波函数和薛定谔方程

波函数及其统计解释

波函数和波粒二象性

对于微观粒子或量子力学体系，可以用与时间和空间相关的复函数来描写：

$$\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$$

被称为波函数。波函数是微观粒子的波粒二象性的表现

	保留经典概念的哪些特征	不具有经典概念的哪些特征
粒子性	有确定的质量、电荷、自旋等 夸克,胶子有颜色	没有确定的轨道 (电子云)
波动性	有干涉、衍射等现象	振幅不直接可测 Ψ的模平方可以

波函数的统计解释（Born，1926）

对波函数的物理意义的理解是量子力学中的重要问题。有一些理解是错误的，比如:波函数代表粒子的结构，或者，波函数代表大量粒子的运动。其中的典型的错误理解:

(1) 将波函数理解为粒子的某种实际的结构，即看成三维空间中连续分布的某种物质波包。呈现干涉和衍射的现象。波包的大小即电子的大小，波包的群速度即电子的运动速度

自由粒子的波包总是要扩散的，这与实验不符。物质波包的观点夸大了波动性的一面

(2) 波函数代表大量粒子的运动，是大量粒子分布在空间的疏密波，类似于空气振动形成的纵波，这种看法也与实验矛盾。实验表明单个电子也具有波动性

电子即不是经典的粒子，也不是经典的波

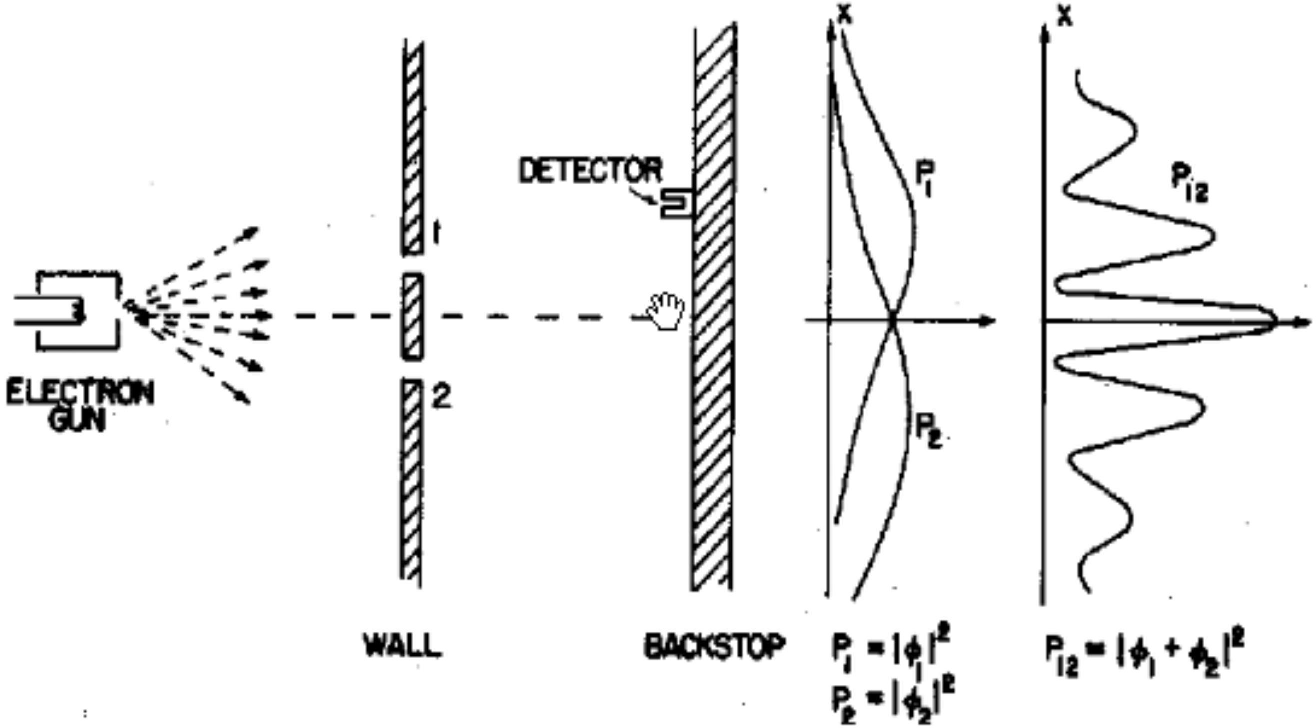
Schrodinger方程所描述的波函数，并不是象经典波那样的代表实在的物理量的波动，而是刻画粒子在空间的几率分布的几率波

$$\left|\Psi\left(\vec{r}\right)\right|^2$$

波函数在某点的强度（绝对值的平方）与在该点找到粒子的几率密度成正比。波函数本身称为几率振幅

由波函数还可以决定粒子的其它各种物理可观察量。所以波函数完全描写了微观粒子（或量子体系）的状态，这种描写在本质上具有统计或概率的特征

电子的双缝干涉现象



实验现象与经典波（光波、声波）的干涉现象类似

ψ的2个子函数 ?

用 $\phi_{1,2}$ 代表分别通过缝1，2的波函数（复函数），

接收屏上干涉条纹的强度正比于

为波函数的两个部防 → 对应一个电子.

$$P_{12}=\left|\phi_1+\phi_2\right|^2=\left|\phi_1\right|^2+\left|\phi_2\right|^2+\left(\phi_1\phi_2^*+\phi_2\phi_1^*\right)$$

$$=P_1+P_2+2\sqrt{P_1P_2}\cos\delta$$

$\delta=\delta_1-\delta_2$ 是两个波函数之间的相差　　相位差値

电子呈现的波动性反映了微观客体运动的一种统计特性，因此波函数也被称为概率波幅

波函数的归一

$\psi\left(\vec{r}\right)$ 和 $c\psi\left(\vec{r}\right)$ 描述的相对几率分布是完全相同的：

对于空间的任意两点 $\vec{r}_1$ 和 $\vec{r}_2$，$c\psi(\vec{r})$ 描述的相对几率为：

$$\left|\frac{c\psi\left(\vec{r}_1\right)}{c\psi\left(\vec{r}_2\right)}\right|^2=\left|\frac{\psi\left(\vec{r}_1\right)}{\psi\left(\vec{r}_2\right)}\right|^2$$

应有 $\int|\psi(r)|^2 dr$

$=1$

与 $\psi(\vec{r})$ 描述的几率完全相同。

几率是相对量，所以将波函数乘以一个常数，它仍然描写量子体系的同一个状态。这个特征使得量子的波动和经典的波动完全不同，**经典波的振幅若增加一倍，则相应的波动能量增加4倍**

设$\Phi = \Phi(\vec{r},t)$ 是某个波函数，按照几率解释，在点 $(\vec{r},t)$ 附近的体积元 $d\tau$ 中发现粒子的几率是：

$$dW(\vec{r},t) = C\left|\Phi(\vec{r},t)\right|^2 d\tau,$$

或者说，粒子的空间几率密度是：

$$w(\vec{r},t) = \frac{dW(\vec{r},t)}{d\tau} = C\left|\Phi(\vec{r},t)\right|^2,$$

因此在全空间发现粒子的几率是：

$$W = \int_\infty w(\vec{r},t)\,d\tau = \int_\infty C\left|\Phi(\vec{r},t)\right|^2 d\tau.$$

根据波函数的统计诠释，很自然地要求粒子不产生，不湮灭，取归一化：

取 C 使 $W = 1$

如果重新选择波函数为 ：

$$\Psi(\vec{r},t)=\sqrt{C}\,\Phi(\vec{r},t),$$

并且直接让

$$w(\vec{r},t)=\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2,$$

便有

$$W=\int_{\infty}w(\vec{r},t)d\tau=\int_{\infty}\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2d\tau=1.$$

$\Psi(\vec{r},t)$ 称为归一化的波函数

波函数的归一化条件有一个直观的理解：只要粒子没有“消失”，在“全空间”中发现粒子就是一个“必然事件”，而在概率论中必然事件的几率可以“归一化”为1

一旦波函数被归一化后，则永远如此

说明：

（1）即使要求波函数是归一的，它仍然有一个整体的位相因子 $e^{i\theta}$（θ 为实常数）不能确定。

与粒子共存的

（2）如果积分

$$\int_{\infty}\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2 d\tau$$

是无穷大，相当于粒子的运动范围没有限制，粒子可以达到无穷远处。这样的波函数就是不能（有限地）归一的

例如平面波（自由粒子的de Broglie波），此时

$$\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2$$

代表“相对几率密度”

推广：N个粒子的系统

对于一个由N个粒子构成的系统，系统的波函数是N个粒子的坐标和时间的复函数：

$$\Psi(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N;t)$$

$$\left|\Psi(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N;t)\right|^2 d^3\vec{r}_1\cdots d^3\vec{r}_N$$

代表

粒子 1 出现在($\boldsymbol{r}_1$，$\boldsymbol{r}_1+\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1$）中，

而且粒子 2 出现在($\boldsymbol{r}_2$，$\boldsymbol{r}_2+\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2$）中，

……

而且粒子 N 出现在($\boldsymbol{r}_N$，$\boldsymbol{r}_N+\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N$）中

的概率

此时波函数的归一化为：

$$\int_{\infty} \left|\Psi(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N; t)\right|^2 d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N = 1$$

可以引入记号表示对全空间的积分

$$d\tau = dx_1\, dy_1\, dz_1 \cdots dx_N\, dy_N\, dz_N$$

波函数的归一化为：

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1$$

粒子数过多时用统计方法解决

态叠加原理

波的干涉、衍射现象的本质原因是它满足叠加原理。微观粒子所显示的波动性提示我们：波函数也应该满足叠加原理

公理

如果$\Psi_{1(2)}$是体系的可能状态，那么

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$$

也是体系的可能状态

$$|\Psi|^2 = |c_1\Psi_1|^2 + |c_2\Psi_2|^2 + c_1^* c_2 \Psi_1^* \Psi_2 + c_1 c_2^* \Psi_1 \Psi_2^*,$$

$c_1^* c_2 \Psi_1^* \Psi_2 + c_1 c_2^* \Psi_1 \Psi_2^*$就是干涉项，是波干涉现象的起因

问：态叠加原理对波函数方程形式提出了什么要求？

一般地说，叠加原理可以写成

$$\Psi = \sum_n c_c \Psi_n.$$

对于一个指定的量子体系，如果我们找到了它的“完备的基本状态”，例如

$$\{\Psi_n\ (n = 1, 2, \cdots)\}$$

那么任何状态都可以由这些基本状态叠加而得到

由于量子态满足叠加原理，一个量子系统的全部状态构成了数学上的线性空间（又称为矢量空间），这个空间称为这个量子系统的Hilbert空间。所以量子力学是一个建立在线性空间上的理论

态叠加原理与薛定谔猫

|核素> = |衰变> + |未衰变>

动量几率分布

动量几率振幅

量子力学表述：

$$\psi_p(\vec{r},t)=e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}$$

ψ (r, t) 是波函数在坐标表象的表示形式，c (p, t) 是波函数在动量表象的表示形式。它们在描述粒子状态方面是等价的，只是具体描述方式不同(参考后续课程：态和力学量的表象、狄拉克符号)

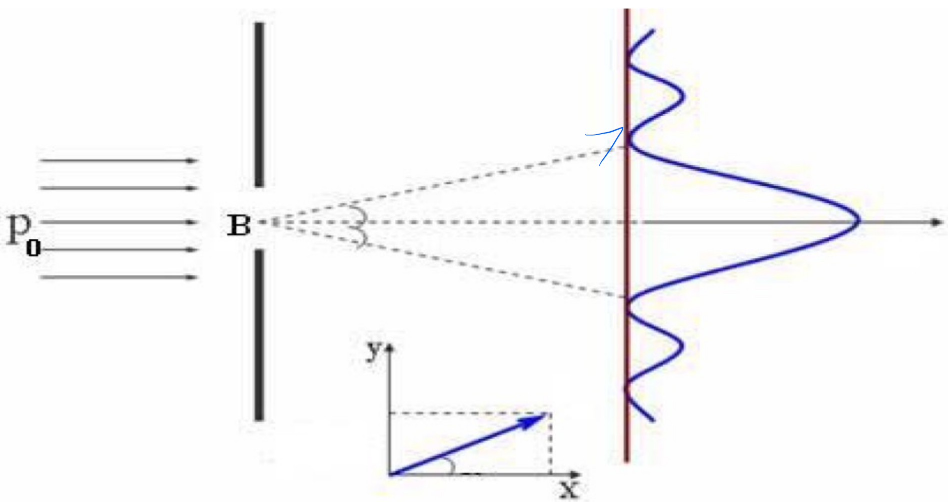
定义 $\psi_p(\vec{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$ 平面波. Fourier 平面波.

$$\psi(\vec{r},t)=\int c(\vec{p},t)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}d^3p$$

$$c(\vec{p},t)=\int\psi(\vec{r},t)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}d^3r$$

$h\nu = E$

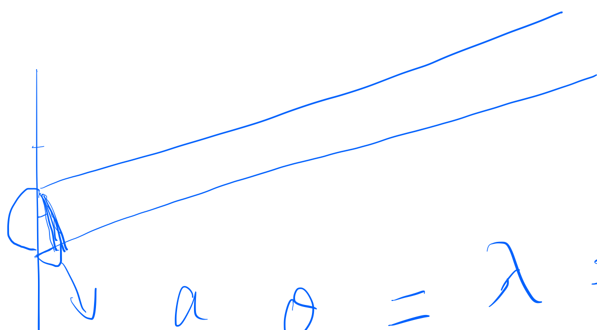
不确定关系浅析



$B \equiv \Delta y$ 是**单缝的宽度，**也是粒子坐标y的不确定度

观测屏上衍射条纹的宽度给出粒子**动量y方向的不确定**度 Δp_y

实验现象：狭缝越窄，衍射条纹越宽



$$\frac{a}{2}\cdot\theta = \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{p_y/\theta}$$

$$p\cdot\theta = \Delta \quad \Rightarrow \quad a p_y = 2h$$

薛定谔方程

给定粒子在时刻t的波函数ψ(r,t)，在后续任意时刻波函数如何变化？(类比:经典力学中的牛顿运动方程，麦柯斯韦电磁运动方程组)

1925年薛定谔在介绍德布罗意波的报告后,德拜指出:“对于波,应该有一个波动方程.”几周之后,薛定谔找到了波函数满足的微分方程 – 薛定谔方程

薛定谔方程应满足: (1)线性 – 波函数线性叠加原理. (2)方程系数不应包含如动量,能量等系统参量 – 方程的解应描述所有可能的粒子状态

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+U(\vec{r})\Psi.}$$

此即单粒子运动的Schrodinger方程(1926)

对 $\Psi(\vec{r},t)=e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}$

$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}\Psi=-\frac{i}{\hbar}E\Psi$, $\nabla^2\Psi=-\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi$.

E与P大小依赖于参数，于是应消去.

注意到 $E=\frac{p^2}{2m}+U(\vec{r})$

$\Longrightarrow$ 即得

$U(\vec{r}) - iV$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+U(\vec{r})\Psi.}$$

此即单粒子运动的Schrodinger方程(1926)

Schrodinger方程是量子力学的一项基本的假设，不是通过某个逻辑证明或严格推导而得到的，它的正确性要受到量子力学在各个领域中的应用而得到验证

例：相对论粒子所满足的Klein-Gorden方程

根据相对论力学，静止质量为m_0的粒子自由运动时，能量-动量关系为：

$$E^2=c^2p^2+m_0^2c^4$$

因此，相对论波动方程为：

$$\left(c^2\hat{p}^2 + m_0^2 c^4 - \hat{E}^2\right)\psi = 0$$

进行代换：

$$E \rightarrow \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \vec{p} \rightarrow -\mathrm{i}\hbar\nabla$$

得到Klein-Gorden方程：

$$\nabla^2\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi - \frac{m_0^2 c^4}{\mathrm{h}^2}\psi = 0$$

可以描述玻色子的相对论性的粒子的运动

均为二阶偏导

几率守恒定律

在非相对论情况下，实物粒子没有产生和湮灭的现象，所以随时间演化的过程中，粒子数目守恒，即几率守恒

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0,$$

$$w = |\psi|^2$$

$$\therefore \frac{\partial w}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi$$

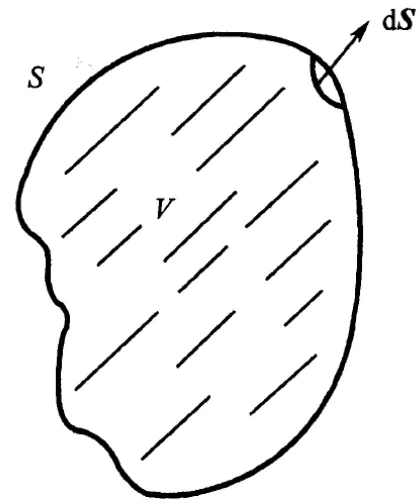
$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi + \frac{U\psi}{i\hbar}$$

$$-\frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi^*$$

这表示了一种守恒定律。因为，对任何体积V，

$$\int_V \frac{\partial w}{\partial t} d\tau = -\int_V \nabla \cdot \vec{J}\, d\tau,$$

等式右方用Gauss定理，得积分形式：



$$\frac{d}{dt}W_V=-\oint_S \vec{J}\cdot d\vec{S},$$

W_V 是在体积V内发现粒子的总几率，

方程左边代表在闭空间V内找到粒子的总概率（或粒子数）在单位时间内的增加，而方程右边（注意负号）代表单位时间内通过包围体积V的封闭曲面S而流入V的概率（或粒子数）

形式上与流体力学的连续性方程和磁力线方程一样

矢量 $d\vec{S}$ 指向V的外边

$\oint_S \vec{J}\cdot d\vec{S}$ 是矢量J穿过封闭曲面S向外的总通量

所以J是“几率流密度”，而上式表现了几率守恒

将体积V扩展到全空间，在非相对论情况下，实物粒子没有产生和湮灭的现象，所以在随时间演化的过程中，粒子数目将保持不变。对于一个粒子而言，在全空间找到它的概率应不随时间改变，即

若$\Psi(\vec{r},t)$满足Schrödinger方程（实际的波函数），则

$$\frac{d}{dt}\int_{\infty}\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^{2}d\tau=-\oint_{\infty}\vec{J}\cdot d\vec{S}=0,$$

几率守恒也就是粒子数守恒

一个粒子既不可能凭空产生，也不可能凭空消失

这一公式也支持了波恩对波函数的统计解释。历史上薛定谔坚持波包就代表粒子本身实体

$$\int_{\infty}\left|\psi\left(\vec{r},t\right)\right|^{2}d^{3}r=\text{常数（与时间无关）}$$

波函数的归一化不随时间改变。在初始时刻若波函数已归一化，则在以后的任何时刻都是归一化的

概率守恒具有定域的性质。当粒子在空间某处的概率减少时，必然在空间某个地方的概率增加了（总概率不变），而且伴随着某种流在两地之间传递

连续性意味着存在某种流

波函数应满足的条件

从波函数的几率解释以及波函数满足二阶微分方程这一要求，一般地说，波函数应该满足以下三个条件：

（1）单值性（波函数是处处单值的）
（2）有限性（波函数是处处有限的）
（3）连续性（波函数及其一阶导数是处处连续的）:由于有波函数对时间和空间的微分,波函数应在时空坐标(r, t)上连续,并且对空间的一阶微分($\nabla\Psi$)也连续,否则方程中空间二阶项发散

但是连续性允许有例外：在势能有无穷大跳跃的地方，波函数的一阶导数可以是不连续的

定态薛定谔方程

若势能U不显含时间，则薛定谔方程为：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})\right]}_{\text{哈密顿算符 } \hat{\mathrm{H}}}\Psi(\vec{r},t)$$

时间算符 $i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$与哈密顿算符 $\hat{\mathrm{H}}$ 都是能量算符

方程怎么解? 左边是时间微商, 右边是坐标微商

把波函数分离变量：$\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})f(t)$

形如

算符作用于波函数 = 常数乘以这波函数

的方程称为该算符的本征方程，常数称为本征值，方程的解称为（该算符的属于该本征值的）本征函数

所以定态Schrödinger方程也就是能量本征方程，而定态波函数也就是能量本征函数

数学上该算符的所有本征函数解构成完备函数系，任何其它函数可以用这组本征函数系展开

$$\hat{H}\psi_E(\vec{r}) = E\psi_E(\vec{r}),$$

定态薛定谔方程

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})}$$

从物理上来讲：E 只有取某些特定值，该方程的解才能满足波函数的单值、有限、连续和归一。特定的E值称为能量本征值，特定的E值所对应的方程称为能量本征方程，相应波函数称为能量本征函数

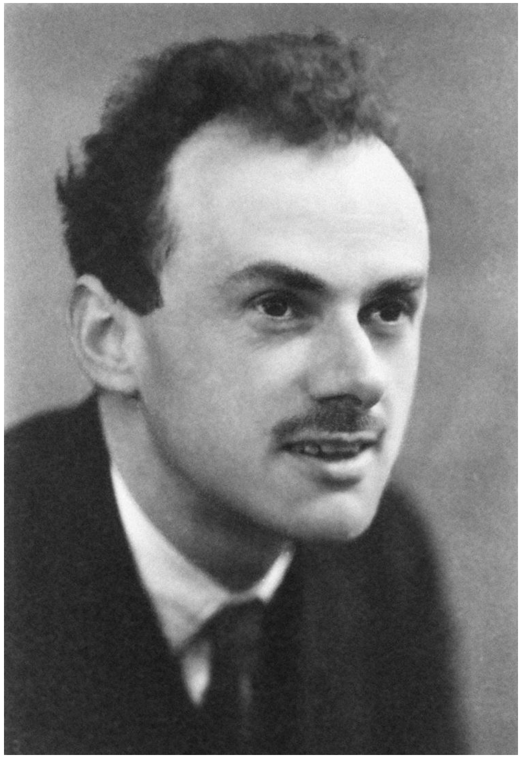
薛定谔方程的一系列定态解(本征解)为

$$\boxed{\Psi_n(\vec{r},t)=\psi_n(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t},\quad n=1,2,3,\cdots}$$

方程的通解可写成定态本征解的叠加

$$\boxed{\Psi(\vec{r},t)=\sum_n c_n\Psi_n(\vec{r},t)=\sum_n c_n\psi_n(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}}$$

最普遍解的形式！

薛定谔方程的适用范围是低速系统(如氢原子系统),在高速情况下，必须使用另外一种方程－狄拉克方程(满足相对论要求).1933年，薛定谔与狄拉克共同获得了诺贝尔物理学奖，以表彰他们发明的方程

多粒子系统的 Hamiltonian 算符是

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\left(\hat{T}_i+U_i\right)+V=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2+U_i(\vec{r}_i)\right)+V(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N)$$

m_i 是第 i 个粒子的质量

∇_i^2 是第 i 个粒子的 Laplace（拉普拉斯）算符

$U_i(\vec{r}_i)$ 是第i个粒子所受到的外部势能

$V(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N)$ 是粒子之间的相互作用势能

参考阅读

薛定谔方程是由低速情况下的能量公式**E=p²/(2m)**量子化得到的,在高能下必须用相对论性的量子化公式(**KG**方程):

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4 \quad \Rightarrow \quad \left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\Psi = \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\Psi$$

这个方程的解有两个问题,一个是负粒子密度问题,另一个是负能量解的问题.为了解决前者,狄拉克创建了狄拉克方程:

$$i\hbar\gamma^0\frac{\partial}{\partial t}\Psi + i\hbar\boldsymbol{\gamma}\cdot\nabla\Psi = mc\Psi$$

其解满足**KG**方程,粒子密度为正,解释了电子自旋,但仍有负能解 – 狄拉克提出负能电子海的解释,预言了反粒子.

后来知道,**KG**方程与狄拉克方程都不是经典波函数的方程,而是标量场(零自旋)与狄拉克场(自旋**1/2**)的场方程,需要对场进行二次量子化 – 量子场论