

量子理论的诞生和发展——从量子论到量子力学*

彭 桓 武

(中国科学院理论物理研究所 北京 100080)

摘 要 简要叙述,从普朗克 1900 年首次对电磁波提出量子假设到狄拉克 1928 年对电子提出相对论性方程这段时间内,量子理论特别是量子力学诞生和发展的演化过程.内容分黑体辐射和量子假设,老量子论的兴与衰,第一条通向量子力学的路——对应原理,包括矩阵力学,狄拉克的 q -数,第二条通向量子力学的路——波粒二象性,波动力学,以及量子力学初步成长(指 1927 年的表象理论、不确定关系、氢原子及氢分子和 1928 年的狄拉克相对性电子理论)五个部分.

关键词 量子论,量子力学,矩阵力学,波动力学

THE BIRTH AND GROWTH OF QUANTUM THEORY —— FROM QUANTUM HYPOTHESIS TO QUANTUM MECHANICS

PENG Huan-Wu

(*Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract This short history covers the birth and early growth of quantum theory from 1900 to 1928, beginning with Planck's formula and the quantum hypothesis for the black-body radiation. After a description of the rise and decline of the old quantum theory in connection with its application in spectroscopy, two paths based on the rigorous formulation of the correspondence principle leading to matrix mechanics (1925) and Dirac's non-commuting q -numbers (1925) are explained. Another path based on the generalization of the wave-particle aspect of light quanta is then shown to lead to wave mechanics (1926). Among the works during the early growth of quantum mechanics in 1927—1928, representation theory, the uncertainty principle, two-electron problems, and Dirac's relativistic theory of electrons are discussed.

Key words quantum theory, quantum mechanics, matrix mechanics, wave mechanics

1 黑体辐射和量子假设

量子概念和量子假设首先是在对黑体辐射的谱分析的精细实验基础上作理论研究形成,由普朗克于 1900 年 12 月 14 日提出的.黑体是这样一个物体,它对于从各方向射来的各种频率的辐射都百分之百地吸收.这个理想物体可由壁周围皆处于同一温度下的腔体内部来实现.1859 年,基尔霍夫发现,在壁周围皆处于同一温度下的腔体内部建立的热辐射只与温度有关而与壁材料无关.这称为腔辐射或黑体辐射.1884 年,玻尔兹曼根据光和辐射都是电磁波,推出辐射压力为辐射能量密度的三分之一,再利用热力学,推出辐射能量密度与绝对温度四次方成正比的斯特藩-玻尔兹曼定律,因为 1879 年斯特藩已从实验上发现了这条定律.1893 年,维恩进一步考虑一个收缩的球形腔,并利用运动界面反射电

磁波时的多普勒效应,推导出腔辐射的能量密度对辐射频率的分布函数为频率的立方乘一个只依赖于频率与温度之商的函数.这结果包含了维恩位移定律,也包含了斯特藩-玻尔兹曼定律.但他不能从理论上定出这函数的具体形式,转而从事实验.他与陆末 1895 年发明了在腔壁上开一小孔,这对腔内辐射状态影响不大,但对不同频率的腔辐射强度可作定量的测量.根据实验结果,维恩于 1896 年提出半经验公式,将上述函数取为指数衰减型,称为维恩公式.但这只能与实验的高频部分数据弥合得好,到 1899 年,陆末和普林斯海姆的实验与维恩公式在稍低一些的频率处偏差已很显著.1900 年,瑞利根据辐射为电磁振动,将一立方腔电磁场作模分解后,利用经典理论的能量均分定理,每个振动模具有玻尔兹曼常数乘其绝对温度的平均能量,这样得到腔辐

* 2001-01-17 收到

射的能量密度对辐射频率的理论分布函数,称为瑞利公式.瑞利公式与当时鲁本斯和库耳鲍姆的实验在低频部分符合得很好,但在高频肯定不能用,因它在对频率积分时发散.普朗克得知这新实验结果验证了瑞利公式在低频的正确,又早知维恩公式在高频的与实验吻合很好,便赶紧做瑞利公式和维恩公式的插值公式.他分别从瑞利公式和维恩公式求出其能量涨落,将二者相加作为插值公式的能量涨落,这样求出插值公式,称为普朗克公式.这插值公式在低频和高频两极限情况下分别退化为瑞利公式和维恩公式,在中间的频率处它与实验数据也符合得很好.1900年10月19日普朗克在德国物理学会上就此作了报告.

为给这有牢固的实验基础的普朗克公式一个理论说明,普朗克同瑞利一样用模分解,但不得不放弃能量均分定理而引入一个崭新的能量量子(简称量子)的概念,假设辐射能量在吸收或发射时是以不可分割的整个能量量子进行.量子的能量为该模的振动频率乘以一个固定的常量,现称为普朗克常量.采用这个量子假设,普朗克便能根据统计热力学推导出一个振动模(以后简称振子)的平均能量的量子公式,这样恰好导出他前面凑出的普朗克公式.普朗克于1900年12月14日在德国物理学会上报告了这个理论推导,以及从辐射实验定出的普朗克常量和玻尔兹曼常量的具体数值.这日便成为量子理论(一般为含有普朗克常量的理论的通称)的生日.

2 老量子论的兴与衰

对黑体辐射这个简单体系的精确而深入的研究,不意却给物理学带来革新.普朗克的量子假设突破了经典理论中能量转移的连续进行方式,先是不怎么引人注意,直到1905年爱因斯坦才将量子假设用来解释光电效应.根据能量守恒,爱因斯坦写下光子能量等于光电子动能加逸出功,便很好地解释了勒纳在1902年从实验得到的两条结论,即(1)产生光电子需要起码的频率,而更高频率的光使光电子的动能增加(2)光强对光电子的动能无影响,只影响光电子的数目.1907年,爱因斯坦又用振子的平均能量的量子公式解释了金钢石、石墨、硼和硅的室温摩尔热容比从经典理论的能量均分定理导出的杜隆-珀蒂(1819)定律所给者偏低,但随温度升高有所改善的老问题.这些工作解释了经典理论不能解释的实验现象,使量子论为大家注意.德拜1910

年从辐射振子的能量,据普朗克假设,只能取整数个量子出发,用玻尔兹曼因子作权重直接导出振子的平均能量的量子公式,给普朗克公式添一个简单证明.他在1912年对固体中振动模的分布作简单近似(通称德拜近似)后,用这公式解释了固体的低温热容行为,发展了低温热容的量子理论.

但量子论的更系统的运用和发展则是与分子和原子光谱的实验紧密联系的.光谱是复杂的,包含很多条频率不同的谱线.康维1907年想象不同频率的谱线是由大量不同原子或分子产生的,每次吸收或发射只牵涉到某一条一定频率的谱线和一定状态的原子或分子.里兹1908年整理谱线频率,发现其中有如下的组合规则,即某些谱线的频率为另外两条谱线频率之和,因而谱线频率皆可表示为两个光谱项之差.反过来看,并不是任意两个光谱项之差都是谱线,有所谓选择规则需要满足.1912年,Bjerrum将量子概念用到氯化氢和溴化氢气体的红外吸收带时,错误地将分子的转动模——简称转子——的能量量子取为普朗克常量乘转动频率.埃伦菲斯特于1913年对此作了改进,取转子的能量量子为普朗克常量乘转动频率的一半.理由是转子只有动能,不像振子还有位能.他发现转子的量子化条件为角动量须为普朗克常量除以圆周弧度的整数倍.弗兰克和赫兹于1913年用电子撞击气体原子,发现能量转移是依不同原子按一定的分立的数量间断地进行,表明原子的确有分立的能级,但不是等间隔的.1913年,玻尔将量子概念用以解释氢原子光谱时,就是利用卢瑟福根据其 α 粒子散射实验(1911)而建立的核原子模型,用经典力学处理电子绕原子核的圆周轨道,加上角动量等于普朗克常量除以圆周弧度的整数倍的量子化条件,这样定出氢原子的能级,计算结果与氢原子光谱项符合一致.原子从能量高的能级跃迁到低的能级时,从能量守恒得知发射的光量子频率为能级间能量差除以普朗克常量,这称为普朗克-玻尔关系.原子从低能级跃迁到高能级时吸收光量子的频率也由普朗克-玻尔关系决定.量子理论用能级间的跃迁解释光谱,能量转移以整个能量量子进行,与按经典电动力学预计的电子应连续地辐射能量而缩小轨道半径的行为迥然不同.玻尔关于氢原子能级的工作,显示了量子理论的巨大威力,使原子的稳定和光谱可以理解,成为后来称为老量子论的典范.

1913年,斯塔克发现外加电场时引起氢原子光谱线的分裂,而外加磁场时引起原子光谱线的分裂

早在 1896 年已被塞曼发现,能级分裂这样的小变动可用微扰法处理,但这时玻尔的只考虑圆周轨道便显得过于简单化.1915—1916 年,索末菲与威耳逊独立地对多自由度体系的量子化条件给出较为一般的表达,即取每个正则坐标和正则动量的作用量积分分别为普朗克常量的整数倍.对一个可用分离变量法处理的多自由度体系,上述表达从埃伦菲斯特的寝渐不变量原理得到支持.寝渐不变量是指那些在非常缓慢的外界扰动下保持其值不变的量,所以是适宜取作量子化的量.比如一个单摆在往复摆动而绳长非常缓慢地缩短时,容易用经典力学证明单摆的振动总能除以频率是个寝渐不变量,而这正是普朗克假设所选用的.对周期运动而言,用经典力学可以证明每个自由度的作用量积分都是一个寝渐不变量.埃伦菲斯特的关于角动量的量子化条件,如将等式两侧均乘以圆周弧度后,即是转动的作用量积分,所以也符合索末菲或威耳逊的一般表达.索末菲就是用这样的量子化条件认真地考虑了氢原子中电子的三维运动,引入了三个量子数,包含了一些椭圆轨道,得到的能级与玻尔所得的相同,但多数能级是由量子数的不同组合而简并即能级重合在一起.索末菲甚至还考虑到电子的相对论性运动,这样使简并有所分裂,所得的更细致的能级,说来也巧,与氢原子光谱的精细结构符合得很好.不久,史瓦西和依普斯坦 1916 年在有外加电场的情况下,用类似的方法引入三个量子数,得到能级在电场中分裂,解释了氢原子的斯塔克效应.

尽管老量子论的这些发展对原子能级和光谱有重大推进作用,但考虑到碱金属原子光谱的双重结构,索末菲于 1920 年发现需要引进第四个量子数,以描述后来到 1925 年乌伦贝克和古德史密斯才正确理解是电子的一个新自由度,名为自旋,它具有半个单位的角动量却具有一整个单位的磁矩,不能用经典力学描述.用四个量子数描述电子的运动,不仅解释了碱金属原子光谱的双重结构和碱土金属原子光谱的三重结构,还按角动量平方的一定修正规则,解释了所谓反常塞曼效应(指原子光谱的双重或三重结构在外加磁场较弱时引起的能级分裂)中从实验数据总结出的朗德分裂因子.并且,泡利 1925 年据此提出不相容原理,即原子内不可能有两个电子具有完全相同的四个量子数,从而解释了元素周期表的壳层电子结构.这预示量子理论在化学方面的光明前景,同时也指出老量子论的不足之处,量子理论必须改革,才能继续发展.

3 第一条通向量子力学的路——对应原理

我们注意:先用经典力学求出普遍的运动状态,后加量子化条件以抛弃其绝大部分而只选留少数满足量子化条件的所谓量子态,将得到的公式通过一定的修正后再与物理实际联系,是老量子论的特点.具体与光谱线联系则是按如下的玻尔对应原理(1918)进行.玻尔注意到,当量子数大时按普朗克—玻尔关系所给的跃迁频率与轨道的经典频率的倍频相当,所以,他进一步假设,不受量子数大的限制,量子态间跃迁所发射的光谱线的强度及其极化方向,也与轨道的经典振幅的傅里叶展开中的倍频系数相关.克拉默斯(1919)与科塞尔和索末菲(1919)分别就谱线强度与选择规则(即谱线强度为零或否)给这对应原理许多验证.利用玻尔对应原理,克拉默斯(1924)与克拉默斯和海森伯(1925)将拉登堡(1921)的关于色散电子数的结果修正而给出表达原子的极化率,即原子的感生电偶极矩与外辐射电场之比的量子公式(克拉默斯—海森伯色散公式).1924 年,玻恩给出了振动系统受微扰的普遍处理,包括上述色散问题在内.玻恩指出,对于任何物理量,经典的与量子的量有普遍的对对应关系,即经典力学中对作用量的微商对应于量子理论中对作用量的差商,亦即对量子数的差商再除以普朗克常量.玻恩并第一次用量子力学作此文标题,这是由于玻恩那时认为严格表述玻尔对应原理即能导致量子力学.果然,一年内量子力学沿这条路以两个数学形式出现.

(1) 矩阵力学.先说矩阵力学这个形式.首先提出用方阵式的数学来表达物理量的人是 24 岁的海森伯.他 22 岁在索末菲那儿拿到博士学位后,去哥本哈根玻尔处,参与克拉默斯—海森伯色散公式的研究.他不满先用经典力学而后加量子化条件的做法,而信念物理学中只应引入可观测测量,如光谱线的频率和强度或振幅,振幅的平方给出其强度.因为谱线依赖于高低两个能级,海森伯直接引入振幅方阵,含有频率乘时间的相因子.海森伯考虑恢复力带有振幅的平方项的非简谐振子,为使时间因子得以一致,他建议对振幅方阵的平方用行乘列的乘法,但他那时还不知道这是数学中矩阵的乘法规则.他在度假中开始了这个大胆尝试,将运动方程连同量子化条件一道来求解.量子化条件是用索末菲的作用积分按玻恩的严格表述对应原理用振幅方阵写出.他得到一些初步结果,写成他一人署名的文章(1925).

这时海森伯在玻恩教授系里工作。他请玻恩看他的文章并请假去剑桥被邀请作一个月演讲。玻恩学过矩阵的数学课,看出海森伯从里兹组合规则凑出的乘法规则恰是矩阵的乘法规则。玻恩考虑一维的保守系,用正则坐标和动量与哈密顿正则运动方程,但物理量皆用矩阵表示。对保守系有能量守恒,因此哈密顿量必须是对角矩阵。玻恩知道,矩阵的乘法一般是不满足交换律的。从索末菲的作用积分的量子化条件玻恩对应出正则动量与正则坐标的对易矩阵(即颠倒秩序的两个乘积之差)的对角元均相等,为虚数,并含有普朗克常量除以圆周弧度。他先猜想这对易矩阵的非对角元全为零。他请助手约当参加合作。约当几日内便从正则运动方程证明出这个对易矩阵对时间的导数为零,所以是个对角矩阵,如玻恩所猜想。这样,矩阵力学有了自己的量子化条件,简称为对易关系。以玻恩和约当二人署名的这篇文章给出简谐振子的矩阵力学处理和对电磁场的量子化处理,再次证明了关于黑体辐射的普朗克公式。在1925年10月底,玻恩应邀去MIT讲课之前,玻恩与约当紧张合作,并于这时在哥本哈根的海森伯通讯,完成了以玻恩、海森伯和约当三人署名的文章。在这篇文章中,对应经典力学中原则上可用正则变换求解,给出矩阵力学中原则上可用相似变换求哈密顿矩阵的对角化,发展了矩阵力学中逐步近似的微扰理论,包括直接导出克拉默斯-海森伯色散公式,把对易关系推广到多个自由度。这三篇文章奠定了矩阵力学。三人署名的第三篇,印出时间为1926年。注意,由于对易关系的出现,海森伯的矩阵不可能是有限的行或列,这表明体系有无穷多个能级。对无穷行列的矩阵,乘法不一定满足结合律。但如每行只有有限个元不等于零时,则可证明结合律成立。

(2) 狄拉克的 q -数。海森伯1925年夏在剑桥演讲时,比他小一岁的研究生狄拉克在座。狄拉克注意到海森伯方阵的乘法不满足交换律,乃抽象地引入乘法不满足交换律的数,他称为 q -数,以与满足乘法交换律的他称为 c -数的数相区别。在经典力学中,运动方程和正则变量都可以用泊松符号形式表达,所以他首先寻求两个 q -数的泊松符号该如何表达。从泊松符号的代数性质出发,他发现两个 q -数的泊松符号与其对易子(即颠倒秩序的两个乘积之差)成正比,比例系数可从经典力学正则坐标和正则动量的泊松符号的特殊值来定。这样,对多个自由度的体系,他得到相应的对易关系,结果与矩阵力学的第三篇文章所得的一样,只是 q -数比矩阵更抽

象。从数学上讲,人们可以把海森伯、玻恩和约当的矩阵看作是狄拉克的 q -数即非对易代数的一种实现,或把后者看作前者的符号化,则这两种表达形式便统一了。运动方程用 q -数表达,其形式非常简单。对时间的导数即正比于与哈密顿量的对易子。这对于正则坐标或正则动量或它们的任意组合都适用,还可推广到任何非经典的自由度去。1926年,狄拉克用 q -数与泡利用矩阵处理氢原子能级,差不多同时都得到成功。泡利还用矩阵处理了史塔克效应。同年海森伯和约当用矩阵处理带自旋的电子的塞曼效应,直接得到朗德的 g -因子公式,而狄拉克用 q -数处理康普顿效应(参见下节),得到与实验符合的反冲电子的角分布和散射的 X 射线。狄拉克还发展了含时间的微扰论,用到光谱跃迁,解决了自发跃迁概率的计算,验证了爱因斯坦关于辐射跃迁的比例系数间的关系式(也参见下节)。

4 第二条通向量子力学的路——波粒二象性

爱因斯坦于1916—1917年从分子与辐射间的动平衡角度给普朗克公式一个新的证明。这证明想象丰富,富于启发。考虑分子高低两个能级和其间的相应跃迁频率的辐射。爱因斯坦引入如下三种跃迁机制:即自发辐射,吸收和诱发辐射,并假设在后两种机制中,其单位时间的跃迁几率与辐射能量密度对频率的分布函数成正比。在热平衡时,注意处于两能级的原子数分别与相应的玻尔兹曼因子成正比,则从能量转移的细致平衡容易导出普朗克公式和上述三种跃迁的比例系数间两个关系式(这关系式在量子力学建立后都得到特别是狄拉克的理论验证)。根据狭义相对论,爱因斯坦还想象辐射量子不仅具有能量,而且具有单方向的动量,分子在吸收或发射辐射时,虽然总动量守恒,但辐射与分子间有动量转移。根据上述三种跃迁,利用他在布朗运动中处理随机过程和电磁理论中运用参考系变换的优势,他计算了(只需准确到分子速度的一次方)包括上述三种跃迁的总平均阻力使分子速度的涨落减少的效应和由于上述三种跃迁都是随机过程而使分子速度的涨落增加的效应,在分子的玻尔兹曼分布与辐射的普朗克分布间的热平衡时,它们恰好抵消,而维持分子速度的麦克斯韦分布不变。

这个具有能量和单方向动量的量子的想象,后来被康普顿引用来解释 X 射线散射实验中的康普

顿效应,并赐名为光子.康普顿效应指1922年康普顿所发现的随散射角增大而散射的X射线的波长也稍有增大的现象,康普顿便是用具有能量和单方向动量的光子,与散射体中的自由电子间的弹性碰撞(满足能量守恒与动量守恒)来解释的.玻色1924年认为辐射是全同的光子的集合,又一次从统计热力学推导出普朗克公式,这工作直接启发了玻色-爱因斯坦统计.后来,更直观的实验,博特和盖革(1924—1925)或康普顿和西蒙(1925)用符合计数或用云雾室显示反冲电子和散射的X射线,确凿地证实了电磁波-光子的这种量子的波粒二象性.

理论上受电磁波-光子的波粒二象性的启发,德布罗意于1923—1924年反向思维而推广到包括电子在内的任何粒子,都设想具有与其能量和动量相应的波的性质,称为德布罗意波.粒子的速度为德布罗意波的群速,德布罗意波的相速与群速的乘积为光速的平方,光子的德布罗意波即是电磁波.他注意到几何光学中的费马原理与动力学中的最小作用原理相似之处,他指出玻尔对氢原子中电子圆周轨道的量子化条件可以理解为轨道周长须为电子的德布罗意波长的整数倍.但到1926年,他仍只停留在相对论性的自由粒子的情况下,写出克莱因-戈尔登方程.实验证实电子的德布罗意波则是1926年薛定谔发现波动力学以后的事,即戴维孙和革末(1927)与G. P. 汤姆孙(1927)分别独立做的电子衍射实验.

1926年波动力学的发现,即是沿波粒二象性的另一端达到的.据说德拜在例行的讨论会上建议薛定谔去弄清楚德布罗意的一系列文章,作个报告.特别提到是波就要满足波动方程.薛定谔先也得到和德布罗意一样的相对论性波动方程,觉得与玻尔的氢原子能级不相符后,却进一步作非相对论近似,写出了薛定谔方程.薛定谔认为电子本质是波,应该用波动力学描述电子的运动,经典力学应为波动力学的近似,有如几何光学是波动光学的近似一样,而量子效应即相当于干涉效应.怀着这种信念,对自由电子的德布罗意波,按波动光学惯例用相位的指数函数表示其波函数时,容易发现电子的动量和非相对性能量,可用对空间和时间坐标的偏微分算符乘以普朗克常量除以圆周弧度和适当虚数表示,即用微分算符作用到德布罗意波函数时,将得到相应的物理量的值乘上该波函数.据此薛定谔推广到由普遍的哈密顿量描述的情况,维持微分算符表达形式不变,因为这样,如果这时忽略普朗克常量,波函数的

相位便满足熟知的哈密顿-雅可比方程,达到经典力学近似.对于像氢原子中电子的三维运动保守系,哈密顿量不显含时间而有能量守恒.薛定谔方程简化为定态的波动方程,不含时间变量而出现能量参量.定态的波动方程是个齐次方程,由于物理原因波函数必须满足一些条件,如处处单值有限,和(特别对于束缚态而言)波函数在无穷远趋于零等.要求定态的波动方程有不恒等于零的满足上述物理条件的解,这样就定出能量参量的本征值.对于电子的三维运动,由于出现拉普拉斯动能算符,用分离变数法将偏微分方程化为常微分方程时要引入分离常数,这些常数也由波函数满足的条件定出其本征值.一连四篇文章,薛定谔以本征值量子化为题,处理了氢原子能级问题,得到与玻尔和索末菲相同的结果,也发展了微扰理论处理斯塔克效应,和含时间的微扰理论得到克拉默斯-海森伯色散公式.

在另外一篇文章中,薛定谔出乎他初始意料之外地证明了波动力学与矩阵力学在数学上的等价.在波动力学中,正则动量是用微分算符表示的,正则坐标则用乘法算符表示,其间恰好满足矩阵力学的对易关系.薛定谔指出并证明,某物理量的海森伯矩阵是相应算符夹在两个带能量相位因子定态波函数间的积分,算符左边的波函数连同相位因子须取复数共轭,而哈密顿算符的相应积分即是海森伯能量对角矩阵.反过来,创建矩阵力学的玻恩给波函数以概率解释.当玻恩去美国讲学时,遇到数学家N. Wiener,便与之合作探讨能量的连续谱情况,意欲处理非周期性运动.他们不像狄拉克敢创造不正规函数,感到用矩阵有困难,需要用算符,但没想到像薛定谔的微分算符那么简单.在波动力学问世后,玻恩当即采用波动力学以处理碰撞问题,如用 α 粒子轰击原子核的卢瑟福散射实验.从薛定谔方程容易导出一个密度和流密度间的连续方程,玻恩解释为概率守恒.薛定谔波函数的绝对值平方为粒子那时在该处出现的概率,或相对概率.如果波函数没有规一化的话,对能量为连续谱中某值的定态方程,玻恩利用他对电磁光学的优势,取波函数为入射波与散射波函数之和这样的解.在两篇文章中玻恩发展了碰撞理论和计算微分散射截面的近似方法,现称为玻恩近似.Wentzel(1926)用玻恩近似公式计算了屏蔽库仑场的散射,结果与经典理论公式一样,与卢瑟福实验一致,支持了玻恩的统计解释.后来狄拉克用他擅长的数学表达方式也给出在动量表象中的玻恩近似公式.

5 量子力学初步成长

量子力学在 1925—1926 年先后以不同数学表达形式诞生,已如上述.都与光谱实验比较,彼此结果一致.下面简略介绍 1927—1928 年间几项能标志量子力学成长为自成系统的工作以作补充.

(1)表象理论.1927 年,约当和狄拉克分别达到关于表象理论的更深刻的认识,用狄拉克的讲法是,可取一全套互相对易的动力学变量同时对角化,用它们的本征值作表象的行列标志,不同表象间满足一定的变换关系.以氢原子为例,矩阵力学常取能量、角动量矢量平方和某外加磁场方向的角动量分量为三个互相对易的动力学量同时对角化,而波动力学则常取三个互相对易的直角坐标同时对角化.薛定谔波函数就其整体而言,便构成这两个表象间的变换的整体.当然也可不用坐标而改用动量的三个互相对易的分量,这叫动量表象.这样,不管是矩阵、 q -数、算符,都统一为线性算符,描写动力学变量;不管是被矩阵或 q -数向右乘的列矢、还是被微分算符向右作用的波函数,都描写动力系的运动状态,可以统一叫态函数.矩阵力学和波动力学都是量子力学,只是表象不同罢了.

(2)不确定度关系(亦译为测不准关系).海森伯 1927 年从坐标和动量的对易关系推导出不确定度关系,表明量子力学中粒子的位置和速度两概念不能同时严格描述,位置的不确定度与动量的不确定度的乘积与普朗克常量有关,有个最低的下限,并考虑了许多实际的和想象的实验情况,如 γ 显微镜,都不能超脱这个限制.这从根上铲除了按经典理论理解的原子内的电子轨道.

(3)氢原子与氢分子.老量子论的更明显的破产,则是在量子力学处理两电子问题时,如氢原子和氢分子.电子是全同粒子,总哈密顿量算符对交换任意两个电子的全套坐标(全套包括 3 个空间和 1 个自旋坐标)时不变.因此可以引入一个交换算符与哈密顿量算符互易,所以交换算符是守恒量,它的本征值对电子是 -1 .这是泡利不相容原理的普遍表述.两个角动量为 $1/2$ 的自旋组合出总自旋为 0 的单重态和总自旋为 1 的三重态,前者对两个电子自旋交换反对称,所以对两个电子空间坐标交换是对称的,而后者恰恰相反.这就解释了氢原子光谱分为两个分离的谱系,考虑到泡利原理的能级计算与光谱项符合(海森伯 1926, Unsöld 1927, 和 Hylleraas 1928 年

起发表一系列文章,详见泡令和威耳逊合著的量子力学).同样,1927 年,海特勒和 F. 伦敦对氢分子的近似计算表明总自旋为 0 的单重态使两原子吸引形成共价键,计算的键长和键能与实验值大致符合,而总自旋为 1 的三重态则使两原子排斥. F. 伦敦 1928 年在这基础上考虑两个共价键间的化学反应,描述位能曲面,估计反应轨道和活化能的大小.这是量子力学应用到化学的开端¹⁾.

(4)相对论性狄拉克方程.我们注意薛定谔方程是线性的,方程的不同解叠加后仍是方程的解,方程中包含对时间的微分算符只到一次,且可推出概率守恒的连续方程.这几点都似乎是波动力学的核心.狄拉克特别注意保留这些特点而按狭义相对论的要求改造之,于 1928 年提出狄拉克方程,计算出氢原子的精细结构与光谱实验符合得很好.在狄拉克方程中出现两个二值的自由度,一个代表具有半个角动量却有一整个磁矩的自旋,另外一个二值的自由度则代表是粒子还是反粒子(电子的反粒子叫正电子,1932 年安德森实验上予以证实).如果将狄拉克方程用分量明显写出为联立的微分方程式组,可以与电磁场分量的麦克斯韦方程组媲美.虽然分量有实数或复数的差异,在洛伦兹变换时有不同的变换规律,我们还是可以将电子及正电子看为狄拉克场的量子,如同光子是麦克斯韦场的量子一样,只是因为自旋是半整数而非整数,场分量间需满足反对易关系而非对易关系.无论波场(麦克斯韦场或狄拉克场)和粒子(光子或正负电子)都具有波粒二象性,都是量子的.

后记 此文中有部分内容系根据玻恩在爱丁堡应 Whittaker 要求而讲的量子力学课和作者在都柏林与薛定谔夫妇及海特勒的谈话.

参 考 文 献

- [1] Whittaker E. A History of the Theories of Aether and Electricity——The Modern Theories(1900—1926). Thomas Nelson, 1953
- [2] 彭桓武,徐锡申.理论物理基础.北京:北京大学出版社, 1998

1) 量子力学在生物学方面的应用则开端于薛定谔关于生物遗传的持久性来源于基因是非周期性晶体的猜测(1943 年夏演讲,1944 年出书).非周期性中存在大量信息,而晶体的量子能级间较大的能量差,使信息好保存,免为热运动破坏,这样来解释遗传与突变.对生物大分子的 X 射线衍射成功后,这猜测为分子生物学具体化