

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

Вальтер Ритц как физик-теоретик и его исследования по теории атомных спектров

М.А. Ельяшевич, Н.Г. Кембровская, Л.М. Томильчик

Дан историко-методологический анализ научного наследия выдающегося швейцарского физика Вальтера Ритца (1878–1909), основанный на изучении полного собрания его трудов, изданного в 1911 г. После общей характеристики трудов Ритца, включающей работы по спектроскопии, вариационному методу и электродинамике, подробно рассмотрены его фундаментальные исследования по теории атомных спектров. Обсуждены упругостная и магнитная модели атома, предложенные Ритцем для объяснения атомных спектров в рамках классического подхода. Показано, что обобщенные формулы Бальмера и Ридберга и комбинационный принцип, послужившие впоследствии базой для формулировки боровского условия частот, были получены Ритцем в качестве строгих математических следствий его моделей, а не носили, как это принято считать, полуэмпирический характер.

PACS numbers: 01.65.+g, 32.30.–r

Содержание

1. Общая характеристика трудов Ритца (457).
 2. Состояние теоретической спектроскопии к началу XX в. (461).
 3. Диссертация Ритца по теории сериальных спектров и его упругостная модель атома (466).
 4. Магнитная модель атома и комбинационный принцип (472).
 5. Заключение (478).
- Список литературы (478).

1. Общая характеристика трудов Ритца

Для физиков имя швейцарского ученого начала XX в. Вальтера Ритца не нуждается в особых рекомендациях. В спектроскопии с именем Ритца связывают прежде всего комбинационный принцип, сыгравший важную роль при создании Н. Бором в 1913 г. первоначальной квантовой теории атома и его спектров. Хорошо известен математикам и успешно применяется в теоретической физике вариационный метод Ритца, широко представленный не только в соответствующей монографической и учебной

литературе, но и в энциклопедических изданиях. При изложении истории возникновения релятивистских представлений содержащийся в работах Ритца постулат о сложении скорости света со скоростью его источника (так называемая баллистическая гипотеза) приводится в качестве хрестоматийного примера обреченности любой попытки создания альтернативы специальной теории относительности (СТО).

Вместе с тем, можно смело утверждать, что подлинное место научного творчества Ритца как выдающегося физика-теоретика, его действительная роль в предыстории создания теоретической спектроскопии намного значительнее, чем это принято считать, а истинный масштаб и своеобразие его личности еще полностью не оценены по достоинству. Основание для такого утверждения дает внимательное ознакомление с содержанием полного собрания научных трудов Ритца [1], имеющего объем свыше 500 страниц и опубликованного в 1911 г. в Париже известным издательством Готье–Виллар по инициативе Швейцарского физического общества при активном содействии группы ученых из Геттингена, Института Франции (объединяющего пять академий, включая Французскую академию "бессмертных" и Академию наук) и Федеральной политехнической школы в Цюрихе (Швейцария). Однотомник представляет собой посмертное издание трудов молодого ученого, скончавшегося в 1909 г. в возрасте 31 года и активно работавшего в науке лишь с 1902 по 1909 гг. (притом с трехлетним перерывом из-за болезни). В начале однотомника в кратком обращении к читателям (Avertissement) его составители пишут, что Швейцарское физическое общество "не только предполагало, способствуя знакомству с научными работами редкой красоты, привлечь еще раз внимание физиков и математиков к труду самого изысканного ума (d'un esprit d'élite)". Но оно "убеждено,

М.А. Ельяшевич. Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова АН Беларуси, 220072 Минск, ул. П. Бровки 15, Беларусь
Тел. (0172) 39-52-06, Факс (0172) 32-25-13

Н.Г. Кембровская. Белорусский государственный университет. Физический факультет, 220080 Минск, просп. Ф. Скорины 4, Беларусь
Тел. (0172) 26-58-34

Л.М. Томильчик. Институт физики им. Б.И. Степанова АН Беларуси, 220072 Минск, просп. Ф. Скорины 70, Беларусь
Тел. (0172) 39-45-59, Факс (0172) 39-31-31

Статья поступила 7 июля 1994 г.,
после доработки 19 декабря 1994 г.

что, облегчая распространение новых и смелых идей, благоприятствует прогрессу Науки" ([1], с. V).

Включенные в труды Ритца [1] 25 работ 1902–1909 гг. содержат его исследования в области физики и математики по трем тематически различным направлениям.

Первое из этих направлений, развивавшееся Ритцем на протяжении данного периода, связано со спектроскопией и включает 13 работ, начиная с его диссертации 1902 г. "К теории сериальных спектров" ([1], работа I, с. 1–77), в которой он применил для объяснения закономерностей в атомных спектрах упругостную модель атома, базирующуюся на классических представлениях. Основная часть диссертации, представляющей собой обширное теоретическое исследование, была опубликована Ритцем в виде большой статьи в 1903 г. [2]. В том же году он напечатал краткое ее изложение [3] и небольшую статью "О спектре калия" [4]. От упругостной модели Ритц впоследствии отказался и в 1907 г. опубликовал две небольшие работы "О происхождении сериальных спектров" [5, 6], в которых появилась идея магнитной, тоже классической, модели атома. Эту идею Ритц реализовал в большой работе 1908 г. "Атомные магнитные поля и сериальные спектры" [7], посвященной магнитной модели атома, а в работе "О новом законе сериальных спектров (предварительное сообщение)" [8], опираясь на эту модель, он впервые сформулировал комбинационный принцип для сериальных атомных спектров в качестве общего спектроскопического закона. Более сжатое изложение этой важной работы, опубликованной на немецком языке, было напечатано в том же 1908 г. на английском [9]. К 1909 г. относятся написанная по-французски обобщающая статья Ритца "Линейчатые спектры и строение атома" [10], а также две небольшие статьи "О нескольких аномальных эффектах Зеемана в спектре тория" [11] и "Серии в спектре бария" [12]. Статьи Ритца по спектроскопии занимают около 1/3 всего объема его трудов.

Второе направление исследований Ритца было генетически связано с математическими методами, примененными Ритцем в его диссертации при моделировании частот колебаний атома колебаниями двумерной системы типа упругой квадратной пластины. Он предложил новый метод решения задач вариационного исчисления и применил его к ряду конкретных случаев. По этому направлению Ритц опубликовал в 1908 г. большую работу "О новом методе решения некоторых вариационных задач математической физики" [13] и более краткую статью "О новом методе решения некоторых граничных задач" [14], а в 1909 г. появилась его обширная публикация, посвященная важному применению нового метода, "Теория поперечных колебаний квадратной пластины со свободными границами" [15]. Эти три статьи составляют около 1/4 объема трудов Ритца.

Наконец, третье направление работ было связано с попыткой Ритца радикально реконструировать электродинамику на базе альтернативного максвелловскому бесполевого подхода, восходящего еще к К. Гауссу и Б. Риману. К данному направлению относятся 9 работ Ритца (более 1/3 всего объема его трудов), из них 8 опубликованных в 1908–1909 гг. и включавших очень большую статью "Критические исследования по общей электродинамике" [16] и более краткую статью на ту же тему "Критические исследования электродинамических теорий Кл. Максвелла и Г.-А. Лоренца" [17], статьи "О

роли эфира в физике" [18], "Гравитация" [19] и "Об основах электродинамики и о теории черного излучения" [20]. Работу [20] критиковал А. Эйнштейн в известной статье 1909 г. "О проблеме излучения" [21], и дискуссии с Эйнштейном были посвящены статья Ритца "К современному состоянию теории излучения (возражение на статью А. Эйнштейна)" [22] и совместная с Эйнштейном краткая заметка под тем же названием [23]. Осталась в рукописи и была опубликована лишь в трудах вступительная геттингенская лекция "Принцип относительности в оптике" ([1], работа XXVI, с. 509–518).

Следует подчеркнуть, что ярко выраженный пик научной активности Ритца приходится на два последние года его жизни — в течение 1908–1909 гг. было опубликовано 18 его работ, общим объемом около 400 страниц, посвященных всем трем направлениям его исследований.

Имя Ритца приобрело широкую известность еще при его жизни, о чем свидетельствует и сам факт публикации полного собрания трудов ученого сразу после его смерти, а его работы по комбинационному принципу и по вариационному методу получили признание современников. Ритца высоко ценили известные спектроскописты Г. Кайзер, К. Рунге и Ф. Пашен, признанные классики науки физик Г. Лоренц и математики Д. Гильберт и А. Пуанкаре, с ним вел уважительную научную дискуссию А. Эйнштейн [21, 23], о его безвременной кончине горько сожалели такие ученые, как Д. Рэлей [24], А. Зоммерфельд ([25], с. 286) и Д.С. Рождественский ([26], с. 8). Обстоятельное предисловие к трудам Ритца было написано известным специалистом в области магнетизма П. Вейсом ([1], с. VII–XXII) и содержит, в частности, высокую оценку вариационного метода Ритца, данную Пуанкаре. Знакомство со спектроскопическими исследованиями Ритца послужило Бору одним из стимулов к формулировке второго постулата первоначальной квантовой теории атома и его спектров — знаменитого условия частот, а квантовая интерпретация известных спектроскопических поправок в спектральных терминах, исследованных Ритцем еще в 1902 г., в рамках чисто классического подхода (поправки Ридберга и поправки, введенной самим Ритцем и носящей его имя), составила впоследствии содержание специальных исследований Зоммерфельда, Бора, Шрёдингера и Борна.

Характеризуя научное творчество Ритца, необходимо подчеркнуть, что современная историография, посвященная ему, на редкость скудна. Более известна, хотя и требует уточнения, лишь история создания вариационного метода Ритца; отметим математические монографии С.Г. Михлина [27] и С. Гулда [28], в которых приведены относящиеся к ней интересные (правда, несколько фрагментарные) сведения. Полностью отсутствует анализ упругостной и магнитной моделей атома, предложенных Ритцем для объяснения спектральных закономерностей, не рассмотрено, как именно был открыт комбинационный принцип, который обычно упрощенно считают эмпирически установленным Ритцем в 1908 г. (см., например, фундаментальный общий курс физики Д.В. Сивухина [29], с. 62). Практически не уделяется места работам Ритца и при изложении истории электродинамики, хотя они, несомненно, этого заслуживают. Единственной в мировой литературе публикацией, специально посвященной описанию жизненного пути ученого и анализу его научной деятельности в целом,

является, по-видимому, статья известного американского историка науки П. Формана, напечатанная в томе 11 многотомного словаря научной биографии, вышедшем в свет в 1976 г. ([31], с. 475). Этот превосходно написанный и весьма информационно насыщенный очерк, к сожалению, мало известен физикам, как и само полное собрание трудов [1]. В нашей работе мы будем широко использовать материалы публикации Формана, преимущественно в той части, которая касается фактов биографии Ритца.

Вальтер Ритц родился в г. Сионе (Швейцария) 22 февраля 1878 г. в семье известного художника-пейзажиста Рафаэля Ритца. После окончания колледжа в 1895 г. он посещал технический курс в лицее и в 1897 г. поступил в Федеральную политехническую школу в Цюрихе. Через некоторое время он отказался от первоначального намерения стать инженером и перешел на математическое отделение этой школы (студентом которого в то время был и Эйнштейн). Весной 1901 г. Ритц переехал в Геттинген. Здесь он учился в университете в основном у физиков В. Фойгта и Э. Рикке, слушал лекции математиков Д. Гильберта и Ф. Клейна, физика М. Абрагама и других известных ученых.

Уже упоминавшуюся диссертационную работу по теории спектров ([1], с. 1) Ритц выполнил в течение 1902 г. и защитил ее 19 декабря того же года с высшей оценкой "summa cum laude" ("с высшей похвалой"); выбор темы диссертации по теории спектров соответствовал интересам профессоров Фойгта и Рикке. После защиты диссертации Ритц отправился в Голландию в Лейден, по пути (в Ганновере) встретившись с Рунге для обсуждения спектроскопических проблем. В Лейдене Ритц в течение шести недель посещал лекции и семинары Лоренца вместе с П. Эренфестом, с которым познакомился и подружился в Геттингене ([33], с. 32) и на интеллектуальное развитие которого, как подчеркивает Д. Клейн ([25], с. 165), оказал огромное влияние. Ритц покинул Лейден, по словам Формана, "мало склонившись (или вообще не склонившись) к взглядам Лоренца" ([31], с. 476).

В мае и июне 1903 г. Ритц работал в институте Кайзера в Бонне, где были созданы наилучшие, если говорить о Германии тех лет, условия для спектроскопических исследований: ему удалось экспериментально обнаружить недостающую линию диффузной серии калия [4], которую он предсказал еще в своей диссертации. В конце 1903 г. Ритц уехал в Париж и, по рекомендации Вейсса, был принят в лабораторию Э. Коттона, в которой занимался изготовлением фотопластинок, чувствительных в инфракрасной области спектра. Выбор этой частной задачи был связан с важностью изучения данной области спектров различных химических элементов.

В июле 1904 г. Ритц был вынужден вернуться в Швейцарию из-за резкого ухудшения здоровья и в течение последующих трех лет пытался его восстановить на различных легочных курортах. За этот период он ничего не опубликовал, кроме небольшой статьи о фотографировании в инфракрасной области спектра [34]. С начала 1907 г. Ритц возобновил интенсивную научную деятельность, несмотря на плохое здоровье. С сентября 1907 г. он работал у Пашена в г. Тюбингене, который был одним из центров спектроскопических исследований в Германии. Весной 1908 г. Ритц переехал в Геттинген, где был радушно встречен в университете и квалифицирован

как лектор, хотя он уже не имел достаточно сил для чтения лекций. Подготовленная им вступительная лекция (Antrittsrede zur Habilitation) была благожелательно принята жюри, в которое входили Гильберт, Минковский, Фойгт и Рунге ([1], с. XI), и была прочитана 5 марта 1909 г. (Г. Минковский умер незадолго до этого, 12 января 1909 г.).

Ритц скончался 7 июля 1909 г. от туберкулеза¹. Его одержимость наукой характеризуют слова, сказанные им в этот день медицинской сестре, которая за ним смотрела: "Хорошо ухаживайте за мной, сестра, — так необходимо, чтобы я прожил еще несколько лет для Науки" (там же).

Во всей своей научной деятельности Ритц проявил себя как глубокий физик-теоретик, тонко понимавший физическую сущность изучаемых проблем и блестяще владевший математическими методами.

Ниже мы подробно рассмотрим спектроскопические исследования Ритца и тесно связанные с ними его попытки построения атомных моделей, — сперва упругостной, а затем магнитной. Такой выбор продиктован большим значением вклада Ритца в установление важнейших спектроскопических законов. Рассмотрение этого вклада особенно важно потому, что данное направление исследований Ритца, оказавшееся наиболее существенным для развития современной физики, получило совершенно недостаточное освещение как в физической, так и в историко-научной литературе. Отсутствие должного внимания со стороны физиков и историков науки к этой линии исследований Ритца, несомненно, связано с тем, что его подход был полностью классическим, а последующее развитие квантовой теории атомных спектров, казалось бы, должно было полностью обесценить его теоретическую аргументацию. И тем не менее, остается удивительным, хотя сегодня и мало кому известным фактом то, что Ритц сумел построить такие математические модели, из которых достаточно логично получались в качестве естественных следствий явные аналитические выражения для спектральных термов и их разностей, не только хорошо согласующиеся с экспериментом, но и подтвержденные впоследствии квантовой теорией.

Мы не будем детально разбирать исследования Ритца по его вариационному методу и по электродинамике. В отношении вариационного метода необходимо отметить, что это направление широко известных работ Ритца характеризует его прежде всего как математика и довольно подробно освещено в научной литературе, в частности монографической (см., например, известную книгу Л.В. Канторовича и В.И. Крылова [36]). Здесь мы ограничимся кратким рассмотрением некоторых вопросов, касающихся истории создания метода, а также вопроса об его оригинальности. Как известно, основная

¹ Совсем незадолго до этого Ритца посетил А.Ф. Иоффе, близкий друг работавшего в то время в С.-Петербурге Эренфеста. Иоффе писал Эренфесту, что говорил с Ритцем о многом, включая теорию квантов, и что Ритц был очень рад поклоню от Эренфеста ([35], с. 264). А вскоре Эренфест сообщил Иоффе, что получил от матери Ритца известие о его смерти: 7 июля он "тихо почил вследствие кровоизлияния". Эренфест писал: "Его смерть вызвала у меня прежде всего такое чувство, как все же, значит, все просто, как полностью все решается" ([35], с. 45). В предисловии к книге [35] ее составитель В.Я. Френкель отмечает дружбу Эренфеста в Геттингене с "талантливейшим студентом из Швейцарии В. Ритцем".

идея применения вариационного метода к решению задачи об интегрировании при заданных начальных и краевых условиях — в ее замене задачей об отыскании функции, сообщающей экстремум некоторому интегралу. Родоначальником подобного подхода является П. Дирихле [37]. Однако всеобщее внимание к вариационному методу было привлечено после появления классических работ Ритца 1908 и 1909 гг. [13–15], история создания которых достаточно любопытна [31]. Парижская академия наук учредила еще в конце 1904 г. премию за лучшую работу по усовершенствованию в каком-то важном отношении теории анализа, связанной с равновесием пластины в жесткой рамке, что очень близко примыкало к тем математическим задачам, которые Ритцу пришлось решать в своей диссертации. Ритц быстро выполнил работу на соискание объявленной премии, однако представительное жюри, в состав которого входил Пуанкаре, совершенно игнорировало работу Ритца. Лишь после опубликования в 1908 г. работ [13, 14] вариационный метод Ритца вызвал настолько быстрый и положительный резонанс, что уже в апреле 1909 г. Пуанкаре разыскал Ритца в Геттингене специально для того, чтобы принести извинения от имени Парижской академии за допущенную несправедливость и сообщить о намерении академии присудить ему премию этого года. Она была присуждена Ритцу уже после его смерти ([1], с. X; [31], с. 438).

Ритц предложил общий метод, область применимости которого значительно шире поставленной первоначально задачи. Эффективность этого метода он убедительно показал на примере четырех конкретных задач. Первая из них совпадала с конкурсной темой, объявленной Парижской академией, далее следовали: решение задачи Дирихле в ее классической постановке (т.е. отыскание гармонической функции по ее значениям, заданным на границе рассматриваемой области), применение метода к обыкновенным дифференциальным уравнениям с переменными коэффициентами и, наконец, применение метода к колебаниям струны. Метод Ритца быстро завоевал признание и стал эффективным рабочим инструментом в разных областях математической и теоретической физики; он нашел, в частности, широкое применение при расчетах физических характеристик квантовомеханических систем ([38, 39]). Этот метод лег в основу нового направления в прикладной математике. Отметим развернутую оценку метода Ритца, которую дал Пуанкаре (см. [1], с. XV, XVI), подчеркивавший, что "это метод инженера". В заключение заметим, что в чисто историческом плане интересен вопрос о степени оригинальности самого подхода Ритца, поскольку в имеющейся литературе на это не существует единой точки зрения. Преобладающей является та точка зрения, согласно которой единоличное авторство Ритца признается совершенно безоговорочно. С другой стороны, имеются такие источники, где в качестве автора обсуждаемого подхода называется также Рэлей (метод Рэлей–Ритца). Более того, известно, что сам Рэлей прямо претендовал на приоритет в формулировке вариационного метода и в статье 1911 г. [24] он, чрезвычайно высоко оценивая "замечательный мемуар Ритца", вместе с тем выразил удивление тем, "что Ритц считает свой метод новым" ([24], с. 226). Далее Рэлей ссылается на ряд своих работ ([40–42]). Внимательный анализ всех названных работ Рэрея показывает, что отправной точкой его

подхода является та же основная мысль, что и у Ритца, о сведении вариационной задачи к более простой задаче на экстремум функции. Однако Рэлей ограничивался исключительно колебательными задачами, тогда как у Ритца математическая проблема была сформулирована в общей форме.

О том, что Ритц пришел к формулировке вариационного метода совершенно независимо от Рэрея, говорит факт отсутствия в его работах ссылок на Рэрея. Учитывая характерную для Ритца подчеркнутую шепетильность в ссылках на литературные источники и его уважение к научному авторитету Рэрея, следует сделать вывод, что Ритц не был знаком с методом Рэрея и пришел к основной идее метода совершенно независимо от Рэрея; на это прямо указывал и Р. Курант в статье [43]. Представляется, что наиболее адекватная оценка реального соотношения подходов Рэрея и Ритца содержится в монографии Михлина, который писал, что "в применении к задачам колебаний метод Ритца является далеко идущим обобщением "метода Рэрея"" ([27], с. 15).

Анализ вопросов, связанных с трудами Ритца по электродинамике, важен для его характеристики как физика-теоретика и требует специального, более подробного исследования. Такое исследование было проведено двумя из авторов (Л.М. Томильчиком и М.А. Елъяшевичем)², а здесь необходимо подчеркнуть, что нельзя согласиться с чисто негативной оценкой электродинамических работ Ритца, составляющих весьма значительную часть его научного наследия. Сейчас можно с уверенностью сказать, что такая оценка, распространенная в литературе, справедлива лишь отчасти. Дело в том, что обычно внимание фиксируется исключительно на том пункте общей концепции Ритца, который связан с отказом от одного из основных постулатов специальной теории относительности — принципа независимости скорости света от скорости движения источника. Баллистическая гипотеза Ритца действительно оказалась неверной и была опровергнута прямым экспериментом. Подробный анализ многочисленных принципиальных трудностей, возникающих в электродинамике и оптике в случае принятия этой гипотезы, содержится в классической монографии В. Паули "Теория относительности" ([44]). Критические замечания Паули относятся к "эмиссионному" подходу, а изложение теоретической концепции Ритца не входило в задачу Паули. В действительности Ритц получил свои результаты не тем способом, который указывал Паули; а самое важное, что при этом осталась вне поля зрения та исследовательская программа, которую пытался реализовать Ритц. Эта программа содержала ряд существенных аспектов, логически совершенно не связанных с баллистической гипотезой, и имела достаточно богатую историческую традицию, основанную на альтернативном максвелловскому бесполом подходе, с учетом запаздывания. Этот подход восходит к Гауссу [45] и Риману [46] и впоследствии, уже в середине XX в., был использован Р. Фейнманом и показал себя в общем вполне жизнеспособным (см. "Нобелевскую лекцию" Фейнмана [47] и особенно статьи Д. Уилера и Фейнмана [48, 49]). Бесполовой подход продолжал развиваться и в последующие годы (см., например, монографию [50]). В работах Ритца по элект-

² Результаты этого исследования намечено опубликовать в отдельной статье.

родинамике отчетливо выделяются критическая и конструктивная части, каждая из которых заслуживает дальнейшего историко-методологического анализа. Такой анализ не входит, однако, в задачу данной статьи.

В дальнейшем мы не будем касаться исследований Ритца по вариационному методу и по электродинамике и сосредоточим наше внимание на его спектроскопических исследованиях. Для понимания роли данных исследований Ритца необходимо отчетливо представлять себе состояние теоретической спектроскопии к началу его научной деятельности (1902 г.); этому посвящен раздел 2 нашей работы, а его изложение примыкает к статье авторов в "УФН" "Ридберг и развитие атомной спектроскопии" [51]. Основными являются разделы 3 и 4. В разделе 3 дан анализ диссертации Ритца по теории серийных спектров и разработанной им магнитной модели атома, а раздел 4 посвящен его магнитной модели атома и комбинационному принципу. Раздел 5 содержит краткое общее заключение.

2. Состояние теоретической спектроскопии к началу XX в.

После открытия спектрального анализа в 1859 г. Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом была накоплена обширная совокупность экспериментальных данных по атомным спектрам, в которых наблюдаются спектральные серии — последовательности спектральных линий, сходящиеся к определенным границам (в шкалах длин волн λ или волновых чисел $\nu = 1/\lambda^3$). Как известно (см., например, [52]), серийная структура была обнаружена для водорода (серия Бальмера) и для щелочных, щелочноземельных и других элементов (характерные главные, резкие и диффузные серии). К 1902 г. — началу научной деятельности Ритца — данные по серийным атомным спектрам были систематизированы, с одной стороны, шведским ученым Й. Ридбергом, а с другой — немецкими спектроскопистами Г. Кайзером и К. Рунге, на основе найденных ими формул, которые носили достаточно общий характер и выполнялись с высокой степенью точности (особенно у Кайзера и Рунге). Решающую роль сыграли здесь работы Ридберга (во введении мы уже сослались на статью авторов в "УФН" [51]; в ней был дан подробный анализ вклада Ридберга в развитие атомной спектроскопии). Ридберг впервые для серийных атомных спектров (в фундаментальной работе 1890 г. [53]) представил волновые числа спектральных линий как разности двух членов (двух спектральных термов, по современной терминологии). Эти члены имеют вид

$$T_m = \frac{N}{(m + \mu)^2}, \quad (1)$$

где m — положительное целое число, изменяющееся от некоторого небольшого фиксированного значения до ∞ , N — универсальная постоянная (получившая имя Ридберга и обозначаемая теперь через R), а μ (поправка Ридберга) — постоянная, характерная для определенной спектральной серии (в частности главной, резкой, диффузной) данного элемента и равная нулю для водорода.

³ Мы в дальнейшем обозначаем, как это принято в спектроскопии, через ν и волновое число (обычно выражаемое в см^{-1}) и частоту $\nu = c/\lambda$ (выражаемую в обратных секундах, с^{-1}), где c — скорость света.

Предложенную Ридбергом общую формулу для линий спектральных серий можно записать в виде (см. [51], формула (13))

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = T_{m_1} - T_{m_2} = \frac{N}{(m_1 + \mu_1)^2} - \frac{N}{(m_2 + \mu_2)^2}. \quad (2)$$

При постоянном m_1 и переменном m_2 получается определенная спектральная серия, линии которой сходятся к некоторой границе при $m_2 \rightarrow \infty$. В случае водорода ($\mu_1 = \mu_2 = 0$) при $m_1 = 2$ и $m_2 = 3, 4, 5, \dots$ получается формула для хорошо известной серии Бальмера, а при произвольных m_1 и m_2 — так называемая обобщенная формула Бальмера

$$\nu = N \left(\frac{1}{m_1^2} - \frac{1}{m_2^2} \right), \quad (3)$$

которая в таком виде приводилась впоследствии Ритцем в его диссертации ([1], с. 13) и других его работах (с обозначениями $m_1 = n$ и $m_2 = m$). Выражение (2) следует рассматривать как первоначальную формулировку комбинационного принципа, более общая формулировка которого была дана впоследствии Ритцем (см. раздел 4).

Кайзер и Рунге предложили для спектральных серий альтернативную формулу вида

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = a + bm^{-2} + cm^{-4}, \quad (4)$$

содержащую три постоянные a , b и c , характерные для определенной серии данного элемента.

Весьма существенно, что Ридберг сформулировал программу установления общей связи между спектральными характеристиками вещества и его внутренней структурой и реализовал ее как решение задачи о систематизации спектроскопического материала в рамках некоторой полуэмпирической схемы, носящей тем не менее достаточно простой и универсальный характер (подробнее см. [51], с. 149). Он дискутировал с Кайзером и Рунге, принципиально возражавшими против целесообразности поисков универсальной функции и ставившими в качестве единственного критерия правильности предлагаемых формул возможно более точное воспроизведение данных опыта. Прав оказался Ридберг, глубокий физический смысл результатов которого выяснился, как известно, значительно позже, только в 1913 г., в результате разработки Бором квантовой теории атома и его спектров, когда была установлена пропорциональность спектральных термов значениям энергий квантованных состояний атомов и на основе соотношения (2) было сформулировано условие частот ⁴.

Работы Ридберга стали завершением в конце XIX в. первого этапа установления спектральных закономерностей, для которого были характерны поиски некоторых достаточно общих зависимостей путем систематизации опытных данных на основе эмпирических и полуэмпирических схем. Как мы увидим в дальнейшем, завершением в первом десятилетии XX в. второго этапа установления таких закономерностей, связанного с

⁴ Впоследствии Кайзер в своей неопубликованной автобиографии с сожалением вспоминал, что он и Рунге "упустили действительный ключ к пониманию серий линий с точки зрения строения атома. Это впервые было сделано Ридбергом благодаря блестящей идее представить частоту спектральной линии как разность двух термов" ([44], с. 138).

попытками их теоретического обоснования, стали исследованием Ритца, который, в отличие от Ридберга с его полуэмпирическим подходом, получил свои результаты, опираясь на определенные теоретические модели.

Для понимания работ Ритца по теоретической спектроскопии необходимо иметь, как мы уже подчеркивали во введении, отчетливые представления о состоянии данной области исследований к началу его работ в 1902 г. К этому времени общая ситуация в теории взаимодействия электромагнитного излучения с веществом характеризовалась полным отсутствием каких-либо серьезных теоретических критериев, которые позволяли бы правильно оценить найденные закономерности в атомных спектрах и, в частности, сделать выбор между формулами Ридберга и формулами Кайзера и Рунге.

Хотя адекватное физическое объяснение эмпирических закономерностей в атомных спектрах и установление их связи со строением вещества стали возможными, как мы хорошо знаем, лишь на базе квантовых представлений, весьма поучительна богатая история попыток классического описания этой области явлений. Здесь, вне всякого сомнения, совершенно исключительное место принадлежит теоретическим исследованиям Ритца, который сумел прийти к ряду принципиально новых правильных выводов, оставаясь полностью на позициях классической физики.

Первые попытки теоретического обоснования спектральных закономерностей предпринимались еще на рубеже 70-х годов прошлого столетия. Однако они не имели успеха из-за отсутствия в то время адекватных физических представлений о природе оптического излучения и структуре атома. Признание в конце XIX в. научным сообществом электромагнитной теории Максвелла и открытие электрона, возникновение электронной теории Лоренца и ее впечатляющий успех в объяснении эффекта Зеемана создали совершенно новые возможности для теоретического объяснения спектральных закономерностей.

Известно, что законы электричества и магнетизма нашли адекватное выражение в электродинамике Максвелла [55, 56], создание которой было по существу полностью завершено к началу 70-х годов XIX в. Наиболее важными следствиями его теории явились установление электромагнитной природы света и предсказание электромагнитных волн. Однако в течение почти двух десятилетий идеи и результаты Максвелла не привлекали должного внимания исследователей и лишь после знаменитых работ Герца конца 80-х годов по экспериментальному обнаружению электромагнитных волн [57] (см. также [58], с. 203–231) значение электромагнитной теории было оценено по достоинству. Как отмечал Бор в своем докладе 1931 г. "Максвелл и современная теоретическая физика", посвященном столетнему юбилею ученого, "теория Максвелла не только была исключительно плодотворна в истолковании явлений, но и дала максимум того, что может дать какая бы то ни было теория, а именно способствовала различным предположениям и управляла развитием за пределами ее первоначальной применимости". Далее Бор подчеркивал, что применение "идей Максвелла к атомной теории ... составляет целую главу физики" ([59], с. 72).

Приняв гипотезу о существовании дискретных электрических зарядов в структуре вещества, Лоренц предложил экстраполировать уравнения Максвелла на

микроскопический уровень, т.е., говоря словами де Бройля, рассматривать теорию Максвелла как "пригодную для описания явлений, происходящих в атоме" ([60], с. 61). В фундаментальной работе 1892 г. "Электромагнитная теория Максвелла и ее применение к движущимся телам" (см. [61], с. 164–343) Лоренц изложил свои основные физические предположения следующим образом: "Достаточно будет допустить ..., что все весомые тела содержат множество маленьких частичек, заряженных положительно или отрицательно, и что электрические явления вызываются смещением этих частиц. Согласно этой точке зрения электрический заряд образован избытком частиц, заряды которых имеют определенный знак" ([61], с. 228).

Первым серьезным успехом теории Лоренца, которая после открытия электрона получила название электронной (а до этого он называл ее ионной), явилось объяснение законов дисперсии, интерпретированных к тому времени в рамках упругостной теории. Так, развивая идею Френеля об учете влияния молекул вещества на частички эфира, Коши еще в 1835 г. [62] предложил вариант формулы, выражающей зависимость показателя преломления n вещества от длины волны, $n = A + B/\lambda_0^2 + C/\lambda_0^4 + \dots$, где λ_0 — длина волны в вакууме, A, B, C — константы, значения которых для каждого вещества должны определяться из опыта. Эта работа представляет несомненный интерес как исторически первая демонстрация того факта, что волновая теория в состоянии объяснить дисперсию света. Открытие явления аномальной дисперсии (Ф. Леру, 1862 г., [63]), дальнейшее исследование методом скрещенных призм связи этого явления с поглощением света (А. Кундт, 1871 г., [64]) позволили В. Зеллмейеру в 1872 г. [65] дать полную теорию, основывающуюся на представлении о взаимодействии молекул среды и эфира. Особенностью теории Зеллмейера явилось допущение о том, что молекулы имеют собственные частоты колебаний, характерные для данного вещества, откуда и возникает зависимость показателя преломления от частоты. На основе электронной теории Лоренц смог определить форму дисперсионных кривых путем решения механической задачи о движении квазиупруго связанного электрического заряда (с учетом затухания) под действием вынуждающей силы, источником которой является внешнее электрическое поле монохроматической световой волны, гармонически зависящее от времени (см. его работы, в частности статьи 1898 г. "Оптические явления, связанные с зарядом и массой ионов", I, II [66], с. 17–40).

Особенно существенным результатом исследований Лоренца стало создание им на основе электронной теории классической теории расщепления спектральных линий атомов в магнитном поле — важнейшего спектроскопического эффекта, открытого и подробно исследованного голландским физиком П. Зееманом в 1896–1897 гг., сразу вызвавшего исключительно большой интерес и получившего его имя. Важным этапом в развитии теоретической спектроскопии явилось объяснение Лоренцем особенностей эффекта Зеемана, которое показало, с одной стороны, возможности классической электронной теории, а с другой стороны, ее ограниченность. Заслуживает рассмотрения история открытия и объяснения эффекта Зеемана, сыгравших большую роль в становлении квантовой теории атома и квантовой механики.

Как известно, первым явлением, в котором обнаружилась связь между оптическими и электромагнитными явлениями, было вращение плоскости поляризации света в оптически неактивных веществах под действием магнитного поля — магнитооптический эффект Фарадея, открытый им в 1845 г. [67]. Это открытие стимулировало дальнейшие исследования в области магнито- и электрооптики, одним из результатов которых стало открытие Д. Керром в 1877 г. магнитооптического эффекта поворота плоскости поляризации света при отражении от полюса магнита [68] (до этого в 1875 г. Керр обнаружил ставший широко известным электрооптический эффект двойного лучепреломления в электрическом поле [69], тоже получивший его имя). Еще в 1862 г. Фарадей изучал действие магнитного поля на спектральные линии щелочных металлов в пламени (это были самые последние его опыты), но не обнаружил какого-либо эффекта [70], что было связано с недостаточной разрешающей силой его спектрального прибора при тех магнитных полях, которые он применял в своих опытах. Об этих опытах Максвелл в статье 1878 г. о Фарадее для британской энциклопедии [71] писал: "...мы упомянем о том, что в 1862 г. он избрал вопрос о связи между магнетизмом и светом предметом своей самой последней работы. Он пытался, но безуспешно, обнаружить какие-либо изменения в спектральных линиях пламени, подверженного действию мощного магнита ([71], с. 216).

Зеeman, работавший в Лейденской лаборатории Х. Камерлинг-Оннеса, занимался в 90-е годы XIX в. детальным изучением магнитооптического эффекта Керра и пытался также проверить, не влияет ли магнитное поле на спектр пламени, однако с отрицательным результатом [72]. Но затем он познакомился со статьей Максвелла [71] о Фарадее и возобновил опыты. В самом начале первой английской статьи (март 1897 г.) об открытом им новом явлении, "О влиянии магнетизма на природу света, испускаемого веществом" [73]⁵, Зеeman писал: "Если Фарадей (Jf a Faraday) думал о возможности упомянутой выше связи, то может заслуживать внимания попытка повторить опыт с отличными вспомогательными устройствами современной спектроскопии". И опыт Зеемана увенчался успехом — он обнаружил заметное уширение *D*-линий натрия в пламени, помещенном между полюсами магнита. Именно этот результат был доложен Амстердамской академии наук 31 октября 1896 г. Камерлинг-Оннесом и присутствующий на заседании Лоренц смог через несколько дней не только дать объяснение нового эффекта, но и предсказать ряд его важных характеристик, в том числе поляризацию краев уширенной линии. Сущность этого объяснения сам Лоренц (в начале статьи "Влияние магнитного поля на испускание света" [75]) сформулировал следующим образом: "Ограничиваясь рассмотрением одной-единственной спектральной линии, достаточно предположить, что каждая светящаяся молекула (или атом) содержит один-единственный подвижный ион, который подвергается, как только покинет свое положение равновесия, силе, стремящейся вернуть его к первоначальному положению; эта сила пропорциональна смещению, но не зависит от его направления. Все

движения такого иона могут быть разложены на прямолинейные колебания, направленные вдоль силовых линий, и на круговые колебания, плоскости которых перпендикулярны этим линиям. Магнитное поле не изменяет период первых из данных колебаний, но, напротив, увеличивает период вторых или уменьшает его, в зависимости от направления вращения". Отсюда следует, что при продольном наблюдении (вдоль поля) должен обнаруживаться дублет, две смещенные составляющие которого будут поляризованы по кругу в противоположных направлениях, а при поперечном наблюдении (перпендикулярно полю) — триплет с центральной несмещенной составляющей, линейно поляризованной параллельно полю, и двумя смещенными крайними составляющими, линейно поляризованными перпендикулярно полю. При неполном расщеплении должны быть соответствующим образом поляризованы края уширенных полей спектральных линий. В статье [73] Зеeman, после изложения своих первых результатов по уширению спектральных линий натрия в магнитном поле, писал: "Проф. Лоренц ... сразу любезно информировал меня о способе, которым, согласно его теории, должно быть рассчитано движение иона в магнитном поле, и указал мне, что, если объяснение, следующее из его теории, правильно, края линий в спектре должны быть поляризованы. Величина уширения тогда может быть использована для определения отношения заряда к массе, которое следует в его теории приписать частице, возбуждающей колебания света. Упомянутое выше крайне замечательное заключение проф. Лоренца в отношении поляризации магнитно уширенных линий я нашел полностью подтвержденным опытом..." Зеeman описывает данный опыт, а до этого он впервые излагает лоренцевскую классическую теорию движения квазиупруго связанной заряженной частицы в магнитном поле, приводящую к величине *нормального расщепления* — расстоянию (в шкале частот) между смещенными составляющими и несмещенной составляющей, — равной

$$\nu_0 = \frac{eH}{4\pi m_0 c}, \quad (5)$$

где *H* — напряженность магнитного поля, *e* и *m*₀ — заряд и масса колеблющейся частицы, а *c* — скорость света. В конце статьи [73] Зеeman приводит и правильную оценку порядка величины *e/m*₀. Датирована статья январем 1897 г.⁶

В последующих работах Зееману удалось обнаружить расщепление спектральных линий, дублеты и триплеты, и измерить его величину для ряда атомов [76]. Отношение *e/m* оказалось приблизительно совпадающим с тем же отношением для открытого в 1897 г. электрона, причем из направлений круговой поляризации смещенных составляющих дублета следовало, что знак заряженной частицы отрицательный⁷. На основании результатов Зеемана и других ученых, экспериментально исследовавших его эффект, было сделано важнейшее заключение о

⁵ До этого Зееманом были опубликованы два сообщения по-голландски от 31 октября и 28 ноября 1896 г., представленные в Амстердамскую академию наук [74].

⁶ В приложении к статье [73], датированным февралем 1897 г., Зеeman дает ссылку на ранее не известную ему книгу [70] о жизни Фарадея в отношении его исследований 1862 г., и на работы других ученых, пытавшихся обнаружить действие магнитного поля на спектральные линии.

⁷ В работе [73] (в примечании на с. 58) Зеeman первоначально неверно определил этот знак как положительный, однако уже в первой из работ [76] исправил свою ошибку.

том, что колеблющимися частицами в атомах являются электроны и что, таким образом, электроны — составная часть атомов. Именно тогда теорию Лоренца стали называть не "ионной", а "электронной".

Подчеркнем, что после открытия Зеемана очень скоро были опубликованы десятки статей, посвященных экспериментальным и теоретическим исследованиям нового эффекта. Отметим среди экспериментальных работу А. Майкельсона [77], который впервые получил полное расщепление линий натрия, применив интерферометр, при сравнительно слабых полях. Из теоретических работ укажем на важную статью Д. Лармора "О теории магнитного влияния на спектры и об излучении движущихся ионов" [78]. В ней было показано, что для замкнутой орбиты движущейся в атоме заряженной частицы действие магнитного поля сводится к прежнему движению частицы относительно координатной системы, вращающейся с постоянной угловой скоростью вокруг направления поля (ларморова прецессия).

В результате многочисленных экспериментальных исследований эффекта Зеемана уже к 1902 г. выяснилось, что лишь некоторые спектральные линии дают в магнитном поле триплеты с величиной расщепления (5) — этот случай, согласующийся с теорией Лоренца для колебаний отдельного упруго связанного электрона, получил название *нормального* эффекта Зеемана. Для некоторых линий наблюдается триплетное расщепление (простой эффект Зеемана, по современной терминологии), но с величиной расщепления, отличной от (5), в частности, в отдельных случаях вдвое большей. Однако чаще всего наблюдается расщепление на число составляющих, большее трех (сложный эффект Зеемана, по современной терминологии), причем, как правило, картина расщепления остается симметричной и сохраняются свойства поляризации, а составляющие триплета сами расщепляются на равноотстоящие компоненты. Эффект Зеемана, отличный от нормального, получил название *аномального* и попыткам его объяснения были посвящены работы Лоренца и других теоретиков (уже большая часть статьи Лоренца [75] была этому посвящена). Однако правильное объяснение аномального эффекта Зеемана оказалось возможным лишь на основе квантовой теории. В теории атома Бора этот эффект удалось интерпретировать как результат квантовых переходов между по-разному расщепленными в магнитном поле комбинирующими уровнями энергии, но только после открытия спина электрона в 1924 г. это объяснение получило настоящую базу.

Очень важным было установление Т. Престоном [79] и другими учеными связи между эффектом Зеемана и сериальными закономерностями. Оказалось, что все спектральные линии одной и той же серии данного элемента и аналогичных серий различных элементов характеризуются одинаковой по числу составляющих и по расстояниям между ними (в шкале частот) картиной зеемановского расщепления (правило Престона). По поводу неудач в объяснении аномального эффекта Зеемана и о перспективах развития теоретической спектроскопии Лоренц в своей Нобелевской речи в декабре 1902 г. [80]⁸ говорил: "Я убежден, что теория лишь тогда

добьется значительных успехов, когда со своей стороны обратит внимание не только на отдельную спектральную линию, а на всю совокупность линий химического элемента. За различные формы эффекта Зеемана только тогда можно будет плодотворно браться, когда удастся наконец теоретически обосновать строение спектров, тогда и ни в коем случае раньше. Скажу даже больше: в будущем исследования закономерностей в спектрах и эффекта Зеемана должны идти рука об руку. Так они смогут привести к теории излучения света, достижение которой является одной из благороднейших целей современной физики". Предсказание Лоренца полностью оправдалось, причем Ритц, стремясь решить задачи теоретической спектроскопии на базе классических представлений (что ему не удалось), уделил внимание, наряду с попытками обоснования спектральных закономерностей, и теории аномального эффекта Зеемана (см. ниже раздел 4, с. 474).

Именно к началу XX в. сложились условия для попыток объяснения спектральных закономерностей. Достаточно полное представление о теоретических подходах в спектроскопии к такому объяснению можно получить на основании знакомства с обзором 1902 г. Кайзера, содержащимся во втором томе его многотомного труда по спектроскопии [81]. В большой главе VIII "Закономерности в спектрах" ([81], с. 467–609) специальный раздел "Теоретические исследования" посвящен попыткам объяснения спектральных закономерностей ([81], с. 596–609)⁹.

Кайзер подразделяет все известные к тому времени теоретические работы по атомным спектрам на две большие группы: первая из них содержит попытки количественного описания наблюдаемых особенностей реальных спектров, во вторую включены работы, в которых ставится задача объяснить на основе использования упругостных аналогий наиболее общие качественные закономерности — зависимости вида $1/n^2$ и наличие границ серий.

К первому направлению, истоки которого восходят к статье Стони "О причине прерывистых спектров газов" [82], Кайзер относит работы Лармора, Гершеля, Джинса, Сезерленда. Надо сказать, что используемые этими авторами подходы довольно сильно отличались друг от друга.

Так, Лармор [78], отталкиваясь от аналогии с эффектом Зеемана, пытался связать наличие спектральных дублетов с взаимным влиянием положительных и отрицательных зарядов в атоме.

А. Гершель [83] на основе акустической аналогии — модели звукового резонатора — показал, что при специальном подборе параметров модели можно получить выражение, которое внешне совпадает с формулой для серии Бальмера. Однако попытки использовать эту аналогию для получения других спектральных серий

получил в 1901 г. В. Рентген "за открытие лучей, названных его именем"). Отметим, что по первоначальному "Положению" об этих премиях, она могла быть присуждена только за экспериментальные исследования, поэтому Шведской академией наук соответствующий пункт "Положения" был срочно дополнен и в дальнейшем премии присуждались и за теоретические исследования. См., например, [72], с. 48.

⁹ Отметим, что заключительная глава IX "Колебания света в магнитном поле" была посвящена эффекту Зеемана ([81], с. 613–672).

⁸ Лоренц совместно с Зееманом получил в 1902 г. Нобелевскую премию по физике "за открытие влияния магнетизма на процессы излучения" (это была вторая Нобелевская премия по физике, первую

привели к усложнению модели, которое не поддавалось никакой интерпретации.

Д. Джинс [84] моделировал атом, исходя из электронной теории, совокупностью концентрических, чередующихся по знаку заряда шаровых слоев, каждый из которых состоял из одноименно заряженных частиц. Он показал, что в каждом из таких слоев возникают два типа колебаний, порождающих серии с бесконечным числом линий, сходящихся к определенной точке спектра. Число образующихся таким путем серий равно удвоенному числу оболочек. Хотя с помощью подобного представления и удавалось с качественной стороны воспроизвести отдельные наблюдаемые особенности спектров, неустранимым недостатком модели оставалась полная неопределенность в выборе количества слоев, числа, размеров и взаимного расположения отдельных частиц внутри каждого слоя. Неудивительно, что сопоставление теоретических выводов с конкретными спектрами не производилось.

Модель В. Сезерленда [85] представляла собой своеобразный гибрид упругостных и электромагнитных представлений. По Сезерленду в центре атома находится тяжелая упругая масса, в которой образуются стоячие колебания. Вращающиеся вокруг нее положительные и отрицательные заряды получают энергию, встречаясь с узлами этих колебаний, результатом чего является испускание света. Эта модель, насколько можно судить по оценке Кайзера ([81], с. 603), не была воспринята всерьез современниками, однако она интересна тем, что особенно наглядно демонстрирует степень искусственности тех предположений, с которыми были связаны попытки объяснения спектров в рамках классической физики.

Вторая группа теоретических подходов к описанию спектральных закономерностей была связана с поиском тех тел или их систем, колебания которых воспроизводили бы наблюдаемую структуру спектров. Ранние попытки такого рода связаны с именем А. Корню [86] и Й. Лошмидта [87]. Первый из них рассматривал в качестве источника колебаний цилиндр, сечение которого соизмеримо с его длиной, второй — полый шар. В обоих случаях ожидаемого результата достигнуть не удалось. Дальнейшее развитие этого направления происходило в 90-е годы XIX в. Работы Д. Фитцджеральда [88], А. Шустера [89] и Д. Рэлея [90, 91] объединяет общая идея, согласно которой для воспроизведения границы спектра следует использовать в модельных телах и системах зависимость скорости распространения волны от ее длины. Однако предполагаемый результат достигался здесь за счет введения ряда специальных допущений, в частности путем сопоставления своей системы тел каждой спектральной линии. Другой и коренной недостаток этого подхода, который был впервые отмечен Рэлеем, заключался в том, что классическая динамика колебаний с необходимостью приводила к соотношениям, которые квадратичны, а не линейны по частоте. Как выяснилось впоследствии, это обстоятельство имеет общий характер и принципиально ограничивает возможности использования любых механических моделей для объяснения оптических спектров.

Ф. Колачек [92] рассматривал электромагнитные колебания в проводящем поляризуемом шаре, погруженном в диэлектрический эфир. Он обнаружил, что эти колебания образуют серии двойных линий с постоянными или убывающими разностями, что оказалось

возможным качественно сопоставить со спектральными сериями щелочных металлов.

В 1990 г. появилась работа Рикке [93], в которой было обращено внимание на то, что для воспроизведения неограниченного числа колебаний можно использовать модель, континуальную хотя бы в одном измерении. Рикке предложил рассматривать стоячие колебания кругового кольца. К этой мысли мы еще вернемся в дальнейшем, поскольку она послужила одним из отправных пунктов первоначальных теоретических построений Ритца (см. с. 467).

В целом многочисленные попытки теоретического объяснения найденных эмпирических спектральных закономерностей с привлечением теории упругости и классической электродинамики не привели к скольконибудь заметному успеху. На принципиальный характер возникающих здесь трудностей прямо указывал Пуанкаре в докладе 1904 г. "Современное состояние и будущее математической физики" (перепечатанном в книге [94]). Говоря в разделе "Электроны и спектры" о подходах к динамике электронов, он писал, что "в числе путей, ведущих к ней, есть один, который был в некотором пренебрежении, хотя он как раз из числа тех, которые обещают наибольшие неожиданности". И далее: "Дело в том, что спектральные линии излучения порождаются движениями электронов, как это доказывает эффект Зеемана; то, что колеблется в раскаленном теле, испытывает действия магнита и, следовательно, наэлектризовано. Это очень важный исходный пункт, но пока далее его не пошли. Почему спектральные линии распределены соответственно точному закону? Экспериментаторы до мельчайших деталей изучили эти законы, они весьма точны и сравнительно просты. Первые исследования этих распределений включали идею о гармонических соотношениях, встречающихся в акустике; однако различие оказалось значительным; не только частоты не представляют собой последовательных кратных одного и того же числа, но мы не находим здесь ничего соответствующего тем трансцендентным уравнениям, к которым нас приводят многие задачи математической физики, например задача о колебаниях упругого тела произвольной формы, задача о герцевских колебаниях в излучателе произвольной формы, задача Фурье об охлаждении твердого тела. Законы спектральных линий более просты, но природа их совершенно иная; ограничусь лишь одним примером такого различия: для гармоник высшего порядка число колебаний стремится к конечному пределу вместо того, чтобы бесконечно возрастать. Эти явления еще не объяснены, и я думаю, что здесь перед нами одна из наиболее важных тайн природы" ([94], с. 249).

В начале XX в. прежде всего отсутствовала ясность в понимании механизма излучения. Пытаясь привлечь внимание исследователей к этой проблеме, Кайзер в своем докладе "Развитие современной спектроскопии" [95] писал: "В вездесущий световой эфир вкраплены атомы и молекулы. Когда в них совершаются движения, то они вызывают в световом эфире волны, которые распространяются во все стороны и воспринимаются нами в виде лучей независимо от того, совершают ли колебания сами молекулы или меньшие части их, или же колеблются электрические заряды, так называемые электроны, находящиеся на них или внутри них. Длина волн лучей ... находится в прямой зависимости от

движения колеблющихся частичек, центров излучения...» ([95], с. 4). Однозначная связь между частотой излучения и частотой колебания излучателей, наличие которой следовало из уравнений Максвелла, требовала соответствия между числом центров испускания и числом линий в спектрах. Между тем наблюдаемое обилие этих линий неизбежно приводило к появлению неоправданных усложнений в представлениях о структуре атома, рассматриваемого как излучатель. "Невозможно допустить, — пишет Кайзер далее, — чтобы в одном атоме находилось такое множество различных частиц, из которых каждая излучает одну линию; мы должны предположить, что каждый центр излучения совершает сложное движение, и последнее, будучи разложено призмой или решеткой, дает целый ряд спектральных линий" ([95], с. 5).

По существу, к началу XX в. в математической физике были известны уже две причины, которые делали задачу об адекватном теоретическом описании наблюдаемых спектральных закономерностей в рамках классических представлений принципиально неразрешимой.

Во-первых, одна из основных трудностей, о которой мы уже упоминали выше и на которую обратил внимание еще Рэлей [90], заключалась в том, что любая модель упруго или квазиупруго связанного электрона неизбежно приводила при решении уравнений механики к выражениям, содержащим квадрат частоты, тогда как простые закономерности в атомных спектрах формулируются как линейные относительно частоты.

Во-вторых, как это подчеркнул Пуанкаре уже в 1894 г. [96], при решении известного дифференциального уравнения типа $\Delta u + k^2 u = 0$, являющегося основным для колебательных задач теории упругости и электродинамики, никакими граничными условиями нельзя добиться того, чтобы ряд собственных значений имел предел на конечном расстоянии, что находится в противоречии с опытными данными (см. приведенную выше на с. 465 цитату из более поздней работы Пуанкаре [94]).

Таково было состояние теоретических основ атомной спектроскопии к началу XX в., которое Бор резюмировал следующим образом (в докладе 1954 г. "Открытие Ридбергом спектральных законов"): "... поиски механизма, который мог бы объяснить спектральные закономерности, ... натолкнулись на казавшиеся непреодолимыми трудности. Здесь особенно уместно напомнить замечание Рэя о том, что любой анализ нормальных типов колебаний устойчивой механической системы приводит к соотношениям между квадратами частот, а не между самими частотами" ([59], с. 473).

Именно в этой ситуации Ритц предпринял наиболее последовательные и далеко идущие попытки теоретического описания спектральных закономерностей в рамках классического подхода. Как мы уже подчеркивали, эта важная часть его исследовательской деятельности фактически не освещена в историко-научной литературе. Мы рассмотрим соответствующие работы Ритца начиная с его диссертации 1902 г.

3. Диссертация Ритца по теории сериальных спектров и его упругостная модель атома

Самого подробного анализа заслуживает диссертационная работа Ритца ([1], с. 1–77), основная часть которой была опубликована в журнале "Annalen der Physik" [2].

Из ее введения видно, что Ритц отчетливо осознавал принципиальный характер тех описанных выше трудностей, с которыми приходилось сталкиваться при попытках объяснить наблюдаемые особенности атомных спектров. В условиях, когда основные уравнения механики и электродинамики не давали возможности вычислить спектр, а "из частот колебаний в настоящее время еще совершенно неизвестной системы нельзя однозначно заключить о законах ее движения...", Ритц формулировал задачу теории следующим образом: "При максимально возможной опоре на механику или электродинамику необходимо указать физически наглядные математические операции, интерпретация которых через колебания подходящей "модели" приводит для нее к законам сериальных спектров; она должна позволить улучшить эмпирические формулы, упорядочить их с единой точки зрения и открыть новые законы" ([1], с. 3).

Важно подчеркнуть, что из такой постановки задачи видно, что Ритц претендует не столько на объяснение спектральных закономерностей, сколько на их унифицированное теоретическое описание. Подобная постановка задачи оказалась вполне оправданной, поскольку все последующие успехи подхода Ритца оказались связанными с использованием чисто математических свойств его модели. Попытки же сколько-нибудь последовательной физической интерпретации соответствующих математических структур естественно не привели и, как мы теперь знаем, не могли привести к положительному результату.

Содержательная часть диссертации Ритца начинается с тщательного анализа современного состояния спектроскопии — ее эмпирических законов и попыток их теоретического объяснения. При этом он демонстрирует исключительно глубокое и всестороннее знакомство с проблемой. В частности, ему были хорошо известны все публикации Ридберга начиная с основополагающей работы 1890 г. [53], его статьи 1896 и 1897 гг. [97, 98] и заключительный обзор 1900 г. [99], серия статей "О спектрах элементов" 1889–1892 гг. Кайзера и Рунге [100], фундаментальный трактат Кайзера по спектроскопии, составляющий второй том "Handbuch der Spektroskopie" [81].

В результате подробного рассмотрения вопроса о возможности использования формул Ридберга, с одной стороны, и Кайзера и Рунге, с другой стороны, Ритц однозначно отдает предпочтение, в качестве единой основы для описания линейчатых спектров, результатам Ридберга, базирующимся на представлении волновых чисел посредством уравнения (2), имеющего четко выраженную "разностную" структуру.

Ритц специально подчеркивает справедливость утверждения, содержащегося в работах шведского ученого, о совпадении границ резкой (второй побочной) и диффузной (первой побочной) серий и сделанного Ридбергом вывода о численном совпадении волновых чисел первых линий главной и резкой серий (см. [51], с. 152).

Особое внимание Ритц уделяет вопросу об универсальности спектроскопической постоянной, выведенной Ридбергом. Как указывает Ритц¹⁰, Ридберг сопоставляет формулу для сериальных спектров, записанную

¹⁰ Здесь и в дальнейшем мы в основном применяем обозначения, использованные в оригинальных работах Ритца.

в виде

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{(n + \mu)^2}, \quad (6)$$

где A, B, μ — постоянные, λ — длина волны, а n — целое число, с формулой Бальмера для спектральной серии водорода и делает вывод об универсальном характере константы B . В результате возникает двухпараметрическое выражение с постоянными A и μ , описывающее сериальные спектры.

Между тем, имеющиеся экспериментальные данные вовсе не свидетельствовали однозначно в пользу универсальности постоянной B . Для малых значений n наблюдались заметные отклонения от формулы Ридберга, и значительно лучшее соответствие с экспериментом давала в этих случаях трехпараметрическая формула Кайзера и Рунге, которую Ритц записывает в виде

$$\frac{1}{\lambda} = a' + b'n^{-2} + c'n^{-4}, \quad (7)$$

где a', b', c' — независимые эмпирические постоянные.

Однако Ритц обращает внимание на то, что в области применимости формулы Ридберга второй параметр в выражении Кайзера–Рунге (т. е. b') остается почти постоянным, тогда как значения a' и c' очень сильно изменяются от серии к серии. Он делает вывод в пользу необходимости сохранения общей структуры формулы Ридберга (6) с универсальной постоянной B , которую он в дальнейшем обозначает через N ; добиваться же согласия с экспериментом в области малых n Ритц предлагает путем улучшения этой формулы за счет введения зависимости параметра μ от этого целого числа n . Конкретный вид такой зависимости, равно как и обоснование универсальности постоянной Ридберга N , он находит в рамках развитой им теоретической модели. В отношении своей улучшенной формулы он пишет: "Забегаю вперед, замечу, что именно для малых порядковых чисел значительно более точные формулы, которые я вывел на основе теории, дают гораздо лучшее совпадение правил Ридберга с опытом: для всех элементов, для которых известны обе серии, экстраполированная основная линия второй побочной серии попадает в непосредственную близость основной линии главной серии ..." ([1], с. 12) (курсив Ритца).

При анализе закономерностей, установленных Ридбергом, Ритц приходит к обобщенной формуле Бальмера для всех серий атома водорода, которую можно записать в виде¹¹

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = N \frac{m^2 - n^2}{n^2 m^2} = N \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (8)$$

причем он ссылается на то, что уже Бальмер рассматривал свою формулу как частный случай выражения $1/\lambda = N(m^2 - n^2)/m^2 n^2$. Отталкиваясь от выражения (8) и учитывая характерную структуру (2) сериальных формул, Ритц пришел к общему выводу о том, что, следуя Ридбергу, "... сериальные формулы, собственно говоря,

необходимо записывать с двумя произвольными целыми числами" ([1], с.13) (курсив Ритца). Кроме того, Ритц смог на основании формулы (8) высказать предположение о существовании для водорода, наряду с уже известной серией Бальмера ($n = 2$), также и других серий, лежащих в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Впоследствии серию с $n = 1$ открыл в далекой ультрафиолетовой области Т. Лайман [101] (на что ссылается Ритц в работе [7]; см. [1], с. 105), а серия с $n = 3$ была обнаружена Пашеном в инфракрасной области [102] в соответствии с предсказанием Ритца (см. [1], с. 581). И для щелочных металлов Ритцем были предсказаны спектральные линии, которые были затем найдены экспериментально; одну из них в 1903 г. обнаружил сам Ритц в спектре калия [4], как уже упоминалось выше (см. с. 459).

Идея о том, что сериальные формулы необходимо записывать с двумя произвольными целыми числами, имела для Ритца важное значение в принципиальном плане, поскольку решающим образом повлияла на выбор математической реализации используемой модели. Здесь следует отметить то несомненное влияние, которое оказали на Ритца работы его учителя профессора Рикке [93]. Дело не только в том, что в кратком обзоре имеющихся теоретических попыток результаты Рикке явно выделены Ритцем. Важнее то, что Ритц в дальнейшем использовал некоторые существенные особенности подхода Рикке в чисто конструктивном плане.

Рикке заметил, что если в задаче о собственных колебаниях упругого кольца потребовать, чтобы для частных решений вида

$$\begin{aligned} f_1(\varphi, t) &= \sin 2\pi vt \sin m\varphi, \\ f_2(\varphi, t) &= \cos 2\pi vt \sin m\varphi, \end{aligned} \quad (9)$$

где f_1 и f_2 — малые взаимно перпендикулярные упругие смещения, а m — число узловых точек кольца, возникающая зависимость частоты от целого числа m , соответствующая формуле Кайзера и Рунге (4), то функции f_1 и f_2 будут удовлетворять следующей системе двух уравнений 5-го порядка:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^5 f_1}{\partial t \partial \varphi^4} - a \frac{\partial^4 f_2}{\partial \varphi^4} + b \frac{\partial^2 f_2}{\partial \varphi^2} - c f_2 &= 0, \\ \frac{\partial^5 f_2}{\partial t \partial \varphi^4} + a \frac{\partial^4 f_1}{\partial \varphi^4} - b \frac{\partial^2 f_1}{\partial \varphi^2} + c f_1 &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Обращение системы (10) в тождество при подстановке сюда выражений (9) при выполнении условия (4) проверяется непосредственно. Отметим, что f_1 и f_2 в отдельности удовлетворяют дифференциальному уравнению 10-го порядка.

Очевидно, что в рамках такого подхода ориентация на формулу Ридберга (а не на формулу Кайзера и Рунге) должна была естественно привести Ритца к предположению, что "линейчатые спектры обязаны своим возникновением собственным колебаниям двумерных образований" ([1], с. 18) (курсив Ритца). Так возникла идея использования аналоговой модели типа упругой мембраны, для которой характерно наличие двукратно бесконечного числа узловых линий.

Подчеркнем, что Ритц был первым исследователем, обратившим внимание на то, что определение частот спектральных линий как функции независимых целых

¹¹ Он также приводит формулу с полуцелыми числами

$$\nu = N \left[\frac{1}{(n + 1/2)^2} - \frac{1}{m^2} \right]$$

для серий ионизированного атома гелия, которые тогда приписывались атому водорода (см. [51], с. 153).

чисел следует использовать для выбора модели излучателя. В своей диссертации он называет эту особенность "двукратно бесконечным числом линий" ([1], с. 17).

Интересно отметить, что уже после создания теории Бора аналогичная исходная идея (двойная нумерация каждой частоты в спектре) послужила для Гейзенберга отправным пунктом матричной формулировки квантовой механики.

Частные решения вида (9) в случае колебаний квадратной, закрепленной по периметру, мембраны со стороной $2a$, удовлетворяющие необходимым граничным условиям, записываются Ритцем для малых смещений точек мембраны перпендикулярно ее плоскости xu в следующей форме:

$$f(x, y, t) = A \sin(2\pi vt + c) \sin m \frac{\pi x}{a} \sin n \frac{\pi y}{a}. \quad (11)$$

Для обычного случая, когда потенциальная энергия мембраны пропорциональна ее площади, уравнение для колебаний имеет стандартный вид

$$\frac{1}{b} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} - \Delta f = 0, \quad (12)$$

где $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ — двумерный лапласиан, а b — квадрат скорости распространения поверхностных упругих волн. При подстановке выражения (11) в данное уравнение возникает следующая зависимость для v :

$$(2\pi v)^2 = b \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 (m^2 + n^2). \quad (13)$$

Эта зависимость, однако, коренным образом отличается от искомой спектральной закономерности (8). Существенное различие формул (8) и (13), которые обе зависят от двух целых чисел m и n ¹², состоит в том, что ([1], с. 13):

1. При бесконечном возрастании m и n частота v в (13) стремится к бесконечности, а в (8) — к конечному пределу.

2. Формула (13) содержит квадрат частоты v , а формула (8) — ее первую степень.

3. Формула (13) симметрична относительно m и n , а формула (8) несимметрична.

В дальнейшем Ритц использует то обстоятельство, что решение (11) удовлетворяет следующему уравнению 10-го порядка ([1], с. 29):

$$\rho \frac{\partial^{10} f(x, y, t)}{\partial t^2 \partial x^4 \partial y^4} + 32\tau^2 \Delta' \Delta' f(x, y, t) = 0 \quad (14)$$

при выполнении условия (8). В уравнении (14) ρ — поверхностная плотность массы мембраны, а τ — постоянная, входящая в потенциальную энергию мембраны. Ритц приходит к этому уравнению в результате сложной процедуры выбора потенциальной энергии системы с использованием вариационного принципа (см. ниже конец раздела 3, с. 471). Здесь важным шагом для получения требуемой зависимости (8) для v является

замена симметричного относительно x и y двумерного лапласиана $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$, входящего в уравнение (12) и действующего на $f(x, y, t)$, на несимметричный относительно x и y оператор $\Delta' = \partial^2/\partial x^2 - \partial^2/\partial y^2$. Такая замена, приводящая к несимметрии формулы (8) относительно m и n , является основной для всего подхода Ритца¹³. При подобной измененной математической модели входящая в (8) постоянная Ридберга выражается через параметры модели $-\rho$, τ и длину a , равную половине длины стороны мембраны, — по формуле

$$N = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{32}{\rho}} \tau \frac{a^2}{\pi^2}, \quad (16)$$

что обеспечивает универсальность этой постоянной. Спектры различных элементов возникают за счет варьирования граничных условий. Так, требование, чтобы граница была жестко закреплена (т.е. $f(\pm a, y, t) = f(x, \pm a, t) = 0$), приводит в точности к обобщенной формуле Бальмера (8). Отказ от этого условия при сохранении требования периодичности решений дает формулу Ридберга (2). Именно анализ ненулевых граничных условий привел Ритца к существенному улучшению этой формулы Ридберга путем установления явного вида зависимости поправок μ от целого числа.

Весьма поучительно проследить ход исследования Ритца в этом пункте, важнейшем с точки зрения значимости полученного окончательного результата. Здесь Ритц использует классические результаты Пуанкаре [103] по теории асимптотических представлений периодических решений линейных дифференциальных уравнений. Он, во-первых, обращает внимание на то, что основное уравнение имеет такие решения, для которых частоты определяются формулой $v \sim (1/k^2 - 1/l^2)$ и в случае нецелых k и l . Во-вторых, он показывает, что при этом существуют такие граничные условия, для которых справедливы выражения ([1], с. 50)

$$\begin{aligned} \alpha(k) \sin ka + \beta(k) \cos ka &= 0 \quad (\text{для всех } y), \\ \alpha'(l) \sin la + \beta'(l) \cos la &= 0 \quad (\text{для всех } x), \end{aligned} \quad (17)$$

где $\alpha(k)$, $\alpha'(l)$, $\beta(k)$, $\beta'(l)$ — некоторые функции от k и l . Отсюда возникают соотношения, выполняющиеся на границе квадрата для x и y соответственно:

$$\begin{aligned} \tan ka &= -\frac{\beta(k)}{\alpha(k)} = \gamma(k), \\ \tan la &= -\frac{\beta'(l)}{\alpha'(l)} = \gamma'(l). \end{aligned} \quad (18)$$

Ритц выделяет такой класс граничных условий, для которых

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \gamma(k) = \text{const} \neq 0. \quad (19)$$

¹³ До этой замены Ритц пришел к уравнению ([1], с. 22)

$$\rho \frac{\partial^{10} f(x, y, t)}{\partial t^2 \partial x^4 \partial y^4} + 32\tau^2 \Delta \Delta f(x, y, t) = 0, \quad (15)$$

которое удовлетворяет условию для частоты v , приводящему к конечному ее пределу при неограниченном возрастании m и n и содержащему ее первую степень. Однако это условие симметрично относительно m и n , т.е. выполняются лишь первые две существенные особенности закономерности (8), рассмотренные выше, тогда как третья возникает только путем замены Δ на Δ' .

¹² Такая зависимость, как подчеркивает Ритц, связана с тем, что искомые частные решения (11), общие для обоих случаев (13) и (8), содержат только синусы и косинусы, а корни более сложных трансцендентных функций отсутствуют ([1], с. 13).

Тогда, как нетрудно показать, для больших k должно быть приближенно справедливо следующее граничное условие:

$$\sin(ka - C_0) = 0 \quad (\text{const} = \tan C_0), \quad (20)$$

откуда получаем

$$ka - C_0 = m\pi, \quad (21)$$

или

$$k = \frac{m\pi}{a} + \frac{C_0}{a}, \quad (22)$$

что очевидным образом приводит к члену ридберговского типа

$$\frac{1}{k^2} \sim \frac{1}{(m + \mu)^2}, \quad \mu = \frac{C_0}{\pi}. \quad (23)$$

Если учесть следующие члены в разложении функции $\gamma(k)$, то возникает соотношение

$$ka = m\pi + C_0 + \frac{C_1}{k} + \frac{C_2}{k^2} + \dots, \quad (24)$$

или приближенно

$$ka = m\pi + C_0 + \frac{C_1 a}{m\pi + C_0} + \frac{C_2 a^2}{(m\pi + C_0)^2} + \dots \quad (25)$$

При определенном выборе граничных условий можно прийти к такой функции $\gamma(k)$, разложение которой будет содержать только четные отрицательные степени k . Именно такой случай в качестве иллюстрации Ритц подробно анализирует на более простом примере аналогичной одномерной задачи, в которой порядок используемого уравнения равен не десяти, как в основной задаче, а всего шести.

На основании подобного рода анализа Ритц приходит к выводу о том, что формула Ридберга (2), где N — универсальная константа, а μ_1 и μ_2 — числовые параметры, воспроизводится в рамках его теоретического подхода лишь для больших m и n . Параметры μ_1 и μ_2 , по существу, отождествляются при этом с первым постоянным членом в асимптотическом разложении функций $\gamma(k)$, $\gamma'(l)$. Естественная возможность обобщения формулы Ридберга на случай малых m и n связана с учетом последующих членов разложения.

Ритц особенно подчеркивал, что "формула Ридберга для малых m и n нуждается в исправлении, но не изменением коэффициента N , как это делалось до сих пор, а заменой разложениями в ряды μ_1 и μ_2 " ([1], с. 51) (курсив Ритца).

С формальной точки зрения улучшение формулы Ридберга (2) состояло в замене параметров μ_1 и μ_2 выражениями типа

$$\mu + \frac{b}{m + \mu} + \frac{c}{(m + \mu)^2} \quad \text{или} \quad \mu + \frac{b'}{(m + \mu)^2} + \frac{c'}{(m + \mu)^4}. \quad (26)$$

Сопоставляя результаты с экспериментом, Ритц остановил свой выбор на формуле вида

$$v = N \left[\frac{1}{(m + \mu + b/m^2)^2} - \frac{1}{(n + \mu' + b'/n^2)^2} \right]. \quad (27)$$

Характеристическая поправка для серий теперь уже не является постоянной, как у Ридберга, а становится функцией от целого числа. Заметим, что именно такого рода зависимость сериальных поправок от целого числа впоследствии получила обоснование на базе квантовой теории.

Сериальные формулы для отдельных серий, когда m фиксировано, а n произвольно, Ритц записывает в виде

$$v = A - \frac{N}{(n + \mu + b/n^2)^2}. \quad (28)$$

Он также широко использует альтернативную запись:

$$v = A - \frac{N}{[n + \alpha + \beta(A - v)]^2}, \quad (29)$$

где α , β , A — константы. Обе формулы эквивалентны с точностью до членов третьего порядка по n .

Форма записи (29) интересна тем, что именно она была впоследствии воспроизведена в рамках квантовой теории Бора—Зоммерфельда.

Известно, что данное в 1913 г. объяснение механизма возникновения линий в спектре водорода естественно переносилось и на другие атомы путем рассмотрения движения "оптического электрона" в поле центральных сил, которое можно считать кулоновским на достаточном расстоянии от атомного остова. В этом случае полностью сохраняется и зависимость энергии стационарного состояния от целого числа n :

$$E_n = -\frac{Rch}{n^2}, \quad (30)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, R — постоянная Ридберга (современное обозначение), c — скорость света, а h — постоянная Планка. Существование многих серий в водородоподобных спектрах, каждая из которых более или менее похожа на соответствующую серию водорода, нашло свое объяснение только в 1915 г., когда Зоммерфельд ввел азимутальное квантовое число k , определяющее квантование момента импульса (и связанное с орбитальным квантовым числом l соотношением $k = l + 1$), после чего было проведено сопоставление значений $k = 1, 2$ и 3 для резкой, главной и диффузной серий s -, p - и d -термам. При попытке оценить величины термов для водородоподобных спектров Зоммерфельд [104] получил формулу (Z — атомный номер)

$$E(n, k) = -\frac{RhcZ^2}{[n + a(k) + b(k)E]^2}, \quad (31)$$

которая, как нетрудно видеть, соответствует выражению (29), найденному Ритцем¹⁴. Здесь, наряду с зависимостью от главного квантового числа n , возникала также зависимость от k , что впоследствии получило объяснение на основании представления о движении "оптического электрона" в области, где сказывается сильное влияние атомного остова, потенциал которого можно предста-

¹⁴ Данное обстоятельство было явно отмечено Зоммерфельдом [104] (см. также [105], с. 80).

вить в виде ряда

$$U(r) = -\frac{e^2 Z}{r} \left[1 + C_1 \frac{a}{r} + C_2 \left(\frac{a}{r}\right)^2 + C_3 \left(\frac{a}{r}\right)^3 + \dots \right], \quad (32)$$

где r — расстояние электрона от ядра.

Важное значение имело установление в 1918 г. Бором правила отбора по k (т.е. $\Delta k = \pm 1$), что давало основание для качественного объяснения простых серийных спектров.

В 1921 г. сначала Шрёдингером [106], а затем Бором [107] были предприняты первые попытки истолкования ридберговской поправки как разности $n - n^*$ при сравнении теоретической формулы Зоммерфельда, записанной в виде

$$E = -\frac{R hc Z^2}{n^{*2}}, \quad (33)$$

где n^* — "эффективное квантовое число", отличающееся от целого на некоторую константу, с выражением типа

$$E = -\frac{R hc Z^2}{(n + \mu)^2}, \quad (34)$$

где μ — постоянная серийная поправка Ридберга. Результаты были подтверждены расчетами, содержащимися в лекциях по атомной механике, которые в 1923–1924 гг. Борн прочитал в Геттингене [98].

Борн представляет n^* в виде $n^* = n + \delta_1 + \delta_2/n^2 + \dots$, где $\delta_1 = \mu$ — поправка Ридберга, а $\delta_2/n^2 = b/n^2$ (см. (28)) — поправка Ритца. Он показывает, что, если учесть влияние первого дополнительного члена в разложении потенциальной энергии

$$-\frac{e^2 Z C_1}{r} \frac{a}{r}$$

на значение терма, то получается значение ридберговской поправки $\delta_1 = -Z C_1/k$; учет второго дополнительного члена

$$-\frac{e^2 Z C_1}{r} \left(\frac{a}{r}\right)^2$$

дает соответственно $\delta_1 = -Z^2 C_2/k^3$. Существенно то, что отклонение от целого числа n на величину δ зависит от k , и его значение тем меньше, чем больше k . Реально это связано с влиянием электронов остова атома на "оптический электрон", что приводит к некоторому отклонению поля от кулоновского.

Если принять во внимание третий член разложения

$$-\frac{e^2 Z C_3}{r} \left(\frac{a}{r}\right)^3,$$

то при решении задачи о движении электрона в таком центральном поле получим n^* в виде $n^* = n + \delta_1 + \delta_2/n^2$, где $\delta_1 = -3Z^3 C_3/k^5$ — поправка Ридберга, о которой шла речь выше; $\delta_2/n^2 = Z^3 C_3/2k^3 n^2$ — поправка Ритца, впервые введенная, как мы видели, в его диссертации, задолго до того, как она получила правильное теоретическое обоснование.

В результате сравнения с экспериментом оказалось, что наиболее существенным дополнительным членом в разложении потенциальной энергии (32) является именно величина $(-e^2 Z C_3/r)(a/r)^3$, которая допускает наглядное физическое толкование. Так, если считать, что остов не является абсолютно жестким, а подвергается деформации в поле "оптического электрона", то этот член моделируется индуцированным электрическим диполем, создающим потенциал $-\alpha e^2/2r^4$, где α — поляризуемость остова (см. [108], с. 169).

Адекватная теоретическая трактовка зависимости серийных поправок от целого числа n , данная в работах Зоммерфельда [104], Шрёдингера [106], Бора [107] и Борна [108], стала, как известно, возможной лишь на основе квантовой теории. Тем не менее важно отметить, что закономерность такого вида в подходе Ритца выступала как теоретически обоснованное утверждение, поскольку возникала как результат решения некоторой колебательной задачи. Внешним оправданием правильности полученного результата было то, что возникающее уточнение формулы Ридберга с высокой степенью точности подтверждалось на эксперименте. Приоритет в этих вопросах Ритца был хорошо известен Зоммерфельду, а также Бору, которые в своих работах прямо ссылаются на него.

В то же время для современной физической и историко-научной литературы [109, 110] характерна некоторая недооценка вклада Ритца в установление данной закономерности. Так, например, если Борн в своих "Лекциях по атомной механике" при описании спектров широко использует такие термины как "формула Ридберга–Ритца" и "поправка Ритца", то в соответствующих разделах фундаментальной монографии Фриша "Оптические спектры атомов" содержатся ссылки только на Ридберга даже в тех случаях, когда обсуждаются те модификации его формул, которые принадлежат именно Ритцу ([109], с. 12).

Представляется, что в основе подобной "дискриминации" лежит характерная для современного физического мышления в целом общая тенденция к недооценке теоретического статуса основных спектральных закономерностей, имеющих квантовую природу, но первоначально установленных еще до создания современной квантовой теории атомов.

Как нами уже отмечалось в статье [51], предложенные Ридбергом формулы не следует трактовать как чисто эмпирические. В еще большей степени сказанное относится к Ритцу. Нельзя не учитывать того, что его подход содержит оригинальное и в значительной мере последовательное теоретическое обоснование как формул Ридберга, так и их модификации, предложенной самим Ритцем. Именно поэтому модель Ритца, несмотря на выяснившуюся впоследствии ее физическую несостоятельность, смогла сыграть важную эвристическую роль в установлении спектральных законов и дальнейшей систематизации эмпирических данных.

Нужно заметить, что в диссертации Ритца представлены две линии, чрезвычайно интересные в математическом отношении, но далеко не равнозначные с точки зрения их приложений к реальной задаче описания наблюдаемых спектральных закономерностей.

Первая из них, содержащая анализ граничных условий, оказалась весьма продуктивной, поскольку привела к уточнению формулы Ридберга.

Вторая линия исследований Ритца связана с поисками подходящей физической интерпретации для построенной им математической модели. В основе этой части работы Ритца лежит использование вариационного принципа. Здесь основная проблема заключается в выборе подходящего выражения для потенциальной энергии системы. Часть функции Лагранжа, соответствующая кинетической энергии, при этом задана и определяется соотношением

$$E_{\text{кин}} = \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)^2,$$

где ρ — поверхностная плотность массы мембраны, $f(x, y, t)$ — амплитуда смещения ее точек.

Известно, что обычные уравнения для упругих колебаний мембраны получаются из вариационного принципа в предположении, что плотность потенциальной энергии прямо пропорциональна поверхности мембраны. Тот подход, который использовал Ритц для определения вида функционала действия поставленной им вариационной задачи, представляется весьма неординарным. Прежде всего Ритцу пришлось для описания поверхностных сил подбирать достаточно сложные и неочевидные аналитические структуры, имеющие мало общего с выражением для обычных упругих сил. Такая процедура сама по себе требовала незаурядной математической интуиции.

Вторая интересная особенность подхода Ритца заключается в том, что при выборе формы лагранжиана он отталкивался от аналогии с максвелловской электродинамикой, где плотность функции Лагранжа для электромагнитного поля имеет вид $\mathcal{L} = (\mathbf{H}^2 - \mathbf{E}^2)/8\pi$, что, в свою очередь, приводит к известному выражению для плотности энергии поля $\mathcal{E} = (\mathbf{H}^2 + \mathbf{E}^2)/8\pi$.

В итоге Ритц записывает исходный функционал действия в следующей форме:

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt \int ds \left\{ \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)^2 - \Phi^2 \right\}. \quad (35)$$

Здесь ds — элемент площади мембраны, а величина Φ определяется выражением

$$\Phi(x, y, t) = \tau \iint ds \left\{ (x - x') - \frac{(x - x')^2}{2a} \right\} \times \\ \times \left\{ (y - y') - \frac{(y - y')^2}{2a} \right\} \Delta' f, \quad (36)$$

где τ — константа, $\Delta' = \partial^2/\partial x^2 - \partial^2/\partial y^2$. Внешняя аналогия между выражением (35) и максвелловским случаем очевидна, и в дальнейшем Ритц еще раз подчеркивает ее, вычислив выражение для энергии рассматриваемой им системы, которое естественно имеет вид

$$\mathcal{E} = \iint ds \left\{ \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)^2 + \Phi^2 \right\}. \quad (37)$$

В этом месте своей диссертации Ритц пишет: "Если ввести величины $A = (\rho/2)^{1/2} (\partial f/\partial t)$, $\Phi = B$ в качестве двух величин, описывающих состояние, то аналогия между полученным здесь выражением для энергии

$\iint (A^2 + B^2) ds$ с выражением, справедливым для электромагнитной энергии эфира, становится бросающейся в глаза" ([1], с. 32) (курсив Ритца).

Хотя эта аналогия оказалась чисто формальной и в дальнейшем не привела ни к каким содержательным результатам, тем не менее сам факт ее использования Ритцем достаточно примечателен, поскольку, с одной стороны, характеризует особенности стиля его научного мышления, а с другой свидетельствует о его глубоком знакомстве к этому времени (1902 г.) с основами электродинамической теории Максвелла.

Возвращаясь к рассмотрению конструктивного содержания этой части диссертации Ритца, заметим, что требуемое уравнение 10-го порядка (14), не может возникнуть из функционала (35) в качестве уравнения Эйлера–Лагранжа. Однако в результате тонкого анализа задачи с учетом заданных граничных условий Ритц показывает, что из определения (36) вытекает уравнение

$$\frac{\partial^4 \Phi}{\partial x^2 \partial y^2} = 4\tau \Delta' f, \quad (38)$$

а для искомой функции f и вспомогательной величины Ψ , задаваемой соотношением

$$\frac{\partial^4 \Psi}{\partial x^2 \partial y^2} = 4\Phi, \quad (39)$$

на основе использования стандартной вариационной процедуры получается следующее уравнение 2-го порядка:

$$\rho \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + 2\tau \Delta' \Psi = 0. \quad (40)$$

Легко проверить, что это уравнение с учетом (38) и (39) полностью эквивалентно основному уравнению 10-го порядка (14), используемого Ритцем для получения спектральных формул бальмеровского типа. Из требования обращения в нуль решений на границе мембраны получается выражение (16) для постоянной Ридберга. Как уже подчеркивалось, значение N определяется только параметрами модели (ρ , τ , a), что и является доказательством ее универсальности в рамках использованного подхода. Нетрудно видеть, однако, что вся эта безупречная в смысле математической строгости процедура не привела и, как мы теперь знаем, не могла привести к надлежащему физическому результату. В самом деле, из уравнения (40) видно, что в роли плотности силы, действующей в точке (x, y) мембраны, выступает величина

$$F = -2\tau \Delta' \Psi. \quad (41)$$

Совершенно очевидно, что такая "сила", определяемая на основе использования соотношений (36) и (38), не допускает разумной физической интерпретации.

Не вызывает сомнения, однако, что эта часть диссертации имела важное значение для развития того направления исследований Ритца, которое завершилось созданием широко известного вариационного метода, носящего его имя (см. раздел 1, с. 458, 459).

4. Магнитная модель атома и комбинационный принцип

Следующий важный этап научной деятельности Ритца в области спектроскопии связан с его попытками построить магнитную модель атома. Идея о привлечении магнитных сил к объяснению структуры линейчатых спектров, несомненно, возникла у Ритца в итоге критического осмысления неудачных попыток использования для этой цели моделей упругостного типа.

Традиционное для уравнений математической физики наличие второй производной по времени автоматически давало соотношения, содержащие квадрат частоты. Процедура получения в рамках упругостных моделей нужных зависимостей путем извлечения квадратного корня с необходимостью приводила к введению высших производных по координатам и изменению типа уравнения (замене двумерного лапласиана Δ на оператор гиперболического типа Δ'). Естественно, что подобные экзотические структуры не допускали разумной физической интерпретации. Итоги своих попыток в этом направлении сам Ритц в статье 1908 г. "Магнитные атомные поля и сериальные спектры" [7] резюмировал следующим образом: "Автор исследовал некоторые из таких соответствующих спектральных законам случаев ([1], работа I, с. 1; *Ann. d. Phys.* **12** 264 (1903); извлечение из докторской диссертации). Сложность необходимых для этого предположений, для которых невозможно найти удовлетворительное физическое толкование, по-видимому, вынуждает отбросить приведенную там теорию ..." (примечание в начале статьи [7]).

Далее Ритц подчеркивает, что дифференциальные уравнения 1-го порядка по времени (приводящие к соотношениям для частоты ν , а не для ее квадрата ν^2) можно получить, если принять, что "действующие силы зависят не от положений частей системы, а от их скоростей" ([1], с. 99). Ритц указывает, что это имеет место для магнитных сил и что "допущение интенсивных магнитных полей ... едва ли можно обойти" (там же)¹⁵. Он пишет: "... напрашивается гипотеза, что колебания в сериальных спектрах создаются чисто магнитными силами, и в дальнейшем должно быть показано, что это допущение приводит простым образом к пониманию законов сериальных спектров и аномальных эффектов Зеемана" (там же, курсив Ритца).

Следует специально отметить, что к идее трактовать возникновение спектральных линий как результат зеемановского расщепления специального вида Ритц пришел не сразу. Так, в его диссертации имеется упоминание ([1], с. 15) о работе Лармора [78], в которой указывается на сходство естественных спектральных дублетов и триплетов с картиной, наблюдаемой в эффекте Зеемана. Однако, судя по критическому комментарию Ритца в этом пункте, он в то время (1902–1903 гг.) не принимал подобную идею всерьез. Возможно, что такая позиция была обусловлена также и некоторым предубеждением, с которым Ритц, по свидетельству Формана ([31], с. 476), тогда относился к электронной теории Лоренца. В то же время, как это следует из приложения к диссертации, посвященного проблеме излучения в целом ([1], с. 75–

77), Ритц возлагал определенные надежды на то, что решение этой проблемы удастся достичь за счет сочетания упругостных моделей с электродинамическими (например, путем рассмотрения колеблющихся континуальных структур с непрерывным распределением заряда).

Интересно проследить ход исследовательской мысли Ритца, приведший его к магнитной модели атома. За пятилетний период с момента выхода его диссертации до работы 1908 г. [7], содержащей первую развернутую попытку применения этой модели, Ритц опубликовал пять небольших статей. Две из них [3, 4], напечатанные в 1903 г., являются естественным продолжением его диссертации и не содержат никаких новых идей. Третья [34] посвящена частному вопросу техники изготовления фотопластинок, чувствительных в инфракрасной области. Зато в двух кратких публикациях 1907 г. [5, 6], последовавших непосредственно друг за другом (и представленных в Парижскую академию наук соответственно в марте и июле 1907 г.), в его исследовательской программе появляется совершенно новый пункт. Здесь впервые предлагается новый физический механизм возникновения линейчатых спектров, основанный на отождествлении частоты каждой линии с ларморовской частотой, порожденной полем соответствующей конфигурации. Однако первоначальную реализацию этой идеи Ритц производит еще в духе намеченного в его диссертации синтеза упругостной и электромагнитной концепций. В первой из публикаций [5] он использует модель упруго деформируемой электрически заряженной нити, закрепленной на концах и посередине и вращающейся с постоянной угловой скоростью ω вокруг оси, соединяющей ее неподвижные точки (рис. 1).

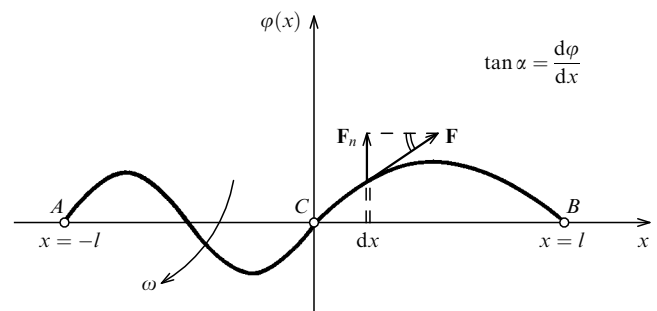


Рис. 1

Пусть T — коэффициент натяжения, равный модулю силы, действующей на единицу длины по касательной к нити в каждой ее точке, тогда $|\mathbf{F}| = T$. Из рис. 1 видно, что нормальная составляющая силы натяжения, действующая на элемент dx , для малых углов α определяется выражением

$$dF_n = d(F \sin \alpha) \approx T d(\tan \alpha) = T d\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) = T \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx. \quad (42)$$

Легко видеть, что центростремительная сила, действующая на этот элемент ортогонально оси x , равна $dF_{ц.с} = -\rho\omega^2\varphi dx$, где ρ — линейная плотность массы нити. Из условия $dF_n = dF_{ц.с}$ возникает дифференци-

¹⁵ Заметим, что единственной известной в то время в физике недиссипативной силой такого рода была магнитная сила Лоренца, обуславливающая, в частности, эффект Зеемана.

льное уравнение

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + k^2\varphi = 0, \tag{43}$$

где $k^2 = \rho\omega^2/T$. Решение этого уравнения имеет известный вид

$$\varphi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \tag{44}$$

а путем использования естественных граничных условий $\varphi(0) = 0$ в точке C и $\varphi(l) = \varphi(-l) = 0$ соответственно в точках B и A возникают стандартные для подобных задач соотношения:

$$\begin{aligned} kl &= m\pi \quad \text{для точки } B, \\ -kl &= n\pi \quad \text{для точки } A. \end{aligned} \tag{45}$$

(Ситуация, изображенная на рис. 1, соответствует случаю $m = 1, n = 2$.) Отсюда для натяжения со стороны точек A и B имеем соответственно¹⁶

$$\begin{aligned} T_A &= \frac{\mu\omega^2}{k^2} = \frac{\mu\omega^2 l^2}{\pi^2} \frac{1}{n^2}, \\ T_B &= \frac{\mu\omega^2}{k^2} = \frac{\mu\omega^2 l^2}{\pi^2} \frac{1}{m^2}. \end{aligned} \tag{46}$$

Если теперь представить себе, что точка C , к которой приложены силы натяжения со стороны точек A и B , способна смещаться вдоль x , то это смещение будет происходить под действием силы, пропорциональной величине $T = T_A - T_B$ и, следовательно, величине $(1/n^2 - 1/m^2)$. Далее Ритц приводит качественные соображения в пользу того, что как электрическая поляризация системы, так и ее магнитное поле, направленное вдоль оси, будут пропорциональны этой величине, что естественно приводит к формуле бальмеровского типа. Можно предположить, что Ритцу практически сразу бросился в глаза искусственный характер подобного механизма порождения магнитного поля нужной конфигурации. Во всяком случае уже в последующей краткой публикации, представленной в Парижскую академию наук через четыре месяца [6], упругая нить полностью отсутствует, а в качестве источника магнитного поля фигурирует специальным образом подобранная линейная цепочка магнитных диполей, сконструированная из элементарных магнитных зарядов. Именно эту идею Ритц подробно развивает в работе [7].

В основе магнитной модели атома Ритца лежат следующие соображения. Если два магнитных полюса расположены так, как показано на рис. 2, то магнитное поле H в точке P будет равно

$$H = \mu \left[\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{(l+r_1)^2} \right] = \mu \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right). \tag{47}$$

¹⁶ Любопытно, что с формально математической точки зрения этот результат имеет то же происхождение, что и квантование энергии в бесконечно глубокой одномерной потенциальной яме, получаемое на основе использования соответствующего уравнения Шрёдингера. В обоих случаях рассматривается одномерная задача о стоячих колебаниях с одинаковыми граничными условиями. Различие в физической природе колебательных процессов проявляется в том, что роль параметра задачи, которую для квантовомеханического случая играет энергия, у Ритца выполняет обратная величина коэффициента натяжения.

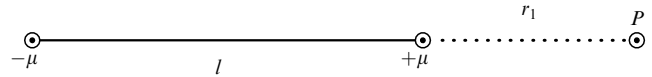


Рис. 2

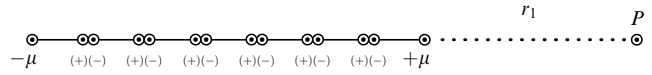


Рис. 3

Очевидно, что в точности такое же поле будет создано цепочкой магнитов, расположенных так, как изображено на рис. 3. Пусть число элементарных магнитов равно $n - 2$, длина каждого из них a , расстояние до точки P равно $r_1 = 2a$; тогда для поля H имеем следующее значение:

$$H = \frac{\mu}{a^2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right). \tag{48}$$

В общем случае, когда число элементарных магнитов равно $n - m, r_1 = ma, r_2 = (n - m)a$, получается формула

$$H = \frac{\mu}{a^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \tag{49}$$

Если теперь в точку P поместить заряд, совершающий периодические движения малой амплитуды в плоскости, ортогональной оси диполя, то он будет находиться в почти однородном поле, определяемом формулой (49) и, принимая во внимание связь между полем и частотой (5) $v = eH/(4\pi m_0 c)$ (как в эффекте Зеемана), находим для спектра частот выражение

$$v = \frac{\mu e}{4\pi m_0 c a^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \tag{50}$$

воспроизводящее обобщенную формулу Бальмера (8).

Очевидно, что при таком подходе длина элементарных магнитов и их число являются варьируемыми параметрами модели. В частности, для получения в ее рамках поправки Ридберга достаточно изменить длину одного из крайних элементов цепочки.

Так, если первому элементарному магниту задать отличную от a длину $(1 + \alpha)a = a/2$, оставив расстояние r_1 прежним, то получим новую серию, имеющую с прежней общую границу, частоты которой определяются выражением ($\alpha = -1/2$)

$$v = \frac{\mu e}{4\pi m_0 c a^2} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n - 1/2)^2} \right]. \tag{51}$$

Эта формула соответствует серии Пикеринга, которую, как известно, до 1913 г. ошибочно приписывали водороду (см. подробнее [51], с. 153).

В общем случае параметр α произволен, т.е. $r_1 = ma$ и $r_2 = (n + \alpha)a$. Тогда приходим к выражению, в точности совпадающему с общей формулой Ридберга:

$$v = N \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{(n + \alpha)^2} \right], \tag{52}$$

где N — постоянная Ридберга, выражающаяся через параметры модели следующим образом:

$$N = \frac{\mu e}{4\pi m_0 c a^2}. \quad (53)$$

Для получения последующих поправок достаточно предположить отличие длины второго (третьего и т.д.) магнитов от длины последующих, равных между собой. Так, для интерпретации поправки Ритца в рамках этой модели было принято допущение о том, что длина второго магнита отлична от a (и от $(1 + \alpha)a$).

Таким образом, магнитная модель не только правильно воспроизводила вид известных спектральных формул, включая формулы (28) и (29), но и подтверждала наличие серий, имеющих определенные границы, и, по мнению Ритца, с учетом этих формул, "очень точно соответствующих опыту", содержала доказательства универсального характера постоянной Ридберга ([1], с. 101).

Важно отметить и то, что Ритц, несомненно, видел в магнитной модели базу для теоретического обоснования комбинационного принципа. В самом деле, в рамках данной модели каждый из двух членов в выражении, определяющем частоту спектральной линии, представляет собой вклад одного из полюсов. Поэтому возникновение различных комбинаций спектральных термов является простым следствием возможных вариантов взаимного расположения полюсов внутри атома. Ритц это подчеркивал в работе [8] (см. ниже, с. 476).

Представляет значительный интерес и попытка Ритца применить магнитную модель атома к объяснению аномального эффекта Зеемана, чему посвящено более половины его статьи [7], датированной январем 1908 г. К этому времени был накоплен большой экспериментальный материал по картинам зеемановского расщепления и наряду с подтверждением правила Престона (об одинаковых картинах расщепления для всех членов одной спектральной серии и аналогичных серий различных элементов; см. выше, с. 464) было установлено важное правило Рунге [111]. Согласно этому правилу для сложной картины расщепления расстояния ν' (в шкале частот) между ее компонентами (при отнесении их к одному и тому же значению магнитного поля) являются рациональными дробями от нормального расщепления ν_0 , определяемого формулой (5); причем знаменатели этих дробей — малые целые числа. Например, линия D_2 натрия расщепляется на шесть равноотстоящих компонент с расстояниями между ними $(2/3)\nu_0$.

Подход Ритца к проблеме аномального эффекта Зеемана основан на следующих соображениях. Поскольку согласно магнитной модели каждая спектральная линия без внешнего магнитного поля H сама есть результат зеемановского расщепления за счет воздействия внутреннего магнитного поля H_0 , то общая картина эффекта представляет собой результат наложения этих двух полей. При этом Ритц учитывает, что внутреннее магнитное поле H_0 по порядку величины в 10^4 раз больше применяемого при исследованиях эффекта Зеемана внешнего магнитного поля H , составляющего десятки тысяч гаусс.

Если поля H_0 и H параллельны или антипараллельны, то в итоге по Ритцу естественно возникают две частоты $\nu = e(H_0 \pm H)/(4\pi m_0 c)$, что соответствует двум циркулярно поляризованным компонентам, наблюдаемым в

направлении поля, с расщеплением, вдвое большим нормального.

Для того чтобы описать явление в целом, Ритц предполагает, что в общем случае источники внутриатомного поля могут совершать такие вращательные движения, итогом которых является прецессия поля H_0 вокруг направления внешнего магнитного поля.

Следующим допущением Ритца является условие периодичности этого движения, которое выражается в том, что синусы и косинусы эйлеровых углов, связывающих две системы координат, ориентированы вдоль направлений H_0 и H соответственно и становятся периодическими функциями времени, представляемыми рядами Фурье.

В общем случае подобное разложение должно приводить к неограниченному числу компонент, что, разумеется, не соответствовало наблюдениям. Согласование теории с экспериментом в этом пункте достигалось путем учета сильной зависимости интенсивности от номера гармоники. Так, согласно оценкам Ритца, в расщеплении могут наблюдаться только линии, имеющие определенную минимальную интенсивность.

На основе сделанных предположений Ритц смог объяснить правило Рунге как результат того, что частоты двух вращательных периодических движений находятся в рациональных отношениях. Он рассмотрел ряд конкретных случаев сложной картины зеемановского расщепления, в частности спектральных линий неона и ртути.

Ритц был убежден в том, что его схема объяснения аномального эффекта Зеемана обладает преимуществом перед подходом Лоренца, пытавшегося, начиная с работы [75], объяснить этот эффект внутренними взаимодействиями в атоме, однако не касаясь, как и другие теоретики, серийной структуры спектров. Ритц особенно подчеркивал то обстоятельство, что его модель молекулярного поля H_0 не только пригодна "в значительно большей степени, чем лоренцевская гипотеза, ... для представления явлений эффекта Зеемана в их большом многообразии и с их характеристическими признаками, ... но также оправдывается при объяснении серийных законов — проблемы, которой теория Лоренца совершенно не касалась" ([1], с. 132).

Сейчас мы знаем, что объяснение серийной структуры связано не с магнитными, а с электростатическими взаимодействиями в атоме, но сама идея Ритца рассмотрения прецессии магнитных моментов оказалась правильной по отношению к спиновым и орбитальным магнитным моментам электронов. Следует особо отметить, что здесь в очередной раз проявилась характерная для всего научного творчества Ритца в целом способность предвосхищать правильные физические результаты даже на базе использования неадекватных проблем теоретических средств.

В рассматриваемом случае, несмотря на физическую несостоятельность подхода Ритца к теоретическому описанию аномального эффекта Зеемана, его схема объяснения содержала важный конструктивный элемент — представление о том, что в основе явления лежит прецессия внутриатомных магнитных моментов вокруг направления внешнего магнитного поля. На наш взгляд, этот факт представляет интерес даже с учетом того очевидного обстоятельства, что внутриатомный магнитный момент в модели магнитного атома Ритца не имеет

ничего общего с действительными магнитными моментами реальных атомов и их структурных составляющих (ядер и электронов).

Представляется несомненным, что сам Ритц осознавал искусственный характер магнитной модели и необходимость привлечения дополнительных физических аргументов и конкретных представлений о структуре атома. В частности, он писал: "... с точки зрения электронной теории нельзя существенно возразить против сделанных предположений, по крайней мере принципиально. Конечно, требуемое распределение электричества не является простым. Однако нам *à priori* совершенно не известно, относятся ли простые законы при молекулярных влияниях к электронной плотности или же к действующим силам ... И, поскольку полная теория линейчатых спектров атома не кажется возможной без совершенно специальных предположений о строении атома, с гносеологической точки зрения скорее является преимуществом, а не недостатком этой гипотезы то, что она не нуждается в предположениях о *форме* элементов, из которых представляются построенными атомы, а оперирует только отрезками или расстояниями, которые мыслятся жесткими. Впрочем, в вопросе такого рода, при котором вряд ли возможно убедительное заключение по действию о причине и, с одной стороны, наблюдаемые факты принципиально так сильно отличаются от всех известных явлений и так сложны, а с другой стороны, имеется столь большая неуверенность в предполагаемых основаниях, вряд ли можно ожидать, что возможно *во всех отношениях* удовлетворительное включение в наш обычный круг представлений, более того, будет трудно объединить мнения по поводу того, что в этом случае считать "удовлетворительным объяснением" ([1], с. 110).

Пытаясь найти физическое обоснование магнитной модели, Ритц привлекал известные идеи об эквивалентности замкнутых токов и постоянных магнитов, доказывал соответствующие теоремы путем использования математических методов теории потенциала. Он также понимал, что для обеспечения устойчивости таких структур необходимы силы неэлектрического происхождения.

Представляется несомненным, что на появление магнитной модели Ритца не могло не оказать влияние и то общее оживление интереса к проблеме магнетизма, которое было характерно для физики начала XX в.

При ознакомлении с достаточно обширной физической литературой этого времени как специальной, так и научно-популярной, касающейся проблемы строения атома (см., например, [112, 113]), бросается в глаза одна любопытная особенность. Практически каждая публикация такого рода содержит ссылки на опыты А. Майера, выполненные еще в 1879 г. [114]. Сущность этих очень простых и ныне совершенно забытых опытов сводится к следующему.

Майер использовал систему поплавков, каждый из которых представлял собой пробковый кружок, пронзанный посередине тонкой длинной намагниченной иглой. Поплавки располагались на поверхности воды, налитой в сосуд таким образом, что одноименные полюса всех иглообразных магнитов были ориентированы одинаково. Естественно, что в отсутствие внешнего магнитного поля поплавки стремились удалиться друг от друга на максимально возможные расстояния. Однако под действием магнитного поля, создаваемого

полюсом большого магнита, расположенным над поплавками и противоположным по знаку тем полюсам намагниченных игл, которые находились над поверхностью воды, поплавки сближаются, образуя некоторые устойчивые конфигурации правильной формы. Так, три поплавка располагаются в вершинах равностороннего треугольника, четыре — в вершинах квадрата; по мере увеличения числа поплавков картина усложняется, оставаясь, однако, четко структурированной (см. [114]). Эти сами по себе достаточно эффектные результаты не привлекали особого внимания вплоть до того момента, когда последовавшее вскоре за открытием электрона создание известной томсоновской модели атома [115] поставило в качестве первоочередной проблему существования равновесных электронных конфигураций внутри атома. И тогда резко возрос интерес к результатам опытов Майера, которые широко использовались в качестве исключительно наглядной физической аналогии, иллюстрирующей возможность образования и конкретные формы подобных конфигураций.

К этому времени относятся также важные шаги, приведшие к пониманию природы магнитных явлений. Еще в 1895 г. П. Кюри опубликовал результаты своего знаменитого экспериментального исследования [116] зависимости диа-, пара- и ферромагнитных свойств веществ от температуры. Затем, уже в 1905 г., появилась классическая работа П. Ланжевена [117], в которой была предпринята попытка объяснения магнитных свойств диа- и парамагнетиков на основе электронной теории. Опубликованные в 1907 г. исследования Вейсса [118] позволили описать некоторые особенности поведения ферромагнетиков на основе использования представления о внутреннем магнитном поле ("поле Вейсса"). Заметим, что при этом Вейсс предполагал существование элементарного магнитного момента — магнетона, подобно тому, как существует элементарный электрический заряд — электрон.

Таким образом, сама идея о возможности использования элементарных магнитов в качестве структурных составляющих атома могла представляться вполне естественной для "общественного научного сознания" начала XX в.

Конечно, магнитная модель атома сама по себе выглядит сегодня не более чем исторический курьез. Но не следует упускать из виду, что она сыграла важную роль в общем контексте исследовательской деятельности Ритца как своего рода теоретическая база для обоснования комбинационного принципа. Известно, что имя Ритца в истории физики ассоциируется в первую очередь с данным спектроскопическим законом. Для серийных спектров этот принцип, по существу, уже содержался, хотя и в частной форме, в основополагающей работе Ридберга 1890 г. [53] (см. (2)). Ритц, как уже отмечалось, был хорошо знаком с этой работой, поскольку и в своей диссертации, и в последующих публикациях он постоянно цитирует Ридберга. Работа Ритца "О новом законе спектральных линий" [8], в которой комбинационный принцип был представлен как спектроскопический закон, начинается с анализа разностной структуры спектральных формул и содержит ссылку на работу Ридберга [99]. Поэтому следует считать, что довольно широко распространенное в историко-научной и даже физической литературе утверждение о том, что Ритц пришел к комбинационному принципу независимо от

Ридберга, не соответствует действительности. Тем не менее значимость вклада Ритца в эту проблему не подлежит сомнению.

Генетическая связь между результатами Ридберга и Ритца, относящимися к систематизации спектров, прямо отмечалась Бором уже в первой части его "трилогии" 1913 г. "О строении атомов и молекул" ([119], с. 84), а в более развернутом виде в статье 1914 г. "О спектре водорода" ([119], с. 152). Однако здесь же Бор подчеркивает и ту принципиальную разницу в теоретическом статусе комбинационного принципа, которая существует в подходах Ридберга, с одной стороны, и Ритца — с другой. Так, Бор пишет: "Ридберг доказал уже в своей первой работе, что между постоянными различных спектральных серий существуют простые соотношения. Эти законы были обобщены Ритцем в так называемом комбинационном принципе" ([119], с. 153). Иными словами, для Бора представляется очевидным обобщающий характер формулировки Ритца.

Ознакомление с текстом статьи Ритца "О новом законе серийных спектров" [8] (датированной июнем 1908 г.) позволяет установить, в чем именно состояло то обобщение подхода Ридберга, которое имеет в виду Бор. В основу рассмотрения Ритц кладет свою серийную формулу (29), полученную им еще в диссертации, вводя следующее общее обозначение для терма:

$$(m, \alpha, \beta) = \frac{N}{(m + \alpha + (\beta N/m^2) - (2\alpha\beta N/m^3) + \dots)^2}. \quad (54)$$

Вначале Ритц показывает, что использование этой формы дает возможность описать все предложенные Ридбергом соотношения между различными спектральными сериями некоторого химического элемента, производя соответствующее отождествление параметров α , β с эмпирическими константами. Так, $\alpha = p$, $\beta = \pi$ для главной серии; $\alpha = s$, $\beta = \sigma$ — для второй побочной (резкой) серии; $\alpha = d$, $\beta = \delta$ — для первой побочной (диффузной) серии. Все частоты этих серий охватываются, согласно Ритцу, следующими формулами:

$$\begin{aligned} v &= (1, 5, s, \sigma) - (m, p, \pi) \quad (\text{главная серия}), \\ v &= (2, p, \pi) - (m, d, \delta) \quad (\text{диффузная серия}), \\ v &= (2, p, \pi) - (m, s, \sigma) \quad (\text{резкая серия}). \end{aligned} \quad (55)$$

Основная часть работы [8] посвящена демонстрации того, что на основе такого рода разностных формул удастся описать практически все известные к тому времени серии щелочных и щелочноземельных элементов без привлечения каких-либо новых констант¹⁷.

Ритц проверяет возможность представления волновых чисел в виде разности двух членов на значительно более широком экспериментальном материале, чем это было сделано Ридбергом.

Особенно важно то, что он явно трактует такое представление как некоторый всеобщий спектроскопический закон, о чем свидетельствует, в частности, введение Ритцем самого термина "комбинационный принцип". Не вызывает сомнения, что модель магнитного атома сыграла при этом важную эвристическую роль.

Так, в заключительной части вводного раздела своей статьи Ритц пишет: "В недавно появившейся работе [7] я показал, что можно указать системы простейшего рода, энергия которых является чисто электромагнитной и которые дают формулу Бальмера, серийные законы, аномальные эффекты Зеемана и т.д." ([1], с. 147). И далее: "Для всех спектров магнитное поле в атоме может рассматриваться как вызванное двумя полюсами противоположных знаков; каждый из двух членов в $(m, \alpha, \beta) - (n, \alpha', \beta')$ представляет влияние одного полюса; каждый из этих полюсов может занимать в атоме различные положения; например, для водорода они расположены эквидистантно на прямой. Обмен этих положений между собой соответствует комбинационному принципу. В более общем виде можно, по-видимому, высказать предположение, что *простые законы связаны с положением этих полюсов в атоме*" ([1], с. 147–148) (курсив Ритца).

При анализе работ Ритца по комбинационному принципу существенно рассмотреть вопрос о формулировке этого принципа в работах самого Ритца. Общепринятой является ссылка на его статью 1908 г. [8], точнее, на приложенный к статье автореферат. Однако, по нашему мнению, существуют более чем достаточные основания для сомнений в обоснованности подобной позиции. Дело в том, что сама статья имеет характерный подзаголовок "Предварительное сообщение", откуда следует, что Ритц явно рассчитывал опубликовать некоторый обобщающий материал по данной теме. Трудно судить, насколько законна трактовка того утверждения, которое содержится в автореферате, приложенном к статье, и обычно оно цитируется (причем в несколько урезанном виде) в литературе в качестве общей формулировки комбинационного принципа.

Следует учесть, что статья была опубликована в журнале "Physikalische Zeitschrift" без этого текста. Сам же автореферат найден в бумагах Ритца после его кончины и был помещен в качестве добавления к соответствующей статье в посмертном издании [1] его трудов в 1911 г. (см. примечание составителей на с. 162).

Хотя назначение данного отрывка не было ясно, его общий смысл перекликался с содержанием статьи Ритца, в силу чего объединение текстов в собрании сочинений выглядит вполне уместным. Однако ссылку на статью Ритца 1908 г., как на ту его работу, где дана формулировка комбинационного принципа, нельзя считать оправданной. Интересно сопоставить полный текст соответствующего утверждения из автореферата с цитатой, приводимой Джеммером [110].

В оригинале фраза звучит следующим образом: "Комбинируя, путем сложения или вычитания, либо сами серийные формулы, либо входящие в них константы, можно построить новые формулы, которые позволяют полностью вычислить новые линии щелочных металлов, открытые за последние годы Ленардом и другими, а также делают возможными далеко идущие приложения к другим элементам, в частности к He" ([1], с. 162).

¹⁷ Отметим, что Ритц в статье "О спектрах щелочных металлов" от марта 1908 г. [120], опираясь на серийные формулы Ридберга, дал интерпретацию спектров K, Rb и Cs, открытых незадолго до этого А. Бергманом в красной и инфракрасной областях спектра, и показал ошибочность работы Рунге [121], предложившего другую интерпретацию. В работе [8] Ритц дает ссылку на свою статью [120]. Сейчас мы знаем, что эти серии соответствуют переходам типа $d - f$.

У Джеммера написано: "Комбинируя (складывая или вычитая) либо сами формулы для серий, либо входящие в них константы, можно построить формулы, которые позволяют полностью выразить некоторые вновь открытые линии через ранее известные" ([110], примечание на с. 77 с ссылкой на [8] и [9]).

Видно, что у Ритца речь идет о безусловной применимости комбинационной процедуры к линиям щелочных металлов и о возможности ее использования для спектров других элементов. В цитате, приводимой Джеммером, эта привязка к конкретным спектрам, равно как и гипотетичность возможных обобщений подхода, полностью опущена, в результате чего утверждение приобретает тот статус всеобщности, который отсутствует в оригинале.

В действительности наиболее развернутая и содержательная формулировка комбинационного принципа дана Ритцем в его общем обзоре 1909 г. "Линейчатые спектры и строение атомов" ([10], работа XI в. [1]). Трудно судить, насколько данный обзор можно рассматривать в качестве завершения того "предварительного сообщения" [8], которое было опубликовано Ритцем в 1908 г. Возможно, что первоначальные планы были значительно скорректированы тем трагическим цейтнотом, который сопровождал последний год жизни ученого. Во всяком случае хронологически эти две публикации по данной теме непосредственно примыкают друг к другу. Нельзя также согласиться с Форманом в оценке данного обзора как "полупопулярной статьи" ([31], с. 479) и одновременно не отметить, что Форман цитирует оригинальные формулировки Ритца не полностью и вне контекста самого обзора.

Общий обзор Ритца [8] содержит вполне строгое, хотя и в основном проводимое на качественном уровне, изложение проблемы, обозначенной в заголовке, на основе магнитной модели. Обзор содержит пять небольших разделов:

1. Обобщения. Новые эмпирические законы. 2. Гипотеза атомных полей. 3. Спектры водорода. Серии. 4. Аномальные эффекты Зеэмана. 5. Другие способы объяснения. Заключение.

Особый интерес представляет первый раздел, в котором Ритц проводит краткий анализ имеющихся спектральных закономерностей на основе формул Бальмера, Ридберга и своих собственных. Раздел заканчивается следующим общим выводом: "... видно, что:

1°. Простые законы относятся всегда к $1/\lambda$, т.е. к частоте;

2°. При бесконечном увеличении значения одного или другого из целых чисел, получаемые частоты стремятся к пределу;

3°. Каждый из двух членов формулы до некоторой степени независим, и линии спектра получают, комбинируя такие члены различными способами между собой" ([1], с. 173).

Можно отчасти согласиться с Форманом в том, что Ритцем комбинационный принцип "не был сформулирован слишком отчетливо" ([31], с. 479). Однако, как нам представляется, именно формулировка, приведенная в цитированном выше резюме из обзора, может претендовать на статус авторской, как благодаря своей общности, так и в силу того, что она полностью принадлежит Ритцу и была опубликована им самим.

Таким образом, утверждение комбинационного принципа в качестве общего спектроскопического закона в

подходе Ритца выглядит вполне естественным, если учесть, что, опираясь на модель магнитного атома, Ритц рассматривал используемые им формулы не как эмпирически установленные, как у Ридберга, а как теоретически обоснованные соотношения. Работы Ридберга, как мы отмечали в разделе 2 (с. 461), стали завершением в конце XIX в. первого этапа установления спектральных закономерностей на основе эмпирических и полуэмпирических схем. Работы Ритца следует рассматривать как завершение в первом десятилетии XX в. попыток теоретического обоснования таких закономерностей на базе классических представлений. Подход Ритца — типичный подход физика-теоретика.

Эта важная часть исследовательской деятельности Ритца, к сожалению, очень слабо освещена в историко-научной литературе. В определенной, хотя и явно недостаточной мере такой пробел восполняет лишь статья Формана [31]. Следует подчеркнуть, что с этими исследованиями Ритца и, в частности, с наличием тесной связи между моделью магнитного атома и обоснованием комбинационного принципа, несомненно, был хорошо знаком Бор. Не случайно в его известном докладе 1954 г. "Открытие Ридбергом спектральных законов", посвященном 100-летию юбилею Ридберга [122], Бором была дана развернутая оценка этой линии исследования Ритца (см. статью авторов [51], с. 155¹⁸), причем Бор подчеркивает остроумие попыток Ритца объяснить спектральные законы на основе представления об атомных магнитных полях и, вместе с тем, неудачу этих попыток. Бор специально отмечает установление Ритцем в 1908 г. "общего закона, известного ныне как комбинационный принцип Ридберга–Ритца, согласно которому волновое число любой линии спектра может быть представлено в виде $\nu = T_1 - T_2$, где T_1 и T_2 — два члена из набора термов, характерных для данного атома" ([59], с. 473). Совершенно ясно, что оценка Бора имела не ретроспективный характер, а отражала его реакцию в период разработки им квантовой теории атома и его спектров на ознакомление с работами Ритца. Как известно, в интервью, данном Бором незадолго до смерти Л. Розенфельду и Т. Куну (см. [123], с. 172), он говорил, что в начале 1913 г. "... я нашел спектр водорода. Я как раз читал книгу Штарка и в этот момент я почувствовал, что теперь мы как раз видим, как возникает спектр". Речь идет о том, что Бор впервые познакомился с формулой Бальмера и читал книгу Й. Штарка "Принципы динамики атома", ч. II, "Элементарные процессы излучения" [124]. В книге Штарка "Структурные характеристики оптических частот" в разделе "Сериальные спектры" гл. II, подробно рассматривалась серия Бальмера и системы спектральных серий, согласно Ридбергу и Ритцу, на работы которых даны соответствующие ссылки. В частности, Штарк пишет о спектральных формулах Ридберга типа $\nu = \nu(n, \mu) - \nu(m, \kappa)$, зависящих от двух переменных целых чисел n и m , и ссылается на работу Ритца "О новом законе сериальных спектров", отмечая, что "это заслуга Ритца [8] понять действительное значение этих идей Ридберга" ([124], с. 51).

¹⁸ Отметим, что в данной статье выпала ссылка [5] в списке литературы на доклад Бора [122] (как и ссылки [6] и [7]).

Не вызывает сомнений та важная роль, которую сыграли работы Ритца по комбинационному принципу при формулировке Бором его знаменитого условия частот в первой части "трилогии" ([119], с. 90–91; см. также статью Бора "О спектре водорода", [119], с. 160, формула (5)). Вместе с тем, естественно предположить, что при этом знакомство с попытками Ритца теоретически обосновать спектральные законы на основе классических представлений укрепило убеждение Бора о неприменимости таких представлений к описанию структуры атома и его взаимодействия с излучением.

5. Заключение

Диапазон и уровень научных исследований Ритца, равно как и его реальный вклад в развитие физики и математики, дают все основания говорить о нем как об одном из выдающихся представителей того поколения физиков-теоретиков, к которому принадлежали Эйнштейн, Бор и Эренфест. Исследования Ритца по атомной спектроскопии явились завершением доквантового периода развития одной из важнейших областей физики начала XX в.

В области атомной спектроскопии первая заслуга Ритца состояла в получении правильных сериальных формул, включающих поправки, и в установлении их универсальной применимости во всем доступном в то время диапазоне оптического спектра. Вторым его весьма важным результатом была формулировка комбинационного принципа в качестве общего спектроскопического закона. Спектроскопические работы Ритца, в особенности его диссертация, содержат все необходимые признаки развернутого теоретического исследования: четкую постановку задачи, аргументированный выбор исходной модели, последовательное использование развитого математического аппарата. Поэтому то обстоятельство, что известные сериальные формулы Бальмера и Ридберга, а также найденное самим Ритцем обобщение последней возникали в качестве чисто математического следствия используемой модели, придавало им вполне определенный теоретический статус. Именно после работ Ритца применение формул, имеющих фиксированную разностную структуру с характерной квадратичной зависимостью каждого из двух членов от целого числа, стало общепринятым способом описания наблюдаемых спектральных закономерностей, что в свою очередь стимулировало возникновение первоначальной квантовой теории Бора с его условием частот.

Ритц совершенно не пользовался квантовыми представлениями, его исследования базировались исключительно на идеях и методах классической физики, что, разумеется, делало основы его теории неадекватными рассматриваемой физической проблеме. Однако он сумел высказать в своих работах ряд тонких и совершенно правильных в качественном отношении физических соображений, а отдельные детали его подхода поразительным образом предвосхитили некоторые черты будущего квантового описания.

Все это, на наш взгляд, говорит о том, что безвременная кончина Ритца, несомненно, лишила физику одного из вероятных активных участников процесса развития квантовой теории атома. Именно такая мысль была высказана Зоммерфельдом в письме Эренфесту от 16 ноября 1916 г., касающемся квантовых проблем, которыми, как известно, он активно занимался в этот

период. В данном письме, высказав острое сожаление по поводу раннего ухода Ритца из жизни, Зоммерфельд, в частности, написал: "... его богатое воображение, его оптимистическая готовность овладеть проблемой, не затрудненные слишком критическим подходом, были бы здесь весьма уместны" (см. [25], с. 291).

Представляется несомненным, что фундаментальные работы Ритца по теории атомных спектров заслуживают того, чтобы занять должное место в истории физики.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность Е.А. Толкачеву за многочисленные конструктивные обсуждения проблем, рассмотренных в настоящей статье.

Список литературы

1. Ritz W *Gesammelte Werke. Walter Ritz. Oeuvres* (Paris: Gautier-Villars, 1911)
2. Ritz W *Ann. d. Phys.* **12** 264 (1903)
3. Ritz W *Phys. Zs.* **4** 406 (1903) ([1] работа II, с. 78–84)
4. Ritz W *Ann. d. Phys.* **12** 244 (1903) ([1] работа III, с. 85–87)
5. Ritz W *C.R.* **144** 634 (1907) ([1] работа V, с. 91–94)
6. Ritz W *C.R.* **145** 178 (1907) ([1] работа VI, с. 95–97)
7. Ritz W *Ann. d. Phys.* **25** 660 (1908) ([1] работа VII, с. 98–136)
8. Ritz W *Phys. Zs.* **9** 521 (1908) ([1] работа IX, с. 141–162)
9. Ritz W *Astrophys. J.* **28** 237 (1908) ([1] работа X, с. 163–169)
10. Ritz W *Revue gén. des Sci.* **20** 171 (1909) ([1] работа XI, с. 170–180)
11. Ritz W *Phys. Zs.* **10** 181 (1909) ([1] работа XII, с. 181–183)
12. Ritz W *Astrophys. J.* **28** 343 (1909) ([1] работа XIII, с. 184–186)
13. Ritz W *J. für reine u. angew. Math.* **135** Heft 1 (1908) ([1] работа XV, с. 191–250)
14. Ritz W *Gött. Nachr., math.-phys. Klasse* (16 Mai 1908) 236 (1908) ([1] работа XVI, с. 251–264)
15. Ritz W *Ann. d. Phys.* **28** 737 (1909) ([1] работа XVII, с. 265–317)
16. Ritz W *Ann. de Chimie et de Phys.* **13** 145 (1908) ([1] работа XVIII, с. 317–426)
17. Ritz W *Arch. des Sci. phys. et natur.* (Genève) **26** 209 (1908) ([1] работа XIX, с. 427–446)
18. Ritz W *Scientia* **3** (6) (1908) ([1] работа XX, с. 447–461)
19. Ritz W *Scientia* **5** (10) (1909) ([1] работа XXI, с. 462–477)
20. Ritz W *Phys. Zs.* **9** 903 (1908) ([1] работа XXIII, с. 493–502)
21. Einstein A *Phys. Zs.* **10** 185 (1909); перевод: Эйнштейн А *Собр. научн. трудов*. Т. 3 (М.: Наука, 1966) с. 164
22. Ritz W *Phys. Zs.* **10** 224 (1909) ([1] работа XXIV, с. 503–506)
23. Ritz W, Einstein A *Phys. Zs.* **10** 323 (1909); перевод: Эйнштейн А *Собр. научн. трудов*. Т. 3 (М.: Наука, 1966) с. 180 ([1] работа XXV, с. 507–508)
24. Rayleigh J *Phil. Mag.* **22** 225 (1911)
25. Klein J *Paul Ehrenfest. V. 1* (Amsterdam–London: North Holland Publ. Comp., 1970)
26. Рождественский Д С *Избр. труды* (М.–Л.: Наука, 1964) с. 5
27. Михлин С Г *Вариационные методы в математической физике* (М.: Наука, 1970)
28. Гулд С *Вариационные методы в задачах о собственных значениях* (М.: Мир, 1970)
29. Сивухин Д В *Общий курс физики. Атомная и ядерная физика. Ч. 1* (М.: Наука, 1986)
30. Надькто Б А *УФН* **163** (9) 37 (1993)
31. Forman P *Ritz Walter. In Dictionary of Scientific Biography. V. 11* (New York: Charles Scribner's Sons, 1975) p. 475
32. Елъяшевич М А, Кембровская Н Г, Томильчик Л М *Вальтер Ритц и теоретическая физика начала XX века* Препринт Института физики АН Беларуси N 651 (Минск, 1992)
33. Френкель В Я *Пауль Эренфест*. Изд. 2-е (М.: Атомиздат, 1977)
34. Ritz W *C.R.* **143** 167 (1907) ([1] работа IV, с. 88–90)
35. *Эренфест–Иоффе. Переписка 1907–1933 гг.* Изд. 2-е (Л.: Наука, 1990)
36. Канторович Л В, Крылов В И *Приближенные методы высшего анализа*. Изд. 5-е (М.–Л.: Фитматгиз, 1962)

37. Dirichlet P *Abh. Preuss. Acad. d. Wiss.* **99** (1850); см. также *Математическая энциклопедия*. Т. 2 (М.: Сов. Энциклопедия, 1979) с. 177
38. Бете Г *Квантовая механика* (М.: Мир, 1965) с. 49
39. Бете Г, Солпитер Э *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами* (М.: Физматгиз, 1960) с. 233
40. Rayleigh J *Phil. Trans.* **161** 77 (1870)
41. Стретт (Рэлей) Дж *Теория звука*. Т. 1, 2 (М.: ГТТИ, 1955)
42. Rayleigh J *Phil. Mag.* **47** 566 (1899)
43. Courant R *Bull. Amer. Math. Soc.* **49** 1 (1943)
44. Паули В *Теория относительности* (М.–Л.: ГТТИ, 1947) с. 17
45. Gauss C F *Gauss an W Weber* (19 Marz 1845). In Gauss C F *Werke*. Bd 5 (Göttingen: Konigl. Ges. d. Wissensch., 1867) S. 627
46. Риман Б *По поводу электродинамики*. В кн. Риман Б *Сочинения* (М.–Л.: ГТТИ, 1948) с. 443
47. Feynman R *Physics Today* **19** 13 (1966); перевод: Фейнман Р *УФН* **91** (1) 29 (1967). Также в кн. Фейнман Р *Характер физических законов* (М.: Мир, 1968) с. 193
48. Wheeler D, Feynman R *Rev. of Mod. Phys.* **17** 157 (1945)
49. Wheeler D, Feynman R *Rev. of Mod. Phys.* **21** 425 (1949)
50. Hoyle F, Narlikar I *Action at a Distance in Physics and Cosmology* (San Francisco, 1974)
51. Ельяшевич М А, Кембровская Н Г, Томильчик Л М *УФН* **160** (12) 141 (1990) [*Sov. Phys. Usp.* **33** (12) 1047 (1990)]
52. McGucken W *Nineteenth – Centruy Spectroscopy. Development of the Understanding of Spectra (1802–1897)* (Baltimore–London: The John Hopkins Press, 1969)
53. Rydberg J *Recherches sur la constitution des spectres d’émission des éléments chimiques* (Stockholm, 1890) (Kongl. Svenska Vetenskaps–Akademiens Handlinger. Bd. 23, № 11)
54. Herzberg G *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society* **1** 135 (1955)
55. Максвелл Д К *Избранные сочинения по теории электромагнитного поля* (М.: ГТТИ, 1952)
56. Максвелл Д К *Трактат об электричестве и магнетизме*. Т. I, II (М.: Наука, 1989)
57. Герц Г *Статьи 1887–1889 гг.* В кн. *Из предыстории радио*: Сборник (М.: Изд-во АН СССР, 1948)
58. Кудрявцев П С *История физики*. Т. II (М.: Учпедгиз, 1956)
59. Бор Н *Избр. научн. труды*. Т. 2 (М.: Наука, 1971)
60. Бройль Л *Революция в физике* (М.: Атомиздат, 1963)
61. Lorentz H A *La théorie electromagnetique de Maxwell et son application aux corps mouvans* (Leiden, 1892); также в кн. Lorentz H A *Collected Papers*. V. 2 (Hague: Martines Nijhoff, 1936) p. 164
62. Gauchy A L *Oeuvres completes, 2-eme serie*. V. X (Paris, 1920) p. 195
63. Le Roux F P *C.R.* **55** 127 (1862)
64. Kundt A *Ann. d. Phys.* **142** 163; **143**, 149, 259 (1871)
65. Sellmeyer W *Ann. d. Phys.* **145** 339, 520; **147** 386, 525 (1872)
66. Lorentz H A *Collected Papers*. V. 3 (Hague: Martines Nijhoff, 1936)
67. Фарадей М *Экспериментальные исследования по электричеству*. Т. III (М.: Изд-во АН СССР, 1959) сер. 19, разд. 26
68. Kerr J *Phil. Mag.* **3** 321 (1877)
69. Kerr J *Phil. Mag.* **50** 357, 496 (1875)
70. Bruce Jones J K *The Life and Letters of Faraday*. V. II (London, 1870)
71. Maxwell J C *Faradey. In Scientific Papers of James Clerk Maxwell*. V. II (Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1891) p. 790; перевод: Максвелл Д К *Речи и статьи* (М.: ГТТИ, 1940) с. 210
72. Кляус Е М, Франкфурт И И, Френк А М *Гендрик Антон Лоренц. 1853–1928* (М.: Наука, 1974)
73. Zeeman P *Phil. Mag.* **43** 226 (1897)
74. Zeeman P *Zittings Versl. Akad. Amsterdam* **5** 181, 242 (1896)
75. Lorentz H A *Revue d’électricité* **14** 435 (1898) (см. [56] p. 40); также *Ann. d. Phys.* **63** 276 (1897)
76. Zeeman P *Phil. Mag.* **44** 55, 255 (1897); **45**, 197 (1898)
77. Michelson A *Phil. Mag.* **44** 109 (1897)
78. Larmor J *Phil. Mag.* **44** 503 (1897)
79. Preston J *Phil. Mag.* **45** 325 (1898); *Nature* **59** 224, 228 (1899)
80. Lorentz H A *Collected Papers*. V. 7 (Hague: Martines Nijhoff, 1937) p. 66; перевод: Лоренц Г А *Старые и новые проблемы физики* (М.: Наука, 1970) с. 9
81. Kayser H *Handbuch der Spectroskopie*. Bd II (Leipzig: G. Hirzel, 1902)
82. Stoney G *Phil. Mag.* **41** 291 (1871)
83. Herschel A (согласно реферату его работы 1896 г. в *Astrophys. J.* **7** 154 (1898))
84. Jeans J *Phil. Mag.* **2** 421 (1901)
85. Sutherlend W *Phil. Mag.* **2** 245 (1901)
86. Cornu A *C.R.* **100** 1188 (1885)
87. Loschmidt J *Wien. Ber.* **93** (II) 434 (1886)
88. Fitzgerald G *Rep. Brit. Ass.* **689** (1894)
89. Schuster A *Nature* **55** 200 (1896)
90. Rayleigh J *Phil. Mag.* **44** 356 (1897)
91. Rayleigh J *Phil. Mag.* **46** 567 (1898)
92. Koláček F *Ann. d. Phys.* **58** 271 (1896)
93. Riecke E *Phys. Zs.* **1** 10 (1899); **2** 107 (1900); *Ann. d. Phys.* **1** 399 (1900)
94. Poincaré H *La valeur de la science* (Paris, 1905); перевод: Пуанкаре А *О науке* (М.: Наука, 1983) с. 153
95. Kayser H *Naturwiss. Rundschau* **24** 505 (1909); перевод: Кайзер Г *Современное развитие спектроскопии* (Одесса: Матезис, 1911)
96. Poincaré H *Rend. Circ. Matem. Palermo* **8** 57 (1894)
97. Rydberg J *Astrophys. J.* **4** 91 (1896); *Ann. d. Phys.* **58** 674 (1896)
98. Rydberg J *Astrophys. J.* **6** 233 (1897)
99. Rydberg J *La distribution des raies spectrales. In Rapport présentés aux Congrès International de Physique*. V. 2 (Paris: Gautier–Villars, 1900) p. 200
100. Kayser H, Runge C *Ann. d. Phys.* **38** 80 (1889); **41** 302 (1890); **42** 310 (1891); **46** 225; **48** 126 (1892)
101. Lyman T *Astrophys. J.* **19** 263 (1904); **23** 181 (1906)
102. Paschen F *Ann. d. Phys.* **27** 537 (1908)
103. Poincaré H *Acta math.* **8** 295 (1886)
104. Sommerfeld A *Munchen. Ber.* **425** (1915)
105. Хунд Ф *История квантовой теории* (Киев: Наукова думка, 1980)
106. Schrödinger E *Zs. f. Phys.* **4** 347 (1921)
107. Bohr N *Fysisk Tidsskrift* **19** 159 (1921); *Zs. f. Phys.* **9** 1 (1922); перевод: Бор Н *Избр. научн. труды*. Т. 1 (М.: Наука, 1970) с. 318
108. Born M *Vorlesungen über die Atommechanik*. Bd 1 (Berlin, 1925); перевод: Борн М *Лекции по атомной механике* (Харьков–Киев: ГНТИ Украины, 1934) с. 158 (§ 25–28)
109. Фриш С Э *Оптические спектры атомов* (Л.–М.: Физматгиз, 1963)
110. Джеммер М *Эволюция понятий квантовой механики* (М.: Наука, 1986)
111. Runge C *Phys. Zs.* **8** 232 (1907)
112. Вэтгем В *Современное развитие физики* (Одесса: Матезис, 1908)
113. Риги А *Современная теория физических явлений* (Одесса: Матезис, 1908)
114. Mayer A *Phil. Mag.* **2** 98 (1879)
115. Thomson J J *Phil. Mag.* **7** 237 (1904). См. также Томсон Дж Дж *Корпускулярная теория вещества* (Одесса: Матезис, 1912)
116. Кюри П *Избр. научн. труды* (М.–Л.: Наука, 1966)
117. Langevin P *Ann. de chem. et phys.* **5** 70 (1905); перевод: Ланжевэн П *Избр. научн. труды* (М.: Наука, 1960) с. 366
118. Weiss P J *de Phys.* **6** 661 (1907)
119. Бор Н *Избр. научн. труды*. Т. 1 (М.: Наука, 1970)
120. Ritz W *Phys. Zs.* **9** 244 (1908) ([1] работа VIII, с. 137–140)
121. Runge C *Phys. Zs.* **9** 1 (1908)
122. Bohr N *Discovery of the Spectral Laws. In Proceeding of the Rydberg Centennial Conference of Atomic Spectroscopy, Lund, 1954* (Lund: C.W. Gleerup, 1955); перевод в [49] с. 470
123. Hermann A *Frühgeschichte dar Quantentheorie* (Mosbach in Baden: Physik Verlag, 1969)
124. Stark J *Prinzipien der Atomdynamik*. II Teil. *Die elementare Strahlung* (Leipzig: S. Hirzel, 1911)

WALTER RITZ AS A THEORETICAL PHYSICIST AND HIS RESEARCH ON ATOMIC SPECTRA THEORY**M.A. Elyashevich**

*Heat and Mass Transfer Institute, Belarus Academy of Sciences, P. Brovka Ulitsa 15, 220072 Minsk, Belarus
Tel. (7-0172) 39-5206. Fax (7-0172) 32-25 13*

N.G. Kembrovskaya

*Belarus State University, Physical Faculty, F. Scorina Prospect 4, 220080 Minsk, Belarus
Tel. (7-0172) 26-58 34*

L.M. Tomil'chik

*Institute of Physics, Belarus Academy of Sciences,
F. Scorina Prospect 70, 220072 Minsk, Belarus
Tel. (7-0172) 39-45 59. Fax (7-0172) 39-31 31*

An historical and methodological analysis is given of the scientific heritage of the remarkable Swiss theoretical physicist Walter Ritz (1878–1909) on the basis of the study of his complete works edited in 1911. After the general characteristics of Ritz's works — included the papers in the spectroscopy, variational method and electrodynamics — have been discussed, fundamental research in the theory of atomic spectra is considered in detail. The elastical and the magnetic atomic models, proposed by Ritz to explain of the spectral laws and based on a classical approach, are discussed. It is shown that the generalized Balmer and Rydberg formulas and the combination principle, which later became a basis for the formulation of Bohr's frequency condition, have been obtained by Ritz as a result of mathematical deductions from his models and were not of a half-empirical character as it is usually accepted.

PACS numbers: **01.65. + g, 32.30. – r**

Bibliographie — 124 references

Received 7 July 1994, revised 19 December 1994