

DOI:10.12405/j.issn.2097-1486.2025.04.005

电子轨道概念与量子力学早期发展历程再审视

苏湛

中国科学院大学 人文学院, 北京 101408

摘要: 电子沿一定轨道绕原子核运动的原子模型在量子力学兴起的早期发挥着至关重要的作用, 在标识量子态的四个量子数中, 三个都与电子轨道参数相关。矩阵力学兴起后, 轨道模型遭到扬弃, 但基于轨道图景建立的理论体系却被沿用, 这成为了初学者理解量子力学困难的重要原因之一。本文梳理了电子轨道概念伴随量子力学发展的演变过程, 进而以电子轨道为例, 讨论虚构的理论实体在物理学理论中的作用。论文认为, 理论实体是一种启发性物理模型, 它是人类理解物理实在的必要的桥梁, 它可能并不完全符合真实, 但却有助于帮助人类理解远离日常感官经验的物理现象。

关键词: 电子轨道; 理论实体; 量子力学; 量子数

中图分类号: O413.1; N91

文献标志码: A

文章编号: 2097-1486(2025)04-0363-10

The concept of electron orbits or a revisit to the early development process of quantum mechanics

SU Zhan

University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China

Abstract: The atomic model in which electrons move around the atomic nucleus along certain orbits played a crucial role in the early days of quantum mechanics. Among the four quantum numbers used to identify quantum states, three are related to the parameters of the electron orbits. After the emergence of matrix mechanics, the orbit model was abandoned; but the theoretical system based on the orbit picture was still used, which was one of the main reasons for beginners' difficulty in understanding quantum mechanics. This article reviews the evolution process of the concept of electron orbits along with the development of quantum mechanics, and then takes the electron orbit as an example to discuss the role of fictitious theoretical entities in physical theories. The paper argues that theoretical entities are heuristic physical models that serve as a necessary bridge for human to understand the physical reality. They may not completely correspond to reality, yet they help humans to comprehend physical phenomena that are far removed from everyday sensory experience.

Keywords: electron orbits; theoretical entities; quantum mechanics; quantum number

0 引言

按照现代物理学的共识, 原子中的电子以“电子云”的形式概率性地分布在原子核周围, 不存在确定的运动轨道和经典意义上的运动。但是在历史上, 电子沿确定轨道围绕原子核运动的图景曾在量子力学发展的早期扮演过重要角色, 甚至量子力学中一

些沿用至今的基本概念都是在这一图景的基础上建立的。轨道图景的废弃导致了量子力学中部分关键概念在理解上的断裂, 进而增加了初学者和一般公众理解量子力学的难度。本文尝试重新梳理量子力学发展早期电子轨道概念形成、演变和最终被废弃的过程, 分析轨道图景在量子力学发展进程中所扮演的角色, 进而讨论电子轨道一类的假设的理论实

基金项目: 国家社会科学基金中国历史研究院重大历史问题研究专项“近代以来的科技进步与社会变迁研究”(22VLS017)

收稿日期: 2025-11-10; **修回日期:** 2025-12-02

体在物理理论中的作用。

1 电子轨道概念形成前的原子模型

电子是以什么样的方式在原子中存在的？这个问题的提出源于电子的发现。

“原子”(atom)一词本来自希腊语“不可再分者”(ἄτομον)。从古希腊到科学革命时期,这个词一直在哲学上被用来指代理论假设中构成世界的最基本粒子。19世纪初道尔顿(John Dalton)主要运用气体化学方面的经验证据,证明每种元素都存在一个参与化学反应的最小单位质量,也就是一个“不可分的”物质单元。道尔顿主张,这个最小物质单元就是哲学家们一直在谈论的“原子”。由此,原子论从哲学思辨发展为一种与经验证据相联系的科学理论——化学原子论。尽管很多欧洲学者,尤其德国学者,直到20世纪初仍然以原子无法被直接观测为由质疑原子的存在性,但是在微粒哲学传统深厚的英国,化学原子论得到了热烈的回应。在道尔顿的基础上,斯通尼(George Johnstone Stoney)、开尔文勋爵(William Thomson, Lord Kelvin)、瑞利勋爵(John William Strutt, Lord Rayleigh)以及德国的洛施密特(Johann Josef Loschmidt)等人依托气体物理、电化学等方面的经验证据对单位体积气体所含分子数量、原子的形状,以及各种元素的原子质量做出估测^[1],至19世纪末,科学原子论已成为英国科学界普遍默认的本体论承诺,当然,原子的不可再分性也包含在这一默认中。另一方面,尽管基于电化学提供的经验证据,英国科学界自19世纪30年代已逐渐建立起“离子”概念^[2],但截至19世纪末,离子只被理解为携带电荷的原子,至于电荷本身,或者按照斯通尼的术语——“电子”(electron),则被视为一类独立于普通原子的特殊粒子(基于存在最小电荷单元的事实,电物质同样被相信是粒子性的),而不是原子的固有组成部分^[3]。直到关于阴极射线的研究带来了新线索。

阴极射线最早发现于1858年,但关于这种射线的本质,物理学家们一直争论不休。关键性的突破来自J. J. 汤姆森(Joseph John Thomson)1897年的工作,他用磁场和电场偏转实验证明了阴极射线本质上是带负电的粒子,并根据实验证据推测出这种粒子——汤姆森称之为“微粒”(corpuscle)的质量和体积都远小于已知最小的原子,氢原子。汤姆森在当时已大胆猜测,这种“微粒”可能是“构成所有化学元素的材料”^[4]。此后几年,这一思想在不断出现的

新经验证据支持下进一步清晰^[5]。到1901年,汤姆森正式公布了“微粒”是原子的组成部分的观点^[1],并于3年后给出了著名的“葡萄干-布丁”模型,用来解释“微粒”在原子中是如何存在的^[6]。

“葡萄干-布丁”模型旨在构建一个由汤姆森的“微粒”和携带等量正电荷的物质组成的力学上稳定的原子。汤姆森假设这个原子是球形的,正电荷均匀地分布在整个球体中,而带负电的“微粒”在球体内部以相等的角间距排列在一个圆周上,形成一个“环”。带正电的球体对“微粒”的吸引力与“微粒”之间的斥力相互抵消,从而形成稳定结构。汤姆森分别推导了从包含2个“微粒”到包含 n 个“微粒”的“葡萄干-布丁”原子的稳定条件。他发现,一旦“环”上的“微粒”数达到6,就必须在“环”的中央位置另外放置一个“微粒”,才能维持结构稳定;而一旦“环”上的“微粒”数超过8,环中央需要的“微粒”数就会迅速增加;同时,“环”中央的“微粒”也需要排列成环状以维持稳定,从而最终形成一层套一层的同心环结构。另外,当“微粒”的运动被限制在环平面上时,无论“环”静止还是旋转,原子都可以维持稳定,但是如果加上垂直方向的自由度,那么“环”就必须以足够的角速度旋转,才能得到稳定解。汤姆森将这个模型用于解释元素周期律,原子所含的“微粒”数(也即原子包含的电荷单位的数量)对应原子序数,最外层环上的“微粒”数、“微粒”排列的密度以及环的形状决定原子的化学反应活性,而同心环结构则用来解释元素周期律。容易看出,这个模型已经提供了用原子结构来解释元素化学性质的主要思路,即后来成熟的电子壳层模型所沿用的思路。汤姆森还尝试用这个模型解释放射性。不过需要注意的是,汤姆森的模型是把“环”作为一个整体的数学对象来处理的,也就是说“微粒环”是作为一个整体旋转和振荡的,因此在这个模型中,并不存在个体的“微粒”沿何种轨迹运动的问题。

汤姆森的论文发表在1904年3月的《伦敦,爱丁堡和都柏林哲学杂志与科学期刊》(*The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*)上,两个月后,同一份期刊刊登了另一篇讨论原子结构的论文,作者是长冈半太郎^[7]。长冈的原子模型与汤姆森的模型相比有两点关键性的区别:首先,区别于汤姆森对元素周期律的兴趣,长冈的目标主要是解释原子光谱的一般形成机制;其次,也是更重要的,在长冈模型中,负电粒子被安置在带正电的中心粒子周围,而不是正电球体的内

部——这是原子核与核外电子的模糊概念被首次提出。除此之外,长冈的模型在很大程度上就像是把汤姆森的电子环扩大,并挪到正电球体之外的产物。不过并没有明显的证据证明长冈模型与汤姆森模型之间存在直接联系。在他的正式论文,以及早几个月刊出的他写给《自然》(*Nature*)杂志的简要报告^[8]中,长冈都没有提及汤姆森的工作。并且尽管长冈的论文晚于汤姆森两个月发表,但该论文早在1903年12月已在日本国内宣读过,并早于汤姆森一个月在《自然》杂志上报道了其部分结论;相反,汤姆森的论文并没有可信的证据能够证明,其主要观点在论文正式发表前曾以任何形式流出过。相比于汤姆森的工作,洛奇(Oliver Lodge)1902年11月关于电子的演讲^[9]和麦克斯韦(James Clerk Maxwell)早年关于土星环稳定性的研究^[10]是长冈论文更明确的出发点,尤其是后者。长冈直接套用了麦克斯韦的土星环数学模型,只是用静电力代替了万有引力,这样一来,“环”与中心球体之间的作用仍然是引力(异性电荷相吸),而组成“环”的粒子之间却从相吸变成了相斥(同性电荷相斥)。长冈证明,这个系统适用麦克斯韦的证明。同时,他用负电粒子在径向和垂直环平面方向两个自由度上的振动来解释原子光谱。与汤姆森一样,长冈也尝试解释放射性问题,但他们两个人的解在本质上都是错误的,因为当时还没意识到放射性现象涉及能量级别更高的原子核变化。

长冈模型从麦克斯韦土星环模型继承了一些值得注意的特征:

首先,土星环是一个由大量粒子构成的系统,而不像汤姆森的环,只包含有限个“微粒”。这一特征不但造成了二者使用的数学工具不同(土星环模型是统计性的)和解释力不同(长冈模型不包含电荷数与原子序数的对应关系),也导致在长冈模型中,同样不存在独立的电子轨道——因为在一个统计性的多粒子系统中,单独粒子的运动轨迹既无法求解,也没必要求解。有证据显示,长冈确实过度高估了原子中包含的电子数。在1904年6月《自然》杂志上刊出的对土星模型批评者的回应中,长冈提到:“最近的研究表明,一个化学原子与许多负电子相联系,在最轻的元素中,这样的电子有几百个,而在重原子中,这个数字可能达到十万”^[11]。刊出这一回应的编读往来栏目按例不开列参考文献,但从长冈之前引用的参考文献来看,这个观点很可能源自洛奇著名演讲中提到的原子完全由与阴极射线粒子同类的微粒组成的假设,以及“微粒的质量已被测定,约为

氢原子质量的 $1/1\,000$ ”的实验数据^[9]。

其次,与存在稳定静止解的汤姆森“环”不同,土星环必须旋转起来才能对抗来自中心球体的引力。长冈证明,在用静电力替换万有引力以后,这一要求仍然适用。也就是说,在长冈模型中,负电粒子必须绕核公转。不过与汤姆森一样,长冈在论文中并没有提到带电粒子做圆周运动可能导致的电磁辐射和能量耗散问题,尽管拉莫尔(Joseph Larmor)已于1897年指出了这种可能性^[12]。这说明他们两个人或者不了解拉莫尔的工作,或者他们采信了拉莫尔的估算,认为所产生的辐射从总体上看可以相互抵消,并且辐射数量级小到可以忽略不计。

此外,长冈没有对原子半径与中央正电体半径的相对尺度做明确估算。从行文上看,他似乎简单地把中央正电体和周围的负电粒子都假设为质点——这也与麦克斯韦的模型一致。

相比于汤姆森模型和长冈模型,后来在历史追溯中被谈论得更多的是卢瑟福模型,但这个模型实际上是三个模型中数学上最粗糙的。提出该模型的1911年论文更多是基于实验的,而不是基于数学推理的。该论文通篇主要在强调原子的绝大部分质量都集中在原子中央的一个极小区域——也就是原子核上,这一由 α 粒子散射实验给出的经验事实。在此基础上,卢瑟福(Ernest Rutherford)提出了后世所说的“核式结构模型”,即原子中央存在一个体积极小,但几乎占据了原子全部质量的带正电的核,核周围均匀分布着带负电的电子。但不同于汤姆森和长冈,卢瑟福并没有给出模型稳定性的数学证明,而只是含糊其辞地提到:

值得一提的是,长冈在数学上考虑了“土星”原子的性质……他证明,在引力很大的情况下,这样一个系统是稳定的。从本文考虑的观点来看,无论把原子当成圆盘还是当成球体来考虑,发生大角度偏转的机会从实际情况上看是没有区别的^[13]。

这段文字说明卢瑟福很熟悉长冈模型,正如他熟悉汤姆森模型——他最主要的批判对象。并且在卢瑟福看来,他自己的模型与长冈模型的区别只是“球体”(卢瑟福模型)与“圆盘”(长冈模型)的区别;也因此,长冈对土星模型稳定性的证明可以用来作为卢瑟福模型稳定性的间接证据。但是特别值得注意的是,卢瑟福似乎有意回避讨论核外电子的运动方式,甚至对核外电子是否存在运动都避而不谈。而如果按照卢瑟福自己暗示的,他的原子模型是按

照与长冈模型相同的方式来维持稳定性的话,那么电子的绕核公转显然是必须的。卢瑟福在这个问题上的闪烁其辞很容易让人怀疑,他此时可能已经意识到甚至计算出,由电子绕核运动产生的电磁辐射是无法忽略的,必然导致最终所有电子都跌落到原子核上去;但是由于暂时还无法想出解决这个悖论的办法,所以他干脆选择回避这个问题。

从这个意义上说,卢瑟福模型其实并不是所谓的“行星模型”,这个模型中的电子既不像真实的行星那样分布在一个行星盘上(而是散布在原子核外的整个球空间中),甚至也不存在运动——至少卢瑟福明显不愿明言它们存在运动。如果做类比的话,可能称这个模型为“绣球花模型”更为贴切。也因此,在卢瑟福模型中仍然不存在电子轨道概念。

2 电子轨道概念与三个量子数的获得

玻尔(Niels Henrik David Bohr)1913年论文^[14]的重要意义已被很多文献反复讨论过。实际上卢瑟福模型之所以在科学史上备受重视,很大程度上也是因为它是玻尔工作的直接基础。但以往经常被忽视的是,带轨道的原子模型实际上是在这篇论文中才第一次出现的,而不是在卢瑟福的论文中。这一误会很大程度上要归咎于玻尔本人。在1913年的论文中,他引入了一个“由一个尺寸非常小的带正电的原子核和一个在它周围绘出闭合轨道的电子组成的简单系统”来讨论“经典电动力学在用卢瑟福的原子模型来解释原子性质方面的不足”。他的表述很容易让人把这个带有闭合电子轨道的“简单系统”理解为对卢瑟福模型的简化。但是对比卢瑟福的论文,不难发现,这个“简单系统”实际上并不是简化,而是对1911年模型的过度解读——它不但为系统中的电子赋予了卢瑟福未曾提及的运动能力,还假设这种运动是沿“闭合轨道”的(而不是土星环粒子的受迫相干运动)。而这个经过玻尔解读的带轨道模型,才是后来广为流传的“行星模型”的完整形态。

当然,将这个“行星模型”归功于卢瑟福也许并没有过多地偏离事实。卢瑟福是玻尔当时的导师,也是1913年论文的推荐人,玻尔在论文引言的结尾处还单独向卢瑟福提出了致谢。这篇论文肯定是他们两个人反复讨论后才形成的,可以合理推测“行星模型”的基本构想,以及这个模型可能带来的问题——也就是玻尔在论文中指出的电磁辐射与能量衰减问题——很可能直接来自卢瑟福,而玻尔论文的首要

目的正是解决这个问题。

玻尔的解决方案众所周知,他假设核外电子只能分布在原子核外的一系列固定轨道上,轨道由普朗克(Max Karl Ernst Ludwig Planck)引入的量子化条件决定:具体来说,电子绕核旋转的轨道能量必须是 $\frac{h\omega}{2}$ 的整数倍(其中 h 是普朗克常数, ω 是轨道频率);同时考虑经典的行星轨道与能量关系,就可以算出电子轨道的能量条件 $W = \frac{2\pi^2 me^2 E^2}{\tau^2 h^2}$ 、频率条件 $\omega = \frac{4\pi^2 me^2 E^2}{\tau^3 h^3}$ 和半径条件(对于椭圆轨道是半长轴) $a = \frac{\tau^2 h^2}{4\pi^2 meE}$ (其中 m 是电子质量, e 和 E 分别是电子电量和原子核电量, τ 是大于0的整数系数)。电子只能在这些固定的轨道之间迁移,同时放出或吸收电磁辐射(光子),放出或吸收的能量值等于两条轨道之间的能量差。玻尔计算了原子核外只有一个电子时的情况,证明电子在不同轨道间跃迁所产生的辐射谱线精确地与氢原子光谱相符。

玻尔的论文被公认为量子力学建立过程中的一个里程碑,关于它的意义,已经有很多讨论,这里只强调两点:

首先,这篇论文改变了原子结构研究的方向。从这篇论文开始,原子的能量状态问题取代原子系统的力学结构问题,成为这一研究领域的核心问题。而这个能量状态直接与原子核外电子的轨道相对应——在玻尔这里,直观地说,对应于轨道的半径,或者也可以说对应于整数系数 τ ,因为按照玻尔的推导,所有可能的轨道,其半径必须是 $\frac{h^2}{4\pi^2 meE}$ 的 τ^2 倍。这个 τ ,也就是后来被表示为 n 的“主量子数”。

其次,论文将原子光谱的经验证据引入原子结构研究,为该研究领域确立了严格定量的经验基础。虽然此前长冈也尝试过用原子结构解释原子光谱,但他的解释只是定性的,并不能与定量的实验证据相对应,而玻尔的工作则不同。在证明了理论与实验数据的严格对应关系之后,那些实验中的“反常”,如塞曼效应,也就进一步突显出来,引导研究者从原子结构方面去探查其发生的确切原因。而光谱-原子结构对应关系的建立,也为后来轨道概念的最终消解埋下了伏笔。

另外需要指出,尽管玻尔采用了正圆轨道来构建模型,但实际上他从一开始就知道椭圆轨道才是

更恰当的假设。在论文正文部分一开头他就写道:“让我们首先假设没有能量辐射。在这种情况下,电子将描绘出固定的椭圆轨道。”这实际上是经典物理学的一个常识。之所以在后面的计算中采用正圆轨道,完全是为了简化问题,因为“如果我们……假设处于定态的电子的轨道是正圆的,那么第5页上的计算结果就可以被表示为以下简单条件:在系统处于定态的情况下,电子绕原子核的角动量等于一个普遍值的整数倍,这个值与原子核的电量无关”(此即玻尔角动量量子化条件)。玻尔甚至还用少量篇幅讨论了椭圆轨道修正的问题,以证明他的简化对结果不造成根本性影响^[14]。在1914年3月发表的尝试进一步解释斯塔克效应(光谱线在电场中分裂)、塞曼效应(光谱线在磁场中分裂)和氢原子光谱精细结构的论文中,他还猜测,电子轨道的偏心率在外加电场作用下可能发生变化,从而造成能级分裂。但总的来说,他仍然认为轨道的椭圆修正对谱线的分裂影响不大,因此没有进行详细计算。还需要注意的是,玻尔在解释上述能级分裂现象的时候,使用的仍然是经典的微扰理论,即假设电子轨道因电场、磁场等外界作用造成的微扰偏离原有能级,从而造成能级分裂。这套方法和思路本质上仍然是经典力学的^[15]。

玻尔在1914年夏天访问过慕尼黑,他与索默菲(Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld)很可能就这篇几个月前发表的新论文交换过意见,虽然没有直接的证据能够证明这一点(索默菲在其后续相关工作中并未直接提到过这篇论文)。不过无论索默菲是否了解玻尔对电子轨道椭圆修正的看法,他显然不同意这一观点。在1915年—1916年的多篇论文中,他正是从电子轨道椭圆修正入手,解答了上述一系列玻尔未能很好地解答的能级分裂问题^[16]。区别于玻尔的经典微扰思路,索默菲的工作中关键的步骤是引入了广义量子化条件,即:对于任意一组正则共轭变量 (p_i, q_i) ,必须满足

$$\oint p_i dq_i = n_i h (i = 1, 2, \dots),$$

其中 n_i 是正整数, h 是普朗克常数。也就是说,对一组周期性变量,广义动量对广义坐标的路径积分必须取普朗克常数的正整数倍。这一条件是由索默菲^[17]和威尔逊(William Wilson)^[18]在1915年前后各自独立引入的,只可惜威尔逊止步于用这个条件重释玻尔模型,索默菲则用这个条件推导了椭圆修正与轨道能级之间的关系。

索默菲的工作是从1915年开始陆续发表的,最终在1916年,他将这些成果汇总为一份相对完备的报告^[17]。他从假设电子的真实轨道是椭圆入手,电子的运动由此被分解为切向分量和径向分量,其中切向分量仍然适用角动量量子化条件,索默菲进一步要求电子的径向动量也必须满足广义量子化条件,从而推导出对于每一个主量子数,电子的径向分量(以及与之相对应的角动量)都只能存在有限种取值。由此就出现了两个标记原子能级状态的新量子数,角量子数 l 和径向量子数 n_r 。因为在一定的主量子数下,电子的总动量是确定的,因此这两个新量子数只能有一个是独立的,它们与主量子数之间的关系满足 $n = n_r + l + 1$ 。新的量子数实际上对应着椭圆轨道的偏心率取值,也就是轨道的狭长程度。随后索默菲又讨论了角动量的空间方向问题,也就是电子轨道平面的取向问题。他指出,在磁场中,电子轨道平面与磁场方向之间的夹角也是量子化的,这个新的量子数就是磁量子数 m 。

玻尔-索默菲量子化条件已经足够解释除反常塞曼效应以外的绝大多数光谱学实验现象(反常塞曼效应最终被证明需要引入电子自旋概念才能解释),但为什么会存在上述量子化条件仍然无法得到解释,直到近十年后德·布罗意(Louis Victor Pierre Raymond de Broglie)提出物质波理论。在德·布罗意最初的论文中,“物质波”只是一个“假想存在(concevoir l'existence)”的波。德·布罗意注意到,在量子力学中,所有能量都必须表示为普朗克常数与某一频率的乘积。同时,根据爱因斯坦质能方程,任何不为0的静质量都对应着一个固有的频率 $\nu_0 = \frac{m_0 c^2}{h}$ 。但考虑到钟慢效应,在一个静止的观测者看来,当粒子以速度 v 运动时,其频率会下降为静止时的 $\sqrt{1-\beta^2}$ 倍(显然, $0 < \sqrt{1-\beta^2} < 1$,其中 $\beta = \frac{v}{c}$),即 $\nu_1 = \frac{m_0 c^2}{h} \sqrt{1-\beta^2}$;而另一方面,这个观测者同时又会观察到运动粒子发生质量膨胀,从而导致对应的频率增加为 $\nu = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \frac{c^2}{h}$ 。 ν_1 与 ν ,两个频率并不相同,该如何理解它们之间的关系呢?经过苦思冥想和大量计算,德·布罗意引入了他的相位协调定理,即一个在静止观者看来具有频率 $\nu_1 = \frac{m_0 c^2}{h} \sqrt{1-\beta^2}$ 的处于运动中的周期性现象(且不论这个周期性现

象是什么),其相位总是与一个沿它的运动方向以速度 $V = \frac{c}{\beta}$ 传播的频率为 $\nu = \frac{m_0 c^2}{h} \sqrt{1 - \beta^2}$ 的波一致,这个波,就是后来所谓的“物质波”。

德·布罗意没有在论文中详述他的思考过程,不过可以合理地猜测,鉴于 $\nu_1 = \nu_0 \sqrt{1 - \beta^2}$ 是由钟慢效应导致的,容易联想到,如果把 $\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}$ 理解

为尺缩效应的后果,那么变化因子 $\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$ 的来源

刚好可以得到解释。此外还有另外一条可能的线索,1918年,诺特(Emmy Noether)发表了被爱因斯坦高度评价的诺特定理,证明能量守恒定律和动量守恒定律分别是物理现象的时间平移不变性和空间平移不变性的反映。因此如果由钟慢效应导致的 ν_1 代表了粒子固有能量的狭义相对论性变化,那么与粒子的质量(在动理学中实际是基于动量来定义的)膨胀相关联的 ν 就应该对应着一个相应的空间效应(尺缩效应)。而要把频率与一个空间量关联起来,自然会让人联想到波。与此同时,如果以随粒子一同运动的周期性现象的相位为纵坐标,以粒子所处的空间位置或时刻为横向坐标,确实可以得到一列在相空间中展开的波。假设观测者观测到的质量膨胀就是这个波的波长发生“尺缩”所导致的——也就是说如果 ν 就是这个波发生“尺缩”后的频率,那么容易算出这个波的相速度当为 $V = \frac{c}{\beta}$ 。

德·布罗意特别强调,这个“相波”并不是一个实波,它并不传递能量和信息。换句话说,波的路径上任意一点的相位变化与它相邻点的相位变化之间不存在因果关系,它们只是各自按照自身固有的频率变化。因此这个波的相速度 V 明显大于光速(因为显然 $\beta < 1$)的事实并不违背狭义相对论。另一方面,这个“相波”的传播方向与粒子的运动轨迹重合,以及“相波”的群速度被证明刚好与粒子的运动速度相等,这两个事实又赋予了“物质波”实在的物理意义。尤其是在论文的第三章,德·布罗意指出,对于一个沿封闭轨道运动的电子而言,只有那些能够保证“相波”在每次经过轨道上同一点的时候相位都保

持一致的轨道,才是稳定的^[19]。也就是说,这些轨道的周长必须等于相应“相波”的半整数波长——这就解释了玻尔-索默菲量子化条件为什么会存在。特别需要注意的是,在德·布罗意的理论中,这条电子沿着其运动,同时也是相应的“相波”沿着其传播的轨道,仍然是一条在空间中真实存在的、理论上可以通过某种方法被观测到并描摹出来的轨道。

3 轨道的消隐

在德·布罗意的工作中,电子轨道概念再次起到了重要的启发作用,但这已经是轨道概念最后的辉煌了。仅仅比德·布罗意晚几个月(前者在1924年11月完成论文答辩),海森堡(Werner Heisenberg)发表了著名的“一人论文”,首次提出构造量子力学理论应遵循“可观测性”原则,即“放弃对那些之前没有被观测到的量(如电子的位置和周期)进行观测的希望”,“构造一种像经典力学一样其中只存在可观测测量之间的关系的量子力学理论”^[20]。而电子轨道正是其中一个从未被观测到的假想对象。

如果说海森堡还只是在消极地回避电子轨道概念,那么薛定谔(Erwin Schrödinger)则直接对电子轨道概念给出了否定性的证词。讽刺的是,薛定谔的推导同样是从一个沿确定轨道绕核旋转的电子模型开始的。薛定谔最关键的创新是引入哈密顿-雅可比方程,并构造了一个可以与哈密顿主函数 S 进行代换的、能够表征物质波的相位与振幅的波函数 ψ ^①,从而使求解经典力学量 S 的哈密顿-雅可比方程转换为求解波函数 ψ 的薛定谔方程。而哈密顿主函数实际上就是粒子沿真实路径的作用量,因此哈密顿-雅可比方程和主函数 S 的引入,实质上暗示了所讨论的是一个沿真实轨道运动的粒子^[21]。

薛定谔的灵感显然来自几何光学与波动光学之间的转换关系,尽管他在晚一个月发表的论文第二部分才正面提及物质波与光波(电磁波)的类比^[22],但是一份写于1925年的手稿说明,这个类比从一开始就在他的考虑之中。在这份题为“氢原子,本征振动”(H-Atom, Eigenschwingungen)的手稿中(图1)^②,薛定谔将氢原子核电场约束下的狭义相对论性德·布罗意相速度公式代入亥姆霍兹方程

① 薛定谔本人给出的代换关系为 $S = K \lg \psi$,其中 K 是一个带作用量纲的常数,薛定谔在后文中证明它与约化普朗克常数 $\hbar$ 有关。这个关系式等价于指数形式的 $\psi = e^{S/K}$ 。薛定谔最初将指数项 S/K 指定为实数,而不是光波(电磁波)波函数那样的复指数,这说明薛定谔当时对物质波本性的理解还存在一定的模糊性。直到相隔一个月的论文第二部分,才引入复指数。

② 该手稿收录于维也纳大学运营的 PHAIDRA 数据库,可通过网址 <https://phaidra.univie.ac.at/o:164829> 访问。

$\Delta\psi = -\frac{4\pi^2\nu^2}{u^2}\psi$ (其中 u 为相速度, $\frac{4\pi^2\nu^2}{u^2}$ 对应波数的平方)。亥姆霍兹方程是由麦克斯韦方程推导出的电磁波波动方程的不含时部分,描述的是波列在空间中展开的情况。这份手稿说明薛定谔最初曾打算通过代入物质波的波数表达式,直接将亥姆霍兹方程改写为物质波波动方程^①。只是因为由这个方程计算出的氢原子光谱精细结构与实验观测明显不符,才迫使薛定谔重新寻找推导路径^[23]。

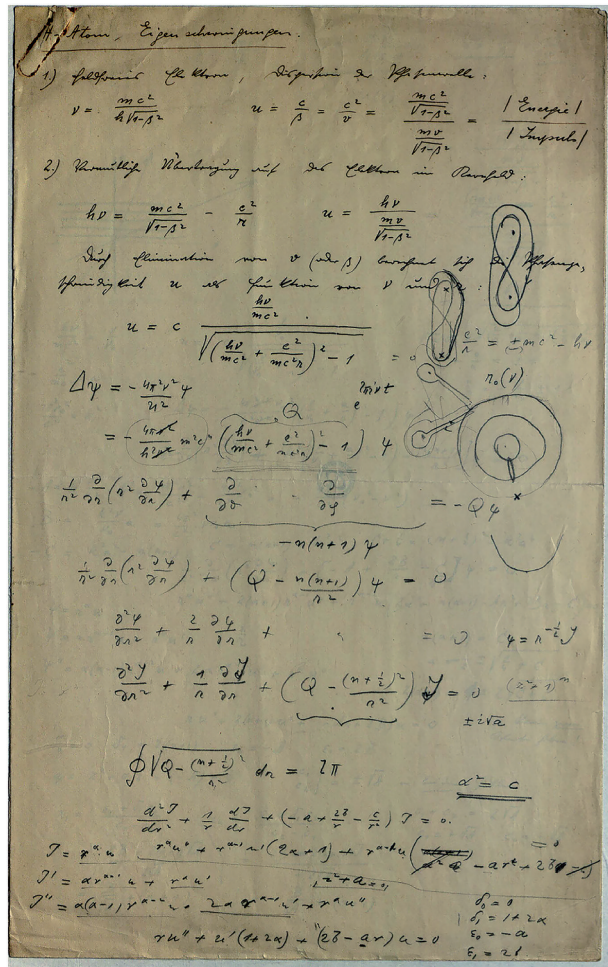


图1 “氢原子,本征振动”手稿^②

Figure 1 The manuscript of “H-Atom, Eigenschwingungen”^②

容易发现,哈密顿-雅可比方程与几何光学中的程函方程形式高度相似,哈密顿主函数 S 与光程函数(哈密顿称之为“特征函数 V ”)之间存在明显的对应关系(这一点早在分析力学发展的早期就由哈密顿本人指出)^[24-25]。而函程方程可以理解为光波波

动方程的高频近似,可从波动方程中推导出来,波函数与光程函数间的关系可表示为

$$u = u_0 e^{i \frac{k}{n} E}, \quad (1)$$

其中 u 为波函数, u_0 为初始振幅, E 为光程函数, k 为波数, n 为折射率^[26]。当频率极大(波长极短)并忽略振幅变化时,波动方程可简化为描述沿直线传播的光线或光子的程函方程。由此容易联想到,对于与程函方程形式相似的哈密顿-雅可比方程,应该也可以找到对应的波动方程和波函数。尤其是考虑到在光学中已经发生过情况——以具有清晰轨迹的“光线”为图景的几何光学最终被证明只是波动光学的近似,这让薛定谔联想到,人们心中根深蒂固的以沿确定轨迹运动的粒子为图景的经典力学,可能也只是一套更普遍的波动力学的近似。因此在1926年的论文中,薛定谔引入与(1)式具有相似形式的波函数 ψ , 从哈密顿-雅可比方程出发倒推波动方程。这一次得到的方程不但能够精确计算出与已知实验结果完全相符的氢原子光谱结构,而且能够自然地推导出玻尔-索默菲量子化条件。在上述成功的鼓舞下,薛定谔在论文第二部分中做出如下断言:

我有把握作如下猜测:

真实的力学事件可以以合适的方式用 q -空间里的波过程而非这个空间里的图像点的运动来理解或表达……一个宏观力学过程应该被表述为一个上面描述的这种波信号,在足够近似的情况下,可以认为这个波信号相对于轨道曲线的几何结构而言是点状的……然而,当轨道结构的尺寸不再远大于波长,甚至与之接近时,这种处理方式便失去了意义。此时就必须采用严格的波动理论方法……从这个意义上说,我这样来理解德布罗意的伴随电子轨道的“相波”:“在原子中,电子轨道自身没有什么特别的意义,轨道上的电子位置的意义就更少了”^[22]。

由此,薛定谔从轨道图景出发,最终走向了对轨道概念的消解。当然,这一结论被人们接受还需要一个过程,即便是薛定谔的重要支持者玻恩(Max Born),在他发展和诠释薛定谔方程的重要论文中,仍然使用了“一个沿直线运动的电子”(Ein geradlinig bewegtes Elektron)这样的措辞^[27],不过总的

① 薛定谔还有另一份题为“原子本征值问题I,斯塔克效应”(Eigenwertproblem des Atoms I, Starkeffekt)的手稿,是将非相对论性德布罗意相速度代入亥姆霍兹方程。但这份手稿的写作时间无法精确确定,不排除是在1926年论文第一部分成稿后才开始写的。

② 该手稿收录于维也纳大学运营的PHAIDRA数据库,可通过网址 <https://phaidra.univie.ac.at/o:164829> 访问。

来说,1926年以后,“电子的轨道”越来越少地被当成一种严谨的科学表述。值得注意的是,轨道的消隐还留下了一个至今都未能被很好地解决的问题,那就是确定性电子轨道的图景虽然已经被“破旧”,但是用以取代它的新图景却未能成功地“立新”。尽管薛定谔方程和矩阵力学在解决问题方面的有效性已经有目共睹,且被证明在数学上等价,但是其物理意义却一直无法达成共识,比如薛定谔本人认为波函数(绝对值的平方)代表的是电密度的时空分布(也就是说电子不是一个体积有限的粒子,而是以非均匀的、不断变化的场的形式充满整个空间)^[28],而玻恩则将其理解为“碰撞所产生的特定效应的概率”^[27],后来还有“隐变量”“多世界”等多种不同图景,但迄今也没有一种图景能够完全令人信服^[29]。

4 电子轨道概念兴衰的哲学思考

回顾电子轨道概念在量子力学发展早期扮演的角色,容易注意到以下事实:

首先,直到海森堡的“可观测性”革命以前,对原子结构认识的每一次变革都是有清晰的物理图景的。这些图景或者基于与能够被人类天然感官把握的经典世界的类比,或者来自对传统物理学中经典模型(如开普勒行星模型、麦克斯韦土星环模型)的改造。尽管这些物理图景都存在明显的反事实性,并且它们的提出者也知道自已提出的并非最终的正确答案,但他们显然都相信,自己的模型在一定程度上反映着真实,特别是,他们的模型比前人的更加接近真实(包括薛定谔给出的取消确定轨道的模型)。但从海森堡开始,情况为之一变。海森堡的“可观测性”原则在物理学上无疑是有深刻洞见的,但是在哲学上,它也隐含着拒绝为原子的“真实”结构提供本体论承诺的潜台词。

其次,在各种物理图景,或者说各种模型的竞争中,最关键的决定性力量还是经验证据,尤其是精确的定量证据。卢瑟福的“绣球花”原子模型、玻尔原子模型、索默菲的广义量子化条件,以及薛定谔方程,都是因为能够在定量的意义上与实验观测数据精确相符,才被迅速接受的。反之,汤姆森的“葡萄干-布丁”模型、长冈的“土星环”模型,乃至玻尔自己用微扰法解释氢原子能级分裂的工作,以及薛定谔1925年手稿中的工作,或者存在与经验数据不符的情况,或者根本无法在定量的意义上与经验数据关联,这是它们较少受到学界关注,或直接被研究者本人放弃的最直接原因(参见表1)。这也正是海森堡

提出“可观测性”原则的事实基础。应该说,1926年以后原子结构以及整个微观世界物理图景的模糊化,关键的原因也在于此。尽管海森堡的“可观测性”原则为这种模糊状况的维持提供了合理化论证,但最具决定性的还是迄今为止,没有任何一种量子力学诠释,既能够提供清晰的物理图景,又能够得到定量实验的决定性支持,其中有些诠释(如多世界诠释)甚至是在原则上既无法证明也无法证伪的。进入21世纪以来,尽管也出现了一些新的经验事实,进一步推进了人类对核外电子存在形式的认识,如2013年斯托多尔纳等用光电子显微镜拍摄到了处于强电场中的氢原子(斯塔克态)核外电子的动量分布图像,从中可以清晰地看到波函数的波节结构^[30],证实了波动力学的理论预测,但即便如此,这些新经验事实仍然无法对诸如电子本身是以什么形式存在的这样的基本问题给出最终答案。

再次,可以说所有物理模型都具有反事实性,甚至在很多情况下,模型的提出者一开始就知道模型中包含严重的反事实成分,但这并不意味着这些模型没有价值。具体又分为两种情况,一种是理想化模型,即为了理解上的清晰或计算上的简单,在模型上做一些“可忽略的”近似,例如玻尔采用的正圆电子轨道模型,这种情况在物理学中是最普遍的,可以说所有常用的数学物理模型都是经过了理想化的。另一种是启发性模型,或者也可以叫类比式模型,即为了理解上的直观,用一套不精确的图景来说明被研究对象,比如卢瑟福的原子模型。这个模型明显存在核外电子位置与运动状态稳定性的问题:如果想让这个模型在力学上是稳定的,就必须将核外电子置于以原子核为中心的圆周运动中,但只要电子进行圆周运动,就必然导致电磁辐射和能量耗散。而卢瑟福在其论文中默默回避了这一问题,只强调了原子的绝大部分质量聚集于体积非常小的、带正电的原子核中这一已被实验证实的结论。

更进一步说,启发性模型的意义并不仅仅在于“启发”,它是人类理解物理实在的必要的桥梁,因为人只能依据已知的对象来理解新对象:或者是根据新对象能够以何种方式与已知对象发生作用,或者是根据新对象在何种程度上与已知对象相似——启发性模型就是后一种情况。从这个意义上说,电子轨道本身也是这样—一个启发性模型,它可能并不完全符合真实,但却为人类理解电子在原子核外的存在状态提供了一幅直观易懂的图景。但是随着轨道概念被消解,新的物理图景(如薛定谔试图建立的完全

表1 早期原子结构模型及其经验验证

Table 1 Early atomic structure models and their empirical verification

模型	关键文献	相关经验事实	主要关注的理论问题	使用的数学模型或分析方法	理论与经验间的符合程度
汤姆孙模型	Thomson 1904	元素周期律	原子结构的力学稳定性	经典力学系统稳定性分析	电子数量少的情况下大致符合
长冈模型	Nagaoka 1904	原子光谱和放射现象	原子结构的力学稳定性	麦克斯韦土星模型	定性解释,无法与经验事实定量相符
卢瑟福模型	Rutherford 1911	α 粒子散射实验	正负电物质在原子中如何分布	未深入讨论	符合
玻尔模型	Bohr 1913	氢原子光谱	原子结构的力学稳定性; 电子非惯性运动引起的电磁辐射与能量耗散问题; 解释原子光谱	经典行星轨道模型	符合
	Bohr 1914	能级分裂现象	解释原子光谱	微扰法	无法定量相符
索末菲模型	Sommerfeld 1916	能级分裂现象	解释原子光谱	拉格朗日力学-广义坐标	符合

用场和波来解释电子的图景)却没有能够成功建立起来,以哥本哈根学派为代表的主流观点甚至回避给出清晰的物理图景,无形中进一步割裂了本就远离人类日常感官经验的微观世界与人类常识认识框架之间的联系,使对量子世界的理解更加事倍功半。

致谢:本文在讨论德·布罗意论文时,除参考法文原版,还参考了由译者本人在互联网上公开分享的由 A. F. Kracklauer 翻译的英译版。薛定谔的《量子化作为本征值问题》一文,除德文原版和英译版文集外,还参考了中国科学院曹则贤研究员的中文节译本。特此致谢。

参考文献:

- [1] THOMSON J J. The existence of bodies smaller than atoms[J]. *Not Proc Roy Instn*, 1901, 16: 574-586.
- [2] ROSS S. Faraday consults the scholars: the origins of the terms of electrochemistry[J]. *Notes Rec R Soc Lond*, 1961, 16: 187-220. DOI:10.1098/rsnr.1961.0038.
- [3] THOMSON J J. The relation between the atom and the charge of electricity carried by it[J]. *Phil Mag S 5*, 1895, 40(247): 511-544. DOI:10.1080/14786449508620801.
- [4] THOMSON J J. Cathode Rays[J]. *Phil Mag S 5*, 1897, 44(269): 293-316. DOI:10.1080/14786449708621070.
- [5] FALCONER I. Corpuscles, Electrons and Cathode Rays: J.J. Thomson and the 'Discovery of the Electron' [J] *Br J Hist Sci*, 1987, 20(3): 241-276. DOI: 10.1017/S0007087400023955.
- [6] THOMSON J J. On the Structure of the Atom: An Investigation of the Stability and Periods of Oscillation of a Number of Corpuscles Arranged at Equal Intervals around the Circumference of a Circle; with Application of the Results to the Theory of Atomic Structure[J]. *Phil Mag S 6*, 1904, 7(39): 237-265. DOI:10.1080/14786440409463107.
- [7] NAGAOKA H. Kinetics of a system of particles illustrating the line and the band spectrum and the phenomena of radioactivity[J]. *Phil Mag S 6*, 1904, 7(41): 445-455. DOI:10.1080/14786440409463141.
- [8] NAGAOKA H. On a dynamical system illustrating the spectrum lines and the phenomena of radio-activity[J]. *Nature*, 1904, 69(1791): 392-393.
- [9] LODGE O. On electrons[J]. *JIEE*, 1903, 32(159): 45-116.
- [10] MAXWELL J C. On Theories of the Constitution of Saturn's Rings[J]. *Proc R Soc Edinb*, 1862, 4: 99-101. DOI:10.1017/S0370164600033800.
- [11] NAGAOKA H. A Dynamical System illustrating the Spectrum Lines[J]. *Nature*, 1904, 70(1806): 124-125. DOI:10.1038/070124d0.
- [12] LARMOR J. On the theory of the magnetic influence on spectra; and on the radiation from moving ions[J]. *Phil Mag*, 1897, 44(271): 503-512. DOI:10.1080/14786449708621095.
- [13] RUTHERFORD E. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom[J]. *Phil Mag*, 1911, 21(125): 669-688. DOI:10.1080/14786440508637080.
- [14] BOHR N. On the constitution of atoms and molecules[J]. *Phil Mag*, 1913, 26(151): 1-25. DOI: 10.1080/14786441308634955.
- [15] BOHR N. On the effect of electric and magnetic fields on spectral lines[J]. *Phil Mag*, 1914, 27(159), 506-524. DOI:10.1080/14786440308635119.

- [16] ECKERT M. How Sommerfeld extended Bohr's model of the atom (1913—1916)[J]. *Eur Phys J H*, 2014, 39: 141-156. DOI:10.1140/epjh/e2013-40052-4.
- [17] SOMMERFELD A. Zur Quantentheorie der Spektrallinien[J]. *Ann Phys*, 1916, 356(17): 1-94. DOI:10.1002/andp.19163561702.
- [18] WILSON W. The quantum-theory of radiation and line spectra[J]. *Phil Mag*, 1915, 29(174): 795-802. DOI:10.1080/14786440608635362.
- [19] DE BROGLIE L. Recherches sur la théorie des quanta[J]. *Annals Phys*, 1925, 2: 22-128.
- [20] HEISENBERG W. Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen[J]. *Z Phys*, 1925, 33: 879-893.
- [21] SCHRÖDINGER E. Quantisierung als Eigenwertproblem[J]. *Annalen der Physik*, 1926, 384: 361-376. DOI:10.1002/andp.19263840404.
- [22] SCHRÖDINGER E. Quantisierung als Eigenwertproblem[J]. *Annalen der Physik*, 1926, 384: 489-527. DOI:10.1002/andp.19263840602.
- [23] MEHRA J. Erwin Schrödinger and the rise of wave mechanics. II. The creation of wave mechanics[J]. *Found Phys*, 1987, 17: 1141-1188. DOI:10.1007/BF01889592.
- [24] HAMILTON W R. Third Supplement to an Essay on the Theory of Systems of Rays[J]. *Trans Roy Irish Acad*, 1831, 17: v-x, 1-144.
- [25] HAMILTON W R. On the Application to Dynamics of a General Mathematical Method previously applied to Optics[C]// British Association for the Advancement of Science. Report of the Fourth Meeting of the British Association for the Advancement of Science. London: J Murray, 1835: 513-518.
- [26] SOMMERFELD A, RUNGE J. Anwendung der Vektorrechnung auf die Grundlagen der geometrischen Optik[J]. *Ann Phys*, 1911, 340: 277-298. DOI:10.1002/andp.19113400705.
- [27] BORN M. Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge[J]. *Z Physik*, 1926, 37: 863-867. DOI:10.1007/BF01397477.
- [28] SCHRÖDINGER E. Quantisierung als Eigenwertproblem[J]. *Ann Phys*, 1926, 386: 109-139. DOI:10.1002/andp.19263861802.
- [29] 温伯格, 斯蒂芬. 量子力学讲义[M]. 张礼, 张璟, 译. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2021: 80-93.
- [30] STODOLNA A S, ROUZÉE A, LÉPINE F, et al. Hydrogen Atoms under Magnification: Direct Observation of the Nodal Structure of Stark States[J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 110(21): 213001. DOI:10.1103/PhysRevLett.110.213001.



苏湛,男,博士,副教授,硕士生导师。担任中国科学技术史学会理事,中国科学技术史学会科学文化专业委员会主任,中国自然辩证法研究会理事,中国自然辩证法研究会科学思想史专业委员会秘书长,中国自然辩证法研究会物理学哲学专业委员会副秘书长,《中国科学技术史杂志》编委。主要研究方向为物理学史、物理学哲学、科学文化,在各种学术期刊发表学术论文数十篇,出版专著、译著多部。Email: suzhan@ucas.ac.cn

(责任编辑:彭 鹏)