optical spectra.— *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1929, v. 25.
2. *Hartree D. R.* In some applications of Bohr's theory of spectra.— *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1923, v. 21.
3. *Unsold A.* Beitrage zur Quantenmechanik der Atom.— *Ann. Phys.*, 1927, v. 82.
4. *Gaunt J. A.* A theory of Hartree's atomic fields.— *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1928, v. 24.
5. *Heisenberg W.* Mehkrorperprobleme und Resonanz in der Quanenmechanik.— *Z. Phys.*, 1926, v. 38.
6. *Slater J. C.* The self-consistent field and the structure of atoms.— *Phys. Rev.*, 1928, v. 32.
7. *Дмитриев И. С., Семенов С. Г.* Квантовая химия — прошлое и настоящее. М., 1980.
8. *Slater J. C.* Note on Hartree method.— *Phys. Rev.*, 1930, v. 35.
9. *Fock V. Z.* *Phys.*, 1930, v. 61, S. 126; 1930, 62. (Русск. перевод: Фок. В. А. Приближенный способ решения квантовой задачи многих тел.— *Тр. ГОИ*, 1931, т. 5, вып. 51).
10. *Фок В. А., Петрашень М. И.* О численном решении обобщенных уравнений согласованного поля.— *ЖЭТФ*, 1934, № 4.
11. *Фок В. А.* Принципиальное значение приближенных методов в теоретической физике.— *УФН*, 1936, т. 16, вып. 8.

ОБ ЭВОЛЮЦИИ ФОРМ ГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

И. А. ПЕТРОВА, Д. Н. ТРИФОНОВ

Периодический закон химических элементов Д. И. Менделеева относится к числу фундаментальных законов естествознания. Однако в отличие от других общих законов (как, например, закон всемирного тяготения, эквивалентности массы и энергии) он не имеет определенного количественного выражения — в виде математического уравнения или системы уравнений. Попытки найти такое выражение предпринимались еще в конце XIX в.; на это обращал внимание и сам Д. И. Менделеев [1, с. 615—617]. Большинство найденных количественных зависимостей являлись математическими выражениями изменений атомных весов элементов в их естественном ряду или в группах периодической системы. Уникальность периодического закона заключается в том, что он находит лишь графическое выражение в виде периодической системы элементов. «Изображение закона не при помощи алгебраического или хотя бы дифференциального уравнения, а в виде таблицы, расчерченной на перенумерованные и расположенные рядами и столбцами клетки, заключающие в себе символы элементов, а также массы, говорит о своеобразии, не имеющем прототипа среди обычных, давно известных количественных законов природы» [2, с. 7]. Помимо табличных форм, все многообразие которых может быть сведено к четырем основным формам — короткой, полудлинной,

длинной и лестничной — известны также так называемые геометрические формы — изображение ПСЭ в виде пространственных и плоскостных геометрических фигур, аналитических кривых и т. д.

В основе всех форм ПСЭ в настоящее время лежит представление об электронной периодичности, т. е. о периодическом повторении сходных типов электронных конфигураций атомов по мере роста заряда ядра атома (Z) и фундаментальное, являющееся инвариантным, понятие периода.

Выявление закономерностей формирования электронных конфигураций атомов дало возможность теоретического обоснования периодического изменения свойств химических элементов и в конечном счете определило структуру ПСЭ как системы периодов. Поэтому разработка количественной интерпретации системы является задачей более конкретной и определенной, нежели отыскание количественного выражения закона. Как было показано [3—5], количественная интерпретация ПСЭ может осуществляться по трем направлениям: квантово-механическому (физическому), физико-математическому и математическому. Полученные здесь результаты способствуют более глубокому изучению теоретических основ явления периодичности.

Однако анализ вариантов графического изображения ПСЭ в хронологической последовательности их появления представляет огромный самостоятельный интерес. Закономерности появления этих вариантов, выявление их специфики оказываются важным аспектом истории учения о периодичности, находящейся в зависимости от многих фундаментальных открытий в области химии и физики.

За все время существования учения о периодичности различными авторами было предложено огромное количество вариантов графического изображения ПСЭ. Точное их число едва ли может быть установлено. Дело в том, что наряду с опубликованными вариантами (в журнальных статьях, монографиях, учебниках, в виде отдельных отрывков и т. д.) существует множество не опубликованных по тем или иным причинам. Как показывает практика, поток предлагаемых «новых», «более рациональных» и т. п. вариантов графического изображения ПСЭ не иссякает и в настоящее время. Конечно, немалая доля таких вариантов — это чисто искусственные построения, зачастую вступающие в противоречие с действительностью — с реальным, экспериментально установленным характером изменения свойств химических элементов. Но появляется и немало вариантов, которые, казалось бы, не вступают в противоречие с опытными данными. Появление таких вариантов в большинстве случаев диктуется стремлением их авторов предложить свою, «оптимальную» форму графического изображения ПСЭ. Это является следствием, с одной стороны, печального заблуждения, что, дескать, нетрудно придумать новую модификацию ПСЭ, видоизменив какие-либо частные детали ее структуры, а с другой — незнанием исторической эволюции графических форм системы элементов. На проверку оказывается, что подавляющее большинство предложенных вариантов не что иное, как повторение пройденного.

Уже только с этих позиций составление сводки опубликованных вариантов ПСЭ имеет немалую практическую ценность.

Попытки такого рода обобщений предпринимались неоднократно. Хронологически первой является сводка М. А. Блоха (1934 г.), в которой собрано 30 вариантов ПСЭ без всяких комментариев [6]. Эта сводка историко-научной ценности не представляет. Г. и М. Кваммы (1934 г.) подошли к проблеме значительно шире, дав краткое описание 110 вариантам ПСЭ, из которых 29 проиллюстрировано [7]. В монографии И. ван Спронсена (1969 г.) представлено 50 вариантов ПСЭ, которые кратко прокомментированы с точки зрения различных аспектов учения о периодичности [8].

В наиболее обстоятельных сводках Э. Мазурса (1-е изд. — 1956 г., 2-е изд. — 1974 г.) достаточно полно представлена библиография работ, в которых предлагались новые варианты ПСЭ [9, 10]. В первом издании представлено 93 варианта, во втором — 117, большинство из которых повторяют варианты, проиллюстрированные в первом издании. В основу систематизации положен структурный принцип, т. е. классификация вариантов ПСЭ по графическому способу изображения. Варианты, представленные в сводках Э. Мазурса, дополнены, обобщены и даже дорисованы самим автором, т. е. приведены как бы «синтезированные» варианты ПСЭ, соответствующие современным представлениям и, следовательно, совершенно не адекватные вариантам, содержащимся в первоисточниках. Такой принцип систематизации не позволяет проследить эволю-