关于波动力学的四次演讲

〔奥地利〕E. 薛定谔著
代 山 译

商 务 印 书 馆

统一书号：2017·154
定　　价：0.32 元

关于波动力学的四次演讲

〔奥地利〕E. 薛定谔著

代　山　译

商　务　印　书　馆

1965年·北京

Erwin Schrödinger

FOUR LECTURES ON

WAVE MECHANICS

Blackie & Son Limited

London and Glasgow

1929

內容提要

本书是薛定谔 1928 年在英国皇家研究院所作的四次演讲的讲稿。薛定谔在 1952 年所写的《波动力学的意义》一文作为附录，也收译在內。作者将波动力学和经典力学的关系同波动光学和几何光学的关系进行了类比，从而推导出波动力学方程。这本书有助于读者了解波动力学是怎样建立的，相对于旧量子论而言它具有哪些优越性以及薛定谔对波动力学解释的独特见解。

书末，译者撰有《译后记》，对作者生平及有关波动力学的一些历史材料作了介绍，以供参考。

关于波动力学的四次演讲

〔奥地利〕E. 薛定谔著

代 山 译

商　务　印　书　馆　出　版

北京复興門外翠微路

（北京市书刊出版业营业許可証出字第 107 号）

新　华　书　店　经　售

京　华　印　书　局　印　装

統一书号：2017・154

1965 年10月初版　　开本 850×1168 1/32

1965 年10月北京第 1 次印刷　　字数 48 千字

印张 2 4/16　　印数 1—1,500 册

定价（9）0.32 元

目　　录

第一次演讲

1．从通常的力学和几何光学间的哈密顿类比推导出波动力学的基本观念……1

2．通常的力学只是一种近似，它对于非常微小的系统不再适用……5

3．玻尔的定态能级作为波的本征振动频率推导出来……7

第二次演讲

4．氢原子中波系的粗略描述。简并性。微扰……12

5．波函数的物理意义。对于选择定则和光谱线的偏振定则的解释…13

6．含有时间的波动方程(就其本来的意义而言)的推导……18

7．受交变电场微扰的原子……19

第三次演讲

8．次级辐射理论和色散理论……22

9．共振辐射理论，频率与自然发射频率一致或接近一致的入射辐射所引起的原子态变化的理论……25

10．波动力学向非单质点系的扩展……29

11．例：振子，转子……31

第四次演讲

12．关于氢原子中核运动的校正……35

13．任意系统的微扰……36

14．两个任意系统间的相互作用……40

15．广义 ψ 函数的物理意义……41

附录：波动力学的意义……44

译后记——关于薛定谔和他的波动力学……52

第一次演讲

1. 从通常的力学和几何光学間的哈密頓类比推导出波动力学的基本观念。

当一质点m在一以势能$V(x, y, z)$描述的保守力场中运动时，假如你让它从定点A以已定的速度、即以已定的能量E开始运动，那么，只要适当地瞄准，即让它沿一个明确选定的方向开始运动，你就可以让它到达另一任意选定的点B。一般说来，对应于一个已定的能量，总有一条确定的从A到B的动力学轨道。这条轨道具有这样的特性:

$$\delta \int_A^B 2T\,dt = 0, \qquad (1)$$

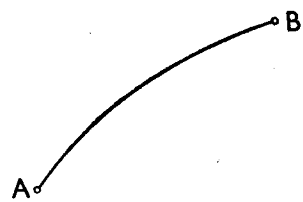

图 1

并由这个特性〔莫培督（Maupertuis）形式下的哈密顿原理〕所规定。这里T是质点的动能，而这个方程表示：考虑所有从A联到B并服从能量守恒定律（$T+V=E$）的轨道的簇，其中实际的动力学轨道具有这样的特点：对应于这条軌道和簇中所有同它无限接近的轨道，$\int_A^B$基本上取相同的值，它们之间的差异为二阶无穷小（“无限接近”一词是用来规定一阶无穷小的）。令$w=\dfrac{ds}{dt}$为质点的速度，我们取

$$2T = mw^2 = m\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = 2(E-V) = \frac{ds}{dt}\sqrt{2m(E-V)},$$

由此，方程(1)可以变换为

$$\delta\int_A^B \sqrt{2m(E-V)}\,ds=0. \tag{2}$$

这个形式的优点在于变分原理是应用在一个纯粹几何积分上，它不包含时间变数，而且还自动照顾到能量守恒的条件。

哈密顿发现，将方程(2)同費馬原理比较是有用的，费马原理告诉我们：在一不均匀的光学媒质中，实际的光线，即能量传播的径迹，是由（通常所称的）“最小时间定律”决定的。现在设同图1相关联的是一个任意不均匀的光学媒质，例如地球的大气；那么，如果在A点有一盏探照灯，射出一支轮廓分明的光束，只要将探照灯适当地瞄准，一般地就能够照亮任意选定的点B。有一条确定的光程从A联到B，它服从这样一条定律：

$$\delta\int_A^B \frac{ds}{u}=0. \tag{3}$$

而这条定律也唯一地规定了这条光程。这里，ds同前面一样，表示路程元，而u是光速，是坐标x, y, z的函数。

如果我们假设：

$$u=\frac{C}{\sqrt{2m(E-V)}}, \tag{4}$$

则方程(2)、(3)分别表示的两条定律就变为等同的了，这里C必须不依赖于x, y, z，但可以依赖于E。这样，我们就作出了一幅关于光学媒质的假想图象，在这图象里，可能的光线簇和那个在$V(x, y, z)$力场中以已定能量E运动着的质点m的动力学轨道簇相重合。光速u不仅依赖于坐标，而且也依赖于质点的总能量E，这个事实是最最重要的。

这个事实使我们能够把上面的类比推进一步，这只要将光速

对 E 的依赖关系描述为色散，即描述为对**频率**的依赖关系就行了。为了达到这个目的，我们必须给我们的光线以一确定的频率，它是取决于 E 的。我们要(任意地)假设

$$E=h\nu \tag{5}$$

(h 是普朗克恒量)，而不过多地去讨论这一对现代物理学家讲来是非常富有启示性的假设了。这样，这个不均匀的和色散的媒质就以它的光线提供出一幅关于粒子的**一切**动力学轨道的图象。现在我们可以再前进一步，提出这样的问题：我们能不能使一个小的"点状的"**光信号完全**像我们的质点一样运动呢？(到此为止，我们只注意到**軌道**的几何等同性，完全忽略了时间变率问题。)乍看起来，这似乎是不可能的，因为质点(沿着路径，即以不变的能量 E)的速度

$$w=\frac{1}{m}\sqrt{2m(E-V)}, \tag{6}$$

是同光速 u 成**反比**的(见方程(4)，C 只依赖于 E)。但我们必须记住，u 当然是通常的**相**速度，而一个小的光信号却以所谓的**群速度**在运动，令群速度为 g，它可以用下式求得：

$$\frac{1}{g}=\frac{d}{d\nu}\left(\frac{\nu}{u}\right),$$

或者，在这里，根据方程(5)，可以从下式求得

$$\frac{1}{g}=\frac{d}{dE}\left(\frac{E}{u}\right). \tag{7}$$

我們要試着使 $g=w$。要达到这个目的，我们可以使用的唯一办法是对 C 的适当选择，这 C 是方程(4)中出现的关于 E 的任意函数。根据(4)、(6)和(7)，$g=w$ 的假设变成为

$$\frac{d}{dE}\left(\frac{E\sqrt{2m(E-V)}}{C}\right)=\frac{m}{\sqrt{2m(E-V)}}\equiv\frac{d}{dE}\left(\sqrt{2m(E-V)}\right);$$

由此可知

$$\left(\frac{E}{C}-1\right)\sqrt{2m(E-V)}$$

对于E说来是常数。既然V含有坐标，而C又必须只是E的函数，那么，显然只有使第一个因子等于零才能保证这个关系普遍成立。因此，

$$\frac{E}{C}-1=0,\ \text{或}\ C=E,$$

由此得出方程(4)的一个特殊形式：

$$u=\frac{E}{\sqrt{2m(E-V)}}. \tag{8}$$

关于相速度的这个假设是唯一能保证质点运动的动力学定律与我们想像的光传播中光信号运动的光学定律绝对符合的假设。值得指出的是，按照(8)，

$$u=\frac{\text{能量}}{\text{动量}}. \tag{8'}$$

在u的这个定义中，仍然还有一种任意性，这就是说，显然可以用任意加上一个恒量的办法来改变E，如果在$V(x,y,z)$上加上一个同样的恒量的话。在非相对论性的处理中，这种任意性无法克服，而在这几次演讲中，我们是不准备探讨相对论性的处理的。

现在可把波动力学的基本观念归纳如下。我们以为在旧力学中用描述一个质点运动的方法(即令它的坐标x, y, z为时间变量t的函数)作了适当描述的现象，必须用描述一种确定的波运动的方法来正确地——按照这种新观念——加以描述，这种波运动发生在前面考察过的那类波中，这类波所具有的确定的频率和速度(从而也具有确定的波长)，也就是我们认为前面我们称为“光”的那种东西所应该具有的。波运动的数学描述不能用一个变量t的有限

几个函数来实现，而需要用比如这样一些函数的一个连续簇，即用一个（或者可能用几个）x, y, z 和 t 的函数来实现。这些函数满足一个偏微分方程，即满足某种**波动方程**。

用描述波运动的方法正确地描述了**眞实的**现象，这种讲法并不一定就完全等于说：眞实**存在的**就是波运动。在后面我们将看到，在推广到**任意**力学系统的时候，我们将用广义坐标空间（q 空间）中的波运动来描述这样一种系统中眞实发生的事情。虽然后者具有完全确定的物理意义，然而把它说成是"存在"的，是不太恰当的；因此，即使是从通常的字面意义上来讲，也不能说这种空间中的波运动是"存在"的。这只是对现象作适当的数学描述。对于我们现在所探讨的单个质点的情况也是一样，波运动也不能过于死板地理解为眞实"存在"的，尽管在这个特别简单的情况中，位形空间和普通空间正好完全一致。

2. 通常的力学只是一种近似，它对于非常微小的系统不再适用。

在用波动力学描述来代替通常的力学描述时，我们的目的是要得到这样一种理论，它既能处理量子条件在其中不起显著作用的通常的力学现象，而另一方面，也能处理典型的量子现象。实现这个目的的希望就在下面的类比当中。以前面讨论的方法所建立的哈密顿波动图象包含了某些对应于通常力学的**东西**，这就是，光线对应于力学**路径**，而信号就像**质点**一样地运动。但是用**射线**来描述波运动只是一种近似（在光波的情况下称为"几何光学"）。只有碰巧当我们所要处理的波动现象的结构与波长相比甚为粗略而我们又只对它的"粗略结构"感兴趣时，这种近似才能成立。波动现象的精细结构决不能用射线（"几何光学"）的处理来揭示，而且

总是存在着这样的波动现象，它们都是那么细微，以致于射线方法是毫无用处，而且也提供不出任何知识。因此，在用波动力学代替通常的力学时，我们可以指望，一方面把通常的力学作为一种近似保留下来，它只对于粗略的“宏观力学”现象才是有效的；而另一方面，又对那些精细的“微观力学”现象(原子中电子的运动)作出解释，关于这种现象通常的力学完全不能给出任何知识。至少，如果不作非常人为的附加的假设，是不能做到这一点的，这些假设实际上构成了理论中比力学处理更重要得多的部分。①

从通常的力学走向波动力学的一步，就象光学中用惠更斯理论来代替牛顿理论所迈进的一步相类似。我们可以构成这种象征性的比例式：

通常力学:波动力学＝几何光学:波动光学。

典型的量子现象就类比于衍射和干涉等典型的波动现象。

对于这种类比的概念说来，通常力学在处理非常細微的系统时遭到失败，这一事实是有重大意义的。我们能够立即掌握到可预料通常力学将遭到完全失败的那个数量级，并且将看出这个数量级是分毫不差的。这种波动的波长 λ 是(参见方程(5)和(8))

$$\lambda=\frac{u}{\nu}=\frac{h}{\sqrt{2m(E-V)}}=\frac{h}{mw}, \qquad (9)$$

即普朗克恒量除以质点的动量。现在，为简单起见，取氢模型的一个半径为 a 的圆形轨道，但不一定是“量子化”了的。那么，从通常的力学(没有应用量子法则)可得到：

① 举一个例：虽然对于无条件周期系统，世界上从来没有人知道该怎样去表明它的量子化法则，但说也奇怪，这件事并不妨碍我们把量子化法则实际应用到多电子问题上去。我们简单地把多体问题当作是有条件周期性的，尽管完全知道它并不是这样的。我认为，这说明通常的力学的应用方式并不是很严格的，否则，上述应用会像把刑法应用到行星的运动上一样。

$$mwa = n\frac{h}{2\pi},$$

这里 n 是任意正实数（对于玻尔的量子化圆该是 1, 2, 3, …; 后一方程中 h 的出现暂时只是一种表示数量级的便利方法）。合并上二方程，我们得到

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2\pi}{n}.$$

现在，为了使我们能够可靠地应用通常的力学，必须使这样算出来的路径的大小总是要比波长大得多。可以看出，当"量子数" n 比一大得多时，就是这种情形。当 n 变得愈来愈小时，λ 对于 a 的比率就变得愈来愈不利了。可预料通常力学将遭到完全失败的区域正是我们实际碰到这种情况的区域，即 n 具有一的数量级的区域，对于那些具有一个正常原子的大小(10^{-8} 厘米)的轨道，情况就该是这样。

3. 玻尔的定态能級作为波的本征振动频率推导出来。

现在让我们考察一下怎样用波动力学来处理一个通常的力学无法处理的情况；比如说，让我们专门来考察一下，如何用波动力学来处理通常的力学中称之为氢原子中的电子运动。

我们将用什么方法来解决这个问题呢？

啊，这同我们要解决那种求弹性体的可能运动(振动)的问题时所用的方法十分相像。只是，对于后者，问题因为存在着纵波和横波这两类波而复杂化了。为了避免这种复杂化，让我们考察一种装在一个已定的包壳中的弹性流体。关于压力 p，我们得到一个波动方程：

$$\nabla^2 p - \frac{1}{u^2}\ddot{p} = 0, \tag{10}$$

u 是纵波传播的**恒定**速度，纵波是在流体的情况下唯一可能发生的波。我们必须尽力找到这个偏微分方程的满足容器表面一定边界条件的最普遍解。求解的标准方法就是试用

$$p(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)e^{2\pi i\nu t},$$

代入方程，由此得出关于 ψ 的方程:

$$\nabla^2\psi+\frac{4\pi^2\nu^2}{u^2}\psi=0, \tag{10'}$$

ψ 和 p 服从同样的边界条件。这里我们遇到一个众所周知的事实，那就是，对于 ψ 的系数的**一切**数值，即对于**一切**频率 ν，不是都能得到一个满足这方程和这边界条件的正则解的，而只对于分立的频率 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \cdots\nu_k\cdots$ 的无穷集才能得到正则解，这些频率称为这个问题或者这个物体的特性频率或者本征频率（*Eigenfrequenzen*）。我们称 ψ_k 为属于 ν_k 的解（如不考虑相乘的常数，通常总是唯一的），那么，——因为方程和边界条件都是齐次的——带有任意常数 c_k, θ_k 的

$$p=\sum_k c_k\psi_k e^{2\pi i(\nu_k t+\theta_k)} \tag{11}$$

将是一个更普遍的解，而且如果量（ψ_k, ν_k）的集是完备的话，它确实是这个普遍解。（说到物理的应用，我们当然只用(11)式的实数部分。）

在用波来代替我们想像中的电子运动的情况下，也必须有某个量 p，它满足像方程(10)那样的波动方程，虽然我们还不能讲出 p 的物理意义。让我们暂时撇开这个问题。在方程(10)中，我们必须取（见前）

$$u=\frac{E}{\sqrt{2m(E-V)}}. \tag{8}$$

这不是一个恒量；因为：(1)它依赖于 E，即在本质上依赖于频率

$\nu(=E/h)$; (2) 它依赖于坐标 x, y, z, 这些坐标包含于势能 V 中。与前述振动流体的简单情况相比较，这就有双重的复杂化了。但这两者都不严重。从第一方面,从对 E 的依赖关系,我们受到这样的限制,就是我们只能把波动方程应用于这样的函数 p, 它对时间的依赖关系如下：

$$p \sim e^{\frac{2\pi i E t}{h}},$$

因此，

$$\ddot{p} = -\frac{4\pi^2 E^2}{h^2} p. \tag{12}$$

我们用不着担心这一点,因为在任何情况下,在求解的标准方法中也都要作这样的假定(*Ansatz*)。将(12)和(8)式代入(10),并用 ψ 来代替 p(要注意的是,我们现在同以前一样只研究坐标的函数),我们得到

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0. \tag{13}$$

现在我们看到，**第二种**复杂化(u 对 V 的依赖关系，即对坐标的依赖关系)只是产生了这样的结果,所得到的方程 (13) 同方程 (10′) 相比，多少具有更有意思的形式，这里 ψ 的系数不再是一个**恒量**，而是同坐标有关的了。这实在是可以预料到的，因为一个表达力学问题的方程不能不包含这问题中的势能。这种"力学的"波动问题的简化(与流体问题相比)在于不存在边界条件。

当我最初接触这些问题时，我曾以为后一种简化是致命的。由于对数学的造诣不深，我就不能想像在沒有边界条件的情况下怎能出现本征振动频率。后来，我认识到系数的更复杂形式（即 $V(x, y, z)$的出现）好像起了通常由边界条件所起的作用，即对 E 的确定值的选择作用。

这里我不能进一步作冗长的数学讨论，也不准备多讲求解的

详细过程，虽然求解法实际上同通常的振动问题完全相同，即：引入一组适当的坐标(例如按照函数 V 的形式，可选用球面坐标或者椭圆坐标)并令 ψ 等于几个函数的**乘积**，其中每个函数只包含一个坐标。我要直接说出关于氢原子问题的结果。这里我们必须令

$$V=-\frac{e^2}{r}+\text{恒量}, \tag{14}$$

r 是电子与原子核的距离。那么，可以看出，不是对于 E 的一切值，而只是对于 E 的下列值，才能够找到正则的、单值的和有限的解 ψ：

$$\left.\begin{array}{l}\text{(A)}\ E_n=\text{恒量}-\dfrac{2\pi^2me^4}{h^2n^2};\quad n=1,2,3,4\cdots\\ \text{(B)}\ E>\text{恒量。}\end{array}\right\} \tag{14'}$$

这个恒量同(14)中的相同，并且(在非相对论性波动力学中)除了我们不能很妥当地令它取通常为简便起见所取的那个值(即 0)之外，它是没有什么意义的。因为，如取它为 0，(A)式中所有的 E 值都将成为负的。而一个负频率，如果它终究还是意味着什么的话，它只能与绝对值相同的正频率意味着同样的东西。那么，为什么一切正频率都是可容许的，而负频率却只能是一组分立的值，这是不可思议的。但是这个恒量问题在这里是不关紧要的。

你们可以看到，我们的微分方程自动选择出来的容许的 E 值是：(A)按照玻尔理论量子化了的椭圆轨道的能级；(B)一切属于双曲线轨道的能级。这是很值得注意的。它表示，不管这种波动在物理上意味着什么，这个理论提供一种量子化的方法，这种方法绝对不需要任意假设这个或者那个量必须是一个整数。这里恰恰给出了整数**如何**发生的观念；例如，假如 ϕ 是一个方位角，而已知波幅总包含一个因子 $\cos m\phi$，m 是一个任意常数，那么，m **必定**应

该取作整数，因为否则波函数将不是单值的了。

你们将会对于上述E值的波函数ψ的形式感到兴趣，并将追问是否可用它们来解释任何可观察的事实。事情正是这样，但是问题却颇为复杂。

第二次演讲

4. 氢原子中波系的粗略描述。简并性。微扰。

波幅函数的主要特性是：属于那组分立的 E_n 值(椭圆轨道)的波幅函数随着离原子核的距离的增长而迅速递减，就是说像指数函数 $e^{-\text{const}.r}$ 那样，这实际上是将它们限制在这样一个区域之内，这区域的大小和对应的玻尔轨道具有完全相同的数量级。另一些属于双曲线能级的波幅函数递减得不太快，就是说只像 r^{-1} 那样。

在上述区域中，"椭圆"函数的详细行为由于以下的理由不能很好地用唯一的方法来描述。属于一个 E_n 值的一般不只有波动方程的一个解，而却正好有 n^2 个独立解。从数学观点看来，这是一个例外，那是由于势能 V 的特殊形式，特别是它的球面对称性。属于一个本征值的解的多重性相当于著名的玻尔理论中属于同一能级的轨道的多重性。玻尔理论中称这为"简并性"，我们在波动力学中仍将保留这个名称。现在，既然方程是线性齐次的，任何带有完全任意系数的解的线性组合也是属于同一本征值的解。大家都知道，在这种情况下，如果另一组解是由第一组解的独立的线性组合形成的，其数目也和第一组解相同，那么，这两组解就无法区别开来。用这种构成线性组合的方法，我们能得到一些呈现出非常不同的行为的解。举例说吧，有这样一组解，它们的节面是：(1)同心球，(2)同轴锥，(3)通过锥轴的平面，你可以由这组解构成另一组解，在那里，同心球和同轴锥被两组共焦抛物面所代替。这还只是最简单的例子。一般说来，取任意的系数，节面系统将更复杂