The study of solids and the genesis of quantum mechanics

Christian Joas
(LMU Munich)

Seven Pines Symposium XVII
“The conceptual development of quantum physics”
May 15–19, 2013

LMU LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

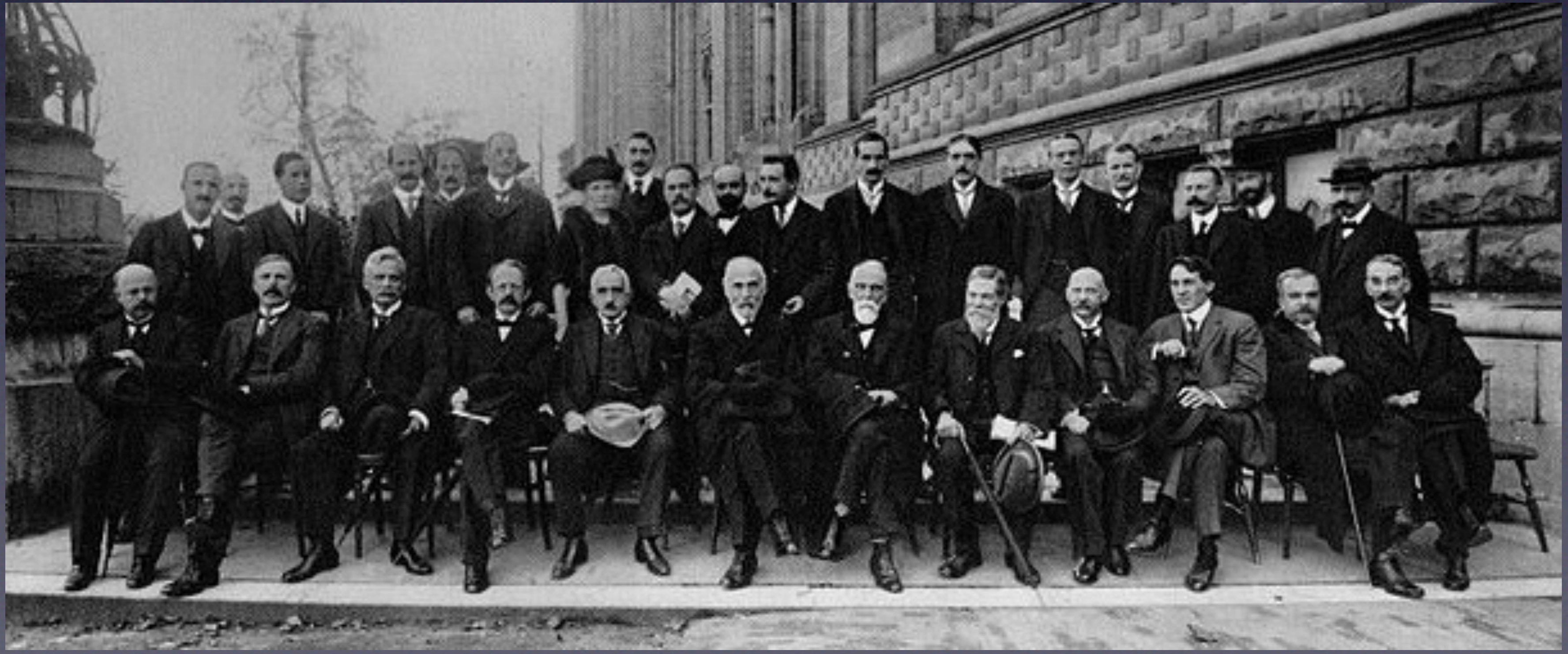
QUANTUM HISTORY PROJECT
www.quantumhistory.org

Outline

- Solids and the genesis of quantum mechanics
- Three (interrelated) case studies:
  - Quantum statistics, complex spectra, and the many-body problem
  - Exchange, covalent bonds, and magnetism
  - Electron gas and metallic conduction
- Conclusions

Solids and the genesis of quantum mechanics

- Study of solids and crystallography active fields of research already in late 19th century (Curie, Drude, Riecke, Voigt, …).
- Leading figures of development of quantum theory in early 20th century interested in properties and behavior of solids (Bohr, Born, Debye, Einstein, Schrödinger, Sommerfeld, …).
- Quantum theory relevant for solids (specific heat, lattice dynamics, magnetism, conductivity of metals).
- But what role did solids play in the development of quantum mechanics?



Second Solvay conference (1913): "The Structure of Matter."

Solids and the genesis of quantum mechanics

- Developments in quantum theory immediately fueling the formulation of quantum (and wave) mechanics in 1925–1926 have little to do with the study of solids:
  - atomic spectroscopy
  - optical dispersion
  - gas statistics
- Very soon after the formulation of matrix and wave mechanics, several important protagonists turn attention at least partly to the study of solids.
- Why did solids not play a role in the "crucial years" 1925–6?
- What makes them interesting objects of study so shortly thereafter?

Solids and the genesis of quantum mechanics

Why do solids not play a role in the "crucial years" 1925–6?

- Answer: Conscious narrowing of interests.
- Best illustrated by Max Born's research in the 1910s and 1920s.
- Around 1910, Born begins studying crystals: Born-von Kármán (1912) on vibrations of crystal lattices builds on Einstein's theory of specific heats.
- This paper is Born's first contribution to quantum theory.
- Born (1915) *Dynamik der Kristallgitter*.

Max Born with Son Gustav (1925)

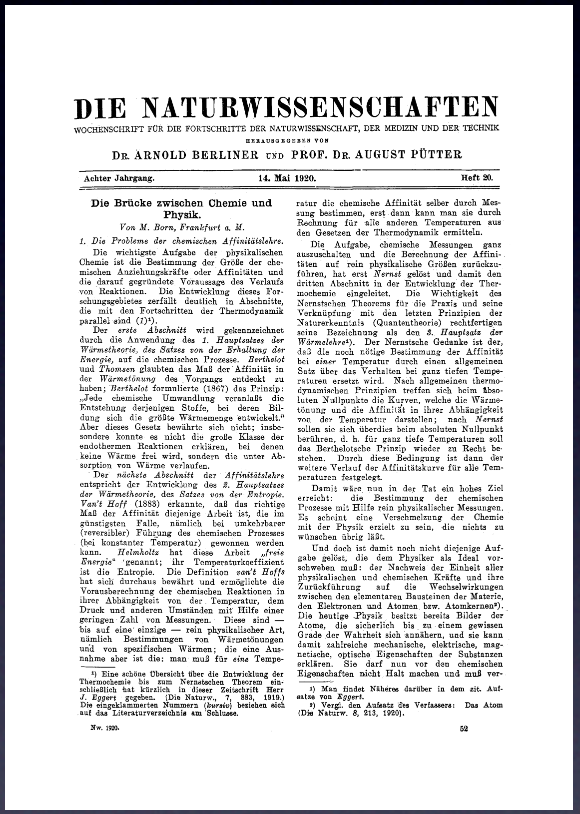
Solids and the genesis of quantum mechanics

Why do solids not play a role in the "crucial years" 1925–6?

- In a programmatic 1920 article entitled "The bridge between chemistry and physics," Born advocates a "molecular physics" whose ultimate goal would be:

  > "proof of the unity of all physical and chemical forces and their reduction to the interactions of the basic building blocks of matter, electrons and atoms."

- In the early 1920s, Born follows this research program together with his students in Göttingen and focuses on extending perturbation theory in terms of action-angle variables to degenerate many-body systems in order to treat molecules and solids (Born and Brody 1921, Born and Pauli 1922, Nordheim 1923, Born 1924).



DIE NATURWISSENSCHAFTEN

WOCHENSCHRIFT FÜR DIE FORTSCHRITTE DER NATURWISSENSCHAFT, DER MEDIZIN UND DER TECHNIK

HERAUSGEGEBEN VON

DR. ARNOLD BERLINER UND PROF. DR. AUGUST PÜTTER

Achter Jahrgang. 14. Mai 1920. Heft 20.

Die Brücke zwischen Chemie und Physik.

Von M. Born, Frankfurt a. M.

1. Die Probleme der chemischen Affinitätslehre.

Die wichtigste Aufgabe der physikalischen Chemie ist die Bestimmung der Größe der chemischen Anziehungskräfte oder Affinitäten und die darauf gegründete Voraussage des Verlaufs von Reaktionen. Die Entwicklung dieses Forschungsgebietes zerfällt deutlich in Abschnitte, die mit den Fortschritten der Thermodynamik parallel sind (*1*)[1].

Der *erste Abschnitt* wird gekennzeichnet durch die Anwendung des *1. Hauptsatzes der Wärmetheorie, des Satzes von der Erhaltung der Energie,* auf die chemischen Prozesse. *Berthelot* und *Thomsen* glaubten das Maß der Affinität in der *Wärmetönung* des Vorgangs entdeckt zu haben; *Berthelot* formulierte (1867) das Prinzip: „Jede chemische Umwandlung veranlaßt die Entstehung derjenigen Stoffe, bei deren Bildung sich die größte Wärmemenge entwickelt." Aber dieses Gesetz bewährte sich nicht; insbesondere konnte es nicht die große Klasse der endothermen Reaktionen erklären, bei denen keine Wärme frei wird, sondern die unter Absorption von Wärme verlaufen.

Der *nächste Abschnitt* der *Affinitätslehre* entspricht der Entwicklung des *2. Hauptsatzes der Wärmetheorie,* des *Satzes von der Entropie. Van't Hoff* (1883) erkannte, daß das richtige Maß der Affinität diejenige Arbeit ist, die im günstigsten Falle, nämlich bei umkehrbarer (reversibler) Führung des chemischen Prozesses (bei konstanter Temperatur) gewonnen werden kann. *Helmholtz* hat diese Arbeit *„freie Energie"* genannt; ihr Temperaturkoeffizient ist die Entropie. Die Definition *van't Hoffs* hat sich durchaus bewährt und ermöglichte die Vorausberechnung der chemischen Reaktionen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und anderen Umständen mit Hilfe einer geringen Zahl von Messungen. Diese sind — bis auf eine einzige — rein physikalischer Art, nämlich Bestimmungen von Wärmetönungen und von spezifischen Wärmen; die eine Ausnahme aber ist die: man muß für *eine* Temperatur die chemische Affinität selber durch Messung bestimmen, erst dann kann man sie durch Rechnung für alle anderen Temperaturen aus den Gesetzen der Thermodynamik ermitteln.

Die Aufgabe, chemische Messungen ganz auszuschalten und die Berechnung der Affinitäten auf rein physikalische Größen zurückzuführen, hat erst *Nernst* gelöst und damit den dritten Abschnitt in der Entwicklung der Thermochemie eingeleitet. Die Wichtigkeit des Nernstschen Theorems für die Praxis und seine Verknüpfung mit den letzten Prinzipien der Naturerkenntnis (Quantentheorie) rechtfertigen seine Bezeichnung als den *3. Hauptsatz der Wärmelehre*[1]). Der Nernstsche Gedanke ist der, daß die noch nötige Bestimmung der Affinität bei *einer* Temperatur durch einen allgemeinen Satz über das Verhalten bei ganz tiefen Temperaturen ersetzt wird. Nach allgemeinen thermodynamischen Prinzipien treffen sich beim absoluten Nullpunkte die Kurven, welche die Wärmetönung und die Affinität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen; nach *Nernst* sollen sie sich überdies beim absoluten Nullpunkt berühren, d. h. für ganz tiefe Temperaturen soll das Berthelotsche Prinzip wieder zu Recht bestehen. Durch diese Bedingung ist dann der weitere Verlauf der Affinitätskurve für alle Temperaturen festgelegt.

Damit wäre nun in der Tat ein hohes Ziel erreicht: die Bestimmung der chemischen Prozesse mit Hilfe rein physikalischer Messungen. Es scheint eine Verschmelzung der Chemie mit der Physik erzielt zu sein, die nichts zu wünschen übrig läßt.

Und doch ist damit noch nicht diejenige Aufgabe gelöst, die dem Physiker als Ideal vorschweben muß: der Nachweis der Einheit aller physikalischen und chemischen Kräfte und ihre Zurückführung auf die Wechselwirkungen zwischen den elementaren Bausteinen der Materie, den Elektronen und Atomen bzw. Atomkernen[2]). Die heutige Physik besitzt bereits Bilder der Atome, die sicherlich bis zu einem gewissen Grade der Wahrheit sich annähern, und sie kann damit zahlreiche mechanische, elektrische, magnetische, optische Eigenschaften der Substanzen erklären. Sie darf nun vor den chemischen Eigenschaften nicht Halt machen und muß ver-

[1]) Eine schöne Übersicht über die Entwicklung der Thermochemie bis zum Nernstschen Theorem einschließlich hat kürzlich in dieser Zeitschrift Herr *J. Eggert* gegeben. (Die Naturw., 7, 883, 1919.) Die eingeklammerten Nummern (*kursiv*) beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schlusse.

[1]) Man findet Näheres darüber in dem zit. Aufsatze von *Eggert*.

[2]) Vergl. den Aufsatz des Verfassers: Das Atom (Die Naturw. 8, 213, 1920).

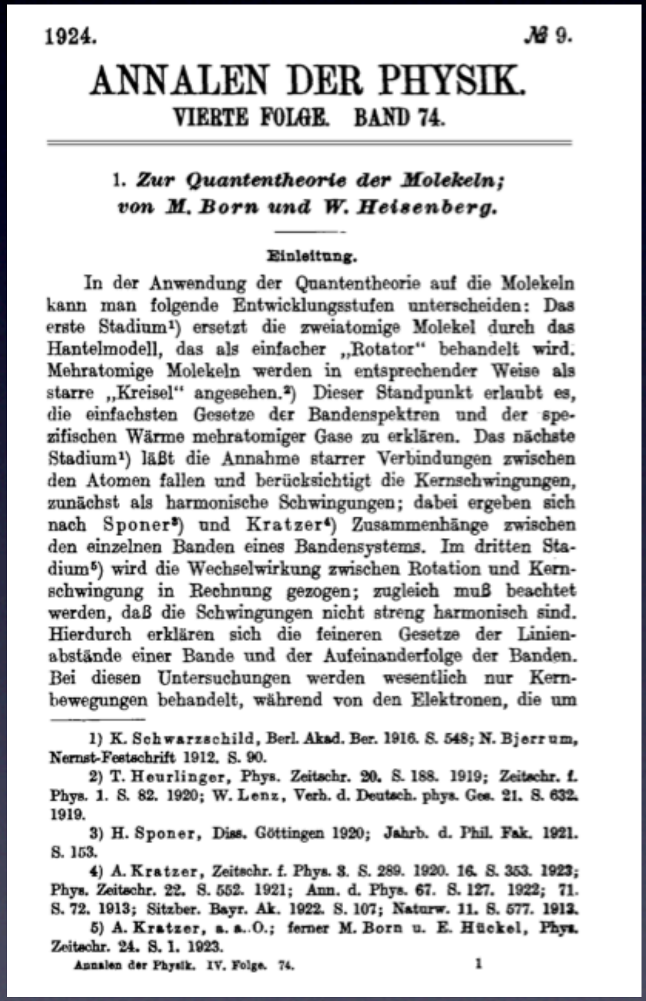
Nw. 1920. 52

M. Born (1920). Die Brücke zwischen Chemie und Physik. *Die Naturwissenschaften, 8, 373–382,* p.373.

Solids and the genesis of quantum mechanics

Why do solids not play a role in the "crucial years" 1925–6?

- In December 1923, Born together with Heisenberg provides a perturbative theory of molecular spectra (vibration, rotation) that is a direct precursor of the 1928 Born-Oppenheimer paper and its separation of nuclear and electronic motion.
- Neither Born nor Heisenberg follow up on this paper in 1925–6 but turn towards the atom.
- In June 1924, as a reaction to Bohr-Kramers-Slater theory, Born writes another programmatic paper entitled "Über Quantenmechanik" [On Quantum Mechanics].



1924. № 9.

ANNALEN DER PHYSIK.
VIERTE FOLGE. BAND 74.

1. *Zur Quantentheorie der Molekeln;*
von M. Born und W. Heisenberg.

Einleitung.

In der Anwendung der Quantentheorie auf die Molekeln kann man folgende Entwicklungsstufen unterscheiden: Das erste Stadium[1]) ersetzt die zweiatomige Molekel durch das Hantelmodell, das als einfacher „Rotator" behandelt wird. Mehratomige Molekeln werden in entsprechender Weise als starre „Kreisel" angesehen.[2]) Dieser Standpunkt erlaubt es, die einfachsten Gesetze der Bandenspektren und der spezifischen Wärme mehratomiger Gase zu erklären. Das nächste Stadium[1]) läßt die Annahme starrer Verbindungen zwischen den Atomen fallen und berücksichtigt die Kernschwingungen, zunächst als harmonische Schwingungen; dabei ergeben sich nach Sponer[3]) und Kratzer[4]) Zusammenhänge zwischen den einzelnen Banden eines Bandensystems. Im dritten Stadium[5]) wird die Wechselwirkung zwischen Rotation und Kernschwingung in Rechnung gezogen; zugleich muß beachtet werden, daß die Schwingungen nicht streng harmonisch sind. Hierdurch erklären sich die feineren Gesetze der Linienabstände einer Bande und der Aufeinanderfolge der Banden. Bei diesen Untersuchungen werden wesentlich nur Kernbewegungen behandelt, während von den Elektronen, die um

1) K. Schwarzschild, Berl. Akad. Ber. 1916. S. 548; N. Bjerrum, Nernst-Festschrift 1912. S. 90.

2) T. Heurlinger, Phys. Zeitschr. 20. S. 188. 1919; Zeitschr. f. Phys. 1. S. 82. 1920; W. Lenz, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 21. S. 632. 1919.

3) H. Sponer, Diss. Göttingen 1920; Jahrb. d. Phil. Fak. 1921. S. 153.

4) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. 3. S. 289. 1920. 16. S. 353. 1923; Phys. Zeitschr. 22. S. 552. 1921; Ann. d. Phys. 67. S. 127. 1922; 71. S. 72. 1913; Sitzber. Bayr. Ak. 1922. S. 107; Naturw. 11. S. 577. 1913.

5) A. Kratzer, a. a. O.; ferner M. Born u. E. Hückel, Phys. Zeitschr. 24. S. 1. 1923.

Annalen der Physik. IV. Folge. 74. 1

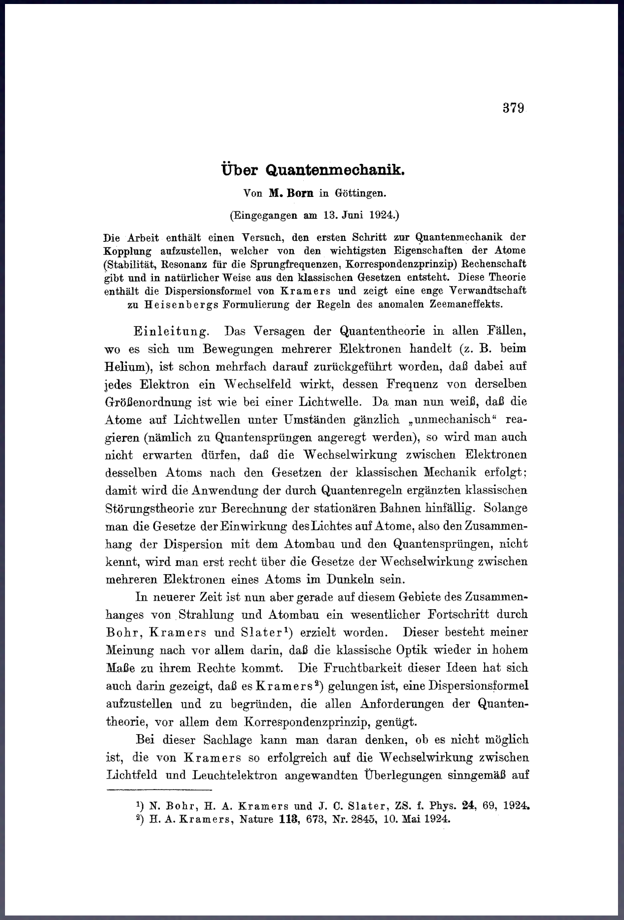
Born-Heisenberg (1924)
On the Quantum Theory of Molecules

Solids and the genesis of quantum mechanics

Why do solids not play a role in the "crucial years" 1925–6?

- In the 1924 paper, Born identifies optical dispersion as the key to questions involving multiple electrons.

"The failure of quantum theory whenever one deals with the motion of multiple electrons (e.g., in the case of Helium) has already been traced back to the fact that the oscillatory field acting on the individual electrons is of the same order of magnitude as that of a light wave. […]
As long as one does not know the laws of the **influence of light on the atom**, and thus the connection between dispersion, the structure of the atom, and the quantum jumps, one will certainly remain in the dark concerning the **interactions between multiple electrons** in an atom."



379

Über Quantenmechanik.

Von **M. Born** in Göttingen.

(Eingegangen am 13. Juni 1924.)

Die Arbeit enthält einen Versuch, den ersten Schritt zur Quantenmechanik der Kopplung aufzustellen, welcher von den wichtigsten Eigenschaften der Atome (Stabilität, Resonanz für die Sprungfrequenzen, Korrespondenzprinzip) Rechenschaft gibt und in natürlicher Weise aus den klassischen Gesetzen entsteht. Diese Theorie enthält die Dispersionsformel von Kramers und zeigt eine enge Verwandtschaft zu Heisenbergs Formulierung der Regeln des anomalen Zeemaneffekts.

Einleitung. Das Versagen der Quantentheorie in allen Fällen, wo es sich um Bewegungen mehrerer Elektronen handelt (z. B. beim Helium), ist schon mehrfach darauf zurückgeführt worden, daß dabei auf jedes Elektron ein Wechselfeld wirkt, dessen Frequenz von derselben Größenordnung ist wie bei einer Lichtwelle. Da man nun weiß, daß die Atome auf Lichtwellen unter Umständen gänzlich „unmechanisch" reagieren (nämlich zu Quantensprüngen angeregt werden), so wird man auch nicht erwarten dürfen, daß die Wechselwirkung zwischen Elektronen desselben Atoms nach den Gesetzen der klassischen Mechanik erfolgt; damit wird die Anwendung der durch Quantenregeln ergänzten klassischen Störungstheorie zur Berechnung der stationären Bahnen hinfällig. Solange man die Gesetze der Einwirkung des Lichtes auf Atome, also den Zusammenhang der Dispersion mit dem Atombau und den Quantensprüngen, nicht kennt, wird man erst recht über die Gesetze der Wechselwirkung zwischen mehreren Elektronen eines Atoms im Dunkeln sein.

In neuerer Zeit ist nun aber gerade auf diesem Gebiete des Zusammenhanges von Strahlung und Atombau ein wesentlicher Fortschritt durch Bohr, Kramers und Slater[1]) erzielt worden. Dieser besteht meiner Meinung nach vor allem darin, daß die klassische Optik wieder in hohem Maße zu ihrem Rechte kommt. Die Fruchtbarkeit dieser Ideen hat sich auch darin gezeigt, daß es Kramers[2]) gelungen ist, eine Dispersionsformel aufzustellen und zu begründen, die allen Anforderungen der Quantentheorie, vor allem dem Korrespondenzprinzip, genügt.

Bei dieser Sachlage kann man daran denken, ob es nicht möglich ist, die von Kramers so erfolgreich auf die Wechselwirkung zwischen Lichtfeld und Leuchtelektron angewandten Überlegungen sinngemäß auf

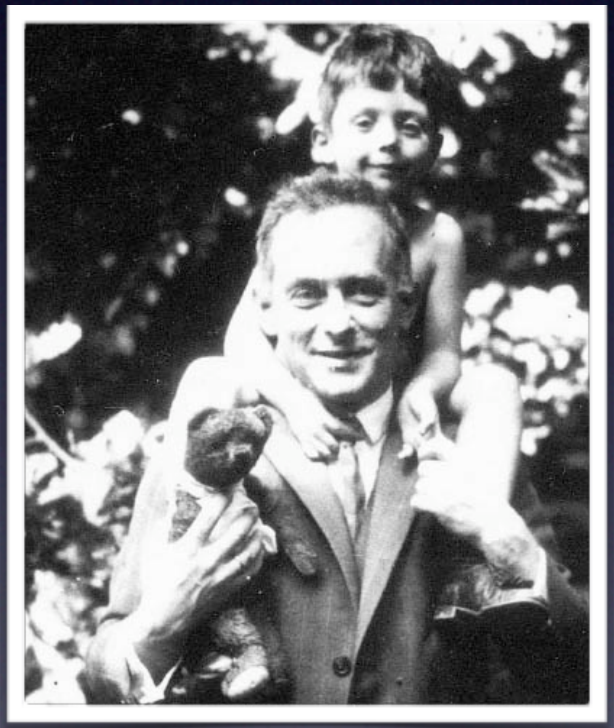
[1]) N. Bohr, H. A. Kramers und J. C. Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.
[2]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, Nr. 2845, 10. Mai 1924.

M. Born (1924). Über Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik, 26, 379-395,* p. 379.

Solids and the genesis of quantum mechanics

Why do solids not play a role in the "crucial years" 1925–6?

- Born's 1924 paper constitutes a considerable readjustment of his research program:
  - first solve the problem of atomic dispersion,
  - only then tackle complex spectra, molecules, and crystals.
- Born's paper constitutes the basis for the 1925 Heisenberg-Kramers theory of dispersion and, eventually, Heisenberg's mid-1925 *Umdeutung*.
- Conscious narrowing of interests.



Max Born with Son Gustav (1925)

Solids and the genesis of quantum mechanics

What makes solids interesting objects of study so shortly thereafter?

- Often, moves into areas other than atomic spectroscopy are interpreted as "validations of the theory" (Jammer) or as "empirical foundations" (Mehra and Rechenberg).

"**By the end of 1926, the principles of quantum mechanics by and large had been discovered.** With the Schrödinger equation, physicists since the spring of 1926 had at their hands a convenient procedure suited to their mathematical skills which allowed them to solve the simpler problems. These circumstances around 1927 led to a **flood of applications** and to the development of practical methods of calculation."

F. Hund (1967). *Geschichte der Quantentheorie.* Mannheim: Bibl. Institut, p. 169.

Friedrich Hund (1896–1997)

Solids and the genesis of quantum mechanics

What makes solids interesting objects of study so shortly thereafter?

- Hund's hindsight view overly optimistic.
- Many open problems in quantum mechanics, 1926:
  - origin of Pauli principle?
  - two sets of statistics?
  - interpretation of wavefunction?
  - spin?
  - relativistic formulation?
  - quantum-mechanical many-body problem?
- Actors' move to empirical areas beyond the atom ("flood of applications," Hund) often motivated by desire to resolve these pending questions!

Solids and the genesis of quantum mechanics

What makes solids interesting objects of study so shortly thereafter?

- Jeremiah James (MPIWG Berlin) and I are studying the epistemological status of these early "applications" of quantum mechanics.
- With the exception of Born's scattering theory (June/July 1926), most accounts, e.g., on the prehistory of solid-state physics, treat the early "applications" to molecules, solids, and nuclei as applications in a subordinate sense (both subsequent and subsidiary).

Solids and the genesis of quantum mechanics

What makes solids interesting objects of study so shortly thereafter?

- Claim I: Rather than being subordinate "tests" of a finished theory following a constructionist rationale, many early "applications" in areas beyond atomic physics contributed to extending quantum mechanics by providing new concepts, techniques, and terminology that are today seen as canonical elements of the core of quantum mechanics.
- Claim II: Often, the physical meaning and interpretation of key elements of the formalism were clarified in the context of early "applications."
- Claim III: In many early "applications," strong continuities to older approaches from classical or old quantum theory can be observed.

Solids and the genesis of quantum mechanics

- Examples:
  - quantum statistics, complex spectra, and the many-body problem
  - exchange, covalent bonds, and magnetism
  - electron gas and metallic conduction
  - tunneling in molecules and nuclei
  - …

Solids and the genesis of quantum mechanics

- Examples:
  - quantum statistics, complex spectra, and the many-body problem
  - exchange, covalent bonds, and magnetism
  - electron gas and metallic conduction
  - tunneling in molecules and nuclei
  - …

Solids and the genesis of quantum mechanics

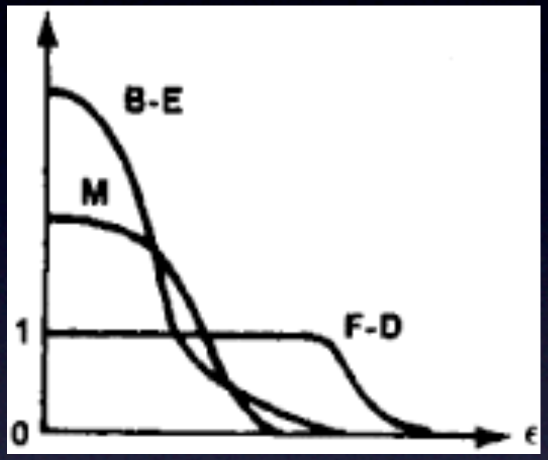
- Examples:
    - quantum statistics, complex spectra, and the many-body problem
    - exchange, covalent bonds, and magnetism
    - electron gas and metallic conduction
    - tunneling in molecules and nuclei
    - …

Quantum statistics, complex spectra, and the many-body problem

- Connecting statistical mechanics to quantum theory a thriving activity already in the 1910s.
- Neither Bose nor Fermi statistics were originally derived within the framework of quantum mechanics, but within old quantum theory.
- The novel quantum statistics emerged independently from and almost simultaneously with the new mechanics and had to be slowly and painfully integrated into the new theory.
- Crucial role in this integration played by Pauli's January 1925 exclusion principle ("housing office for electrons"):

  "The problem of a further justification of the occurence of equivalent electrons in the atom [...] likely can only be tackled after a **future deepening** of the fundamental principles of quantum theory."

- Quantum mechanics at first did not provide this deepening.



Wolfgang Pauli

Quantum statistics, complex spectra, and the many-body problem

- Confusion about exclusion principle, quantum statistics and quantum mechanics lifted only gradually during the year 1926.
- In March 1926, unaware of the new quantum mechanics, Fermi shows that a gas of particles obeying Pauli's exclusion principle satisfies a new statistics.
- In August 1926, Dirac shows that the many-body problem within quantum mechanics allows for a complete solution in terms of either symmetrical or antisymmetrical eigenfunctions:

"The theory at present is incapable of deciding which solution is the correct one"

Enrico Fermi (1927)

Paul Dirac

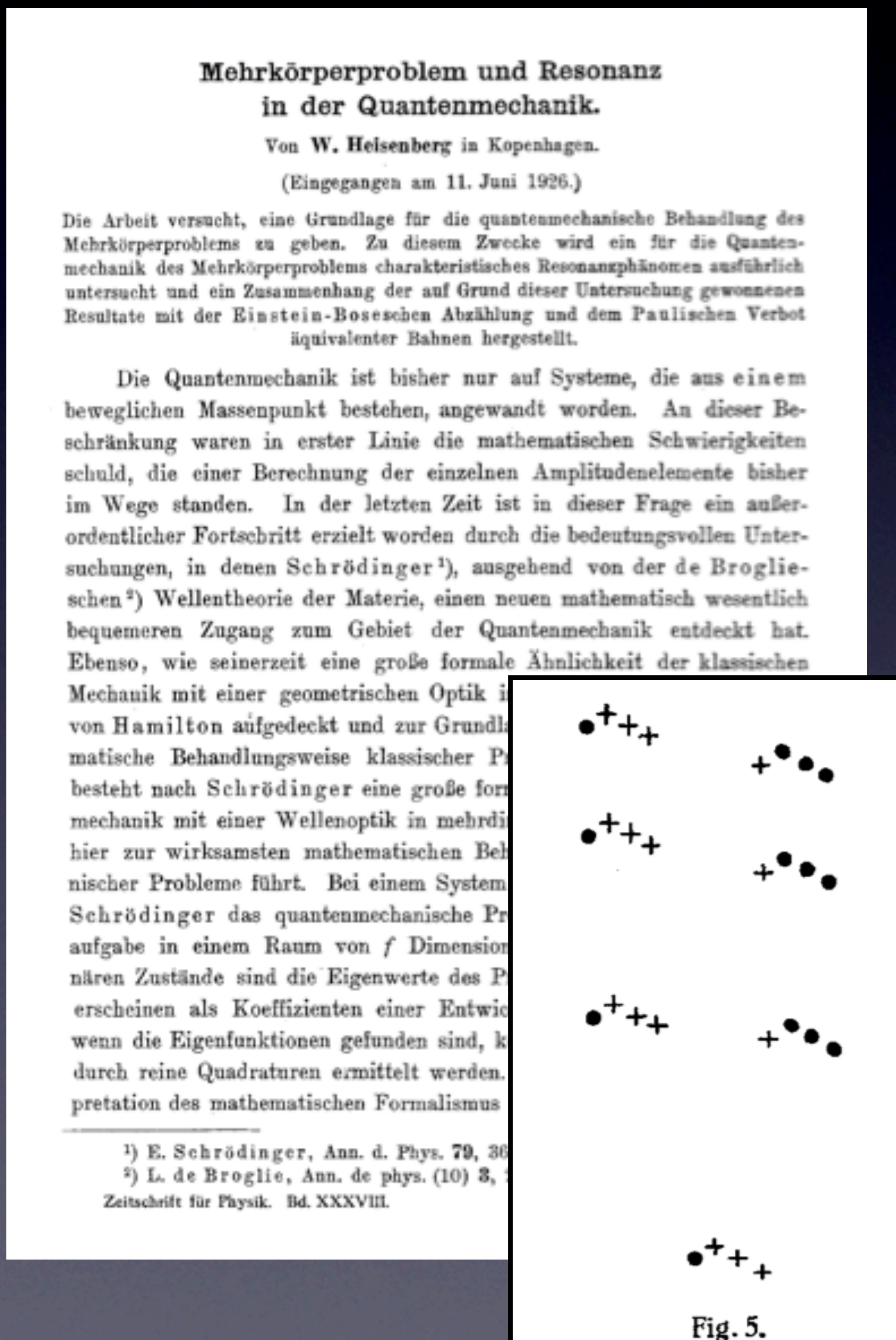
Quantum statistics, complex spectra, and the many-body problem

Werner Heisenberg
(1927, photo by F. Hund)

- Already in late 1925, Heisenberg, Pauli and Bohr realize that the problem of ortho- and para-Helium is connected to the problem of the (still dubious) spin.
- Heisenberg (June 1926): Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik [Many-body problem and resonance in the quantum mechanics]:

  “Additional rules like Pauli’s exclusion of equivalent orbits in their present form do not have a place in the mathematical scheme of quantum mechanics. One could thus ponder a failure of quantum mechanics [...].“
- Heisenberg’s paper introduces the concept of resonance into quantum mechanics

Quantum statistics, complex spectra, and the many-body problem



Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik.

Von **W. Heisenberg** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 11. Juni 1926.)

Die Arbeit versucht, eine Grundlage für die quantenmechanische Behandlung des Mehrkörperproblems zu geben. Zu diesem Zwecke wird ein für die Quantenmechanik des Mehrkörperproblems charakteristisches Resonanzphänomen ausführlich untersucht und ein Zusammenhang der auf Grund dieser Untersuchung gewonnenen Resultate mit der Einstein-Boseschen Abzählung und dem Paulischen Verbot äquivalenter Bahnen hergestellt.

Die Quantenmechanik ist bisher nur auf Systeme, die aus einem beweglichen Massenpunkt bestehen, angewandt worden. An dieser Beschränkung waren in erster Linie die mathematischen Schwierigkeiten schuld, die einer Berechnung der einzelnen Amplitudenelemente bisher im Wege standen. In der letzten Zeit ist in dieser Frage ein außerordentlicher Fortschritt erzielt worden durch die bedeutungsvollen Untersuchungen, in denen Schrödinger[1]), ausgehend von der de Broglieschen[2]) Wellentheorie der Materie, einen neuen mathematisch wesentlich bequemeren Zugang zum Gebiet der Quantenmechanik entdeckt hat. Ebenso, wie seinerzeit eine große formale Ähnlichkeit der klassischen
Mechanik mit einer geometrischen Optik i
von Hamilton aufgedeckt und zur Grundl
matische Behandlungsweise klassischer P
besteht nach Schrödinger eine große for
mechanik mit einer Wellenoptik in mehrdi
hier zur wirksamsten mathematischen Beh
nischer Probleme führt. Bei einem System
Schrödinger das quantenmechanische Pr
aufgabe in einem Raum von f Dimensio
nären Zustände sind die Eigenwerte des P
erscheinen als Koeffizienten einer Entwic
wenn die Eigenfunktionen gefunden sind, k
durch reine Quadraturen ermittelt werden.
pretation des mathematischen Formalismus

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 36
[2]) L. de Broglie, Ann. de phys. (10) **3**,

Zeitschrift für Physik. Bd. XXXVIII.

Fig. 5.

- Key idea: spectrum of coupled electrons splits up into noncombining subsets due to resonance between electronic states.

- For Helium, only one subset excludes equivalent orbits.

- Heisenberg generalizes to n particles and finds n! subsets. He believes this explains the factor 1/n! in Bose-Einstein.

  "Pauli's exclusion prescription and Bose's rule are the same, […] they do not contradict quantum mechanics" (letter to Born)

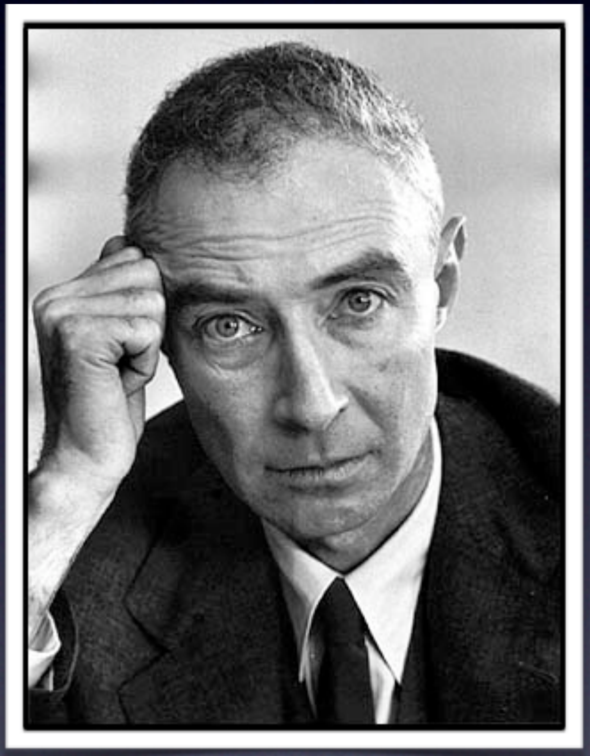
- Only in December 1926, Heisenberg manages to resolve this confusion and to show that for electrons, Fermi-Dirac statistics hold within quantum mechanics.

Quantum statistics, complex spectra, and the many-body problem

Oppenheimer on Heisenberg's paper:

"I regarded it as a kind of discovery of the meaning of quantum theory. [...]

I think that if Heisenberg had found that there wasn't anything new but just that the integrals of wave functions happened to give the helium spectrum right, it would have been problem solving. It was the fact that there was an element of novelty and something which had never been described before which turned it from solving a problem into exploring the content and meaning [of quantum mechanics]."



J. Robert Oppenheimer

Oppenheimer interview by T. S. Kuhn, Nov 20, 1963, AHQP

Solids and the genesis of quantum mechanics

- Examples:
  - quantum statistics, complex spectra, and the many-body problem
  - exchange, covalent bonds, and magnetism
  - electron gas and metallic conduction
  - tunneling in molecules and nuclei
  - …

Exchange, covalent bonds, and magnetism

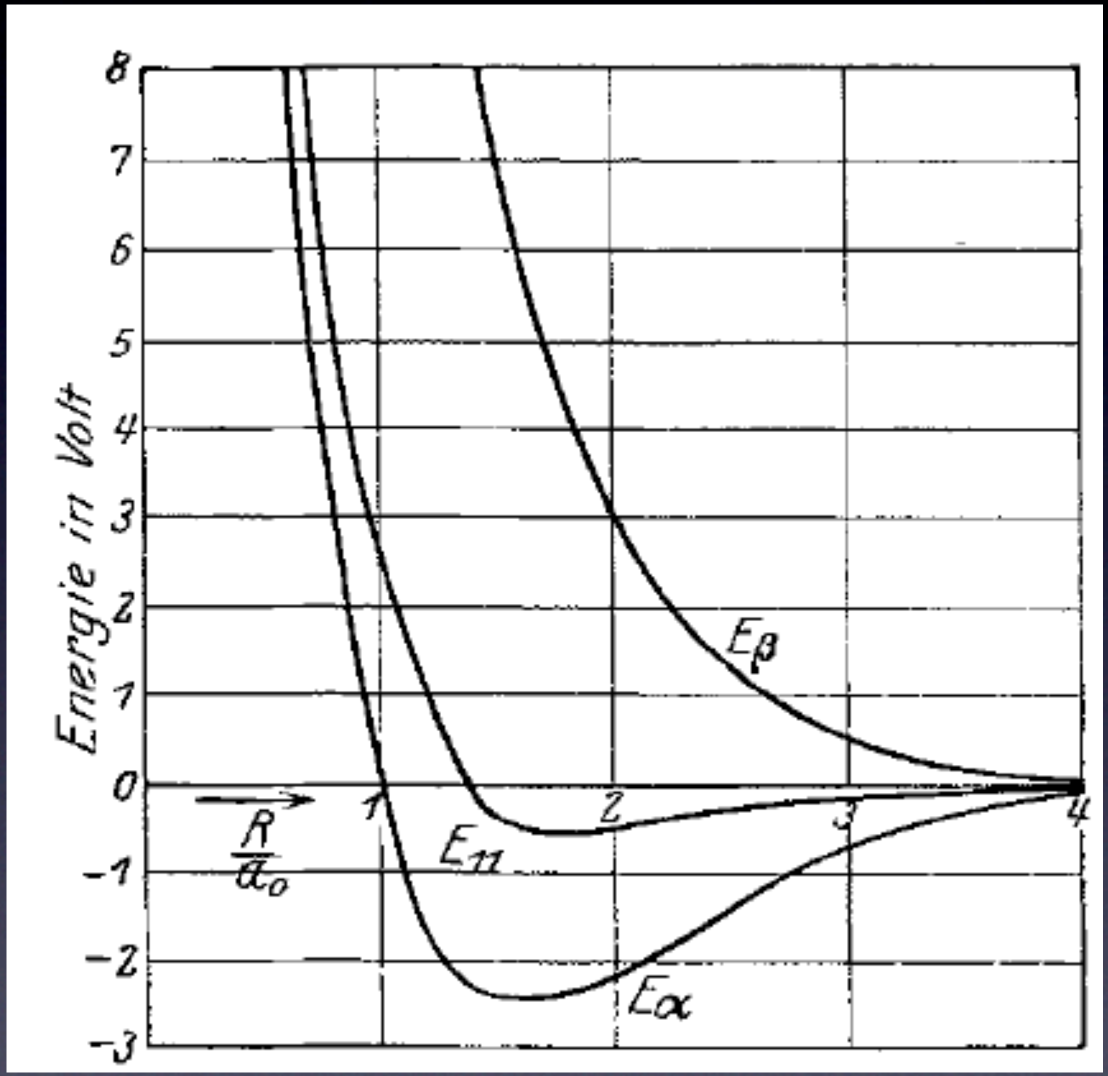
- Heitler and London, "Interaction Between Neutral Atoms and the Homopolar Bond According to Quantum Mechanics" (1927).

- "We were aware of the fact that the spin was the problem, which we couldn't solve, that it was just attached to Schrödinger's wave equation or superimposed on it, but there was no natural amalgamation between wave mechanics and the spin...It would never have occurred to us that you could combine the wave equation of Schrödinger with some matrix mechanical ideas..."

[Heitler interview by Heilbron, March 1963, AHQP]

Linus and Ava Helen Pauling in Munich, with Walter Heitler (left) and Fritz London (right), 1927.

Exchange, covalent bonds, and magnetism



E_{11} without exchange
E_{α} "symmetric" bonding
E_{β} "anti-symmetric" repelling

- Heitler and London construct two antisymmetric wave functions by hand, and perform a perturbative approximation.
- They analyze the resulting integral into "Coulomb" and "exchange" components and show that the exchange component leads to a bonding state.
- They associate this state with the formation of the covalent bond.

Exchange, covalent bonds, and magnetism

"For a long time I really thought it was a major and ununderstood problem of quantum mechanics to explain what the exchange really means […]

One can define a frequency of exchange in a certain manner... But this does not really occur in the finished molecule...I think the only honest answer today is that the exchange is something typical of quantum mechanics, and should not be interpreted-— or one should not try to interpret it—in terms of classical physics."

[Heitler interview by Heilbron, March 1963, AHQP]

Walter Heitler

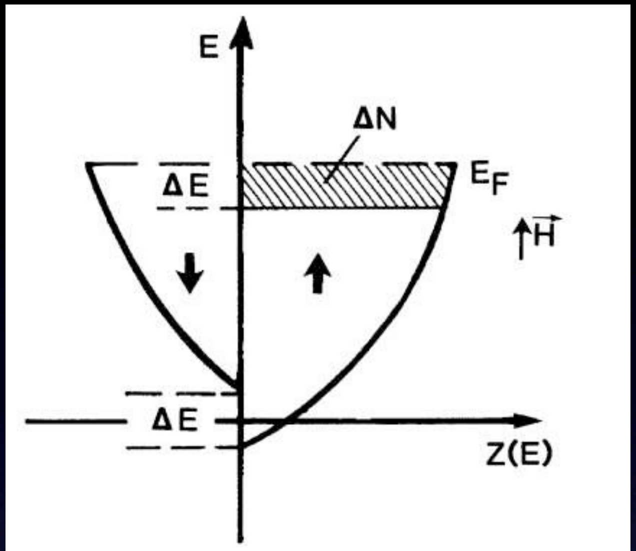
Exchange, covalent bonds, and magnetism

- Pauli (Dec 1926):
  "Heisenberg has converted me to believe that not the Einstein-Bose statistics of gas degeneracy, but rather Fermi's, which is based on the 'housing office,' is the correct one."

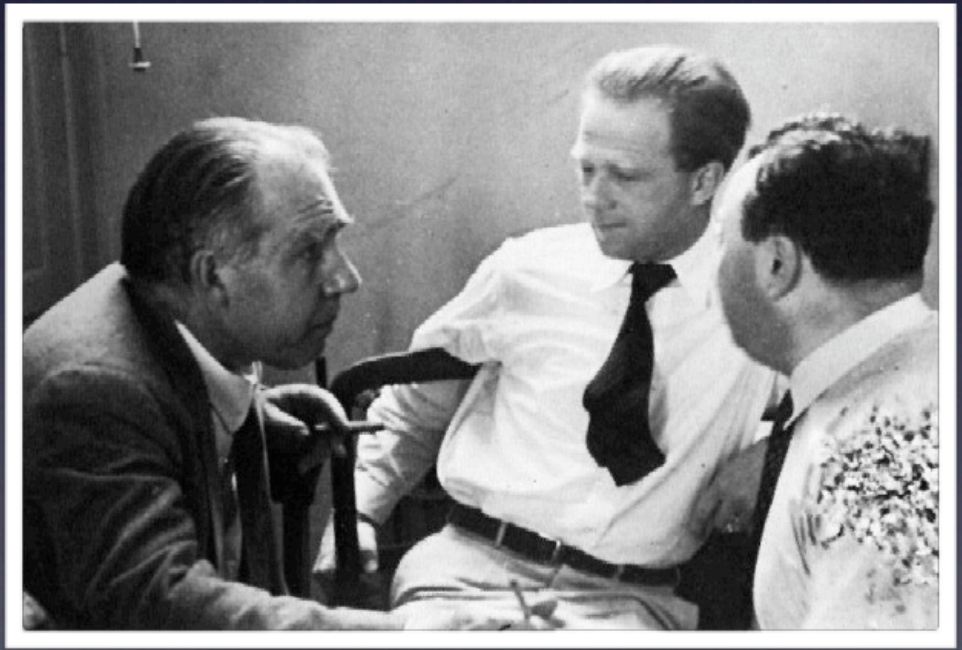
- Pauli generalizes Fermi's treatment and explains weak paramagnetism of metals, thus putting an important objection against the spin hypothesis at rest.

- Heisenberg (Nov. 1926 in letters to Pauli): ferromagnetism due to resonance. Conductivity likely, too ("resonance peregrination à la Hund").

- Heisenberg (1928), building on the work of Heitler and London, clarifies nature of the Weiss molecular field as an exchange phenomenon in his theory of ferromagnetism.



Pauli paramagnetism

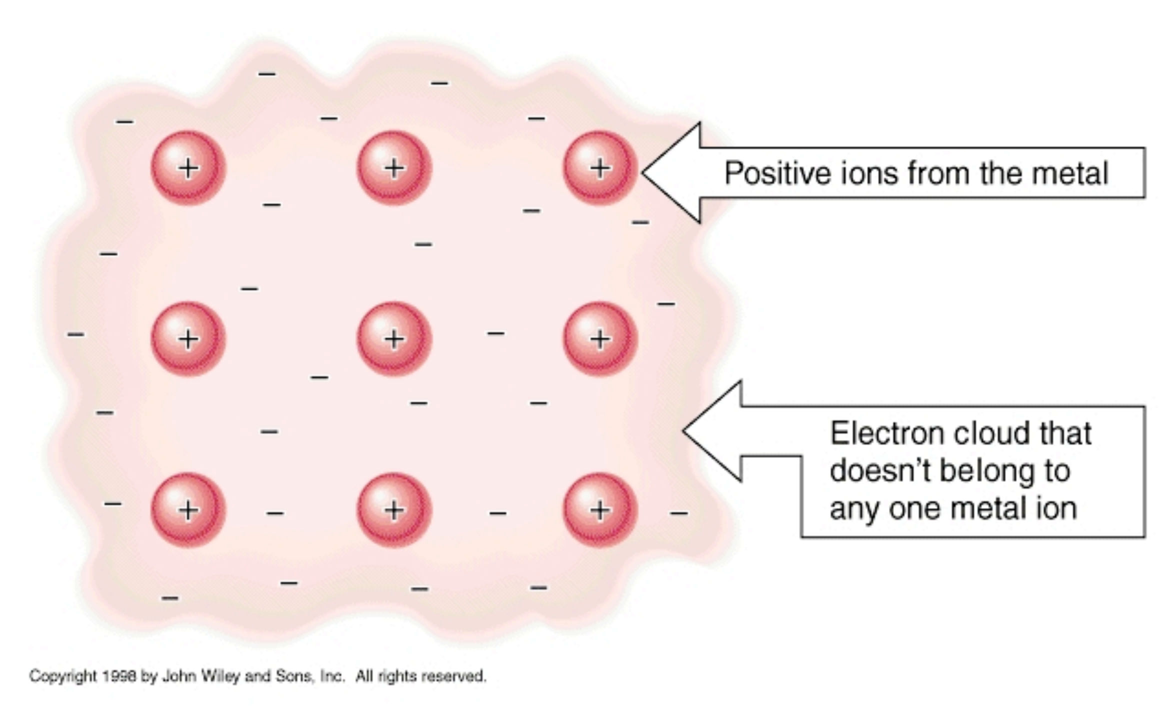


Bohr, Heisenberg, Pauli

Solids and the genesis of quantum mechanics

- Examples:
  - quantum statistics, complex spectra, and the many-body problem
  - exchange, covalent bonds, and magnetism
  - electron gas and metallic conduction
  - tunneling in molecules and nuclei
  - ...

Electron gas and metallic conduction



- Drude 1900, 1904
- Lorentz 1905
- Bohr, dissertation, 1911
- prototypical model in statistical mechanics, despite glaring shortcomings with respect to experiment.

"The example of Bohr's dissertation makes it clear that the electron gas theories did not arise simply as applications of new microscopic concepts, but were **harbingers of the quantum revolution**. The dilemma of diamagnetism in metals [...] was one reason for [Bohr] to turn his attention to bound electrons."

Michael Eckert et al., in: Out of the Crystal Maze (1992).

Electron gas and metallic conduction

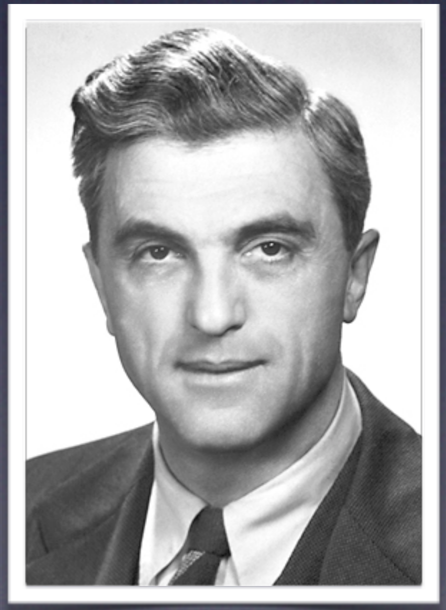
- In the late 1910s and 1920s, Bridgman experiments with metals at high pressures and proposes a radically different quantum-theoretical mechanism for conduction, based on Bohr's atomic model rather than on the electron gas model:
    - At absolute zero, metals are "naturally perfect conductors in the sense that the electrons may pass without resistance from atom to atom when the atoms are in contact at rest."
    - At finite temperature, the motion of electrons from Bohr orbit to Bohr orbit is impeded by periodically formed "gaps".
- Similar models by Fritz Haber and Albert Einstein.
- Question of metallic conduction (electron gas? conduction chains?) wide open when quantum mechanics takes center stage.

Percy W. Bridgman

Electron gas and metallic conduction

- Sommerfeld (Jan 1927), impressed by Pauli's success in explaining the weak paramagnetism of metals by using Fermi statistics, introduces Fermi-Dirac statistics into the model of the electron gas.
- Despite huges successes, e.g., in deriving the Wiedemann-Franz law, there are also glaring shortcomings, e.g., no explanation for the long mean-free path of the electrons in metals.
- In 1928, Bloch attacks the problem of metallic conduction by considering electrons in a periodic potential using wave mechanics and the insights of Heisenberg and Heitler and London; develops the concept of the so-called Bloch wave.

Fermi Sommerfeld

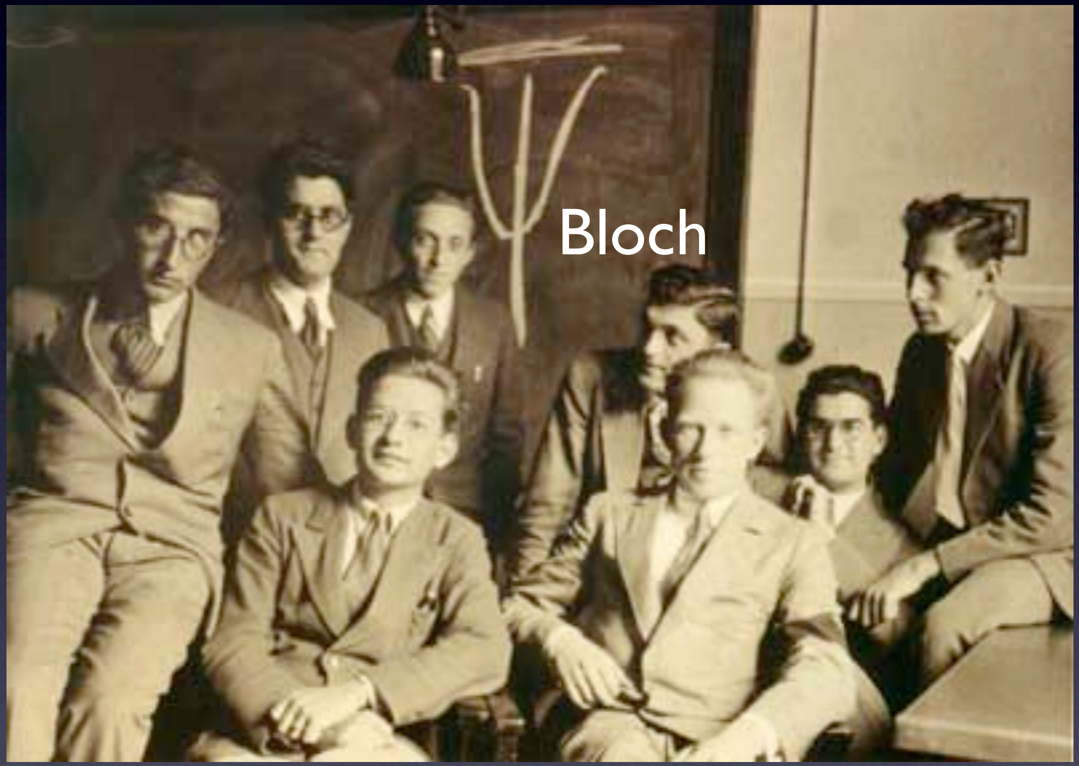


Felix Bloch

Electron gas and metallic conduction

“[...] Heitler and London had already shown-how electrons could jump between two atoms in a molecule to form a covalent bond, and the main difference between a molecule and a crystal was only that there were many more atoms in a periodic arrangement. To make my life easy, I began by considering wave functions in a one-dimensional periodic potential. By straight Fourier analysis I found to my delight that the wave differed from the plane wave of free electrons only by a periodic modulation.

This was so simple that I didn't think it could be much of a **discovery**, but when I showed it to Heisenberg he said right away: **‘That's it!’**”



Felix Bloch, Heisenberg and the Early Days of Quantum Mechanics, Physics Today, December 1976.

Electron gas and metallic conduction

- Hoddeson and Baym (1980): electron theory of metals goes through three phases: classical (Drude), semi-classical (Sommerfeld) and quantum mechanical (Bloch):

  "[only with Bloch] the full machinery of quantum mechanics, developed in 1925 to 1926, was brought to bear on solids."

- Bloch's theory is more than a mere quantum-mechanical extension of Sommerfeld's theory of metals: Bloch's achievement is the integration of a whole body of knowledge of the old quantum theory (Einstein-Debye theories of specific heat, Born-von Kármán theory of lattice dynamics) into the quantum-mechanical description of solids.

- There is no evidence (to my knowledge) that Bloch knew the alternative theories of conduction advanced in the 1910s by Bridgman, Haber, Einstein, which were based on conduction chains between adjacent Bohr atoms. His quantum-mechanical approach, however, displays intriguing similarities to these theories.

Conclusions

- Continuity: Techniques for handling quantum many-body problem began developing in old quantum theory and were neither immediately nor fully replaced by quantum mechanics.
- Practicability: New concepts (resonance and exchange, tunneling) only arose in context of "applications," yet today form an integral part of what we call quantum mechanics.
- Meaning: Use and physical meaning of quantum-theoretical concepts (exclusion principle, Bose-Einstein and Fermi-Dirac statistics, spin) were clarified in context of extending quantum mechanics to solve various many-body problems.
- This alters the epistemological significance of early researches in solid-state and chemical physics and invites a reexamination of the relationships between "mainstream" or "fundamental" physics and the emerging "peripheral" subdisciplines.