# 第 7 章 早期量子论和量子力学的准备

## 7.8 索末菲和埃伦费斯特的贡献

### 7.8.1 玻尔理论的局限性

1913 年玻尔一举对氢原子光谱和类氢离子光谱的波长分布规律作出完满解释，随后又得到多种渠道的实验验证[[1]](#footnote-1)，使卢瑟福-玻尔原子模型以及能级、定态跃迁等概念逐渐得到了人们的承认。然而，从玻尔的理论却无法计算光谱的强度，对其他元素的更为复杂的光谱，包括氦原子光谱在内，往往理论与实验分歧很大。至于塞曼效应，光谱的精细结构等实验现象，玻尔理论更是无能为力。显然，事情正如玻尔所料，他的理论还很不完善，原子中电子的运动不可能像他所假设的那样简单，但是就在处理这一最简单的模型中，找到了一条将量子理论运用于原子结构的通道。他的初步成功吸引了不少物理学家试图改进他的理论，并推广到更复杂的体系中去。

### 7.8.2 推广玻尔理论的初步尝试

在没有建立量子力学和发现电子自旋之前，所有这些努力往往是在经典力学上加某些量子条件而已，并未能根本摆脱玻尔理论所面临的困境。我们常常把早期的量子理论称为旧量子论。时至今日，某些理论已经只有历史意义，早已被量子力学代替，但是回顾旧量子论这一段发展历史，可以帮助我们认识经典物理学到量子力学的过渡，并了解至今仍在应用的某些概念的起源。

早在玻尔的原子理论出现之前，物理学家就认识到将量子假说推广到多自由度的体系的必要性。普朗克的量子假说乃建立在线性谐振子的基础之上，只限于一个自由度。1911 年在第一届索尔威会议上，当讨论普朗克题为《黑体辐射定律和基本作用量子假说》的报告时，彭加勒就提出过这样的问题，他问普朗克处理谐振子的量子条件怎样才能用于多于一个自由度的体系。普朗克在回答中表示有信心在不久的将来做到这一点。

果然不出 4 年，这一工作由好几个人做了出来，除了普朗克外，还有著名理论家索末菲（他当时也参加了索尔威会议）以及英国的 W.威尔逊（William Wilson，1875—1965）和日本的石原纯（Ishiwara，1881—1947），他们有的立即将这一推广用于玻尔原子理论，有的与玻尔理论没有直接联系。索末菲则全面推广和发展了玻尔的原子理论。

普朗克一直在考虑如何将量子假说推广到多自由度，他曾在 1906 年提出相空间理论。1915 年他在德国物理学会上发表了《具有多自由度的分子的量子假说》的论文。他考虑有 *f* 个自由度的原子体系，用由整数规定的一组曲面 *F*(*p*K，*q*K) = const，把相空间分割成一些小区域，他认为定态就相当于这些曲面的 *f* 维交点。他也曾讨论过电子在正核的库仑场中运动的情况，但没有用于玻尔原子理论，因为他不相信分立态的基本假设。

W.威尔逊是英国国王学院的助教，他在 1915 年发表的论文《辐射的量子理论和线光谱》中表示希望能够用单一形式的量子理论推导出普朗克和玻尔的结果。他的方法奠基于两个假设：一是动力体系（原子）和以太的相互作用以不连续的方式发生，二是在不连续变化之间体系可用哈密顿力学描述，但需满足下式：

= *nih* （*i* = 1，2，3，…）

其中 *ni* 为正整数，积分路径遍及力学变量 *pi* 及 *qi* 的所有值。由此，威尔逊得到了普朗克的谐振子平均能量公式，接着又推出了玻尔的电子动能公式和玻尔的频率公式即巴耳末公式。

日本物理学家石原纯，早年在德国求学，曾受教于爱因斯坦和索末菲，对相对论和量子论都很有兴趣。1915 年，他回到日本任教，在《东京数学物理学报》上发表题为《作用量子的普遍意义》的论文，文中写道：

“假设有一小块物质实体，或一组数量极大的小物体，正处于稳定的周期运动状态或正处于统计平衡，令其状态完全由坐标 *q*1，*q*2，…，*qf* 和相应的动量 *p*1，*p*2，…，*pf* 决定。在自然界中，运动往往以这样的方式发生，即：每一状态面 *qi*，*pi* 可以以同样的概率分解成一些区域，这些区域在相空间的某一给定点上的平均值

= *h*

等于一普适常数。”[[2]](#footnote-2)

不过，由于石原纯将两个自由度用于围绕核旋转的电子的运动，他推出的巴耳末公式竟要求氢原子带两个正电荷，因而中性的氢原子该含两个电子。对此石原纯并不介意，他似乎比较赞成尼科尔松的原子理论。

普朗克、威尔逊和石原纯虽然都没有得到具体成果，但他们的努力对于量子论的发展起到了促进作用。

### 7.8.3 索末菲全面推广玻尔理论

和上述理论家的工作几乎同时，索末菲在 1915 年独立地提出了自己的理论。索末菲是德国慕尼黑大学的著名理论物理教授，他擅长理论分析。早年在博士论文工作中就发展了新的数学方法复变函数方法。后来在应用这个方法中取得多项成就。20 世纪初他曾对电子理论作过系统研究。很早他就在论战中站在相对论一边。

1911 年，索末菲开始卷入量子论的工作，也尝试用一种新的量子假说来解释非周期过程，不过没有取得实际成果。不久，帕邢和拜克（Ernst Back）研究强磁场作用下的塞曼效应，他们的发现（即帕邢-拜克效应）吸引索末菲把洛伦兹弹性束缚电子理论推广到反常塞曼效应。正好这时，他收到了玻尔在《哲学杂志》1913 年 7 月那一期上发表的第二篇论文的抽印本。他立即给年轻的玻尔写信，信中写道：

“谢谢您寄赠大作，我已在《哲学杂志》上读过了。我曾长期考虑如何用普朗克常数表示里德伯-里兹常数的问题，几年前我曾跟德拜讨论这个问题。尽管我对各种原子模型仍然有某种怀疑，但无疑这一常数的计算是一很大成就。”[[3]](#footnote-3)

索末菲在 1914 年冬季开设系列讲座：《塞曼效应和光谱线》。这一讲座成了讲述玻尔理论的课程，就在这一课程中，索末菲广泛讨论了玻尔理论的推广，其中包括椭圆轨道理论和相对论修正。他的讲稿迟至 1915 年底才交付出版，部分原因是想等爱因斯坦的意见。因为这时正值爱因斯坦发展了广义相对论，他不知道爱因斯坦的新理论会不会影响对玻尔原子理论的修正，直至接到爱因斯坦答复说不影响时，他才正式向巴伐里（Bavarian）科学院提交这方面内容的报告。

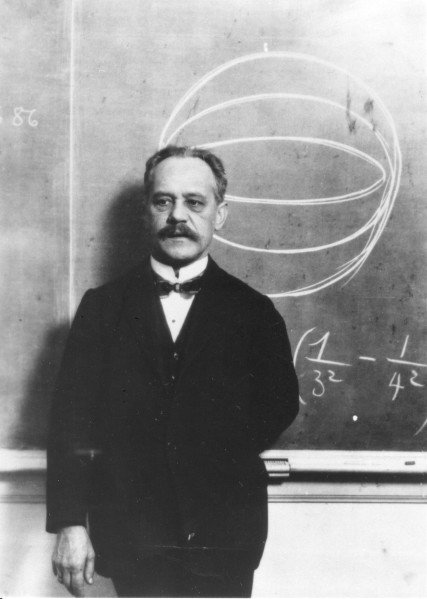


图 7 – 18 索末菲正在讲解他的量子理论

索末菲首先把氢原子中电子的开普勒运动看成是量子理论二维问题，引入平面极坐标，在轨道平面内以矢径 *r* 和方位角 *ψ* 表示这个运动。他假设不仅 *ψ*，而且 *r*，都要服从量子条件，即

= *n*′*h*

与

= *kh*

其中 *n*′ 为辐向量子数，*k* 为方位量子数。索末菲还推出

*k*/（*k* + *n*′）= *b*/*a*

其中 a，b 分别为椭圆的长半径和短半径，并证明相应的定态轨道能量为

*E* = − *Rhc*/（*k* + *n*′）2

对类氢原子，*Z* > 1，则

*E* = − *RhcZ*2/（*k* + *n*′）2

其中 *k* = 0 相当于电子以直线轨道穿过原子的核，应除去。于是 *k* + *n*′ 的系列值就与玻尔公式

*E* = − *Rhc*/*n*2

中的 *n* 一致。

由此可见，尽管椭圆轨道比圆轨道复杂，却没有引起任何附加能级。

索末菲接着又把这个问题看成是三个自由度的体系，为此他引入了极坐标 *r*，*θ* 与 *φ*；以核为原点，*r* 表矢径，*θ* 表纬度，*φ* 表方位，取量子条件

= *n*′*h*，= *n*1*h*，= *n*2*h*

比较用 *r*，*θ*，*φ* 表示的动能和用 *r*，*ψ* 表示的动能，发现

*k* = *n*1 + *n*2

由于总角动量 *pψ* = ，垂直于轨道平面，而其在极轴上的投影为 *Pψ*，索末菲得出

*n*1 = *k*cos*α*，或 cos*α* = *n*1/（*n*1 + *n*2）

其中 *α* 是 *Pψ* 与极轴间的夹角。这一方程表示轨道平面与极轴之间的倾角存在分立性，这就是“空间量子化”。如果极轴有一确定方向，例如由于外磁场和外电场而确定了方向，则这个关系具有明确的物理意义。空间量子化是索末菲提出的一个重要概念，可以对斯塔克效应和塞曼效应提供相当满意的描述。后来，朗德（Alfred Landé）和斯梅卡尔（Adolf Smekal）甚至还用之于解释 X 射线谱，讨论氨光谱等等。及至 1922 年，斯特恩（Otto Stern）和盖拉赫（Walther Gerlach）用他们的银原子束在不均匀磁场中证实了空间量子化的实际存在。

然而，空间量子化并不能解释氢光谱的精细结构。索末菲将相对论用于电子的周期运动，证明电子在有心力的作用下将作玫瑰花环形的运动，或者作近日点缓慢进动和以原子核为焦点之一的椭圆运动。他用分离变量法求解哈密顿一雅可比微分方程，再用傅里叶级数展开，得到能量

*Enk* = − *Z*2*Rhc*

如取 *n* = *k*，*Z* = 1，就是玻尔理论的最初结果。

上式中的第二项是相对论修正，由此证明能量是 *n*、*k* 的函数，能级确是多重的。

就这样，索末菲对氢谱线的精细结构作出了理论解释。从上式可以看到，附加项与 *Z*4 成正比，氦光谱应比氢光谱更容易观测到精细结构。果然，1916 年帕邢报导说，他的氮谱精密测量与索末菲的预见定量相符，相差不超过 10−3 Å。

附带指出一点，帕邢的氦谱精密测量对爱因斯坦的狭义相对论也起了间接验证的作用，因为根据阿伯拉罕的“刚性电子”理论推导出的氮谱分裂，与帕邢的观测结果根本不符。

1919 年，索末菲出版了《原子结构与光谱线》一书，系统地阐述了他的理论。1920 年他进一步对碱金属的谱线作出解释。索末菲开创的用相对论处理原子问题的方法后来又经过许多人的研究，继续有所进展，但仍然存在许多障碍，例如光谱强度问题、反常塞曼效应问题等等，看来根本的出路在于建立一套适合于微观体系的崭新理论，靠修补是无济于事的。在这里，要说明一个重要问题。不论是普朗克、威尔逊、石原纯，还是玻尔与索末菲，他们都是以 = *nh* 或其推广形式作为量子条件。可是他们的理论根据是什么？能不能给出证明？索末菲曾申明，这些条件是无法证明的。应该说，他是正确的，因为直到 1926 年，当量子力学出现后，才能借 WKB 法经近似展开后推导出这一关系。20 世纪 20 年代之前当然只能作为假设提出。

其实，这一量子条件的提出和推广并不是偶然的，它有深刻的物理涵义。其理论支柱就是“浸渐原理”（adiabatic principle）。

### 7.8.4 埃伦费斯特和他的浸渐原理

如果说，玻尔的对应原理是在经典物理学和量子力学之间架起的一座桥梁，那么，埃伦费斯特（Paul Ehrenfest，1880—1933）的浸渐原理则是两者之间的又一座桥梁。

“浸渐（adiabatic）”表示无限缓慢的变化过程，也可译“绝热”，但意义不够准确。这个概念起源于玻尔兹曼和克劳修斯企图将热力学第二定律还原为纯力学的尝试。玻尔兹曼在 1866 年证明，假如制约力学体系行为的定律服从最小作用原理，周期为 *τ*（或频率为 *ν*）的简单周期性体系的动能为 2*d*（*τ*）/*τ*，其中 = 为体系的平均动能，所以如果外界不提供能量（相当于绝热过程 d*Q* = 0），则比值 /*ν* 应为不变量。[[4]](#footnote-4)

1871 年，克劳修斯重申了这一论点，并且指出研究渐变过程的重要性。后来，赫姆霍兹和 H.赫兹对浸渐变化续有研究。1902 年瑞利指出，某些简谐振动系统，例如摆长缓慢缩短的单摆，或正在作横向振动并缓慢被一窄环遮蔽的弦，或缓慢收缩的空腔中的驻波，就会产生这类“浸渐运动”。他还证明在这类过程中，能量和频率之比保持不变。

1911 年，洛伦兹提出过这样的问题：一个量子化的摆，当它的弦缩短时，是否仍处于量子状态？对此，爱因斯坦回答说：“如果摆长无限缓慢地变化，则摆的能量将保持等于 *hν*，如果它原来是 *hν* 的话。”[[5]](#footnote-5)

就在这个时候，埃伦费斯特已经认识到浸渐不变性概念对量子理论的重要性。他大约是在 1906 年开始研究普朗克辐射定律的统计力学基础时，就对这个理论的逻辑缺陷感到极大的疑虑，为此，曾于 1912 年专程走访爱因斯坦。爱因斯坦对他的思想给予很高评价，1914 年称埃伦费斯特的原理为“浸渐假说”。

埃伦费斯特是奥地利人，1904 年毕业于维也纳大学，在维也纳大学听过玻尔兹曼讲授热的分子动理论。1904 年获博士学位后从事统计物理学研究。鉴于他出色的理论素养，洛伦兹在 1912 年推荐他接任自己在荷兰莱顿大学的教授职务。此后，埃伦费斯特一直在莱顿大学主持工作。



图 7 – 19 埃伦费斯特（居中）和他的学生们在一起其中有：乌兰贝克（左起第二人）、费米（右第一人）

1912 年底，埃伦费斯特在与洛伦兹的通信中提出一个重要思想，他写道：“一个被镜面器壁限制的体积，里面充满了辐射，正在作无限缓慢的压缩，对所有振动模式来说，有一个量 *E*/*ν* 应保持常数，故可写为 *δ*′(*E*/*ν*) = 0（加 ′ 表示‘浸渐、可逆’变量）”，他问道：“假如从简谐振动变换到别的周期运动，什么量（可以代替 *E*/*ν*）在‘浸渐可逆’过程中保持常数呢？”[[6]](#footnote-6)

1913 年，埃伦费斯特的论文经洛伦兹介绍发表在荷兰的阿姆斯特丹科学院学报上，题为《玻尔兹曼的力学理论及其与能量子理论的关系》，他提出一条原理：两个相互以浸渐变换联系的体系 A，B 之间存在如下关系：

=

其中 ，为体系 A，B 的平均动能，*ν*A，*ν*B 为其频率。也就是说，从无限缓慢变化的一个或几个参量，可以使不同体系在它们之间相互导出。这些参量，埃伦费斯特称为浸渐不变量。浸渐原理揭示了量子化条件的奥秘。因为玻尔在不久前提出的量子化条件，式（7 – 5）：2*W*/*ω* = *nh* 及由此推出的角动量量子化条件 *M* = *nh*/2π 都是埃伦费斯特的浸渐不变量。而索末菲的结果，在埃伦费斯特看来，也是理所当然的，因为作圆形轨道的氢原子和椭圆形轨道的氢原子是通过浸渐过程互相联系着的两种状态，所以 应该相等。

玻尔充分肯定埃伦费斯特的贡献，承认在自己后来的工作中浸渐原理起了很重要的作用。1918 年，他给埃伦费斯特的信中写道：“您可以看到，这些内容（指玻尔当时发表的论文）在很大程度上是基于您的重要原理浸渐不变性原理。不过根据我的理解，我是从多少有点不同的观点来考虑问题，因此我没有用您的原始论文所用的那些词汇。在我看来，定态之间运动的连续转变条件可以看成是保证这些状态稳定性的直接结果，其主要问题在于如何判断将普通‘力学’用于计算体系的连续转变效应的正确性。因为我似乎以为，不太可能把这一判断完全置于热力学的考虑，而很自然地应从用普通力学计算定态与实验的一致性上进行判断。”[[7]](#footnote-7)

1. 其中有：匹克林谱系的验证、弗兰克-赫兹实验、斯塔克效应的发现和 X 射线标识谱的研究，详见：郭奕玲，林木欣，沈慧君编著.近代物理发展中的著名实验.湖南教育出版社，1990 [↑](#footnote-ref-1)
2. 转引自：Mehra J，Rechenberg H.The Historical Development of Quantum Theory，vol.1，Part 1.Springer-Verlag，1982.210. [↑](#footnote-ref-2)
3. 同上注，第 213 页。 [↑](#footnote-ref-3)
4. Jammer M.The conceptual Development of Quantum Mechanics.MeGraw-Hill，1966.97 [↑](#footnote-ref-4)
5. Jammer M.Theconceptual Development of Quantum Mechanies.McGraw-Hill，1966.98 [↑](#footnote-ref-5)
6. 转引自：Mehra J，Rechenberg H.The Historical Development of Quantum Theory，vol.1，Part 1.Springer-Verlag，1982.234 [↑](#footnote-ref-6)
7. 转引自：Mehra J，Rechenberg H.The Historical Development of Quantum Theory，vol.1，Part 1.Springer-Verlag，1982.232 ~ 233 [↑](#footnote-ref-7)