

自然科学 增刊

1977年诺贝尔演讲集

上海科学技术出版社

50.83
235
=1977

自然科学 增刊

1977年诺贝尔演讲集

自然科学编辑部 编

5623/19

上海科学技术出版社

自然杂志增刊

1977 年诺贝尔演讲集

自然杂志编辑部 编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 6.75 字数 157,000

1980年4月第1版 1980年4月第1次印刷

印数 1—8,000

书号: 13119·858 定价: 0.74元

内 容 提 要

本增刊系蒐辑 1977 年自然科学领域内七位诺贝尔奖金获得者在受奖典礼上的学术演讲而成，每篇冠有作者画像和小传。前三篇的作者范弗莱克、安德森和莫特密切合作研究了固体物理学的有关理论，在磁性和无序体系物质电子结构的理论研究方面有杰出贡献，他们共同获得这一年的物理奖。第四篇的作者普里戈金研究了热力学第二定律的宏观和微观方面所引起的基本问题，指出非平衡可以成为有序的来源，而不可逆过程能导致物质的耗散结构，从而在理论化学和理论物理学上作出重大贡献，他获得了化学奖。最后三篇的作者吉耶曼、沙利和雅罗共同获得生理学、医学奖，前两位作者曾在探索下丘脑激素问题上进行科学竞赛达 22 年之久，才各自发现了脑肽，从而为神经元内分泌学奠定了基础，并为控制许多重要疾病开辟了新途径，甚至为控制全球人口提供新的安全方法；后一作者发明了放射免疫测定法，这种方法几乎可以测定生物体内的任何物质，为下丘脑激素的研究提供了探针。

诺贝尔演讲是了解当前国际上最重大科学成就的必读文献，希望本增刊的出版有助于读者了解这些科研成果的深邃内容，也希望通过作者自我介绍的科学思想和探索精神，能对读者攀登学术高峰有所启示。

本增刊主要供科研人员及大专院校师生参考，也可供具有高中以上文化程度的自然科学爱好者阅读。

自然科学 增刊

1977年诺贝尔演讲集

(物理学 化学 生理学、医学)

目 录

J. H. 范弗莱克	量子力学——了解磁性的钥匙.....	1
P. W. 安德森	定域矩和定域化的态.....	13
N. 莫特	玻璃中的电子.....	28
I. 普里戈金	时间、结构和涨落.....	35
R. 吉耶曼	脑中的肽：一门新的神经元内分泌学.....	50
A. V. 沙利	下丘脑调节垂体腺问题简介.....	70
R. S. 雅罗	放射免疫测定：生物体系精细结构的探针.....	89



J. H. 范弗莱克

量子力学——了解磁性的钥匙

范弗莱克教授生于1899年3月13日，1920年毕业于美国威斯康星大学，1922年毕业于哈佛大学，1923—1928年在明尼苏达大学工作，1928—1934年任威斯康星大学教授，1932年间发表了《电极化率和磁化率理论》，这是固体物理学的一部早期名著，书中巧妙地运用量子力学揭示出物质磁性之谜，从而打开了通向现代磁学的大门。1935—1969年任哈佛大学教授，从1935年起，他一直是美国国家科学院院士。

他多年来从事磁学研究，在固体磁学及具有电子角动量的分子理论方面有重大贡献。相对于因磁学研究获得1970年度诺贝尔奖金的法国尼尔(L. Néel)教授的唯一方法来说，范弗莱克创立的是量子力学的磁性理论。因此，他是现代磁学的一位开拓者，被誉为现代磁学之父。

大概从史前时期起，就已经知道磁性物质的存在了。但是，直到二十世纪才懂得磁化率怎样和为什么受化学成分或结晶结构的影响。在十九世纪，奥斯忒、安培、法拉第及亨利等先驱者的工作，揭示了电与磁之间的内在联系。麦克斯韦建立了经典电磁场方程组，为无线电报及无线电广播事业的发展铺平了道路。本世纪初(1902年)，塞曼与洛仑兹分别由于发现所谓正常的塞曼效应与用经典理论对这效应进行解释而获得第二届诺贝尔物理奖。早期在原子一级上致力于了解磁性的另一未完成的尝试是朗之万与韦斯所提供的半经验理论。1905年，朗之万为计算顺磁性，以完全特定的方式假定每一原子或分子是带有永磁矩 μ 的磁体，它们的空间分布，则由玻耳兹曼因子来决定^[36, 37]。这一雅致的简单概念，竟没有被其他物理学家在更早的时候发现，在今天看起来几乎是难以置信的；要知道早在那时之前约四分之一世纪，玻耳兹曼就已经发展了他那著名的统计学。用朗之万的模型，在一磁场 H 中，从 N 个强度为 μ 的基元磁偶极矩所得出的平均磁化率可由下式决定：

$$M = \frac{N\mu \iint \cos \theta e^{\mu H \cos \theta / kT} d\omega}{\iint e^{\mu H \cos \theta / kT} d\omega} = NL \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \quad (1)$$

其中, $L(x) = \coth x - (1/x)$, 为朗之万函数。在平常的温度及场强条件下, 朗之万函数的宗量 x 可以认为比起 1 来是很小的。于是, $L(x) = 1/3x$, 而方程 (1) 成为

$$M = N(\mu^2/3kT)H \quad (2)$$

所以磁化率 $\chi = M/H$ 是与绝对温度成反比的, 这一关系早在这之前十年 (1895 年), 已被比埃尔·居里对于氧的实验中观测到, 因此, 称为居里定律。

为了说明抗磁性, 朗之万考虑电子绕磁场的拉莫尔进动, 得出抗磁性磁化率的公式为:

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle^* \quad (3)$$

其中, $\langle r_i^2 \rangle$ 是电子轨道半径平方的平均值, 而求和是对于原子中所有的电子进行的。方程 (3) 的要点是: 倘若轨道的大小不变, 则由该式得出的抗磁性磁化率大体上与实验符合, 不随温度变化。

在两年以后的 1907 年, 另一位法国物理学家韦斯认为作用在原子或分子上的有效场是外磁场再加上一个正比于磁化强度 M 的神秘的内场即分子场^[78]。于是, 朗之万函数的宗量就成为:

$\mu(H + qM)/kT$, 而不再是 $\mu H/kT$, 而方程 (2) 也应代之以下式:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu^2}{3k(T - T_c)}, \quad (4)$$

其中, $T_c = \frac{Nq\mu^2}{3k}$ 。

既然方程 (4) 的右边在 $T = T_c$ 时成为无限大, 那么, 韦斯模型就预示有一居里点存在, 当温度低于该点, 就出现铁磁性。这个模型也能定性地圆满解释许多铁磁性现象。尽管它有很多成功之处, 但从经典电动力学的观点看来, 仍然有一个不可克服的困难。那就是: 分子场 qM 的系数 q 应该是 $4\pi/3$ 的数量级, 然而, 要解释观测到的 T_c 值, q 就必须是 10^3 的数量级。

况且, 还有一个更严重的困难。如果用经典电动力学及统计力学协调地进行很简单的计算, 只要用很少篇幅, 就可以证明抗磁性对磁化率的贡献正好两相抵消 (但是我不准备在这里写出)。因而, 根本不会有磁性存在。这似乎是 1911 年玻尔在他的博士论文^①中所首先指出的, 这篇论文也许是所有物理学出版物中最紧凑的文章了。这说不定正是 1913 年玻尔为什么与传统概念决裂而提出他著名的氢原子光谱理论的一个原因。那一年, 可以说是被称为原子结构的旧量子论初露锋芒的年代, 这个理论是利用经典力学再附加量子化条件。特别是这个理论把原子的角动量因而也把磁矩量子化了, 这已为盖拉赫与斯特恩^[18]进行的分子束实验所严格证明。因此, 经典理论中证明磁性抵消为零所必需的偶极子磁矩数值的统计连续分布, 就不再成立了。当朗之万假定原子的或分子的磁矩具有一确定的值 μ 时, 他就使这个体系量子化了, 但他没有体会到这一点, 这倒有点象莫利哀的《醉心贵族的小市民》**中的茹尔丹先生, 曾以他毕生精力写散文, 但没有去鉴赏它。而当他发觉他所做的一切竟那么高尚, 就欣喜若狂。磁性可以借助于电子轨道的未填满壳层来

① 此文收集在他的论文集第 1 卷中。用经典统计力学证明磁化率抵消为零, 也由范刘温^[61]独立地用稍微不同的方法证出。

* 原文为 $\langle r_i^2 \rangle^*$, 恐系作者笔误, 译文已更正——译者。

** 法文原书名: *Bourgeois Gentilhomme*, 或译为《贵人迷》, 见李健吾译《莫利哀喜剧六种》——译者。

定性地理解。这里，我想摘录玻尔的一段话来说明，他说：“简而言之，长期以来对磁性与颜色的研究给我们提供了一个确切的例证，说明在原子的对称的内层以外的结构中，为什么总是先产生损伤，然后再得到恢复。”然而，随着时间的推移，越来越清楚，旧的量子论仅限于对氢的能级及谱线频率才能够得出定量正确的结果。一位科学历史学家曾将二十世纪二十年代定为量子论的紧要关头，但我想，与 1913 年以后那几年满怀希望的岁月相比，这个年代是一个不断经受挫折与不断觉醒的年代。

1926 年量子力学的建立，终于为定量理解磁学提供了确实可靠的钥匙。我不必详细论述关于下列三方面发展的奇迹般的一致。一种是由海森堡与玻恩发现的量子力学的矩阵形式，还有一种与此等效的波动力学的形式则是德布罗意与薛定谔发现的；而乌伦贝克 (Uhlenbeck) 与戈德司密特 (Goudsmit) 则引入了电子的自旋。量子力学如果没有自旋和泡利不相容原理，单独用是不完备的，甚至连周期表的结构或大多数磁现象就都不能理解了。自旋在开始时只是一种数学框架的附加物，但到 1928 年，狄拉克把包括自旋在内的所有规律都综合到他著名的由四个一阶方程组合起来的联立方程中去。要强调量子力学革命的重要性，我看再也没有比摘引狄拉克早期论文中被人们常常提到的一段话更为合适了，这段话是：“现在，量子力学的一般理论差不多已经完成，物理学上大部分的以及化学上全部的数学理论所必需的基础物理定律因而完全被理解了。”

在有了分析原子内部情况的适当方法以后，当然就会有更多的物理学家试图用它来解决具体问题。因此，四组各别的研究人员独立地计算同一课题并实际上同时发表研究报告^[32, 40, 41, 62]是不足为奇的；他们讨论了载有永磁偶极矩的转动的双原子分子的磁化率；偶极子可以是电的，也可以是磁的，这要看计算的是电极化率还是磁化率而定。新的力学恰当地恢复了朗之万公式(或对于电极化情况相应的德拜公式)中 $1/3$ 这个因子，如表 1 中所示。因而，旧量子论的混乱局面从此结束了；按旧量子论，在带光谱中用半整数量子较好，而合理地应用 1913 年玻尔提出的概念，则整数量子才符合要求。

有三种常见的顺磁性气体，即 O_2 , NO 及 NO 。我首先要讨论的是 NO ，因为它的特性是三种之中最有意义的。在 1926 年，缪尔根 (R. Mulliken) 从对于带光谱的直觉推断了分子的能级，曾断定 NO 分子的基态是一双重态² I ，它的两个组分大约隔开 122厘米^{-1} ，但他不能肯定这双重线是正常的还是倒转的。我在缪尔根的能级基础上试算了 NO 的磁化率，并发现在室温观测到的磁化率可以

表 1 在关系式 $\chi = CN\mu^2 kT$ 中 C 的数值

C 的数值	理论的形式及年份	
$1/3$	经典的	1905
1.54	整数量子	1921
4.57	半整数量子	1924
$1/3$	量子力学	1926

在双重线是正常的基础上加以说明，即² $I_{1/2}$ 组分低于² $I_{3/2}$ ^[63-65]。我不能完全确定这种符合是真的而不是假的，因为当时分子量子力学还处于幼年时期。如果这个理论是正确的，就应该与居里定律有偏离。因而，将磁化率作为温度的函数的测量，就应该是决定性的。使我惊奇的是，1929 年，在世界上不同地区的三个实验室中进行了检验这一预示的实验，而每一次测量的温度下限都比前一次所进行的更低^[1, 4, 54, 79]。如图 1 所示，实验与理论的符合是很好的。图 1 中的纵坐标不是磁化率本身，而是根据 $\chi = N\mu_{\text{eff}}^2/3kT$ 下定义的有效磁子数 μ_{eff} ，这里， μ_{eff} 是以玻尔磁子 $\beta = h e / 4 \pi m c$ 为单位的。 μ_{eff} 的不守恒，是对于

居里定律偏离的一种量度。

我的关于 NO 的计算引起我思考居里定律在一般情况下究竟是正确还是不正确的。我注意到,在那早先的时日里,要进行磁化率的具体计算,那怕是在很弱的磁场中,如场强为 H 而要算到第二级量,相当于象考虑一级塞曼效应那样去考虑二级塞曼效应,就必需先知道定态的能量,或者先知道配分函数。如果一个定态的能量为

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

则磁化率的准确公式是:

$$\chi = \frac{N}{\sum \rho_i} \sum_i \left(\frac{E_i^{(1)2}}{kT} - 2 E_i^{(2)} \right) \rho_i \quad (5)$$

其中, $\rho_i = \exp(-E_i^{(0)}/kT)$, 由微扰理论, 得

$$E_i^{(1)} = \langle i | \mu_H | i \rangle, \quad E_j^{(2)} = \sum_j \frac{|\langle i | \mu | j \rangle|^2}{h \nu_{ij}} \quad (j \neq i) \quad (6)$$

其中, $h \nu_{ij}$ 是磁矩 μ 在磁场 H 方向的矩阵元 $\langle i | \mu_H | j \rangle$ 所跨的两态之间的能量间隔 $E_i^{(0)} - E_j^{(0)}$ 。我根据方程(5)与(6)得出的结果^[63-65]列于表 2 中。

表 2 在不同情况下磁化率的特性

(a) 若所有的 $ h \nu_{ij} \ll kT$,	则 χ 正比于 $1/T$,
(b) 若所有的 $ h \nu_{ij} \gg kT$,	则 χ 与 T 无关,
(c) 若所有的 $ h \nu_{ij} \gg kT$ 或 $\ll kT$,	则 $\chi = A + B/T$
(d) 若 $ h \nu_{ij} $ 可与 kT 相比,	则 χ 与 T 无简单关系。

在上述关系中, 应注意能量间隔 $h \nu_{ij}$ 是 $\langle i | \mu | j \rangle$ 所跨两态的间隔, 而这些态的数目, 因为受选择定则的限制, 通常总是少于展布的能级总数的。

从方程(5)粗略一看, 人们可能认为, 当具有二级塞曼效应时, (a) 的情况是决不会发生的。但是, 事实并非如此。因为 $h \nu_{ij} = -h \nu_{ji}$, $|\langle i | \mu_H | j \rangle|^2 = |\langle j | \mu_H | i \rangle|^2$, 对于方程(4)中各项, 可以把包含因子 $(\rho_j - \rho_i)/h \nu_{ij}$ 项配起对来, 如果 $|h \nu_{ij}| \ll kT$, 这个因子大约等于 $\frac{1}{2}(\rho_i + \rho_j)/kT$, 事实上, 因子 $h \nu_{ij}$ 由此消失, 说明即使在方程(6)中二级微扰能量的分母是非常小的情况下, 磁化率的公式还是不会有发散的危險。

如上所述, NO 分子是情况(d)的一个范例。另一方面, O_2 与 NO_2 分子是(a)的例子, 因而遵守居里定律。虽然氧分子的自旋为 $1(S=1)$, 应该完全不与分子耦合, 但它呈现同样的磁化率。实际上, 自旋是与分子耦合的, 以致塞曼能量大部分成为二级的而不是一级的, 但是, 这种复杂性对于考虑磁化率是不重要的, 因为束缚能仅为 2 厘米^{-1} 的数量级, 比起 kT 来很小。第三种常见的顺磁气体 NO_2 应该具有与自由自旋 $\frac{1}{2}$ 相对应的磁化率, 因为它是一个具有奇数电子的分子。当时我进行实验得到的数据与这个预示不一致, 但是, 在我的建议下由哈文斯^[24]在威斯康星所进行的磁性测量消除了这个矛盾。

在 1925 年, 宏德写了一篇关于稀土化合物的磁化率的文章, 那是旧量子理论的经验论

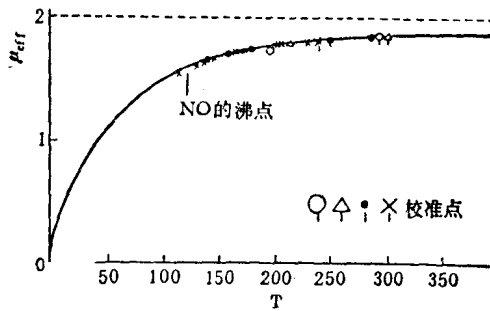


图 1 氧化氮的有效磁子数(以玻尔磁子 $\beta = h e / 4 \pi m c$ 的倍数测量)随温度变化的函数关系。如居里定律成立, 测得的曲线应该是一条水平的直线。图中校准点: O—Aharoni & Scherter, Δ —Bitter, $\bullet$ —Stössel, $\times$ —Wiersma de Haas & Capel

的重大成就^[28]。他用了朗德那时还是唯象的 g 因子,按宏德规则,最低能量状态是具有极大值自旋及可与这 S 相合的极大值 L 的状态。那时,这个规则还是一种富有灵感的推测,但现在,物理学家们已用检验波函数节点的方法加以证明。他由此得出磁化率的公式为:

$$\chi = N\beta^2 J(J+1)g_J^2 / 3kT$$

并发现这个公式对于所有的三价稀土化合物除包含 Sm 或 Eu 的以外,都与实验结果很好地符合。在 1928 年,拉波特^[38]指出,对于这两种特殊的离子,多重结构是这样的:最低的多重态的组分与在它上面的一个态的间隔,比起 kT 来是不大的。因此,他把宏德这个 χ 的公式对多重态的不同 J 值按玻耳兹曼因子权重再求和。即使这样做,他还是得不出与实验相符的磁化率的值。当我看到他这篇文章时,我感到,这或许是由于二级能量被略去所致。因而,弗兰克和我进行了有关的计算^[16,17,76],于是得到与实验一致的结果,如图 2 所示。宏德法则所以对其他稀土化合物能够得到与实验相符的结果,原因在于他的经验公式得出的能量在第一级近似中与量子力学正确的结果相同,而第二级近似的项则可以略去,且不致有太大的误差。后面这一情况是因为除了 Sm^{3+} 及 Eu^{3+} 的例子以外,最低的多重态组分与其上面的态的间隔是很大的,而二级能量在分母中包含了这个间隔。因为 Sm^{3+} 及 Eu^{3+} 不象其他稀土族离子,相当于表 2 中(d)的情况,因而,对于包含这些离子的盐类,预期会与居里定律发生偏离,这已被那时可得到的有限数目的实验数据所证实。

1930 年到 1931 年,我的大部分时间化在写我的《电极化率和磁化率的理论》上,这本书是 1932 年出版的^[66]。在这本书中,我的用意是把截止写书时为止的所有主要的理论发展都包括进去。除了我已经讲到的以外,在早期量子力学的磁理论方面还有另外一些重要的进展。海森堡^[25]揭示了迁延二十年之久的韦斯分子场之谜。他指出,这种分子场是由连结各个磁性原子的交换作用所引起的,具有使电子自旋之间产生很强耦合的作用。1932 年以前的其他著名的理论发展包括朗道^[34,60]关于自由电子的抗磁性的论文,他在这篇文章中指出,无自旋的自由电子有一很小的抗磁符号的磁化率,不同于经典力学得出的磁化率为零的结果。

泡利^[46]指出,传导电子的自旋磁矩只能引起一种实际上与温度无关的很小的顺磁性磁化率。这篇文章是很值得注意的,因为该文中首次将费密-狄拉克统计用于固体状态。如果有人用玻耳兹曼统计,那么他就会得到一种遵守居里定律的很大的磁化率。

另一方面,有一些重要的发展工作我知道得稍迟些,来不及收入我这本书中。尼尔(Néel)关于反铁磁性的第一篇文章是 1932 年发表的,在稍后几年,他又引入了一种重要的变体,称为亚铁磁体,在那种物质中,逆平行偶极子的强度是不相等的,以致它们的磁矩没有完全抵偿,终于显现出铁磁的性能^[42,43]。还有佩尔斯^[49]对德哈斯-范阿尔芬(de Haas-van Alphen)效应的理论说明,以及布洛赫^[5]关于铁磁性物质中的磁畴边界(现在称为布洛赫壁)宽度的文章。两年后,朗道与利夫希茨^[35]讨论并解释了这一磁畴结构。

在 1930 年,我担任加京汉(Guggenheim)研究员去欧洲进行学术访问。我大部分时间

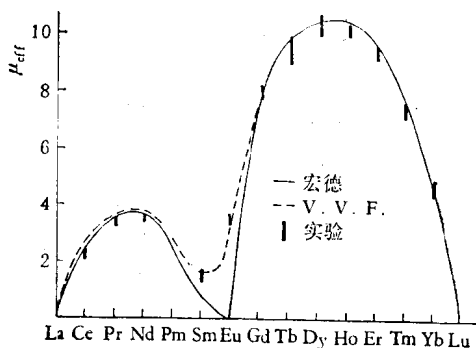


图 2 在室温,三价离子的有效磁子数(以 β 的倍数计)按 $4f^0, 4f^1, 4f^2, \dots, 4f^{14}$ 位形的次序的变化。

在德国,而我这次学术活动中最有意义的是与克腊默斯沿着乌得勒支附近一条运河边上的一次散步,他告诉我他的关于具有奇数电子的分子的简并性的定理^[30],也谈到贝塞^[3]的长文章,那篇文章是把群论用于量子力学中来确定晶格场中原子或离子的能级。在我的书中,我只定性地讨论了关于晶格场的问题,强调在铁族盐中晶格场能够很大地抑制住轨道磁矩。在我写书的过程中,我没有很多的时间和精力去定量地进行数值计算。所幸的是,在1931年初秋,我有两位从英国来的博士级研究生,即彭内(W. Penney, 现为勋爵)与斯奇拉普(R. Schlapp),我建议他们两人分别对于稀土族盐类与铁族盐类进行计算。晶格场势的基本概念是极为简单的,即磁性离子不单单处在外加场中,而是附加一静场,这个场可以近似地认为是晶体中别的原子对它的作用所产生的。晶格势的形式依赖于晶格的对称性的类型,最低级近似的几种最普通的对称型式,以 x, y, z 表出,分别为:

$$\text{轴的,四面体的,或六角形的: } A(x^2+y^2-2z^2), \quad (7a)$$

$$\text{斜方形的: } Ax^2+By^2-(A+B)z^2, \quad (7b)$$

$$\text{立方形的: } D(x^4+y^4+z^4-3/5r^4). \quad (7c)$$

如果势满足拉普拉斯方程, A, B, D 等因子是常数,但因为电荷重迭,它们可以是半径的函数。

使稀土族化合物具有磁性作用的 $4f$ 电子,幽禁在原子的内部,因此,只经受一个很小的晶格场。我在1927年发展起来的一般性公式在表2中列出,它指出,倘若由于晶格场引起的能级的分解比起 kT 来是很小的,则可以把这个原子作为自由原子处理,这是一个很好的近似方法。对于室温的稀土族化合物,这个条件是很好地得到满足的,而且说明了宏德理论的成功。在低温,把晶格势包含在内通常是必不可少的,因此,彭内曾用它来解释那些主要由卡布雷拉(Cabrera)和贝克勒尔(Becquerel)得出的实验数据。图3取自彭内与斯奇拉普^[50,54]的原文。图中纵坐标是磁化率的倒数。因此,对于 Nd^{3+} ,人们预期,当 $T \rightarrow 0$,它应趋于零。因为 Nd^{3+} 是具有奇数电子的离子,所以即使在 $T=0$,仍有克腊默斯简并,这暗示有第一级塞曼效应,而且在磁化率中有一 $1/T$ 项。另一方面,对于具有偶数电子的离子 Pr^{3+} ,一个相当不对称的场应该完全消除简并[表2中的情况(b)],而磁化率应该在 T 趋近于 $T=0$ 时仍保持有限。这种差别在图3的两个图中已明显地表现出来。

晶体场理论的结果在应用到铁族化合物时特别引人注目,而且形成了可称之为现代磁化学的这一学科的主要基础。晶格势(在铁族中)将远比稀土族中的大得多,因而即使在室温也有力地猝灭了轨道部分的磁矩。斯奇拉普发现在铁族中磁性的表现要求有一个接近(但通常不完全)立方对称的强大的晶格场。

虽然在方程(7c)中对于 D 的最佳的定量计算已有了变化,但是,当我每次读到彭内与斯奇拉普^[50]的文章时,还是感到它真是把现代晶格场理论的全部基本要素都包括进去了。例如,文章已考虑到大多数镍盐的磁性接近于各向同性,而且直到十分低的温度也是服从居里定律的,而相应的钴盐则是高度各向异性的,而且与居里定律有很大的偏离。然而,我们有时也感到还存在困难和矛盾。让我们把注意力集中到处于 F 态的离子上。在一个接

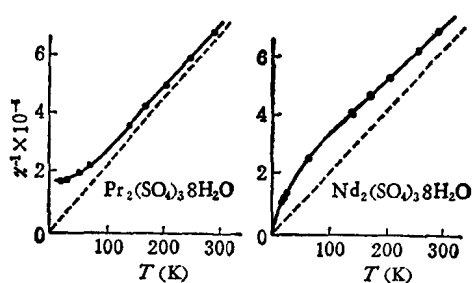


图3 对于分别具有偶数及奇数电子的两种稀土族化合物,磁化率的倒数随温度变化的函数关系。

近于立方对称的场中，一个 F 态将分解成如图 4 所示的形式。如果一个非简并的能级是最低的，如图 4 中所示，则轨道磁矩是完全猝灭的，应该差不多是完全各向异性的。另一方面，如果把图 4 颠倒过来，而且，如果由于偏离立方的对称性，基态能级的组分 a 、 b 、 c 不相重合，以致有不同的玻耳兹曼因子，那么各向异性就相当大。因而，镍盐与钴盐大不相同的性质，只要假定图 4 正放是属于 Ni^{++} 的，而倒放是属于 Co^{++} 的，就可以解释了。于是，斯奇拉普完成了很出色的计算，然而，这种计算方法当时在我们看来似乎完全是不真实的，因为它要求 D 的符号要改变。

后来有一天我才弄明白，在线路不变的基础上，做很简单的计算就可证明，即使常数 D 几乎相同，能级分裂的图形也确实在从镍到钴时有一逆转。

我发表这一结果的文章^[67] 是我已写的各篇文章中最得意的一篇，因为这篇文章虽然只不过包括一些简单的计算，但毕竟得出了各种离子的磁性行为有明显不规则变化的一致性和合理性。

我们已讨论过的铁族盐类是六配位类型的，例如： $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。高特^[20] 曾做过一次简单的静电的计算，指出如果配位是四重的而不是六重的，方程(7c)中的常数 D 就要变号。于是，图 4 正放应是 Co^{++} 的，而倒放就是 Ni^{++} 的。克里希南与穆克赫季^[31] 曾以实验证实了这个理论预示。他们制备了一些四配位的钴化合物，它的颜色是很好看的钴蓝色，并发现它们所显出的各向异性确实比粉红色的六配位钴化合物要小得多。

1935年，我发表了一篇文章，对于彭内、斯奇拉普和我早先几年所运用的晶体场理论进行了两方面的扩大和推广。第一方面，我证明，贝塞按对称类型组合的能级，即使容许电子在未封闭壳层中有时从顺磁性离子中心跑到群集在它周围的抗磁性原子中去游荡一下的情况下，也是正确的。用比较专门的术语来说，电子的波函数已混进了对应于这种游荡的很小的项。这一推广相当于改用分子的轨道而不再用原子的轨道。按照巴尔豪生^[2] ① 的叫法，不如把这种比较普遍的模式称为配位 (ligand) 场，而不再称为晶体场理论，因为化学家常常把离子中心周围群集的原子作为配位体来处理。配位场与晶体场理论的界限，也可以作为发生共价的表征。

我对于原先的理论的另一方面的改进，是指出在一定条件下，晶体场的作用可以使能级的裂距很大，以致破坏了宏德法则对于最低态是泡利原理允许的极大值多重态的规定。这一情况简略地在图 5 中示出，图中画出了位形 d^6 。按宏德法则，最低的态是 $^6S(S=2)$ ，而这个态需要五个斯塔克(Stark)组分中除最低一个外都只有单个电子占据，如

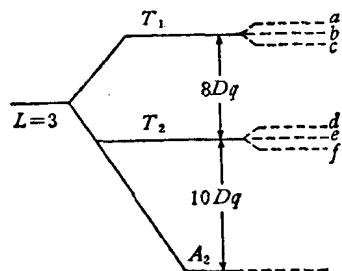


图 4 处于近似立方对称晶格场中的 F 态的轨道能量。能级分解为 $(a-b-c)$ 及 $(d-e-f)$ 仅因与立方对称有偏离所引起。 Dq 是以关系式 $Dq = 2D \langle r^4 \rangle / 105$ 表示的与方程(7c)中的常数 D 有联系的数量。

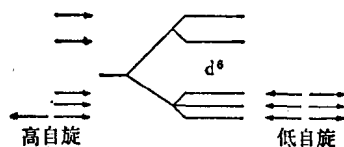


图 5 图的中部表示单个 $3d$ 能级在大体上是立方对称的晶格场中的分解。图的左右两边，则以包含六个 $3d$ 电子的离子为例，用箭头来表示晶格场产生的各个组分能级如何被填充，也表示各个电子自旋方向如何排列。图的左边表示符合宏德法则的情况。图的右边表示当在晶格场中能量极小时应发生的情况，因为破坏了宏德法则，所以是很重要的。

① 这本书被推荐为对于这一课题极好的总述，其中包括与实验的比较。

图 5 左方所示。然而,如果三个最低的斯塔克组分都被成双的电子所占据,由于不相容原理,两电子的自旋相互反平行,则在晶格场或配位场中的能量显然就比较低。但是,这时得出的自旋只能为零,路塞尔-桑德斯(Russell-Saunders)耦合就被破坏,不与晶格场有关的部分能量就增大。由图 5 两边表出的两种情况有时就分别称为高自旋及低自旋的情况。当发现与化合物的磁化率相应的是低自旋而不是高自旋时,化学家们是很感兴趣的。这证明原子内部的束缚很强,因为它大到足以破坏宏德规则。从泡令与考耶尔^[48]开始,这一磁的判据甚至被用来研究铁在血中的化学性质。例如,铁血红蛋白离子在 H_2O 和 O_2 分子中出现时,分别显出高自旋值 2 和低自旋值 0。

我无论如何应该提一下,在我文章发表之前,泡令^[47]也强调过共价作用对磁性的影响,并强调过有时可能实现低自旋而不是高自旋的情况。然而,我的意见是他所用的电子成对束缚的方法没有象我的分子轨道的电子对束缚方法那样灵活和现实,也没有象我那样作过一些改动。

1937 年,贾恩与泰勒^[29]建立了一个卓越的定理,内容是:当晶体中由于对称而产生简并(即能级重合)时,配位体经受到使晶格排列发生畸变的力,因此,对称性和能量都降低了。

我认识到贾恩-泰勒效应可能对磁化率有一种重要的效应,1939 年,我发表了一篇关于这一课题的论文^[69]。贾恩-泰勒畸变的能量效应是与分子振动的那种能量效应极为相似的。因而,我就可以进行计算了。我进行这一项计算是一箭双雕的,利用它与同自旋-晶格耦合所引起的顺磁弛豫理论联系起来了。我以上讨论的基本上都是与静的磁化率有关的成果,但是,当我 1938 年访问莱顿时,高特激起了我对射频磁化率以及与弛豫有关问题的兴趣。在华勒^[77]于 1932 年所写的起里程碑先驱作用的文章中指出,因为偶极子能量被晶格振动所调制,在磁的体系与声子体系之间可能有能量转移。稍后,海特勒与泰勒^[26],费尔兹^[14],以及克罗尼格^[33]都指出,因为与晶格势有联系的能量受到振动的调制,可能有一相似的弛豫效应,通常有较大的数值。我对钛、铬及铁的离子所预期的弛豫时间的数值做了比较详细的明确计算^[70]。总的看来,与实验符合的情况是相当差的。我在另一篇文章^[71]中试图说明这种不符合的部分原因,提出可能有一般所称的声子瓶颈存在。这是因为只有全部声子中的一部分声子能量守恒,只有那些在一狭窄频率范围内的声子可以与自旋(即磁的)体系交换能量。因为它们的热容量是有限的,这些声子很容易达到饱和而导致与自旋体系相同的温度;除非当它们由于非谐振过程交换能量而使它们与其他振子相耦合,或者把盈余能量传输给作恒温器之用的周围水槽。结果,弛豫过程可能比其他方法计算所得的慢得多。

这一工作我一直做到第二次世界大战的年代,当时,很少有人从事于纯理论的研究工作。即使在战前,对于磁性感兴趣的物理学家也为数有限。这有两个原因:一是因为那时世界上理论物理学家很少,而另一方面,量子力学又可以应用于许多不同的领域。因而,除了我刚开始演讲时说过的转动偶极子的计算,以及在顺磁弛豫方面与克罗尼格有一些重复以外,我所要解决的问题很少与别的物理学家的工作重复。作为这方面发展相当缓慢的一个实例,我想讲一下,绝热去磁实验是吉奥克^[19]于 1935 年在加利福尼亚首次获得成功的。实际上,用晶体场理论对这些实验进行解释,并不是等到 1937 年珀塞尔与海布^[51]发表论文时才首先进行的,那篇文章基本上是我讲授磁学课程时他们的一篇学期论文,这一课程

也只有他们两位学生。

在战后不久,磁学研究的整个形势改观了。战时雷达的发展产生了微波波谱学的设备和仪表,使得有可能对于以前没有接触过的低频波谱范围进行探索。还有固体的红外与光波的波谱学,有了改良的设备之后,研究工作远比以前活跃了。在理论方面,在各个研究中心做了晶格场及配位场的计算,特别在日本,做了远比我的研究小组在1930年在威斯康星的工作更深入细致的冗长计算。

对于稀土族化合物,战前时期可以认为是稀土八水硫酸盐(sulphate octohydrates)的年代。在那时候,大量的磁性测量主要是对于这些化合物进行的。这些物质是特别令人烦恼的,因为它们有一很复杂的晶体结构,每个元胞中有八个稀土离子。然而,得出这种令人烦恼的信息的X射线分析^[80],在彭内与斯奇拉普写文章时,还没有进行过,因而,他们别无良法,只好做了简单的假设,认为局部的晶格场具有立方对称性,而且对于所有顺磁性离子都相同。这样,他们就得到如图3所示的理论曲线。无容置疑,局部的势是比较复杂的。即使到了现在,由于理论的复杂性和缺少新的实验数据这两方面的原因,对于八水硫酸盐的晶格场参量进行重新计算的企图还未能实现。

近年以来,对于稀土盐类已进行了广泛的晶格场分析,工作做得最多的是对于乙基硫酸盐($\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),它的元胞中只有一个离子,因而,磁性是稀少的。一个重要的结果是,在晶格势的级数展开中,高次的谐波比我们早先设想的重要得多。这些乙基硫酸盐具有六角形的对称性。晶格势应该是简单的方程(7a)型的,只有二次项是重要的。但是,实际上, $(X \pm iy)^6$ 型包括的那些四次或六次项也是重要的。人们有时担心,由波谱的数据推出的晶格场参量究竟有多少意义和可靠性,但是,柯克和协作者^[10]发表了令人喜悦的磁性测量结果。他们对于平行于及垂直于六边形轴的两个方向都进行了磁化率的测量,并发现实验结果与伊来思^[13]用波谱测定的晶格参量从理论上计算的结果符合得很好,如图6所示。

与固体状态的光谱学有关的惊人发展之一是梅曼^[39]所创制的激光器。它带有同一种红宝石能级间的跃迁,这种跃迁与芬克斯坦和我^[15, 72]①在1940年利用晶格场理论所解释的完全相符。好挖苦的人很可以提出意见,认为我们用理论方法标明能级对制成激光器的关系还不如给一颗新星预先命名对研究天体物理的关系那么密切。然而,在理论上对于固体中各种能级的本性及弛豫率等的理解,是确实会对实验科学家有些帮助的。

使我特别高兴的是,在许多实验室中对于自旋-晶格弛豫时间的测定进行了改进^[58, 55]。这些结果与瓶颈效应的现实性一致。他们也证明,我预示的对于发生克腊默斯简并的盐类,在一定温度范围内弛豫时间与 T^{-9} 成正比,而且证明没有瓶颈效应,则磁性就相当稀少。

1946年这一年,珀塞尔、陶雷和庞德^[52]还有布洛赫、汉森和帕卡德^[6]各自独立地发

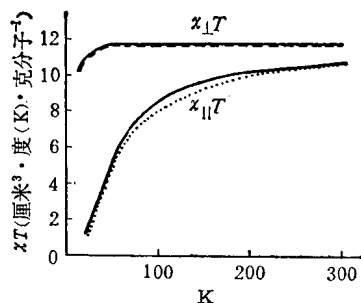


图6 在平行及垂直于六边形轴线的两个方向上,乙基硫酸铈的磁化率与温度的乘积随温度变化的函数关系。虚线代表柯克、拉津贝与利斯克^[10]的磁化率实验测量的结果,实线代表伊来思^[13]的晶格场参量从理论上计算所得的结果。

① 这些文章联系到铬矾($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$),而梅曼用的是掺入了铬的 Al_2O_3 ,但是,在这两种情况中,铬离子的光谱性质是相同的^[2]。

现了核磁共振。我不需要谈论核磁领域对于基础科学研究上和惊人的技术应用上具有多么巨大的重要性。核磁共振谱仪现已成为每个与分析化学有关的实验室的一种标准的工具，完全取代了早年本生灯的功用。通过超精细结构的测量，从结构转换可以对配位场理论即分子轨道中共价的开始出现作出定量的测定。我本人的研究工作很少与核磁学有联系，但在1948年，珀塞尔邀请我能不能从理论上理解他和佩克^[7,45]所观测到的在 CaF_2 中F核共振的谱线宽度的数值。我发现，这一工作可以用华勒^[77]所发展的磁矩方法来进行。理论预示的谱线宽度平方的平均值及其对于方向的依赖关系，全都与实验符合得很好。这一计算^[79]仅有的差异是偶极矩平方的平均值比华勒原来得出的结果大了一些，华勒所涉及的是弱磁场中的宽度，而在佩克与珀塞尔所进行的实验中，偶极矩的能量比起塞曼能量来是很小的，这就需要截去哈密顿函数，即略去其中某些项。在这之前一年，我还曾用华勒的磁矩方法解释在莱顿进行的关于顺磁色散的一些实验中某些明显地反常的谱线形状。1947年，高特在哈佛大学任客座教授，有一天早晨，我们来到实验室，发现前一天夜里我们两人都为解释那时刚发现的现在通称为交换变窄的效应进行研究得出了结论。高特根据一种直观的图景得出了这样的结论：与交换作用相联系的自旋波破坏了偶极矩耦合的相干性，类似于布隆伯京、珀塞尔与庞德^[7]在液体中核磁共振问题上讨论过的动量变窄。另一方面，我用一种更偏重于数学的方法，指出被交换作用增强的是四次项而不是二次项，因此把谱线变窄了。结果是高特和我合写了一篇论文^[23,73]。

上面我谈到铁磁性的地方不多，一部分原因是我本人的工作属于顺磁性的较多，但主要原因是大多数铁磁性的金属是很复杂的，因为它们是导体。许多年来已进行过无数次争论，究竟用哪种模型最好，而每一位研究人员往往以宗教信仰般的热情推荐他自己的观点^[27]。海森堡^[25]的原始模型认为，对铁磁性起主导作用的自旋是会不会在原子之间漂来漂去的，然而，在斯托纳^[57-59]发展起来的能带图景中，电子带着一个自由的自旋，可以在金属中自由飘荡，同它们的相对位置毫不相关，好象交换效应近似于一个不相关联的分子场。无容置疑，真理介乎两个极端之间，所以，我一直是赞成用一种可以称为最小磁偏极化*的折衷模型作为第一级近似的^[74,75]。例如，按这种模型，在镍中 d^{10} 与 d^9 位形的电子之间有频繁的交流作用，但没有 d^8 、 d^7 等混杂其间。因为如果那样，相关能量就会增加。

中子衍射是揭露原子磁矩间如何相对排列的一种很有效的工具。用这种方法已在某些物质特别是稀土金属中得到惊人的重大发现，基元磁体是按螺旋线形、圆锥形或波形排列的，并不是在基元磁畴中完全按同一方向指向。它们可以在某一温度范围内表现为铁磁性。而在另一温度范围内却表现为反铁磁性。这种古怪的磁性有时被称为旋磁性(helical magnetism)^[12]。大多数稀土金属属于这一类，对于实验结果的数学表述是复杂的，困难

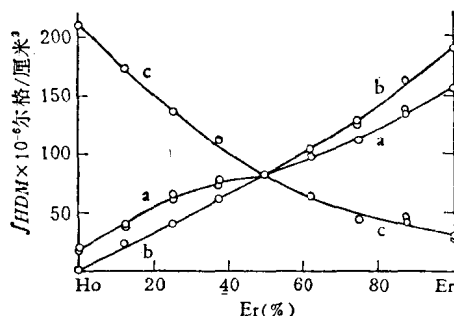


图7 在Ho对比于Er的不同数量的情况下，磁化的能量。三条曲线是沿三种不同的方向测得的，在三条曲线相交处没有磁的各向异性，各向异性由曲线之间坐标的差值测出。

* 这里，极化(polarity)是指电子的自旋磁矩偏转取向故译为磁偏极化——译者。

在于这样的事实： $4f$ 电子只有很少一部分参与导电，与铁及镍中的 $3d$ 电子不同。除了对于磁性的各向异性有所联系之外，我没有进行这方面的理论分析。当我 1971 年参加由罗定 (Lowdin) 教授在佛罗里达主办的量子化学会议时，博左思 (Bozorth) 发表了关于 Ho-Er 合金的铁磁各向异性的测量结果。他发现纯钬的各向异性差不多正好与铽的相反，当钬和铽的数量相等时，各向异性就消失了，如图 7 所示。这终于使我想到了，说明图 4 中从 Co^{++} 过渡到 Ni^{++} 发生反转的球谐函数的性质，同样也可以说明钬对比于铽的各向异性的反转^[9]，如果将钬与铽各 50% 混合起来，明显的必然结果就是各向异性互相抵消。由此可见，早期的理论有时也还有用，但是，一般说来，随着时间的推移，总是要求更高级的数学论证，而且，实验家也不断发现很多奇异的磁现象。这些，你们可以在安德森 (Anderson) 与莫特 (N. Mott) 爵士的演讲中听到。但我要再说一下，量子力学是了解磁性的钥匙。当人们用这把钥匙开进第一个房间时，出乎意料地发现还有许多房间锁在那里，然而，用量子力学这把总钥匙，总是可以打开每一扇房间的。

参 考 文 献

- [1] Aharoni, J., P. Scherrer, *Z. Phys.* **58**, 749 (1929)
- [2] Ballhausen, C. J., *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York (1962)
- [3] Bethe, H., *Ann. Phys. (Leipz.)*; **3**, 133 (1929)
- [4] Bitter, F., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **15**, 632 (1929)
- [5] Bloch, F., *Z. Phys.* **74**, 295 (1932)
- [6] Bloch, F., W. W. Hansen, M. Packard, *Phys. Rev.* **69** 127 (1946)
- [7] Bloembergen, N., E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948)
- [8] Bohr, N., 学位论文: (1911); 收集在由 L. Rosenfeld 编辑的(玻尔)论文集中 (North-Holland, Amsterdam), 第 1 卷, 第 163 页。
- [9] Bozorth, R. M., A. E. Clark, J. H. Van Vleck, *Int. J. Magn.* **2**, 19. (1972)
- [10] Cooke, A. H., R. I. Izenby, M. J. M. Leask, *Proc. Phys. Soc. Lond.* **85**, 767 (1965)
- [11] Curie, P., *Ann. Chim. Phys.* **5**, 289 (1895); *Oeuvres*, p. 232.
- [12] Elliott, R. J., 载于由 J. E. Rado 与 H. Suhl 编辑的 *Magnetism* (Academic, New York), Vol. IIa (1966)
- [13] Erath, E. H., *J. Chem. Phys.* **34**, 1985 (1961)
- [14] Fierz, M., *Physica* **5**, 433 (1938)
- [15] Finkelstein, R., J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **8**, 790 (1940)
- [16] Frank, A., *Phys. Rev.* **39**, 119 (1932)
- [17] Frank, A., *Phys. Rev.* **48**, 765 (1935)
- [18] Gerlach, W., O. Stern, *Z. Phys.* **9**, 349 (1922)
- [19] Giaque, W. F., D. P. MacDougall, *Phys. Rev.* **47**, 885 (1935)
- [20] Gorter, C. J., *Phys. Rev.* **42**, 487 (1932)
- [21] Gorter, C. J., *Physica* **3**, 503 (1936)
- [22] Gorter, C. J., *Paramagnetic Relaxation*, Elsevier, New York (1947)
- [23] Gorter, C. J., J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **72**, 1128 (1947)
- [24] Havens, G. G., *Phys. Rev.* **43**, 992 (1932)
- [25] Heisenberg, W., *Z. Phys.* **49**, 619 (1928)
- [26] Heitler, W., E. Teller, *Proc. R. Soc. Lond.* **155**, 629 (1936)
- [27] Herring, C., 载于由 J. E. Rado 与 H. Suhl 编辑的 *Magnetism*, Vol. IV. (1966)
- [28] Hund, F., *Z. Phys.* **33**, 855 (1925)
- [29] Jahn, H. A., E. Teller, *Proc. R. Soc.* **161A**, 220 (1937)
- [30] Kramers, H. A., *Proc. Amsterdam Acad.* **33**, 959 (1930) 或他的论文集, 第 522 页。
- [31] Krishnan, K. S., A. Mockherji, *Phys. Rev.* **51**, 428 774 (1937)
- [32] Kronig, R. de L., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **12**, 488 (1926)
- [33] Kronig, R. de L., *Physica* **6**, 33 (1939)
- [34] Landau, L., *Z. Phys.* **64**, 629 (1930)
- [35] Landau, L., E. Lifshitz, *Phys. Z. Sowjetsunion*, **8**, 153 (1935)
- [36] Langevin, P., *J. Phys. (Paris)* **4**, 678 (1905)
- [37] Langevin, P., *Ann. Chim. Phys.* **5**, 70 (1905)
- [38] Laporte, O., *Z. Phys.* **47**, 761 (1928)
- [39] Maiman, T. H., *Nature* **187**, 493 (1960)
- [40] Mannebach, C., *Phys. Z.* **27**, 563 (1926)
- [41] Mensing, L., W. Pauli, *Phys. Z.* **27**, 509 (1926)
- [42] Néel, L., *Ann. Phys. (Paris)* **17**, 64 (1932)
- [43] Néel, L., *Ann. Phys. (Paris)* **5**, 256 (1936)

- [44] Pake, J. E., E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **74**, 1184 (1948)
- [45] Pake, J. E., E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **75**, 534 (1949)
- [46] Pauli, W., *Z. Phys.* **41**, 81, (1927)
- [47] Pauling, L., *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 1367 (1931)
- [48] Pauling, L., C. D. Coryell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **22**, 159, 210 (1936)
- [49] Peierls, R., *Z. Phys.* **81**, 186 (1933)
- [50] Penney, W. G., and R. Schlapp, *Phys. Rev.* **41**, 194 (1932)
- [51] Purcell, E. M., M. H. Hebb, *J. Chem. Phys.* **5**, 338 (1937)
- [52] Purcell, E. M., H. C. Torrey, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **69**, 37 (1946)
- [53] Ruby, R. R., H. Beniot, C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **127**, 51 (1962)
- [54] Schlapp, R., W. G. Penney, *Phys. Rev.* **42**, 666 (1932)
- [55] Scott, P. L., C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **127**, 32 (1962)
- [56] Simon, F., *Nature* XXX, 763 (1935)
- [57] Stoner, E. C., *Phil. Mag.* **21**, 145 (1936)
- [58] Stoner, E. C., *Proc. R. Soc. Lond. A* **165**, 372 (1938)
- [59] Stoner, E. C., *Proc. R. Soc. Lond. A* **169**, 339 (1939)
- [60] Teller, E., *Z. Phys.* **67**, 311 (1931)
- [61] Van Leeuwen, J. H., 学位论文 Leiden (1919); 也可见 *J. Phys.* (Paris) **2**, 361 (1921)
- [62] Van Vleck, J. H., *Nature* **118**, 226 (1926)
- [63] Van Vleck, J. H., *Nature*, May 7, Vol. XX, p. XXX (1927)
- [64] Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.* **29**, 727 (1927)
- [65] Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.* **31**, 587 (1928)
- [66] Van Vleck, J. H., *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University, London (1932)
- [67] Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.* **41**, 208 (1932)
- [68] Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.* **3**, 807 (1935)
- [69] Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.* **7**, 61, 72 (1939)
- [70] Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.* **57**, 426, 1052 (1940)
- [71] Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.* **59**, 724, 730 (1940)
- [72] Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.* **8**, 787 (1940)
- [73] Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948)
- [74] Van Vleck, J. H., *Rev. Mod. Phys.* **25**, 220 (1953)
- [75] Van Vleck, J. H., 载于由 P. Lowdin 编辑的 *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State* 475 (1966)
- [76] Van Vleck, J. H., A. Frank, *Phys. Rev.* **34**, 1494, 1625 (1929)
- [77] Waller, I., *Z. Phys.* **79**, 370, (1932)
- [78] Weiss, P., *J. Phys.* (Paris) **6**, 667 (1907)
- [79] Wiersma, E. C., W. J. de Haas, W. H. Capel, *Leiden Communications* 216b (1929)
- [80] Zachariasen, W. H., 1935, *J. Chem. Phys.* **3**, 197 (1935)

(何铨译自 *Rev. Mod. Phys.* vol. 50, No. 2, April 1978)