# 量子力学之波动力学(上)

曹则贤†
(中国科学院物理研究所　北京　100190)

2024－06－03收到
† email：zxcao@iphy.ac.cn
DOI：10.7693/wl20240807

Even physicists don't understand quantum mechanics.
Worse, they don't seem to want to understand it[1].
——Sean Carrol

**摘　要**　量子力学之波动力学形式是由奥地利人薛定谔构造的(瑞士苏黎世，1926)，其思想基础包括物质波理论、理想气-体(Gaskörper)量子化以及矩阵理论，波函数的概率幅诠释则归于德国人玻恩(德国哥廷恩，1926)。薛定谔创立波动力学的论文分四部分共140页，其题目“Quantisierung als Eigenwertproblem”(量子化作为本征值问题)内藏玄机，不仅可见其与线的代数和矩阵(力学)的关系，自其引出希尔伯特空间、能带理论以及光子晶体等概念也在情理之中。波动力学求解稳态问题时将量子力学退化为经典的数学物理方程问题，这也是它迅速被接受的原因。不妨说，波动力学是滤掉了量子思想的量子力学。薛定谔的论文问世后，玻恩、约当、狄拉克、泡利、冯·诺伊曼和福克等人迅速跟进发展了波动力学。

**关键词**　相空间，理想气-体量子化，物质波，相波，哈密顿原理，哈密顿—雅可比方程，量子化条件，波动力学，波函数，边界值问题，矩阵，对角化，本征值，氢原子问题，碰撞问题，概率诠释，算符，算子代数，$q$-数理论，变换理论，希尔伯特空间，能带理论，光子晶体

## 0　引子

量子力学之流行形式为波动力学(undulatory mechanics，wave mechanics)。关于薛定谔是如何为我们创造了波动力学的，Arthur I. Miller 有一篇短文，“Erotica，Aesthetics and Schrödinger's Wave Equation”，被汉译为“情欲、审美观和薛定谔的波动方程”，是一类仿佛从科学的角度谈论科学创造的名篇 [Graham Farmelo, It must be beautiful，Granta (2002)]。文章借薛定谔的“a good friend”之口，说“he did his great work during a late erotic outburst in his life”(他在生命中的一次姗姗来迟的情欲大爆发中完成了他的伟大工作)。薛定谔创造波动力学的成就被描述成了1925年圣诞节假期发生的顿悟 (epiphany)，那个假期薛定谔和女友在瑞士某个滑雪胜地度假时捎带着完成了这个伟大创举，他们的热情是此一长达年余的创造性活动爆发的催化剂(Their passion was the catalyst for a year-long burst of creative activity)。由于理解这样的带颜色故事比学会量子力学多少还是稍微容易一些，这个激情带来创造的故事充斥着各种关于量子力学创造史的讲述中，包括严肃的、非常严肃的和特别严肃的那些。

这篇文章，如同广大的英文量子力学介绍或者探讨文章，通篇可见信口开河。除了把矩阵力学安到海森堡头上以外，作者还号称强力计算者泡利花了40多页的篇幅用海森堡的理论计算了氢原子能级 (Wolfgang Pauli, one of the strongest calculators of the day, took over forty pages to deduce the energy levels of the simple hydrogen atom from Heisenberg's theory)。泡利如果看到这样的评论，不知道会作何感想。事实是，泡利在那篇文章里不是简单地做计算，而是在扎实地发展矩阵力学

1) 甚至连物理学家都不懂量子力学。更糟糕的是，他们似乎并不想懂。——Sean Carrol

(见本系列上一篇)。把中心力场中粒子的运动方程写成矩阵形式，那可不是straightforward的事情，满世界除了泡利，或许还有狄拉克与冯·诺伊曼两人尚可勉为其难。那是一篇估计连矩阵力学创立者玻恩与约当看着都眼晕的论文。最重要的是，这篇德语文章的篇幅为28页(若是翻译成英文会更短)，而不是over 40 pages。

Miller在文章中说，Heisenberg's hybrid education was undoubtedly one of the sources of his daring, hell-for-leather approach to atomic-physics research [海森堡所受的交叉教育无疑地是他的原子物理研究采用大胆的、马后炮式方法的(思想)源头之一]，估计海森堡看了也会恼火。海森堡在慕尼黑大学读书期间就跟着索末菲发表了两篇重要的关于谱线强度和谱线明锐度的论文，后来又在玻尔那里和克拉默斯就相关问题有过系统的切磋，他是有功底和研究背景的。关于原子谱线，要理解其频率、强度、宽度、精细结构等特征且只有经典力学、经典电动力学可以借助，这两者都是自然而然的事情。海森堡的工作一点儿也不鲁莽。其实，普通人看外科大夫做手术，哪个动作都显得鲁莽。

薛定谔本人在不同的文章中都会提及他的新理论是受路易·德布罗意(Louis de Broglie，1892—1987)博士论文的启发(based on the very interesting and fundamental researches of Louis de Broglie)，有时也强调来自爱因斯坦理想气体量子化工作的启发。正是对这个问题的研究，让薛定谔为一般意义的理想气体(ideal gas)引入了对应固体(Festkörper)的气-体(Gaskörper)的概念，笔者以为量子论的介绍缺失这个内容是非常遗憾的。有个流传甚广的故事，说是德拜让薛定谔去为德布罗意的物质波找一个波方程，这见于严肃的科学家比如布洛赫(Felix Bloch，1905—1983)的文章[Heisenberg and the early days of quantum mechanics, *Physics Today* **29**(12), 23—27(1976)]。布洛赫说如下的故事是他在瑞士联邦理工上学时亲历的。在一次讨论会上，德拜对薛定谔言道："Schrödinger, you are not working right now on very important problems anyway. Why don't you tell us some time about that thesis of de Broglie, which seems to have attracted some attention (薛定谔，你现在没在忙乎任何重要的问题。你干嘛不给我们讲讲德布罗意的好象还挺受关注的学位论文)"。于是，在下一次讨论会上，薛定谔就讲述德布罗意的物质波问题；几周后的又一次讨论会上，薛定谔这样开始他的发言："My colleague Debye suggested that one should have a wave equation; well, I have found one (我的同事德拜提议应该有个波方程；嗯，我捣腾出来了一个)!"对于这样的传奇故事，笔者无法判断其真实性，但布洛赫的讲述，如他自己承认，不符合讲述历史的严格标准(My account may not conform to the strictest standards of history, which accord validity only to written documents)。实际上，布洛赫的讲述漏洞很多。比如，他竟然把与物质波关联的弟弟Louis de Broglie错当成了哥哥Maurice de Broglie(1875—1960，大物理学家，1911年第一届索尔维会议的参加者和文集编辑)；再者，他说他1926春天才第一次参加的讨论会，他在德拜与薛定谔主导的讨论会上亲历了上面的故事。然而，薛定谔构思波动方程是1925年底的事情，其奠基性文章第一部分的收稿日期是1926年1月27日(见下)。

我之所以开篇讲述这两件事，是想表明，关于科学创造的历程，**外行的讲述固然离题万里，内行的讲述也不完全可信，故意歪曲史实也在情理之中**。如此，如果我们希望通过了解创造的历史去理解一门学问，正确的做法是基于严肃的原始学术文献，把讲述的可靠性建立在书面文件上(accord validity only to written documents)。这个信条或曰原则，正是笔者在撰写本系列文章时努力践行的。

现在，让我们把注意力转到波动力学初创时的相关原始学术文献上来。

## 1 黑体辐射研究与波动力学

笔者在拙著《黑体辐射》的9.2节中提及过波动力学的思想起源，现在在更多资料、更多思考

的基础上再谈论一下这个问题。

波动力学的诞生与三个人有关，即爱因斯坦、德布罗意和薛定谔，诱因是光的波粒二象性的确立 [Abraham Pais, *Subtle is the Lord*，Oxford University Press (1982)]。光的能量量子概念可以说就是以量子—波二象性(quantum-wave duality)的面目出现的，公式$\varepsilon = h\nu$的一边是能量量子，另一边是波的频率。从量子—波二象性又引出了波—粒二象性 (wave-particle duality)的概念。当德布罗意把公式$\varepsilon = h\nu$左边的能量换成是有重粒子的能量，右边的频率就成了粒子之内部周期现象 (先不管这是什么)的频率。

有了波粒二象性，至少抹平了一些物理概念上的不自洽。黑体辐射研究引出了辐射的量子—波二象性和有重粒子的波粒二象性，但辐射是有波理论的(当时认为就是麦克斯韦波动方程)，而粒子却没有波动方程。波动力学是为了描述粒子，具体地说是理想气体分子和电子的波动行为构造的。德布罗意1923年给出了相波(onde de phase)之频率同粒子能量之间的关系。德布罗意的论文捅破了(双向的)波粒二象性这层窗户纸时，爱因斯坦对此的反应是积极的。碰巧，薛定谔也一直研究气体(Gas)，在1925年顺着爱因斯坦采用玻色统计研究理想气体的路子试着计算过理想气体的波频率。特别地，薛定谔由此引出了气-体(Gaskörper)的概念，在这个量子理论的意义上，气-体同固体(Festkörper)和辐射体(Strahlungsvolum)融为了一体，相关内容此前未见有英文或中文文献提及。

爱因斯坦被认为是确立波粒二象性的主角。爱因斯坦得到有重物质波粒二象性的途径与德布罗意不同，其于1904—1905年即阐述了光(辐射)的波粒二象性。黑体辐射的普朗克公式之来自不同人的、不同方式的推导多有可訾议处，但却又与测量结果完美符合，这刺激了爱因斯坦倒过来思考这个问题，即若认定普朗克分布律是正确的，那这个分布律意味着辐射该有什么样的结构呢？结论是普朗克公式对应的涨落表达式应包含两项，进而有辐射的量子—波二象性的诠释。爱因斯坦1909年和1917年对涨落的研究都得到了关于辐射二象性的结论。1924年，当爱因斯坦用玻色推导普朗克公式的方式去处理分子量子气体时，他发现黑体辐射的涨落同量子气体的涨落是一致的。这样看来，气体也应有辐射所具有的对应行为，即也具有波动性。爱因斯坦对物质的波动行为是认真的，在1924年9月就曾建议演示分子束的干涉、衍射现象。1927年在柏林，爱因斯坦说过“What nature demands from us is not a quantum theory or a wave theory; rather, nature demands from us a synthesis of these two views which thus far has exceeded the mental power of physicists”。请注意，与这里的quantum theory (量子论)相对照的是quantum mechanics (量子力学)，而后者包括matrix mechanics和wave mechanics等形式。1924年玻恩意识到了quantum theory有必要成为一门系统的mechanics，才造了Quantenmechanik一词。

1925年夏，薛定谔仔细研究了德布罗意的论文，在当年年底完成了波动理论的构造，于1926年分四部分发表了一篇，另外还有一篇阐述波动力学同矩阵力学的等价性[Erwin Schrödinger, Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen (论海森堡—玻恩—约当的量子力学与鄙人的量子力学之间的关系), *Annalen der Physik* **79**, 734—756 (1926)]，以及一篇英文的介绍文章 [Erwin Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Physical Review* **28**(6), 1049—1070 (1926)]。这三篇文章，加上玻恩、约当和狄拉克紧接着的文章，取其浅表层，再从玻恩的学生Siegfried Flügge (1912—1997)的著作*Rechenmethoden der Quantentheorie* (量子论的计算方法，英文误译为*Practical quantum mechanics*，汉语从英文译为《实用量子力学》)一书中抽取几道习题，就构成了一般英文量子力学入门教科书的内容。

## 2 德布罗意的物质波

薛定谔在他的波动力学论文中坦诚他是受到了路易·德布罗意稍早前工作的启发。路易·德布

罗意先是学习历史至1910年，后随其兄著名物理学家莫里斯学习物理，1914—1919年服兵役期间接触到了无线电，此后在其兄领导的实验室工作，研究X-射线光电效应以及X-射线谱学等问题(图1)。科学史上有个传奇事件，就是1911年的第一次索尔维会议，会议主题是“辐射与量子”，会议秘书和文集编辑是莫里斯·德布罗意和郎之万(Paul Langevin，1872—1946)，而后者是路易·德布罗意的导师。据信德布罗意曾一遍遍地阅读第一次索尔维会议的文集(1912年出版)，那字里行间可都是一些巨擘们的思想火花啊。1923年，德布罗意在准备学位论文时引入了物质波概念。

德布罗意在1922—1925年间关于辐射与物质波的部分相关论文罗列如下。

[1] Louis de Broglie, Rayonnement noir et quanta de lumière (黑体辐射与光量子), *Journal de Physique* **3**, 422—428 (1922).

[2] Louis de Broglie, Ondes et quanta (波与量子), *Comptes Rendus* **177**, 507—510 (1923). {其实是大科学家Jean Perrin报告德布罗意的工作。传说中的德布罗意论文只有4页即由此而来。}

[3] Louis de Broglie, Waves and quanta, *Nature* **112**, 540 (1923).

[4] Louis de Broglie, Quanta de lumière, diffraction et interferences (光量子，衍射与干涉), *Comptes Rendus* **177**, 548—551 (1923).

图1　路易·德布罗意

[5] Louis de Broglie, La théorie cinétique des gaz et le principe de Fermat (气体运动论与费马原理), *Comptes Rendus* **177**, 630—632 (1923).

[6] Louis de Broglie, Sur la définition générale de la correspondance entre onde et movement (波与运动对应的一般定义), *C. R. Acad. Sci.*, **179**, 39—40 (1924).

[7] Louis de Broglie, Recherches sur la Théorie des Quanta (量子理论研究), *Annales de Physique* ($10^e$ série ) **3**, 3—109 (1925). {有的地方会引为22—128 (1925).}

[8] Louis de Broglie, Sur la fréquence propre de l' électron (电子的固有频率), *C. R. Acad. Sci*. **180**, 498—500 (1925).

德布罗意1923年在*Nature*上的文章篇幅不足半页，可看作是内容摘要。物质波的概念反映了那个阶段相对论与量子论可能的最直接结合。量子关系$\varepsilon = h\nu$让人想到把任何孤立的部分物质或者能量同一个内部周期现象(internal periodical phenomenon)相联系。和物质绑在一起的观察者会通过$h\nu = m_0c^2$的方式联系一个频率，但在看到物质以速度$\beta c$运动的固定观察者那里，频率会因为相对论变换变低一些。固定观测者会发现内部周期现象会和一个频率为$\nu = \frac{m_0c^2}{h\sqrt{1-\beta^2}}$的波合拍(in phase)，如果后者的传播速度为$\frac{c}{\beta}$ ($>c$)的话。这个“phase wave”对于决定任意物体的运动具有重要意义，比如它的波长与轨道长度协调问题(即后者是前者的整数倍)就是玻尔原子轨道的稳定性条件。文末标注的时间是1923年9月12日。

在此前两天的1923年9月10日，德布罗意的物质波理论由老教授Jean Perrin在法兰西学院之科学院 (Institut de France, Académie des sciences)作了略详细的介绍。这篇文章被讹传成是德布罗意的4页博士论文{鸡贼文化总是津津乐道一蹴而就、一夜成名}。一个质量为$m_0$的粒子有内能(énergie interne) $m_0c^2$，量子原理为这个内能赋予了一个频率为$\nu_0$的周期现象，$h\nu_0 = m_0c^2$，(⋯ le principe des quanta conduit à attribuer cette énergie interne à un phénomène périodique simple de fréquence $\nu_0$ telle que $h\nu_0 = m_0c^2$)。对于固定观察者来说，运动对象的总能量对应频率 $\nu = \frac{m_0c^2}{h\sqrt{1-\beta^2}}$。然而，一个固定观察者观察运动粒子的内在周期现象，应该是延迟的，将赋予其一个频率 $\nu_1 = \nu_0\sqrt{1-\beta^2}$ 啊(Mais, si cet obervateur fixe observe le phénomène périodique interne du mobile, il le verra ralenti et lui attribuera une fréquence $\nu_1 = \nu_0\sqrt{1-\beta^2}$) {这么说没考虑还存在横向多普勒效应}。对他来说，此现象以 $\sin 2\pi\nu_1 t$ 的形式而变化。假设在 $t = 0$ 时刻运动物体在空间中和一个如上定义的频率为 $\nu$ 的、以速度 $c/\beta$ 在同一方向上传播的波重叠。这样的波，速度超过 $c$，只能看作是同物体运动相联系的“虚拟的”波(nous la considérerons seulement comme une onde fictive associatée au movement du mobile)。如果在 $t = 0$ 时运动粒子之内在现象的矢量与波的矢量是合拍的 (il y a accord de phase), 则总保持是合拍的(Cet accord de phase subsistera!) {这是德布罗意称其为onde de phase的原因。2024年5月18日我在骑了一回轮子为不同大小的五边形的小车后，对phase有了略深刻的认识}。在时刻 $t$，物体运动了距离 $vt = x$，内运动(movement interne)应由 $\sin 2\pi\nu_1\frac{x}{v}$ 描述；在此点上，(与之对照的)波表示为 $\sin 2\pi\nu\left(t-\frac{x\beta}{c}\right) = \sin 2\pi\nu x\left(\frac{1}{v}-\frac{\beta}{c}\right)$。若这两波是合拍的，则要求 $\nu_1 = \nu(1-\beta^2)$。前面的讨论正好满足这个关系。得到此结果只用到了狭义相对论(relativité restreinte)和量子关系。

将上述论证应用到光原子(atom de lumière) 身上，它应该是这样的：光原子有很小的质量，运动速度几乎就是 $c$ (差一点点儿) [ très sensiblement égale à c (bien que légèrement inférieure)]，在总能量意义上等价于频率为 $\nu$ 的辐射，是某个内部周期现象的载体，其在固定观察者看来，在空间的每一点上都和一个在同方向上以几乎就是 $c$ (多一点点儿)[sensiblement égale (quoique très légèrement supérieure)]的速度传播的、频率为 $\nu$ 的波合拍。{德布罗意如此解套的功夫，绝了}。

现在考虑绕闭合轨道匀速运动的电子。在时刻 $t = 0$ 出发的粒子被与其相联系的虚拟的波在时刻 $\tau$ 追过一圈又赶上，注意对应速度 $\beta c$ 的粒子那波的频率为 $\nu$，波速为 $\frac{c}{\beta}$，有关系 $c\tau/\beta = \beta c(\tau + T_r)$，其中 $T_r$ 为运动轨道的周期。这样得到的结论是，当满足条件 $\frac{m_0\beta^2c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}T_r = nh$ 时，轨道稳定。{这里的物质波的内容可比原子物理教科书里的内容复杂得多}。

笔者提请读者朋友们注意，如今一般的文献提及物质波，都说对于一个能量为 $E$，动量为 $p$ 的粒子，其物质波的频率 $\nu = E/h$，$\lambda = h/p$。物质波是real还是fictive的？这里的能量 $E$ 是什么？似乎是总能量才对，但电子光学里计算加速电子的波长用的可都是动能{在物质波公式中把电子总能量给换成动能的是薛定谔}。又，这里的动量是相对论的还是非相对论的？$E$ 和 $p$ 是什么关系，它们关于有质量和无质量的粒子不该是一致的吗，或者说如何才能把这两种情形弄成一致的？

在泡利的General principles of quantum mechanics (Springer，1980)一书p.6上，泡利讨论了德布罗意物质波频率公式中的粒子能量是相对论能量还是动能的问题。粒子的能量在 $|p| \ll mc$ 的情形下约为 $E = mc^2 + \frac{1}{2m}\sum_i p_i^2$，因此有 $\omega = \omega_0 + \frac{\hbar}{2m}\sum_i k_i^2$。接下来的操作，笔者就看不懂了。泡利写道 it is convenient to shift the zero point of the energy scale，$E' = E - mc^2$，$\omega' = \omega - \omega_0$，then we have $E' = \frac{1}{2m}\sum_i p_i^2$，$\omega' = \frac{\hbar}{2m}\sum_i k_i^2$，$v_i = \frac{p_i}{m} = \frac{\hbar k_i}{m}$，hence $\lambda = \frac{2\pi}{|k|} = \frac{2\pi\hbar}{mv}$. 我有点儿纳闷，这里把能量标度的零点(zero point of the energy scale)就这么移动了，仅仅是因为方便(it is convenient)。物质波的频率、波长怎么算这么大的事情，竟然可以是

envisagées plus haut. Si les vitesses sont assez faibles pour permettre de négliger les termes de Relativité, la longueur d'onde liée au mouvement d'une molécule dont la vitesse est $v$, sera :

$$\lambda = \frac{\frac{c}{\beta}}{\frac{m_0c^2}{h}} = \frac{h}{m_0v}$$

**图2** 德布罗意1925文章p.92上的截图

bei jeder Art von Wellen, hängt natürlich auch bei den Materiewellen die Wellenlänge mit der Frequenz durch die Beziehung zusammen, daß das Produkt beider die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ergibt; also

$$u = \lambda\nu \tag{17}$$

oder nach Gl. 9

$$\lambda = \frac{c^2}{v\nu}.$$

Hieraus folgt nach Gl. 16

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \tag{18}$$

**图3** Arthur Haas的著作p.27上的截图

因为it is convenient就把粒子能量换成了粒子动能？我猜测，这是因为用粒子相对论能量得到的波长与电子被晶体散射按照格点对平面波散射得来的数据实在对不上，而晶体电子衍射要被当作物质波动性的证据但它后来其实也没有量子力学意义上的描述，这里面实际是一笔糊涂账。此处的深意，在康普顿和德拜的论文里能找到痕迹，容别处讨论。

关于物质波的波长问题，德布罗意似乎不是太在意。在其107页的正式学位论文里，他只提到了一次，说在相对论项可忽略的前提下，用波速$c/\beta = c^2/v$，其中$v$是粒子速度，去除以内部现象频率$\nu_0 = m_0c^2/h$，$m_0$是粒子质量，得到波长$\lambda = h/m_0v$ (图2)。如果不忽略相对论项，应该是$\lambda = h\sqrt{1-v^2/c^2}\,/m_0v = h/p$，$p$是相对性4-动量矢量之3-矢量部分。

下列一书中的说法可能有助于我们理解物质波[Arthur Haas, *Materiewellen und Quantenmechanik* (物质波与量子力学)，Akademische Verlagsgesellschaft (1928)]。一个力学速度为$v$的粒子，其与一个传播速度为$u$的波相联系，满足$uv = c^2$。这其实是狭义相对论的要求。由$u = \lambda\nu$，有$\lambda = \frac{c^2}{v\nu} = \frac{c^2h}{vh\nu} = \frac{h}{mv}$，见图3。{这似乎也是忽略相对论效应的结果。如使用$h\nu = mc^2/\sqrt{1-\beta^2}$，则$\lambda = h\sqrt{1-v^2/c^2}\,/mv$。你看这里还有关于粒子质量$m$认识的问题。粒子质量$m$是不变量，不存在什么静止质量与运动质量的说法}。

德布罗意在1923年提出了物质波或者相波的概念。有趣的是，法国人把1923年当作波动力学诞生之年，在1973年有所谓的纪念波动力学50年的说法(…en 1973 à l'occasion du cinquantenaire de la mécanique ondulatoire)，这有点儿过分。德布罗意关于物质波的系统阐述，有他1924年的学位论文版和1925年在*Annales de Physique*上题为“Recherches sur la théorie des Quanta”的发表版(107页)。文章内容包括：

Sommaire 摘要

Introduction historique 历史简述

Chapitre premier, L'onde de phase 第一章，相波

Chapitre II, Principe de Maupertuis et principe de Fermat 第二章，莫珀替原理与费马原理

Chapitre III, Les conditions quantiques de stabilité des trajectoires 第三章，轨道稳定性的量子条件

Chapitre IV, Quantification des mouvements simultanés de deux centres électriques 第四章，两电中心之同时运动的量子化

Chapitre V, Les Quanta de lumière 第五章，光量子

Chapitre VI, La diffusion des rayons X et γ 第六章，X射线和γ射线的弥散

Chapitre VII, La mécanique statistique et les quanta 第七章，统计力学与量子

Appendice au chapiter V 第五章补缀

Résumé et conclusions 总结与结论

有兴趣的读者请自行参阅合适文本的全文。

薛定谔在1925年夏天仔细研究了德布罗意的理论，在1926年创立波动力学的论文中坦诚他是受德布罗意工作的启发。特别值得注意的是他们

对最小作用原理的应用，体现的是对经典物理的继承。如德布罗意所言，Le siècle se terminait donc éclairé par l’espoir d’une synthèse prochaine et complète de toute la physique [(十九)世纪就在对一个所有物理直接的、完全的融合的期望中结束了]。但是，光学与力学遵循同样的原理，光学有射线(几何)光学与波动光学，而力学呢，它有波动理论吗？作为波的光有光量子，即射线表现出粒子与波动观念的并行 (le parallélisme des conceptions corpusculaires et ondulatoires du rayonnement)，那物质粒子有相应的波动行为吗？这些思考是物质波概念发生的基础。德布罗意之了不得的地方就是认为在每一个孤立的能量鼓包内存在一个周期现象，所有运动物体的匀速运动联系着一个相波的恒速传播 (associer au movement uniforme de tout mobile la propagation à vitesse constante d’une certaine “onde de phase”)。

在准备本文的过程中，笔者注意到玻恩在1923—1924学期的讲义Atommechanik (原子力学)中把量子跃迁与放射性衰变等同起来，愚以为这个理念也应看作波粒二象性的一个思想起源。量子跃迁指的是原子核外发生的电子跃迁过程，发射的是光量子；而放射性衰变，比如自原子核发射氦原子核(α-粒子)或者电子(β-粒子)的这些过程，若也被理解为原子核状态的跃迁，则核外跃迁过程产生的光量子与原子核跃迁过程产生的粒子是同一枚硬币的两面就好理解了。考虑到放射性衰变本身还有发射γ-粒子的可能性，而γ-粒子也是光量子，则原子核通过发射α-粒子、β-粒子和γ-粒子的衰变过程无疑地会引导我们走向量子—波二象性或者波粒二象性的结论{把α-粒子看成是核子的简单重新组合或分裂的观点，是否值得重新审视？它会不会也是β-粒子和γ-粒子那样的跃迁产物？}。此处体现了完美的概念的一致性。Duality必是一种深层次的对称性，或者就是一致性(unity)，有兴趣的读者请参阅拙著《得一见机》。此外，原子核通过发射α-粒子、β-粒子和γ-粒子的衰变过程也暗示强—电磁—弱相互作用的统一。

## 3 薛定谔个人的研究准备

薛定谔有能力在1926年构造出波动力学，之前是有研究准备的。德布罗意1923—1924年关于物质波的论述是诱因，但不是学术基础。笔者以为，薛定谔构造波动力学的研究准备包括他1922年挽救外尔规范理论的研究，以及1925年紧跟爱因斯坦的关于理想气体量子化的工作，详见拙著《云端脚下》和《黑体辐射》。

薛定谔1922年发表了“关于单电子量子轨道的一个值得注意的现象”[Erwin Schrödinger, Über eine bemerkenswerte Eigenschaft der Quantenbahnen eines einzelnen Elektrons, *Zeitschrift für Physik* **12**, 13—23(1922)]一文，文中他把外尔引入的空间长度因为电磁场的存在随平行移动而来的因子 $e^{-\frac{e}{\gamma}\int A_\mu dx^\mu}$ 中的实系数 $\gamma$ 给改造成了 $\gamma=\dfrac{h}{2\pi\sqrt{-1}}$ 的形式，即 $\gamma$ 是纯虚数且正比于普朗克常数 $h$。笔者把这个等式看作是普朗克常数 $h$ 的第三个出处(the third coming of $h$)。外尔在1918年建议了一种世界几何，除了有常见的度规(metrik)以外，还有一个线性形式 $\varphi_i dx_i$，则一段距离 $l$ 根据所谓的平行移动会有所变化，$dl=-l\varphi_i dx_i$。沿着某条路径造成的变化之总和为 $e^{-\int\varphi_i dx_i}$。可以将 $\varphi_i$ 当作电磁势(相差一个普适的常数比例因子)，写成 $e^{-\frac{e}{\gamma}\int(Vdt-U_x dx-U_y dy-U_z dz)}$ 的形式，其中 $e$ 是基本电荷，则常数 $\gamma$ 的量纲应为作用量。薛定谔就发现，真正的量子条件(“echten” Quantenbedingungen)，即足以确定能量因此也确定谱的条件，恰巧也足以针对所有近似周期性的系统让 $e^{-\frac{e}{\gamma}\int(Vdt-U_x dx-U_y dy-U_z dz)}$ 中的指数因子为 $\dfrac{h}{\gamma}$ 的整数倍。最后的结果就是 $\gamma=\dfrac{h}{2\pi\sqrt{-1}}$ (图4(a))。如此，本来是关于广义相对论的探讨就成了关于周期性运动(见于 $e^{2\pi\sqrt{-1}x}$)的量子($h$)理论。我们会看到，薛定谔1925年底构造波动力学，就是为指数函数引入虚数 $\sqrt{-1}$ 和普朗克常

(a)

eine sehr große Zahl1) von der Ordnung $e^{1000}$. Die andere Möglichkeit, $\gamma \simeq h$, legt den Gedanken nahe, ob für $\gamma$ nicht der rein imaginäre Wert

$$\gamma = \frac{h}{2\pi\sqrt{-1}}$$

denkbar ist, wo dann der universelle Faktor (22) der Einheit gleich würde und die Maßzahl einer mitgeführten Strecke sich nach jeder Quasiperiode reproduzieren würde. — Ich wage nicht zu entscheiden, ob dergleichen im Rahmen der Weylschen Weltgeometrie sinnvoll sein könnte.

(b)

9. Eq. (16) or more generally (26) which is fundamental to all our reasoning has been arrived at under the supposition that $\psi$ depends on the time only through the factor

$$e^{\pm 2\pi i E t/h} \tag{30}$$

But this amounts to saying, that

$$\dot{\psi} = \pm 2\pi i E\psi/h. \tag{31}$$

From this equation and from Eq. (26) the quantity $E$ may be eliminated and so an equation be formed that must hold in any case, whatever be the dependence of the wave-function $\psi$ on time:

$$\Delta_p^{\frac{1}{2}} \sum_l \frac{\partial}{\partial q_l}\left(\Delta_p^{-\frac{1}{2}} \sum_k a_{lk}\partial\psi/\partial q_k\right) - 8\pi^2 V\psi/h^2 \mp (4\pi i/h)\partial\psi/\partial t = 0 \tag{32}$$

The ambiguous sign of the last term presents no grave difficulty. Since physical meaning is attached to the product $\psi\bar{\psi}$ only, we may postulate for $\psi$ either of the two equations (32); then $\bar{\psi}$ will satisfy the other and their product will remain unaltered.

**图4** (a)薛定谔1922年论文p.23上的截图；(b)薛定谔1926年*Physical Review*论文p.1068上的截图

数$h$改造经典力学的Hamilton—Jacobi方程。这两次的举措出自一辙{笔者未见到此前的文献有人指出过这一点的}。笔者觉得有必要强调一下，$\sqrt{-1} = \pm\mathrm{i}$，意思是说$\sqrt{-1}$ **同时**为i, −i。薛定谔后来在阐述他的波动方程时会用±i的表示(图4(b))，并指出符号的两可(ambiguous sign)不会造成任何困难，而一般量子力学教科书随手选择了其一的可能$\sqrt{-1} = \mathrm{i}$，仿佛就那一种可能似的。

薛定谔也早就研究量子气体理论了[Gasentartung und freie Weglänge (气体简并与自由程), *Physikalische Zeitschrift* **25**, 41—45(1924)]。薛定谔关注气体在足够低的温度下的简并行为，主要是为了凑合能斯特定理{温度低到一定程度时气体凝聚，状态数固定下来，则熵变甚至熵值为0}。为此，薛定谔得到了相变点温度的表达式$T = h^2/mk\lambda^2$，其中$\lambda$是平均自由程或者平均原子间距这样的特征长度。爱因斯坦1925年的关于理想气体凝聚的文章未见对普朗克和薛定谔关于气体简并讨论的引用。

1924年，印度人玻色基于假设物理相空间的单位元体积为$h^3$ {这个假设，1912—1913年Hugo Martin Tetrode和Otto Sackur都提出过。至于$\iint \mathrm{d}q\mathrm{d}p = h$，则是1911年普朗克提出的，见于索尔维会议文集。见本文附录。关于量子化条件的历史，笔者会另外撰文阐述}得到了黑体辐射的普朗克公式的一种新推导[S. N. Bose, Plancks Gesetz und Lightquantenhypothese (普朗克定律与光量子假说), *Zeitschrift für Physik* **26**, 178—181(1924)]。紧接着玻色又发表了一篇论文，试图导出物质—辐射体系的统计平衡条件，发展同物质—辐射相互作用相契合的基本过程统计概率之表示[S. N. Bose. Wärmegleichgewicht im Strahlungsfeld bei Anwesenheit von Materie (有物质在场时辐射场的热平衡), *Zeitschrift für Physik* **27**, 384—393 (1924)]。这两篇论文都是爱因斯坦给翻译成德语发表的。爱因斯坦此前在相关领域有诸多思考，自然看到了玻色这个工作的价值所在，于是迅速将玻色的方法用于构造理想气体的量子理论。爱因斯坦的这个工作带来了玻色—爱因斯坦统计以及玻色—爱因斯坦凝聚等重要结果[Albert Einstein, Quantentheorie des einatomigen idealen Gases (单原子理想气体的量子理论), *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse*, 261—267(1924); Quantentheorie des einatomigen idealen Gases, zweite Abhandlung (单原子理想气体的量子理论，之二), *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften*, *Physikalisch-mathematische Klasse*, 3—14(1925); Zur Quantentheorie des idealen Gases (理想气体的量子理论), *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften*, *Physikalisch-mathematische Klasse*, 18—25 (1925)]。

即便在1925—1926年构造波动力学时，薛定谔也一直在研究气体的量子理论[Erwin Schrödinger, Bemerkungen über die statistische Entropiedefinition beim idealen Gas (论理想气体熵的统计定义)，*Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften*, *Physikalisch-mathematische Klasse*, 434—441 (1925); Die Energiestufen des idealen einatomigen Gasmodells (单原子理想气体模型的能级), 23—36 (1926)；Zur Einsteinschen Gastheorie (论爱因斯坦的气体理论)，*Physikalische Zeitschrift* **27**, 95—101(1926)]。爱因斯坦关于理想气体的量子理论引起了薛定谔的注意，并迅速跟了上来。“论爱因斯坦气体理论”一文是他那石破天惊的“量子化作为本征值问题”问世前的最后一篇文章(收稿日期为1925年12月15日)。这篇论文对于理解波动力学的产生至关重要，薛定谔这种数学—物理教授的独特能力在此处彰显无遗。笔者特别注意到，物理方面薛定谔引入了**气-体**的概念；数学方面在黑体辐射公式推导过程中很多一般出现整数$n$的地方变成了$n+1$。薛定谔自己说这儿到处出现的是$n+1$而非$n$没啥意义 (Daß bei uns überall $n+1$ an stelle von $n$ auftritt, ist natürlich völlig belanglos)，但后来的量子力学和量子场论的语境中到处出现的确实应该是$n+1$而非$n$，这与量子化应服从的非交换代数有关。此文可以同内容相关的“单原子理想气体模型的能级”一文一起参详。薛定谔是个诗人，文字很优美。举一句为例，老师们讲授玻色—爱因斯坦统计时可以引用。他说，此一新统计若当作某种本原的、不可进一步解释的事物看待，浑身点缀着理固当然的感觉(Diese neue Statistik als etwas primäres, nicht weiter erklärbares anzusehen, sträubt sich das natürliche Gefühl mit Recht)。

爱因斯坦的气体理论好似假设(理想)气体分子间有某种相互依赖性或者相互作用。若把气体的形态当作黑体辐射的形态对待(das Bild des Gases nach dem Bild der Hohlraumstrahlung formen)，也就是用德布罗意—爱因斯坦波动理论(De Broglie-Einsteinsche Undulationstheorie)把运动粒子塑造成波辐射基础之上的鼓包 (Schaumkamm auf einer den Weltgrund bildenden Wellenstrahlung ist)，则自然统计，即用普朗克状态求和方法，就会导向爱因斯坦的理论。

针对占据体积$V$的$n$-个分子{本意是一小堆。旧文献中原子、分子不可以按照今天的认识理解}组成的单原子理想气体，单个分子的能级为$\varepsilon_1, \varepsilon_2 \cdots \varepsilon_s \cdots$，薛定谔为气体的每个状态引入一个系统的自由度，其第$s$-个自由度有能量$n_s\varepsilon_s$，也就是说处于$\varepsilon_s$状态的分子数目为$n_s$。这个工作让笔者惊叹的地方在于对求和$\mathrm{e}^{-\frac{1}{kT}(n_1\varepsilon_1+n_2\varepsilon_2+\cdots+n_s\varepsilon_s+\cdots)}$的处理。若是针对固体(Festkörper)或者辐射体(Strahlungsvolumen)，对$n_s$没有限制，求和可表示为$\prod_s \sum_{n_s=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-n_s\varepsilon_s/kT} = \prod_s \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\varepsilon_s/kT}}$。对于气-体{理想气的量子力学问题，仿佛这气，Gas，有某种相互作用，构成了气-体，Gaskörper}，加上粒子数守恒的限制条件$\sum n_s = n$后，求和该如何进行呢？薛定谔用的是函数理论的留数定理(Residuensatz der Funktionentheorie )，详情请参阅原文或者拙著《黑体辐射》。薛定谔由此得到了爱因斯坦的结果。注意，计算过程中用到了普朗克$\Psi$-函数，$\Psi = k\ln Z$ (图5)。是不是有点儿恍惚见到了波函数的前身？

在讨论了爱因斯坦的气-体理论之后，薛定谔接着用德布罗意的理论计算气-体的频谱(能谱)。速度为$v$的粒子，根据德布罗意的理论其对应的波的频率为$\nu = \frac{mc^2}{h\sqrt{1-v^2/c^2}}$，相速度为$u = \frac{c^2}{v}$。由

$$Z = \left(2\pi r \sum_{s=1}^{\infty} \frac{x_s}{(1-rx_s)^2}\right)^{-\frac{1}{2}} r^{-n-1} \prod_{s=1}^{\infty} \frac{1}{1-rx_s}. \qquad (11)$$

Für die Plancksche $\Psi$-Funktion, d. i. die negative, durch die Temperatur dividierte freie Energie findet man ($\Psi = k \lg Z$):

$$\Psi = -k\left\{\sum_{s=1}^{\infty} \lg(1-rx_s) + (n+1)\lg r + \frac{1}{2}\lg\left(2\pi r \sum_{s=1}^{\infty} \frac{x_s}{(1-rx_s)^2}\right)\right\}. \qquad (12)$$

**图5** 薛定谔1925文章p.97上的截图

此，进一步得到一个所谓的$s=\frac{4\pi V}{3}\frac{v_s^3}{c^3}$，薛定谔说这和辐射的普朗克分布公式前面的系数部分只差个偏振因子2{这个分母上的3是咋回事儿？笔者没推导出来}。薛定谔的计算里没有$s=0$的情形，而爱因斯坦的计算里是有的。薛定谔说我确信缺少爱因斯坦气-体理论里的这一项不会造成什么困难，只是自然地放弃了爱因斯坦描述的凝聚过程而已(Nur entfällt natürlich der von Einstein beschriebene Vorgange der “Kondensation”)。后来，我们看到爱因斯坦的理论是对的，其最有价值的地方恰恰是这个玻色—爱因斯坦凝聚。

注意，薛定谔用德布罗意的关系$v=E/h$，其中的能量为$E=\frac{mc^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$，是粒子的总能量。接下来，薛定谔说，对于$\frac{v}{c}\ll 1$的情形，ist es bequemer und gewohnter, wenn auch weniger consequent, unter den $\varepsilon_s$ nur die kinetischen Energie zu verstehen (比较舒服的也是惯常的、不会造成什么后果的做法是把$\varepsilon_s$理解为粒子动能$\varepsilon_s=mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}}-1\right)$)。{凭什么啊，这德布罗意的理论还有谱没有谱啊！当年笔者学电子光学，发现书里计算波长用的是动能$E_{\rm kin}=eV$，而量子力学书中公式$v=E/h$里的$E$是能量，着实困惑很久。这些年通过阅读上世纪初的那些原始文献，笔者认识到对于物质粒子，公式$v=E/h$的$E$是动能才是合理的，这样静止才对应无振动或者波长为无穷大，与$\lambda=h/p$一致。这和辐射情形概念上是一致的，因为对于辐射，能量就是动能，且$E=pc$。德布罗意当时的思考估计很仓促，可以理解。关于这个问题，笔者也没有系统且可靠的认识，希望能找到深入讨论的文献}。

薛定谔在这里用波理论处理了气-体问题，这是在德布罗意和爱因斯坦的波粒二象性想法之后，是波粒二象性概念发展过程中的一个重要环节。此文提交后不久(约10天)，薛定谔去往一个滑雪胜地专心构造波动力学。

## 4 薛定谔的波动力学

波动力学的第一个顶峰，是薛定谔为了德布罗意的物质波所构造的波动方程及其应用举例，分四部分发表于1926年(见下)。其间，薛定谔还阐述了波动力学同矩阵力学之间的关系(文献见前)。在这篇文章中，薛定谔坦诚启发他的是德布罗意的学位论文和爱因斯坦的意义深远的论述。特别地，薛定谔作为出发点使用的函数$W=e^{S/k}$，即对玻尔兹曼熵公式的倒用，出现于爱因斯坦1909年的工作中。关于这五篇量子力学经典文献，有各种语言的译本和各种角度的解读，此处就不再详细赘述，感兴趣的读者请参考相关文献。

薛定谔的波动力学文章发表后，玻恩、约当、狄拉克和福克都迅速跟了上来，丰富了波动力学的内容(见下文)。稍后更有对波动方程根本意义上的发展，即1927年出现了泡利的二分量波函数的波动方程 [Wolfgang Pauli, Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons (磁电子的量子力学)，*Zeitschrift für Physik* **43** (9—10), 601—623(1927)]，1928年出现了狄拉克的四分量波函数的相对论量子力学方程 [P. A. M. Dirac, The Quantum Theory of the Electron, *Proc. R. Soc. Lond. A* **117**, 610—624(1928)]。泡利和狄拉克此前都研究过辐射问题和量子统计。至此，从量子力学一词出现算起历时约5年，量子力学正式建立。

薛定谔四部分的德语文章，有人评

$$\Delta\psi-\ddot{\psi}/u^2=0 \qquad (15)$$

and to insert for $u$ the quantity given by Eq. (6), which depends on the space coordinates (through the potential energy $V$) and on the frequency $E/h$. The latter dependence restricts the use of (15) to such functions $\psi$ as depend on the time only through the factor $e^{\pm 2\pi i tE/h}$. (A similar restriction is always imposed on the wave equation, as soon as we have dispersion.) So we shall have

$$\ddot{\psi}=-4\pi^2E^2\psi/h^2$$

Inserting this and Eq. (6) in Eq. (15) we get

$$\Delta\psi+8\pi^2m(E-V)\psi/h^2=0, \qquad (16)$$

where $\psi$ may be assumed to depend on $x$, $y$, $z$ only. (We omit changing

图6 薛定谔1926 *Physical Review* 文章p.1057上的截图

论说这篇文章不是告诉人们他是如何得到波动方程的，更多的是为其所得到的波动方程进行辩护的。于是，“薛定谔是如何得到他的波动方程的？”便成了有趣的话题。其实，薛定谔1926年秋的*Physical Review*文章对此有所交代(图6)。由通常的波动方程(ordinary wave-equation) $\Delta\psi - \ddot{\psi}/u^2 = 0$，代入由经典力学与经典光学的类比通过变分原理而来的波速$u = E/\sqrt{2m(E-V)}$，这要求$\psi$是借助前缀因子$e^{\pm 2\pi i t E/h}$ {注意薛定谔的±符号}依赖于时间的，于是得关系$\ddot{\psi} = -4\pi^2 E^2\psi/h^2$。把$\ddot{\psi}$和$u$的表达式代入方程$\Delta\psi - \ddot{\psi}/u^2 = 0$，得到$\Delta\psi + 8\pi^2 m(E-V)\psi/h^2 = 0$，这就是一般教科书中的所谓定态薛定谔方程。其同哈密顿原理的联系非常简单，与普通的振动问题一样(almost exactly the same as in ordinary vibration problems)。

一个直截了当的方法是从玻尔兹曼公式$S = k\log W$出发，注意W是德语概率(Wahrscheinlichkeit)同时也是波(Welle)的首字母{笔者觉得这事儿很重要}，将波，Welle，作为主角，玻尔兹曼公式改写为$W = e^{S/k}$。仿1922年工作的做法，欲使得$e^{S/k}$表示波(三角函数)，且和量子论相联系，将$k$用$-ih/2\pi$取代，再将字母$W$换成$\psi$，则有波的形式为$\psi = e^{i2\pi S/h}$，其中$S$的量纲应为作用量的量纲。在经典力学的终极方程即Hamilton—Jacobi方程$H + \frac{\partial S}{\partial t} = 0$中，母函数$S$的量纲就是作用量的量纲。将$\psi = e^{i2\pi S/h}$代入，得薛定谔方程$ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi$，此为本征值问题。这个拼凑过程见于Walter Moore, *Schrödinger: Life and Thought*, Cambridge University Press (1989).

薛定谔1926年构造波动力学的德语文章“Quantisierung als Eigenwertproblem”(量子化作为本征值问题)，长达140页，分四部分发表在*Annalen der Physik*杂志上，分别为：(I) **79**, 361—376 (1926), 收稿日期为1月27日；(II) **79**, 489—527 (1926), 收稿日期为2月23日；(III) **80**, 437—490 (1926), 收稿日期为5月10日；(IV) **81**, 109—139 (1926), 收稿日期为6月21日。其间，薛定谔还阐述了波动力学同矩阵力学之间的关系，那篇论文“论海森堡—玻恩—约当的量子力学同鄙人的量子力学之间的关系”的收稿日期为3月18日。从收稿日期看，薛定谔是在论文发表了一半的时候谈论他的量子力学同玻恩—海森堡—约当的量子力学之间的关系的(详细讨论见本系列后续文章)，因为海森堡对薛定谔的理论不爽。海森堡在薛定谔文章发表之初具体说了什么，笔者不掌握史料，但广为流传的是在1926年6月8日给泡利的信中海森堡曾写道：“薛定谔理论的直观意义就是“屎”(Anschauliche Deutung der Schrödingerschen Theorie ist “Mist”)”。

在德语版的波动力学分四部分发表后，薛定谔还用英语做了一个比较简洁的表述[Erwin Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Physical Review* **28**(6), 1049—1070 (1926) ]，文章结尾注明的投稿日期是1926年9月3日。一个粒子，动能为$T = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$，其哈密顿作用量函数$W = \int_{t_0}^{t}(T-V)\,dt$满足哈密顿方程：

$$\partial W/\partial t + \frac{1}{2m}\left[(\partial W/\partial x)^2 + (\partial W/\partial y)^2 + (\partial W/\partial z)^2\right] + V = 0$$

{薛定谔方程的样子已经有了}。为了解这个方程，令$W(x,y,z) = -Et + S(x,y,z)$，则哈密顿方程变为$|\nabla W| = |\nabla S| = \sqrt{2m(E-V)}$。此方程有一个非常简单的几何诠释。在任意时刻$t$，$W$作为空间的函数可由一个取固定值的面系统(system of surfaces)所构成{即数学上的level-surface}。选定一个由值$W_0$确定的面，指定面的一侧为正，若面上每一点上的法线长度为$du = dW_0/\sqrt{2m(E-V)}$，这相当于到达了值为$W_0 + dW_0$的面。现在让$t$改变，从方程$W(x,y,z) = -Et + S(x,y,z)${这个前提很重要}可知，面的系统未改变，但具体面的$W$值改变了，$W$值沿着法线方向从一个面传到另一个面，速率为$u = E/\sqrt{2m(E-V)}$。如果我们不是把等值面固定在空间中看着$W$的数值在空间飘

荡，而是认为$W$值联系到单个的面上而面在飘荡，不断地去占据后来者的位置与形状。那么$u$就是这面的法向速度。这样的物理图像与非均匀各向同性光学介质中稳态波系(wave-system)的传播是一样的。{这就和德布罗意的相波对上了。}

考察积分$I_1 = \iiint\left\{\frac{\hbar^2}{2m}[(\partial\psi/\partial x)^2+(\partial\psi/\partial y)^2+(\partial\psi/\partial z)^2]+V\psi^2\right\}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$，在辅助条件$I_2 = \iiint\psi^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1$下取极值，记拉格朗日乘子为$-E$，也就是求$I_1-EI_2$的极值，极值条件就是薛定谔方程。这样，拉格朗日乘子中的$E$是薛定谔方程中的本征值，也即积分$I_1$的极值。容易看出，粒子能量的经典表达为$\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+V(x,y,z)$ {实际上是想说，$\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+V(x,y,z)\cdot 1^2$}，把$p_x$，$p_y$，$p_z$，1替换为$\hbar\partial\psi/\partial x$，$\hbar\partial\psi/\partial y$，$\hbar\partial\psi/\partial z$，$\psi$，就能得到量子力学所用的哈密顿积分了。{注意，这里的哈密顿积分，动量算符表示，都和后来的表示有负号使用上的差别，请留心。}

关于$\int\psi\bar{\psi}\mathrm{d}V=1$，这个辅助的约束条件是用变分法从哈密顿原理得到薛定谔方程所要求的。至于积分条件$\int\psi\bar{\psi}\mathrm{d}V=1$意味着什么，即所谓的波函数的诠释，那是另一回事儿。此外，就$\psi$作为薛定谔方程的解，而薛定谔方程作为一个变分问题的欧拉—拉格朗日方程，这些所要满足的条件，约当有论述(见下)。

薛定谔1926年的论文与其说是关于结果 (波动方程)的推导，毋宁说是关于结果的辩护，这么说是因为文章提供的是薛定谔方程自哈密顿原理的形式推导以及方程在氢原子、斯塔克效应上的成功应用。薛定谔的140页长文，当时参与发展量子力学的那几位肯定真读过，但后来研究者的关注点更多地放在薛定谔到底是如何得(猜)到他的方程上。一般的教科书或者研究论文里的量子力学也仅限于薛定谔方程的定态解，且波函数此一复数会仅被理解为模/幅角的形式。不客气地说，以薛定谔波动方程的定态解为底色的量子力学，基本不含量子力学的实质内容。

限于篇幅，笔者无法在此详细转述薛定谔这篇140页的论文。由于这篇论文太重要了，读者请自行参阅德语原文或者英文等译文以及一些研究者的分析评论。薛定谔的这篇划时代论文，应是断续写成的，其四部分结构不是很统一。兹把段落框架抄录在此，供读者朋友有个初步印象。

第一部分(16页) {有记号§1，§2，§3，但没有标题}

第二部分 (39页)

§1 力学与光学的哈密顿类比

§2 “几何的”与“波动的”力学

§3 应用举例

第三部分(54页)

导言，概览

I. 扰动理论

§1 单个独立变量

§2 多独立变量 (偏微分方程)

II. 在斯塔克效应上的应用

§3 根据Epstein方法的频率计算

§4 分裂构型之强度与极化的计算尝试

§5 根据玻尔方法对斯塔克效应的处理

III. 数学附录

1 广义 Laguere 多项式及正交函数

2 关于 Laguere 正交函数积的定积分

3 球函数积分

第四部分 (31页)

§1 能量参数自振动方程的消除，本征波动方程，非保守系统

§2 扰动理论向含时扰动的推广， 色散理论

§3 对§2的补充：受激发原子，简并系统，连续谱

§4 共振情形讨论

§5 向任意扰动的推广

§6 基本方程的相对论的-磁场下的推广

§7 场标量的物理意义

(未完待续)

# 量子力学之波动力学(下)

曹则贤[†]
(中国科学院物理研究所　北京　100190)

2024－06－03收到
† email：zxcao@iphy.ac.cn
DOI：10.7693/wl20240806

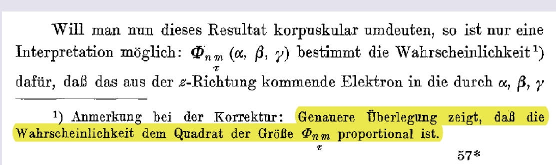
(接53卷 第8期)

## 5　对薛定谔波动力学论文的即时响应

对薛定谔的波动力学持排斥态度的，海森堡是不多的例外，而玻恩、泡利(稍微表示过不爽)、约当、狄拉克、冯·诺伊曼、朗道、福克等人则是迅速跟上去并做出了非常重要的工作。笔者觉得最离谱的要数索末菲。索末菲1919年出版了*Atombau und Spektrallinien* (原子构造与谱线)这本经典著作，里面有他1915—1916年构造原子模型、引入新量子数的工作，这可以说是启发量子力学——确切地说是矩阵力学——诞生的关键思想源泉。然而，1929年索末菲出版了*Atombau und Spektrallinien*, *Wellenmechanischer Ergänzungsband* (原子构造与谱线：波动力学增补版)。这几乎就是另一本书了。

### 5.1　玻恩对薛定谔波动力学的响应

玻恩对薛定谔波函数的概率诠释{注意，得经过undeuten的过程，即从波的观念换个角度转到粒子的观念来理解}，出现在当年他拿薛定谔波函数处理碰撞问题的短文中[Max Born, Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge (碰撞过程的量子力学), *Zeitschrift für Physik* **37**, 863—867 (1926)]。这篇论文原是给*Naturwissenschaften*杂志写的，但因没有版面而被拒(wegen Raummangel nicht aufgenommen warden)。玻恩对薛定谔波函数的诠释出现在脚注里，只短短的一句话(图7)。而这个诠释，竟然被用别的地名给冠名了，还成了玻恩许久之后被认可的理由。玻恩一生成就无数，有底气自称my own school (见Max Born & Kun Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*一书序)，竟然以这种方式被人认可，想来令人唏嘘。这篇文章开篇的前几个字够他后悔一辈子：Die von Heisenberg begründete Quantenmechanik (由海森堡所建立的量子力学)。他自己这么说，别人，比如薛定谔，也就这么说了，见1926年文章中 “die Heisenbergsche Mechanik (海森堡的力学)”。他自己谦虚就算了，还连累了约当。


Will man nun dieses Resultat korpuskular umdeuten, so ist nur eine Interpretation möglich: $\Phi_{n m}^{\tau}(\alpha, \beta, \gamma)$ bestimmt die Wahrscheinlichkeit[1]) dafür, daß das aus der $z$-Richtung kommende Elektron in die durch $\alpha, \beta, \gamma$

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Genauere Überlegung zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit dem Quadrat der Größe $\Phi_{n m}^{\tau}$ proportional ist.

57*

**图7**　玻恩1926年碰撞文章p.865页上的截图。对薛定谔波函数的诠释出现在脚注中

玻恩的这篇论文大意如下。薛定谔形式的量子力学能描述量子跃迁。如玻尔所注意到的那样，量子表述在处理原子的光发射、光吸收所遭遇的原则性困难，在原子相互作用比如碰撞过程中也一样存在。我曾认真考虑过不在当前理论框架内是否有可能描述碰撞过程。在不同的理论形式中，薛定谔的看来最合适，有鉴于此我以为其是对量子规律最深刻的把握 (sie als die tiefste Fassung der Quantengesetze ansehen)。{玻恩对薛定谔理论的正面态度于此可见一斑。}

考察量子理论里的两个系统相互作用，两系统所有状态以纠缠的方式耦合在一起 (alle Zustände beider Systeme koppeln sich in verwickelter Weise) {别拿量子纠缠一惊一乍的了哈。量子力学自诞生伊始就面对纠缠问题，经典的学问也早就处理纠缠。那只是一个二体体系就会遭遇的平凡问题}。不过，设想一个来自无穷远处的电子，又消失在了无穷远处，则在碰撞后当电子足

够远而耦合足够小时，显然体系可看作是又处于特定状态的原子外加一个确定地在进行直线运动的电子。可以用薛定谔理论得到关于这个渐近行为的数学描述。我确信，光的发射、吸收问题也可以类似地当作波动方程的边界值任务 (Randwertaufgabe)来处理。

根据薛定谔理论，处于状态$n$的原子就是一个振动过程，其有频率为$W_n^0/h$的处于全空间的状态量。直线运动的电子是这种振动过程的特例，对应平面波。原子—电子薛定谔问题的解要渐近地过渡到传播方向上的平面波。设原子未扰动的本征函数为$\psi_1^0(q_k)$，$\psi_2^0(q_k)\cdots$，直线运动的电子的本征函数为$\sin\frac{2\pi}{\lambda}(\alpha x+\beta y+\gamma z+\delta)$，其中波长根据德布罗意理论同电子的**动能**相联系，$\tau=\frac{h^2}{2\mu\lambda^2}$。对于电子自$z$方向来的状态，波函数为$\psi_{n\tau}^0(q_k,z)=\psi_n^0(q_k)\sin\frac{2\pi}{\lambda}z$。经过相互作用后在$z\to\infty$下的渐近行为应是上述函数。散射的波在无穷远处的渐近形式可表示为

$$\psi_{n\tau}^{(1)}(x,y,z;q_k)=\sum_m\iint_{\alpha x+\beta y+\gamma z>0}\mathrm{d}\omega\,\Phi_{nm}(\alpha,\beta,\gamma)\times$$

$$\sin k_{nm}(\alpha x+\beta y+\gamma z+\delta)\,\psi_m^0(q_k)\ ,$$

其中波长$\lambda_{nm}$联系着的能量为$W_{nm}=h\nu_{nm}^0+\tau$，$\nu_{nm}^0$是未受扰动的原子的频率(差)。

现在转而用粒子的观点来考察结果的意义，则只有一种诠释是可能的：$\Phi_{nm}(\alpha,\beta,\gamma)$确定了自$z$方向而来的电子被抛到$\alpha,\beta,\gamma$所确立的方向上的概率(Will man nun dieses Resultat korpuskular umdeuten, so ist nur eine Interpretation möglich: $\Phi_{nm}(\alpha,\beta,\gamma)$ bestimmt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das aus der z-Richtung kommende Elektron in die durch $\alpha,\beta,\gamma$ bestimmte Richtung gewoffen wird ⋯)。在脚注中，玻恩把表述修改为概率正比于$\Phi_{nm}(\alpha,\beta,\gamma)$的平方。这就是一般量子力学中所说的玻恩关于薛定谔波函数的诠释。{然而，笔者以为这里重要的是 dieses Resultat korpuskular umdeuten (对结果转而用粒子的观点考察其意义)这一句。这牵扯到所谓的波粒二象性。对于薛定谔的波(函数)，欲对其进行诠释，第一步我们 (!) 应该做的是转到粒子的观点看问题。波粒二象性不是微观粒子的精神分裂，它首先是物理学家的精神分裂。在索末菲接受了薛定谔的波动力学后对原子物理的重新表述中，也有 wellenmechanische **Umdeutung** klassischer Größen (经典物理量之波力学的转义)的说法。我们说电子、反电子是粒子，它们相遇以后丝滑地转换为了光，而我们习惯地把光看作波。可见这粒子—波未必有什么明显的区别。我们又为电子赋予了波的概念，为光赋予了光子的形象。这里的波—粒子其意义是前后一致的吗？我们知道我们用粒子、波在说什么吗？}

正是玻恩的这篇文章，使得爱因斯坦在1926年12月4日一封给玻恩的回信中写下了如下这段话："Quantum mechanics is very impressive. But an inner voice tells me that it is not yet the real thing. The theory produces a good deal but hardly brings us closer to the secret of the Old One. I am at all events convinced that He does not play dice"{见于Abraham Pais 所著 *Subtle is the Lord* 一书第443页。德文原文笔者刚找到，拟另处讨论。这就是所谓的"上帝不掷骰子"的滥觞}。

关于碰撞问题，玻恩在这一年还有其他著述，包括：

(1) Max Born, Quantenmechanik der Stoßvorgänge (碰撞过程的量子力学), *Zeitschrift für Physik* **38**, 803—827 (1926). 此文似乎是对前文的精确且详细的阐述，这是玻恩的老习惯了。对理解量子力学非常重要的经典名句 "Die Bewegung der Partikeln folgt Wahrscheinlichkeitsgesetzen, die Wahrscheinlichkeit selbst aber breitet sich im Einklang mit dem Kausalgesetz (粒子的运动遵从概率规律，但概率自己以同因果律相协调的方式传播)"的说法即来自此文。此句的流行英文译法为 "The motion of a particle follows probability laws but the probability propagates according to the laws of causality"。

(2) Max Born, Das Adiabatenprinzip in der

Quantenmechanik (量子力学的不可逾越原理), *Zeitschrift für Physik* **40**, 167—912 (1926). Adiabatic，不可通过的、不可逾越的，不是流行汉译的绝热！此文是玻恩关于量子力学之统计诠释的进一步发展，指出量子力学不是要回答“粒子如何运动(wie bewegt sich ein Teilehen)”的问题，而是“粒子以特定方式运动的概率多大 (wie wahrscheinlich ist es, daß ein Teilchen sich in gegebener Weise bewegt)”的问题。德布罗意—薛定谔波…以其模平方决定粒子处于与波相对应的运动状态的概率 (diese de Broglie-Schrödingerschen Wellen …bestimmen durch das Quadrat ihrer Amplitude die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilehen in dem der Welle entsprechenden Bewegungszustand vorhanden ist)。

### 5.2 狄拉克对薛定谔波动力学的响应

狄拉克在1926年底递交了一篇论文，谈量子动力学的诠释问题 [P. A. M. Dirac, The Physical Interpretation of the Quantum Dynamics, *Proc. R. Soc. Lond. A* **113**, 621—641 (1927). 收稿日期为1926年12月2日]。该文中狄拉克的第一句话就道出了一个事实，(薛定谔的) 新量子力学由一个同经典力学方程极其相类似的方程体系构成 (The new quantum mechanics consists of a scheme of equations which are very closely analogous to the equations of classical mechanics)，根本的区别(不在方程)在于动力学变量如今要满足量子条件。因此，不能把薛定谔方程里的变量等同于普通数 (ordinary number, $c$-number)，而是要当作一类特别的数($q$-number)处理{Born还有$q$-nummer, $p$-nummer的说法}。用这些$q$-number计算也得到了想要的矩阵后 {矩阵是不可少的。不可以把矩阵力学同薛定谔波动力学的等价理解为二者可以取其一!}，问题是如何从理论中得到物理结果。薛定谔的波表示为此引入了一个假设，波函数模平方被诠释为概率。

基于经典理论能问的一些问题基于量子理论也可以给出确定不含糊的答案。狄拉克的这篇文章就是探讨这样问题的一般性理论以及获得答案的方法的。概述如下。

#### 1 导言与总结

经典力学的一般性问题是：对于给定的坐标与动量的初始值，一个给定的动力学系统之任意积分常数$g$的值是什么？积分常数$g$可以表示为坐标与动量，$q_{r0}$，$p_{r0}$，的函数，用数值取代变量就得到积分常数值了。但是对于量子论的问题(any question on the quantum theory), 就不能把$q_{r0}$和$p_{r0}$值代入了事啦，因为“but the $q_{r0}$ and $p_{r0}$ do not now satisfy the commutative law of multiplication”{因为$q_{r0}$与$p_{r0}$不满足对易的乘法律，无法回答任何涉及$q_{r0}$与$p_{r0}$两者之数值的量子论问题。狄拉克的这个表述在海森堡所谓的Unschärferelation (uncertainty principle)的表述之前。这句表述同汉语书本里的“测不准原理”的说法放一起，境界之高下立判。关于不确定性原理，可参阅拙著“*Uncertainty of the Uncertainty Principle*”，后续还会专门探讨。总共没学过几天经典力学的狄拉克掌握了经典力学的精髓并有能力拓展它，实在令人赞叹}。不过，我们希望能回答只有$q_{r0}$或者$p_{r0}$被赋值的问题；或者更一般地，当一组对易的积分常数$\xi_r$被赋予数值时能回答问题。如果$\eta_r$是积分常数$\xi_r$的正则共轭量，我们想知道关于$\eta_r$的函数$g$我们能知道什么！结论是，我们可以确切地决定$g$处于两特定数值之间所对应的$\eta$-空间的占比。或者更一般地，对于一组对易的积分常数$g_1, g_2, \cdots$，可以决定各$g_r$处于两特定数值之间所对应的$\eta$-空间的占比。{这是量子力学的概率论}。这类问题似乎是唯一的一类量子力学能给出确切答案的问题，恐怕也是唯一的一类物理学家要知道答案的问题 (Questions of this type appear to be the only ones to which the quantum theory can give a definite answer, and they are probably the only ones to which the physicist requires an answer)。{狄拉克很顽皮。}

为此，首先要给出表示积分常数$\xi_r$的矩阵体系。需要一个更一般的矩阵表示体系的理论，其

中矩阵元是关于一组对易的积分常数的，而且还要包含从一个体系到另一个体系的变换规律(We therefore require a theory of the more general schemes of matrix representation, in which the rows and columns refer to any set of constants of integration that commute, and of the laws of transformation from one such scheme to another)。这有点类似Lanczos的场论，该理论中的场表示实际上等同于矩阵元有连续变化范围的矩阵[Cornelius Lanczos, Über eine feldmäßige Darstellung der neuen Quantenmechanik (新量子力学之场形式的表述), *Zeitschrift für Physik* **35**, 812—830 (1926)]。

## 2 记号

{特别地，在第二节中狄拉克引入了$\delta$-函数。这个函数，如果就定义而言，爱因斯坦在1907年就为统计物理引入了，庞加莱1912年也用过了。这里，狄拉克给出了这个函数的新定义$x\delta(x)=0$，以及它应该满足的很多性质，比如其应满足的矩阵乘法$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(a-x)\delta(x-b)\mathrm{d}x=\delta(a-b)$等。又比如，当使用那些变量范围连续的矩阵时，用$\delta(x)$表示单位矩阵的元素，有$\mathbf{1}(\alpha\beta)=\delta(\alpha-\beta)$。将$\delta$-函数命名为狄拉克函数不过分。具体内容此处略。感兴趣的读者请阅读这一节的原文，内容比教科书中能见到的更多、更深刻}。

## 3 变换方程

表示动力学变量的矩阵体系(scheme of matrices)应满足如下条件：

(1) 量子化条件如$\boldsymbol{q}_r\boldsymbol{p}_r-\boldsymbol{p}_r\boldsymbol{q}_r=\mathrm{i}h$等；{这里的表达是简记，应是$\boldsymbol{q}_r\boldsymbol{p}_r-\boldsymbol{p}_r\boldsymbol{q}_r=\mathrm{i}h\,\mathbf{1}$。此外，还有联系着傅里叶展开的振荡项不显式给出。相信这时候你也注意到了，一般量子力学教科书给出这个不对易关系时，根本不知道它是什么意思}；

(2) 运动方程$g\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}g=\mathrm{i}h\dot{\boldsymbol{g}}$。如果$g$是含时的，则是$g\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}g+\mathrm{i}h\,\partial\boldsymbol{g}/\partial t=\mathrm{i}h\dot{\boldsymbol{g}}$。{这个方程后来被称为海森堡方程。狄拉克1925—1926年得到的几个结果都被用海森堡命名了}；

(3) 表示哈密顿量$\boldsymbol{H}$的矩阵必须是对角的；

(4) 表示实变量的矩阵必须是厄米的。

满足这些条件的矩阵系统一般来说不是唯一的，由正则变换而来的$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{bgb}^{-1}$仍要满足$\boldsymbol{g}$所满足的代数关系。如果矩阵不是时间的显函数，则还有$\dot{\boldsymbol{G}}=\boldsymbol{b}\dot{\boldsymbol{g}}\boldsymbol{b}^{-1}$，皆满足运动方程这一点得到了保证。若$\boldsymbol{b}$与$\boldsymbol{H}$对易，则变化得到的哈密顿量仍是对角的；如果$\boldsymbol{b}^*=\boldsymbol{b}^{-1}$，则变换保厄米性。当然了，$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{bgb}^{-1}$的行、列的排列变动一下不妨碍满足前述四个条件。{笔者是在撰写《得一见机》之唯一性一章时学到的这些}。$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{bgb}^{-1}$这样的写法暗含着$\boldsymbol{G}$，$\boldsymbol{g}$的行列有一一对应，其实这是没必要的事儿。可以为$\boldsymbol{G}$，$\boldsymbol{g}$选用两套不那么关联的(quite unconnected)标签，比如分别用记号$\xi_r$，$\alpha_r$。{符号混乱是狄拉克初期的量子力学论文特色之一。不奇怪，因为他是在创造一门新学问}。

这样，问题就变成了如何给新矩阵贴标签，使得其变量$\boldsymbol{\xi}_r$之矩阵元为$\boldsymbol{\xi}_r(\xi'\xi'')=\xi'\boldsymbol{\delta}(\xi'-\xi'')$。这样的$\xi_r$形成一套正则坐标，其有一套正则共轭动量$\boldsymbol{\eta}_r$。因为$\boldsymbol{\xi}_r$本就是运动常数，因此必是原初正则变量$\boldsymbol{q}_r$, $\boldsymbol{p}_r$的不含时函数。

## 4 一些基本矩阵

$\xi_r(\xi'\xi'')=\xi'\delta(\xi'-\xi'')$，有共轭动量为$\boldsymbol{\eta}_r(\xi'\xi'')=-\mathrm{i}h\,\delta'(\xi'-\xi'')$，满足：

$$(\boldsymbol{\xi\eta}-\boldsymbol{\eta\xi})(\xi'\xi'')=\mathrm{i}h\delta(\xi'-\xi'')\ .$$

注意，$\boldsymbol{\eta}_r$并不能被唯一地确定，实际上$\boldsymbol{\eta}_r^*=\boldsymbol{\eta}_r+\partial\boldsymbol{F}/\partial\xi_r$都满足量子条件。这意味着：

$$\boldsymbol{\eta}_r^*(\xi'\xi'')==\boldsymbol{\eta}_r(\xi'\xi'')\frac{f(\xi')}{f(\xi'')}$$

$$==\boldsymbol{\eta}_r(\xi'\xi'')+\frac{\mathrm{i}h}{f(\xi)}\frac{\partial f(\xi)}{\partial\xi_r}(\xi'\xi'')\ .$$

取$F=\mathrm{i}h\log f$，即得$\boldsymbol{\eta}_r^*=\boldsymbol{\eta}_r+\dfrac{\partial\boldsymbol{F}}{\partial\xi_r}$。{这个$F=\mathrm{i}h\log f$，类似的函数在玻尔兹曼的熵公式、薛定谔构造波动力学过程中公式都可见到。}

## 5 变换理论

考察从一套矩阵体系($\alpha$)到另一套矩阵体系($\xi$)的变换，变换函数记为$(\xi'/\alpha')$ {狄拉克重复提醒，

此处带撇的表示数值。读狄拉克的《量子力学原理》一书时请注意}，则对于方程$f(\xi_r,\eta_r)$，有一般变换关系：

$$f(\xi_r,\eta_r)(\xi'\alpha') = f(\xi_r', -i\hbar\partial/\partial\xi_r')(\xi'/\alpha')\ ,$$

其表示一个算符作用到变换函数$(\xi'/\alpha')$上。逆变换为$f(\xi_r,\eta_r)(\alpha'\xi') = f(\xi_r', i\hbar\partial/\partial\xi_r')(\alpha'/\xi')$。此变换提供了一个得到让任何特定动力学变量之函数为一对角矩阵的表示矩阵体系的有效办法。对于一给定的函数$F(\xi_r,\eta_r)$，我们想让其在矩阵体系$(\alpha)$中是对角的，$F(\alpha'\alpha'') = F(\alpha')\delta(\alpha'-\alpha'')$。这样，就要求：

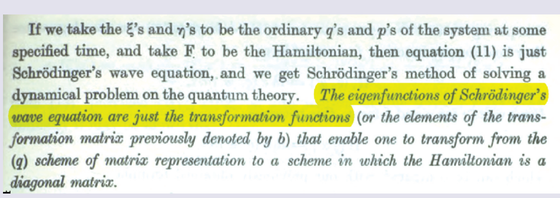
$$F(\xi_r', -i\hbar\partial/\partial\xi_r')(\xi'/\alpha') = \int(\xi'/\alpha'')\,d\alpha'' F(\alpha'\alpha'') = F(\alpha')(\xi'/\alpha')\ ,$$

这就是关于$(\xi'/\alpha')$——将之看作$\xi'$的函数—的一个常微分方程。得到了$(\xi'/\alpha')$，就容易得到矩阵：

$$F(\xi_r,\eta_r)(\alpha'\alpha'') = \iint(\alpha'/\xi')\,d\xi' F(\xi_r', -i\hbar\partial/\partial\xi_r')\,(\xi'/\alpha'')\ .$$

当$\boldsymbol{\xi}$，$\boldsymbol{\eta}$就是通常的$\boldsymbol{q},\boldsymbol{p}$，而$\boldsymbol{F}$是哈密顿量时，$F(\xi_r', -i\hbar\partial/\partial\xi_r')(\xi'/\alpha') = F(\alpha')(\xi'/\alpha')$就是薛定谔波方程！薛定谔波方程的本征函数就是变换函数，其让$q$-矩阵表示体系变换到哈密顿量是对角阵的矩阵表示体系 (The eigenfunctions of Schrödinger's wave equation are just the transformation functions that enable one to transform from the ($q$) scheme of matrix representation to a scheme in which the Hamiltonian is a diagonal matrix)，见图8。{愚以为，这句话应该写入任何一本量子力学教科书}。

在经典力学里，从一组正则变量$\xi_r,\eta_r$到$\alpha_r,\beta_r$的接触变换(contact transformation) 可取简单形式如$\eta_r = \partial S/\partial\xi_r$，$\beta_r = \partial S/\partial\alpha_r$，其中$S$是$\xi_r$和$\alpha_r$的函数。约当指出，如果有$S=\sum f(\xi_r)g(\alpha_r)$，且严格要求$\xi$始终在$\alpha$的前面，上面的关系在量子力学中也成立 [Pascual Jordan, Über Kanonische Transformationen in der Quantenmechanik I. II (量子力学正则变换，I, II), *Zeitschrift für Physik* **37**, 383—386；**38**, 513—517(1926)]。可令变换函数$(\xi'/\alpha') = e^{iS/\hbar}$。



If we take the ξ's and η's to be the ordinary $q$'s and $p$'s of the system at some specified time, and take F to be the Hamiltonian, then equation (11) is just Schrödinger's wave equation, and we get Schrödinger's method of solving a dynamical problem on the quantum theory. *The eigenfunctions of Schrödinger's wave equation are just the transformation functions* (*or the elements of the transformation matrix previously denoted by b*) *that enable one to transform from the* (*q*) *scheme of matrix representation to a scheme in which the Hamiltonian is a diagonal matrix.*

**图8** 狄拉克1927文章p.645上的截图

## 6 矩阵的物理诠释

为了从矩阵理论得到物理结果，只需假设表示动力学系统的积分常数$g$的矩阵，其是关于一组$\xi$的，之对角元表示函数$g(\xi_r,\eta_r)$针对某特定的一组$\xi$值的、在整个$\eta$-空间中的平均值即可。$\delta$-函数的矩阵为$\delta(g-g')(\xi'\xi'') = (\xi'/g')(g'/\xi'')$。{对于$(\xi'/\alpha') = e^{iS/\hbar}$这样的变换函数，这其实是在述说傅里叶变换的性质。}

## 7 与其他方法的比较

从矩阵理论获得物理结果的方法与波函数模平方在一些情形下决定概率的假设相一致。考察某一系统，其初始哈密顿量不含时间。现在加一含时扰动。为了计算扰动带来的跃迁概率，首先要得到未扰动系统的本征函数$\psi_0(\alpha')$，其中的$\alpha$是未扰动系统的积分常数。若$\psi_t(\alpha')$是初始值为$\psi_0(\alpha')$的扰动系统的本征函数，作展开$\psi_t(\alpha') = \int\psi_0(\alpha')\,d\alpha'' c(\alpha''\alpha')$，其中系数$c(\alpha''\alpha')$仅是时间的函数，则$|c(\alpha''\alpha')|^2 d\alpha''$是初始时处于状态$(\alpha')$的原子在时刻$t$时各量$\boldsymbol{\alpha}_r$处于$\alpha_r'' \to \alpha_r'' + d\alpha_r''$之间的状态的概率{这是量子力学概率诠释之一}。

{结论是}可以假设一个系统的初始状态确切地决定系统接下来的状态。如果通过为坐标—动量赋值的方式来描述任意时刻的系统状态，那就实际上无法建立起初始坐标、动量值同接下来的坐标、动量值之间的一一对应。概率的观念并不进入力学过程的最终描述；只当一些带概率的信息塞到你手里，才会得到带概率的结果(The notion of probabilities does not enter into the ultimate description of mechanical processes; only when one is given some information that involves a probability can one deduce results that involve probabilities)。

薛定谔的波动力学与玻恩的矩阵力学的等价性之狄拉克表述：The eigenfunctions of Schrödinger’s wave equation are just the transformation functions (or the elements of the transformation matrix previously denoted by b) that enable one to transform from the $(q)$ scheme of matrix representation to a scheme in which the Hamiltonian is a diagonal matrix. 从狄拉克这篇文章，你还相信有什么矩阵力学和波动力学的等价的说法吗？笔者的观点是，矩阵在量子力学的表述中是不可或缺的。

### 5.3 约当对薛定谔波动力学的响应

约当是当之无愧的量子力学关键奠基者。笔者以为他和泡利、狄拉克算是不多的能弄懂别人对量子力学贡献的人，就这一点而言，玻恩和薛定谔都嫌逊色。因为某种原因，约当其人与其对量子力学的贡献都被故意埋没了，基于英文文献的中文量子力学文献几乎不见这个名字。新世纪开始，逐渐有学者面对这个反常，撰文指出“Aber Jordan war der Erste (但约当才是第一人)”一类的文章。关于这个问题，后面本系列会有专文讨论。此处介绍约当对薛定谔波动力学的响应之一[Pascual Jordan，Über eine neue Begründung der Quantenmechanik (量子力学之重新筑基)，*Zeitschrift für Physik* **40**, 809—838 (1927). 收稿日期是1926年12月8日]。约当发展了一套一般性的形式理论，指出当时已有的四种量子力学理论，即矩阵理论，Born—Wiener理论，波动力学，以及$q$-数理论，都是这个形式理论的特例。

对于Über eine neue Begründung der Quantenmechanik这样的一篇论文，笔者以为若把题目译成“量子力学新基础”虽然读着顺，但那没说到点子上。约当跟着玻恩为量子力学构造了矩阵表示，受薛定谔论文的启发他为量子力学重新筑基，或者说筑一个新基。“新基础”强调的是知识，“重新筑基”强调的是创造学问以及创造学问的方法。

约当此文分为两部分7节。第一部分包含§1导言；§2量子力学的统计基础。第二部分包含§3形式准备，共轭量；§4 (概率)幅的微分方程(对§2内容的重新论证)；§5 (概率)幅方程的数学理论；§6二层矩阵构造；§7量子跃迁。{Amplitude，大小，幅度。在矩阵力学中它指的是展开的傅里叶分量前面的系数，在波动力学中指波函数的模。Matrizen zweiter Stufe，不知道如何翻译，暂用二层矩阵凑合}。简述如下。

薛定谔为哈密顿量$H(q,p)$引入了波方程$\left\{H\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial y},\ y\right)-W\right\}\varphi(y)=0$，其中$\varepsilon=\frac{h}{2\pi\mathrm{i}}$，这对应经典力学的Hamilton—Jacobi方程。引入替代$S=\varepsilon\ln\varphi$，方程可改写为

$$\left\{H\left(\frac{\partial S}{\partial y}+\varepsilon\frac{\partial}{\partial y},\ y\right)-W\right\}\cdot 1=0$$

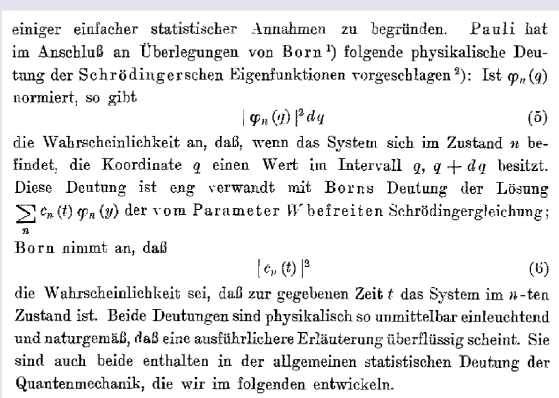
的形式，容易看到当$h\to 0$，就过渡到Hamilton—Jacobi方程。{这也许是“当$h\to 0$时量子力学回到经典力学”此一错误说法的滥觞。不存在$h\to 0$。$h$是作用量量子，是普适常数，$h=1$！当然，你可以去掉带$h$因子的项看看结果是什么，那是令$h=0$。}

若有自$p,q$正则变换而来的新变量$P,Q$，从而有$H(p,q)=\bar{H}(P,Q)$，相应地有方程$\left\{\bar{H}\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x},\ x\right)-W\right\}\psi(x)=0$。那么，$\psi(x)$与$\varphi(y)$之间是什么关系？对这个问题的研究包含量子规律之间的一般形式关系，当前由其他理论所确立的形式事实都是特例。其他三种理论都会得到与矩阵理论相同的公式，但他们三者之间的内在本质的联系(eigentliche innere Verbindung)却没有厘清。研究理论间的形式关系可以发展泡利的一个思想，即将量子力学规律作为某些简单的统计假设的结果这样来建立量子力学(die quantenmechanischen Gesetze als Folgerungen einiger einfacher statistischer Annahmen zu begründen)。泡利沿着玻恩的思想，建议这样为薛定谔的本征函数赋予物理意义。$\varphi_n(q)$是归一化的，则$\left|\varphi_n(q)\right|^2\mathrm{d}q$是当系统处于状态$n$时坐标$q$在间隔$q\to q+\mathrm{d}q$中的

概率{这得算是波函数的泡利诠释。当时泡利在汉堡大学或苏黎世}。与此对应的是玻恩将不含 $W$ {能量}的解 $\sum_n c_n(t)\varphi_n(q)$ 理解为 $\left|c_n(t)\right|^2$ 是在给定时刻 $t$ 系统处于状态 $n$ 的概率(图9)。

泡利把 $\varphi(q)$ 扩展到含参数的情形，$\varphi(q,\beta)$ 的情形。$\left|\varphi(q_0,\beta_0)\right|^2\mathrm{d}q$ 是系统当 $\beta$ 的值为 $\beta_0$ 时 $q$ 在间隔 $q_0 \to q_0 + \mathrm{d}q$ 中的概率。泡利称 $\varphi(q,\beta)$ 为概率幅(Wahrscheinlichkeitsamplitude)。预期有公设：(I) 函数 $\varphi(q,\beta)$ 与系统的哈密顿量无关，只由 $q,\beta$ 之间的运动学关系决定；(II)若 $\psi(Q_0,q_0)$ 是当 $q = q_0$ 时 $Q = Q_0$ 的概率幅，则概率幅 $\Phi(Q_0,\beta_0)$ 有 $\Phi(Q_0,\beta_0) = \int\psi(Q_0,q)\varphi(q,\beta_0)\mathrm{d}q$。这是关于概率幅的矩阵乘法。概率幅的这种组合规则可暂时理解为概率的干涉 (Interferenz der Wahrscheinlichkeiten)。直接拿概率按矩阵乘法组合的算法出现在两类特例中，一类出现在非相干的情形[Max Born, Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik，*Zeitschrift für Physik* **40**, 167—912 (1926); P. A. M. Dirac, On the theory of quantum mechanics, *Proc. Roy. Soc.* (*A*) **112**, 661—677 (1926)。收稿日期为1926年8月26日]，一类是共振的情形。

量子力学量 $q$ 被看作是一个数，其在复平面内的某个点集内变化。这个点集形式上可当作连续的曲线处理，它也可以是分立的。量子力学量要满足量子力学的对易关系，即它们是 $q$-数。因为经常用同一个字母表示 $q$-数及其具体数值，所以对于不同公式的意义要格外小心 (so muß sehr sorgfältig auf die Bedeutung der verschiedenen Formeln geachtet werden) 。{尤其是读狄拉克的《量子力学原理》时要格外小心。}


einiger einfacher statistischer Annahmen zu begründen. Pauli hat im Anschluß an Überlegungen von Born [1]) folgende physikalische Deutung der Schrödingerschen Eigenfunktionen vorgeschlagen [2]): Ist $\varphi_n(q)$ normiert, so gibt

$$|\varphi_n(q)|^2 dq \tag{5}$$

die Wahrscheinlichkeit an, daß, wenn das System sich im Zustand $n$ befindet, die Koordinate $q$ einen Wert im Intervall $q$, $q + dq$ besitzt. Diese Deutung ist eng verwandt mit Borns Deutung der Lösung $\sum_n c_n(t)\varphi_n(q)$ der vom Parameter $W$ befreiten Schrödingergleichung; Born nimmt an, daß

$$|c_n(t)|^2 \tag{6}$$

die Wahrscheinlichkeit sei, daß zur gegebenen Zeit $t$ das System im $n$-ten Zustand ist. Beide Deutungen sind physikalisch so unmittelbar einleuchtend und naturgemäß, daß eine ausführlichere Erläuterung überflüssig scheint. Sie sind auch beide enthalten in der allgemeinen statistischen Deutung der Quantenmechanik, die wir im folgenden entwickeln.

**图9** 约当1927论文P.811上的截图

公设A：对两个存在确定的运动学关系的力学量 $q,\beta$，有两个函数 $\varphi(x,y)$ 和 $\psi(x,y)$，使得 $\varphi(x,y)\psi^*(x,y)\,\mathrm{d}x$ 是当 $\beta = y$ 时，$q$ 处于间隔 $x \to x + \mathrm{d}x$ 内的概率。这个 $\varphi(x,y)$ 是概率的幅，而 $\psi(x,y)$ 是概率的补充幅 (Ergänzungsamplitude)。

公设B：函数 $\bar{\varphi}(x,y)$ 和 $\bar{\psi}(x,y)$ 对应交换的力学量对 $\beta,q$，则 $\bar{\varphi}(x,y) = \psi^*(y,x)$，$\bar{\psi}(x,y) = \varphi^*(y,x)$。

公设C：概率以干涉方式组合 (Die Wahrscheinlichkeiten kombinieren interferierend)。记 $F_1,F_2$ 为两个物理事件，其概率幅分别为 $\varphi_1,\varphi_2$。若 $F_1,F_2$ 是互相排斥的，则 $\varphi_1 + \varphi_2$ 是“$F_1$ 或 $F_2$”的概率幅；而若 $F_1,F_2$ 是互相独立的，则 $\varphi_1\varphi_2$ 是“$F_1$ 与 $F_2$”的概率幅。再加上用概率幅的矩阵乘法推导出正交关系，最后可得若 $\varrho(x,y) = \mathrm{e}^{-xy/\varepsilon}$，$\varepsilon = \dfrac{h}{2\pi\mathrm{i}}$，其是当 $q$ 取 $y$ 时 $p$ 取值为 $x$ 的概率幅。概率的补充幅也是 $\mathrm{e}^{-xy/\varepsilon}$。因此，有定理：对于任意给定的 $q$ 值，$p$ 所有可能的值都是等概率的 (Bei einem gegebenen Wert von $q$ sind alle möglichen Werte von $p$ gleich wahrscheinlich)。{这是所谓的不确定性原理的滥觞，比海森堡那篇文章的投稿日期1927年3月23日要早得多。关键是约当的文章要更深刻、严谨，所以普罗科学大众不感兴趣。参阅《物理学咬文嚼字》044：Uncertainty of the Uncertainty principle。}

公设D：对于每一个 $q$，存在一个共轭动量 $p$。明显地，函数 $\varrho(x,y) = \mathrm{e}^{-xy/\varepsilon}$ 满足方程：

$$\left\{x + \varepsilon\frac{\partial}{\partial y}\right\}\varrho(x,y) = 0\ ,$$

$$\left\{-\varepsilon\frac{\partial}{\partial x} - y\right\}\varrho(x,y) = 0\ .$$

若当 $q = y$ 时 $Q = x$ 的概率幅是 $\varphi(x,y)$；当 $p = y$ 时 $Q = x$ 的概率幅是 $\Phi(x,y)$，有 $\varphi(x,y) = \int\Phi(x,z)\varrho(z,y)\,\mathrm{d}z$。{此为变换理论的精髓。形式

上是矩阵乘法。}

记线性算符 $T=\int \mathrm{d}x\, \Phi(y,x)\cdots$，前式可写成 $\varphi(x,y)=T\cdot\varrho(x,y)\cdot\varphi(x,y)$，应满足方程{此处负号没验证}：

$$\left\{-TxT^{-1}+\varepsilon\frac{\partial}{\partial y}\right\}\varphi(x,y)=0\ ,$$

$$\left\{T\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}T^{-1}-y\right\}\varphi(x,y)=0\ .$$

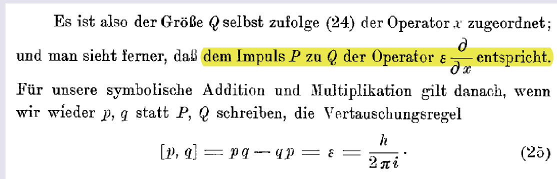
对于奇性情形 $Q=q$，函数在除了 $x=y$ 以外的地方有 $\varphi(x,y)=0$；函数 $\varphi(x,y)$ 可以说是 $x-y$ 的函数。作为极限情形上式对应的方程为

$$\left\{\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}+\varepsilon\frac{\partial}{\partial y}\right\}\varphi(x,y)=0\ ,$$

$$\{x-y\}\varphi(x,y)=0\ .$$

据此赋予量 $Q$ 以算符 $x$，则与 $Q$ 对应的动量 $P$ 所对应的算符为 $\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}$。还是用 $p,q$ 标记 $P$，$Q$，有对易规则 $[p,q]=pq-qp=\varepsilon=\frac{h}{2\pi\mathrm{i}}$ (图10)。一般的线性算符都可以写成算符 $x$ 和算符 $\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}$ 的和与积的形式。{此处就是约当得到对应算符 $x$ 的动量算符为 $\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}$ 的推导过程。笔者不是很明白。此外，一般量子力学教科书谈及算符 $x$ 和算符 $\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}$ 的关系时，从不谈论它们作为算符的作用对象的性质，不知为什么。数值，$q$-数和算符，文献中的表示都挺乱的。顺带说一句，数学大神希尔伯特和库朗的经典著作《数学物理方法》当然是由库朗捉刀的，而约当当时是库朗的助手，对这本书贡献颇多。若不是约当恰巧会那些数学，玻恩是否有能力构造矩阵力学都存疑！冥冥之中自有天意，玻恩在1924年造了量子力学一词，《数学物理方法》在1924年出版，而约当也成了玻恩的助手。量子力学是哥廷恩出品。}

对于一般的物理量 $F(P,Q)$，有伴随物理量 $F^{\dagger}(P,Q)$，其由将 $F(P,Q)$ 表达式中的相乘的算符顺序反转然而去复共轭而来。若 $F=F^{\dagger}$，$F(P,Q)$ 是厄米的；若 $FF^{\dagger}=1$，$F(P,Q)$ 是正交的。若是对于 $\check{F}=F^{\dagger-1}$,有 $F\check{F}^{\dagger}=F^{\dagger}\check{F}=1$，我们称


Es ist also der Größe $Q$ selbst zufolge (24) der Operator $x$ zugeordnet; und man sieht ferner, daß dem Impuls $P$ zu $Q$ der Operator $\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}$ entspricht. Für unsere symbolische Addition und Multiplikation gilt danach, wenn wir wieder $p$, $q$ statt $P$, $Q$ schreiben, die Vertauschungsregel

$$[p,q]=pq-qp=\varepsilon=\frac{h}{2\pi i}\cdot \tag{25}$$

图10　约当1927年文章p.815上的截图

$\check{F}$ 是函数 $F$ 的 kontragrediente Größe {转置共轭逆，当前汉译逆步}。伴随算符可以这样得到：把所有的积表示倒过来，取复共轭，用 $-\frac{\partial}{\partial x}$ 代替 $\frac{\partial}{\partial x}$。

对于自伴随算符，$F=F^{\dagger}$，自伴随特性是本征值问题 $F\varphi=W\varphi$ 具有正交的解 $\varphi_n$ 且可以看作是某个变分问题的拉格朗日方程 (als Lagrangesche Gleiehung eines Variationsproblems angesehen werden kann)的充分必要条件 {后一条量子力学和数学物理方法方面的书籍鲜有提及}。

任意的一组正则变量 $\alpha$，$\beta$，满足 $[\alpha,\beta]=\varepsilon=\frac{h}{2\pi\mathrm{i}}$。记 $T=T(p,q)$，$\alpha=f(p,q)=TpT^{-1}$，$\beta=g(p,q)=TqT^{-1}$，则有方程：

$$\left\{f\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q},q\right)+\varepsilon\frac{\partial}{\partial\beta}\right\}\varphi(q,\beta)=0\ ,$$

$$\left\{g\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q},q\right)-\beta\right\}\varphi(q,\beta)=0\ ,$$

$$\left\{f^{\dagger}\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q},q\right)+\varepsilon\frac{\partial}{\partial\beta}\right\}\psi(q,\beta)=0\ ,$$

$$\left\{g^{\dagger}\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q},q\right)-\beta\right\}\psi(q,\beta)=0\ .$$

其有解且解的正交性 $\int\varphi(q,\beta')\psi^{*}(q,\beta'')\mathrm{d}q=\delta_{\beta'\beta''}$ 都能因正则变换而得到保障。若这里的 $\beta$ 是时间 $t$，则 $f$ 是哈密顿量 $H(p,q)$。根据Born—Wiener的理论，$\varphi$ 和 $\psi^{*}$ 分别是算符 $T,T^{-1}$ 的生成函数 {见于 Max Born, Nobert Wiener, Eine neue Formulierung der Quantengesetze für periodische und nichtperiodische Vorgänge (周期与非周期过程之量子规律再表述), *Zeitschrift für Physik* **86**, 174—187 (1926)。后续有机会再介绍}。函数 $\varphi(x,y)$ 是基

于$\alpha$，$\beta$表达的关于$T$的一层矩阵 (Matrix erster Stufe)。

概率表达$\varphi(x,y)\psi^*(x,y)$的对称性为薛定谔通过边界值确立本征值提供了物理基础。考察一属于“非量子化的”能量值的薛定谔函数，其在无穷的$q$-空间是无穷的，某有限$q$-值在未量子化能量下的概率是无限小的。反过来说，若$q$-值是无穷的，未量子化能量的概率为零｛此处内容笔者未能消化。有机会应参照庞加莱的量子化是得到普朗克黑体辐射公式的充分必要条件一文(1912)仔细审视一下｝。设$S\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x},x\right)$是物理量$S$基于$\alpha',\beta'$的算符，而$\varphi(x,y)$，$\psi(x,y)$分别是算符$T$，$\check{T}$，基于$\alpha,\beta$的概率幅，则有$S(y,z)=\int\varphi(x,y)S\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x},x\right)\psi^*(x,z)\mathrm{d}x$。若引入函数$s(x,y)$作为物理量$S$基于$\alpha',\beta'$的概率幅，则有$S(y,z)=\iint\mathrm{d}x\mathrm{d}\xi\varphi(x,y)s(x,\xi)\psi^*(\xi,z)$，这就是如何为两变量函数$s(x,y)$赋予一个二层矩阵的程序。接下来可以表明，状态的概率幅是一层矩阵，而跃迁概率幅是二层矩阵 (更多内容，暂略)。

此文的第二部分为 Pascual Jordan, Über eine neue Begründung der Quantenmechanik II (量子力学之重新筑基 II)，*Zeitschrift für Physik* **44**, 1—25 (1927). 收稿日期是1927年6月3日。

### 5.4 更多对薛定谔波动力学的响应

对薛定谔波动力学的即时响应的还有泡利、冯·诺伊曼、福克等人，相关工作以后会相继在恰当的语境下介绍。福克(Влади́мир Алекса́ндрович Фок，1898—1974) 1926年把波函数的变换同电磁势的规范变换给结合到一起 [Vladimir Fock，Über die invariant Form der Wellen und der Bewegungsgleichungen für einen geladenen Massenpunkt (带电质点的不变波形式与运动方程)，*Zeitschrift für Physik* **39**, 226—232 (1926). 收稿日期1926年7月30日，也是在薛定谔论文发表的半中间]，那是规范场论诞生的关键一步，请参阅拙著《云端脚下》。

## 6 矩阵力学与波动力学之间的一个插曲

如约当指出的那样，量子力学除了矩阵力学和波动方程的形式，还有Born—Wiener理论和$q$-数理论。Born—Wiener 理论出现在波动力学之前 [Max Born, Nobert Wiener, Eine neue Formulierung der Quantengesetze für periodische und nichtperiodische Vorgänge (周期与非周过程之量子规律的新表述)，*Zeitschrift für Physik* **86**, 174—187 (1926). 收稿日期为1926年1月5日]。

矩阵力学对非周期运动情形失效。比如对于直线运动，坐标$q$的矩阵只有对角元，但是对于连续情形是不可能写出这样的矩阵的。把矩阵看作是对变量组的线性变换，$y_m=\sum_n q_{mn}x_n$，则矩阵乘法就直接看作是两个此等操作的接连实施(Dann erscheint die Matrizen-Multiplikation unmittelbar verstandlich als Aufeinanderfolge zweier solcher Operationen)。可以基于线性算符的一般概念建立起对量子规律的表示。

玻恩和维纳的量子论是发展了一种实操计算(operational calculus)，把海森堡的$\{q,p$那样的$\}$无限矩阵限制在分析数学的一个小区域里 (to confine the infinite matrices of Heisenberg to a region of mathematics more highly developed analytically)。另一个优点是其结构可用于周期和非周期体系。可惜的是，薛定谔的波动力学一出，不久玻恩和维纳的量子论就屈服于薛定谔的简单方法了(it soon succumbed to the simpler method of Schrödinger)。笔者不同意这种表述，实际上，Born-Wiener的线性算符理论一直存活着，只是人们在使用时很少会意识到它也是需要由具体的学者发展起来的而已。

R. J. Seeger在1931年曾言道：“薛定谔方程如今成了量子力学的化身。但是，其应用之成功越是无可置疑，其可用性的诠释就越显得可疑。这已经变成了新理论的症结，因此对基本概念的激烈讨论把物理给扩展到了后物理的领域 [In deed, Schrödinger's equation is now the epitome of quantum mechanics... But the more the success of the latter's application is unquestionable, the more problematic is the interpretation of its usefulness. This has become the crux of the new theory so that much discussion of fundamental concepts has enlarged physics into metaphysics—R. J. Seeger, The quantum theory of Born and Wiener, *Journal of the Washington Academy of Sciences* **21**(14), 315—319 (1931)]"。这里薛定谔波动理论是相对于Born—Wiener理论而言的后者(the latter)，那个后物理学，metaphysics，标准汉译是形而上学。如果整理量子力学发展史以及量子力学应该有的内容，会发现薛定谔的方程确实一下子把此前二十多年里很多人的风头全抢走了，也难怪海森堡气愤，泡利也表示过不爽。薛定谔的波动方程大受当时对量子理论不熟悉的人们的欢迎，因为它把(它适用的)问题迅速约化为经典力学和经典电动力学里的边界值问题而无需懂什么量子力学。这正应了"越恶俗，越流行"的自然逻辑，也是没法子的事儿。后来，薛定谔1935年论文[Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik (量子力学的现状)，*Naturwissenschaften* **48**, 807—812; 823—828; 844—849(1935)]里的猫以违背薛定谔原意的方式被玩坏了，也算是报应不爽。毕竟，愿意把物理学当作一门严肃学问的物理学家并不多。

## 7 读懂薛定谔1926年论文的题目

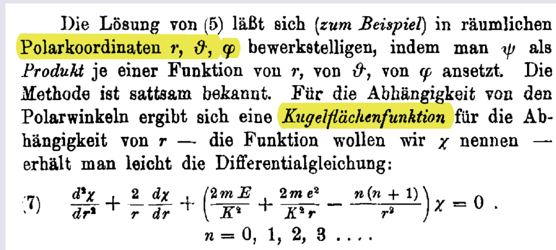
将波动力学的薛定谔方程用于晶体，即针对满足平移对称性的势能$V(x,y,z)$，$V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r}+n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3)$，其中$n_1$，$n_2$，$n_3$是整数，$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$是线性不相关的三个矢量，解薛定谔方程，所得的色散关系$E=E(p)$，或者说$E=E(k)$，发现有带状结构。这就有了固体的能带理论。

时光约莫到了1986年，Sajeev John发表了Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [*Physical Review Letters* **58** (23), 2486—2489(1986). 收稿日期为1987年3月5日]一文，此文开创了光子晶体研究。我猜作者是读懂了薛定谔论文的题目"量子化作为本征值问题"的，因此他把我们熟悉的麦克斯韦方程组给改造成了本征值问题的形式。这样，一块介电常数$\varepsilon(\boldsymbol{r})$具有平移对称性的固体，类比于电子晶体，就成了光子晶体了。此处不赘述。

## 8 几句感慨

先说说笔者学量子力学的真实感受之一。薛定谔波动方程的说服力来源之一是处理氢原子问题(能合理地得到*nlm*三个量子数及其关系)，方程的解是用球谐函数(这个汉语叫法误导性极强)和络合拉盖尔函数表示的，当时我是一头雾水——自己不会推导哇。看看教科书的写法、讲课老师的表情，他们仿佛都会的样子，这让我很焦虑。后来看了不少别的量子力学书籍，作者们也都仿佛很会推导的样子，这让我更加焦虑。及至2003年左右我不知道怎么就觉得应该看看薛定谔的原文，才发现给出波动方程时39岁的维也纳大学数学物理教授、苏黎世大学访问教授薛定谔老师在摆弄这个方程时也是需要帮助的，而提供帮助者是历史上不多的数学物理巨擘外尔。在论文第一部分363页的脚注中，薛定谔写道："对于外尔就如何处理方程(7)所给予的指导，我非常感激 (Für die Anleitung zur Behandlung der Gleichung (7) bin ich Hermann Weyl zu größtem Dank verpflichtet)"。

方程(7)就是关于径向函数的方程(图11)。氢原子具有球对称性，用空间极坐标$r,\vartheta,\varphi$表示，而波函数硬当作(ansetzt)坐标$r,\vartheta,\varphi$各自函数之


Die Lösung von (5) läßt sich (*zum Beispiel*) in räumlichen Polarkoordinaten $r$, $\vartheta$, $\varphi$ bewerkstelligen, indem man $\psi$ als *Produkt* je einer Funktion von $r$, von $\vartheta$, von $\varphi$ ansetzt. Die Methode ist sattsam bekannt. Für die Abhängigkeit von den Polarwinkeln ergibt sich eine *Kugelflächenfunktion* für die Abhängigkeit von $r$ — die Funktion wollen wir $\chi$ nennen — erhält man leicht die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2\chi}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\chi}{dr}+\left(\frac{2mE}{K^2}+\frac{2me^2}{K^2r}-\frac{n(n+1)}{r^2}\right)\chi=0\,. \quad (7)$$
$$n=0,\ 1,\ 2,\ 3\ \ldots.$$

图11 薛定谔1926年文章第一部分p.363上的截图

积，即假设变量可分离，其中依赖极角$\vartheta,\varphi$的函数部分构成球面函数 (Kugelflächenfunktion)，而只依赖于坐标$r$的函数就满足方程(7)。

强调一句，在汉语数学、物理文献中，球的、球面的概念常常是混淆的。比如，把同平面波对应的球波(spherical wave)随口就说成是球面波。球波是充满以源为中心的、不断扩展的一个球形空间的波，$\frac{e^{i(kr-\omega t)}}{r}$。地震会造成在地表传播的波，那才是球面波。在氢原子问题中，函数$P_l^m(\cos\vartheta)\sin(m\varphi)$的适当安装(harmony)能得到完美的球面，故而称为spherical harmonics (安装出球面的部件)。Harmony，汉语的“和谐”得算是很传神的翻译了，但翻译终究不反映原义。

极端一点说，薛定谔的波动力学是滤掉了量子思想的量子力学 (请不要误解为薛定谔本人不精通量子力学)。藉由薛定谔方程开始的量子力学学习，很难明白量子力学从哪儿来，以及它为什么(不)正确了。希望本系列对1926年以前和以后的量子论、量子力学的回顾能为这个观点提供说服力。基于薛定谔的波动方程可以解决很多物理问题，比如洪特很快就提出的量子隧穿效应，但波动方程形式的量子理论在诞生的当年就遭遇了一些固有局限。

若论精通量子力学，即理解他人的思想还自己有思想还能数学地实现，愚以为约当、狄拉克和泡利算是佼佼者，这一点连玻恩和薛定谔都稍显逊色。至于抢先一步给出引力场方程的希尔伯特，对狭义相对论和量子论的建立都给出了一锤定音式论述的庞加莱，对量子力学、相对论的表述都有贡献且创立了规范场论的外尔，那是另一类存在，所幸他们当初做物理时还没有“降维打击”一词。

论及一些物理学家的时候，时常会有某某的物理直觉特别好的说法。海森堡就常常被称赞有过人的物理直觉，仿佛海森堡光靠直觉就能在物理大家圈子里立足似的。笔者觉得，说一个人强在物理直觉好，那可能是一种委婉的表达，意思是这个人没有能力阐述他想到的某个念头，甚至别人阐述了他也未必看得懂。要论物理直觉好，爱因斯坦得算头一个，但他因数学不足应该说吃亏不少。就狭义相对论而言，关于洛伦兹变换要满足群的性质，这思想来自庞加莱；而时间、空间要结合在一起构成时空，这思想来自闵可夫斯基。爱因斯坦虽然是波动力学的启发者，但他没有能力把狭义相对论用于量子力学。爱因斯坦为了构造引力场方程，还不是静下心来跟意大利人Levi-Civita学了几年绝对微分(张量分析)。现学现卖多少有点儿不给力，所以当爱因斯坦获知希尔伯特率先给出了引力场方程时大爆粗口，也就可以理解了——挫折感会让人迅速忘了优雅。如狄拉克者，自己提出问题还自己创造数学来回答，当属异类。

在量子力学发展过程中，退化问题(Entartung，英文为Degeneration，汉译简并)就一直受到关注，但在有些文献中会因为复杂以及被认为不影响讨论而一笔带过，请读者朋友们多留心。实际上，从玻尔的原子轨道模型到索末菲的原子轨道模型，以及泡利不相容原理，实验上则是从自然光谱到塞曼效应/斯塔克效应，可看作是发现和处理退化(简并)问题的过程。退化(简并)问题是量子理论的核心问题之一。2024年6月2日我看到一个德语搞笑视频，一位妇女把她的一儿三女都命名为Hanna，我突然就明白了他们(德国、瑞士、奥地利、荷兰粗略地都可当作德语区)为什么会留意Entartung现象了。

解矩阵力学的问题，一个矩阵体系(a scheme of matrices)应该满足四个条件：(1)量子条件；(2)运动方程；(3)哈密顿算符是对角的；(4)表示(真)实变量的矩阵是厄米的。这样的矩阵体系不是唯一的。不唯一也不是无规可循啊。不唯一，也分针对什么样的事儿的不唯一，因此这不唯一之间的关系也是有讲究的，这个讲究就有物理。比如上面的a scheme of matrices，那不同的schemes中间有相似变换 (必须相似啊，要不相互之间有啥关系)，那也是正则变换，$G=bgb^{-1}$。这就是量子力学变换理论的思想基础。又，一个矩阵，对角化后得到的矩阵，其对角元就是矩阵的

本征值。找到一个表示，让哈密顿量是对角化的，那矩阵对角元 (天然地是量子化的) 就是本征值。按照矩阵力学，哈密顿量对应的矩阵 $H_{nm}$ 应是对角的，其对角元正是系统不同状态的能量。薛定谔是读懂了这些矩阵力学内容的。反过来说，缺乏这些矩阵力学知识准备，是不好理解薛定谔的波动力学的，首先就不明白他论文题目的意思，而多年后那个读懂这篇论文的题目的人开创了光子晶体研究。

## 9 附录：相空间的量子化

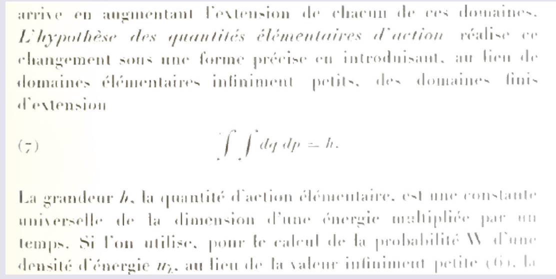
为了真正理解量子以及物质波的概念，一个关键的概念是相空间的量子化。一般原子物理、量子力学的教科书对此问题多是一笔带过，给我们学习时带来了极大的困惑。

在第一次索尔维会议 (1911.10.30—1911.11.03) 的文集 [Paul Langevin, Maurice de Broglie (eds.), *La theorie du rayonnnement et les quanta* (关于辐射与量子的理论), Gauthier-Villars (1912) ]中，普朗克有一篇文章 [Max Planck, La loi du rayonnement noir et l' hypothése des quantités élémentares d' action (黑体辐射规律与基本作用量假设), 93—114]，在第99页上，普朗克明确提出了作用的量(quantité d' action)的量子化问题，即普朗克常数 $h$ 是一维相空间体积的最小单元，$\iint \mathrm{d}q\mathrm{d}p = h$ (附图1)。普朗克写道，"在所有减少等概率独立区域数目的方式中，我们如此增加各个区域的范围，即实现此一变化的关于基本作用量的假设严格地有如下引入的形式，用有限范围的区域 $\iint \mathrm{d}q\mathrm{d}p = h$ 代替范围无穷小的基本区域(De toutes mannières on est conduit à diminuer le nombre des domaines indépendants d' égale probabilité: on y arrive en augmentant l' extension de chacun de ces domaines L' hypothèse des quantités élémentaires d'action réalise ce changement sous une forme précise en introduisant, au lieu de domaines élémentares infiniment petits des domaines finis d' extension, $\iint \mathrm{d}q\mathrm{d}p = h$)"。

玻尔1913年的氢原子轨道量子化是否受此启发，未见说明。可以肯定的是，1924年玻色假设三维相空间的体积单元为 $h^3$ 从而得到普朗克谱分布公式，肯定是与普朗克的这个假设一脉相承的。玻色1924年的文章没说是受了普朗克的启发，而爱因斯坦为之翻译并接着做下去的工作也都没有提及这事儿。然而，爱因斯坦应该是熟知普朗克的这个公式 $\iint \mathrm{d}q\mathrm{d}p = h$ 的，因为普朗克报告后的讨论环节第一个发言的就是爱因斯坦，或许他不肯八卦吧。笔者愚见，基于 $\iint \mathrm{d}q\mathrm{d}p = h$ 这个公式，普朗克在我心目中的形象又高大了一截，而玻尔1913年的工作和玻色1924年的工作则同时变得逊色了一点儿。普朗克这个公式的意义是，指明量子化是作用量的量子化而非能量的量子化才是量子力学的真谛。与此可媲美的，是此前玻尔兹曼认识到统计是关于能量的统计而非关于气体分子速率的统计。

其实，关于物理相空间的量子化，还有其他人注意到或使用过，都比玻尔和玻色要早。1911—1913年之间，Hugo Martin Tetrode (1895—1931)与 Otto Sackur (1880—1914)独立发展了 Sackur—Tetrode equation (Sackur—Tetrode 等式)，此乃玻尔兹曼气体统计与熵的方程的解，见于：

(a) Hugo Tetrode, Die chemische Konstante der Gase und das elementare Wirkungsquantum (气体的化学常数与基本作用量), *Annalen der Physik* **38**, 434—442 (1912)，以及更正 Berichtigung zu meiner Arbeit：Die chemische Konstante der Gase und das elementare Wirkungsquantum, *Annalen der*


arrive en augmentant l'extension de chacun de ces domaines. *L'hypothèse des quantités élémentaires d'action* réalise ce changement sous une forme précise en introduisant, au lieu de domaines élémentaires infiniment petits, des domaines finis d'extension

$$\int\int dq\,dp = h. \qquad (7)$$

La grandeur $h$, la quantité d'action élémentaire, est une constante universelle de la dimension d'une énergie multipliée par un temps. Si l'on utilise, pour le calcul de la probabilité W d'une densité d'énergie $u_\lambda$, au lieu de la valeur infiniment petite (6), la

**附图1** 普朗克收录入第一届索尔维会议文集中的文章p.99上的截图

Hieraus folgern wir, daß, abgesehen von einem jeweils zu bestimmenden Zahlenfaktor, $\sqrt[n]{\sigma}$ eine universelle Konstante sein muß und daß

$$\sqrt[n]{\sigma} = z \cdot h, \tag{3}$$

wo $z$ eine reine Zahl und $h$ das elementare Wirkungsquantum $= 6{,}548 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{g}^{+1}\,\mathrm{cm}^{+2}\,\mathrm{sec}^{-1}$ ist.

附图2　Tetrode 文章 p.436的截图

Zur Auswertung der Funktion $f(\varepsilon)$ dienen nun die folgenden Überlegungen: Summiert man die Gleichungen $n = Nhf(\varepsilon)$ über alle möglichen Werte von $\varepsilon = 0$ bis $\infty$, so erhält man rechts und links unendlich, nämlich eine unendliche Summe von lauter ganzen Zahlen. Dies kommt daher, daß während nun, daß in einem festen Körper jedes Atom Schwingungen in den drei aufeinander senkrechten Richtungen ausführen kann, deren Energien $\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$, $\varepsilon_3$ unabhängig variabel sind, so erhalten wir nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung

$$n = Nh^3 f(\varepsilon_1) \cdot f(\varepsilon_2) \cdot f(\varepsilon_3) \tag{1}$$

und durch Summierung

$$1 = h^3 \sum f(\varepsilon_1)\, f(\varepsilon_2)\, f(\varepsilon_3).$$

Für die Gesamtenergie der $N$ Atome erhalten wir entsprechend

$$\left\{\begin{aligned} E &= \sum(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)\, N h^3 f(\varepsilon_1)\, f(\varepsilon_2)\, f(\varepsilon_3) \\ &= N h^3 \sum(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)\, f(\varepsilon_1)\, f(\varepsilon_2)\, f(\varepsilon_3), \end{aligned}\right. \tag{2}$$

wenn wieder die Summierung nicht über alle beliebigen Werte von $\varepsilon$, sondern nur über die Werte $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$ . . . usw. zu erstrecken ist.

附图3　Sackur 1913 年文章 p.70—71 上的截图

*Physik* **39**, 255—256(1912).

(b) Otto Sackur, Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf chemische Probleme (气体运动学理论在化学问题上的应用), *Annalen der Physik* **36**, 958—980(1911).

(c) Otto Sackur, Die Bedeutung des elementaren Wirkungsquantums für die Gastheorie und die Berechnung der chemischen Konstanten (基本作用量子对气体理论以及化学常数计算的意义)，Festschrift W. Nernst zu seinem 25jährigen Doktorjubiläum gewidmet von seinen Schülern, Wilhelm Knapp (1912)，pp. 405—423.

(d) Otto Sackur， Die universelle Bedeutung des sog. elementaren Wirkungsquantums (所谓基本作用量子的普适意义), *Annalen der Physik* **40**, 67—86 (1913).

具体地，Tetrode 用的是$n$-空间相体积开$n$-次方的形式，$\sqrt[n]{\sigma} = z.h$ (附图2)；而Sackur直接使用物理相空间的体积单元为$h^3$ (附图3)，这正是玻色后来采用的假设。

## 参考文献


[1] von Meyenn K. Eine Entdeckung von ganz außerordentlicher Tragweite：Schrödingers Briefwechsel zur Wellenmechanik und zum Katzenparadoxon (一个影响深远的发现：薛定谔关于波动力学与猫悖论的信件往来). Springer，2011

[2] Schönhammer K，Max Born. Göttingen and Quantum Mechanics (网文)

[3] Przibram K. Schrödinger，Planck，Einstein，Lorentz：Briefe zur Wellenmechanik (薛定谔、普朗克、爱因斯坦和洛伦兹关于波动力学的信件往来). Springer，1963