量子信息基础

第二章：薛定谔方程

授课人：林 星
浙江大学信息与电子工程学院

ppt copied from Prof. Chaoyuan Jin
Revised by Dr. Xing Lin

C2-1 波动方程及其物理意义

课程回顾

- 现代量子力学的出发点——波粒二象性

  a. 爱因斯坦提出波动性和粒子性需要结合起来。
  b. 德布罗意提出物质波假说，汤姆逊通过晶体衍射验证了物质波的存在。
  c. 海森堡得出力学量对易关系。海森堡、玻恩、约当发展了矩阵力学。
  d. 薛定谔从物质波假说出发，得出量子力学的波动方程，波动力学诞生。玻恩提出了几率波概念。
  e. 狄拉克证明了矩阵力学和波动力学的等价性。

量子力学的波动方程

- 微观粒子量子状态用波函数完全描述，波函数确定之后，粒子的任何一个力学量的平均值及其测量的可能值和相应的几率分布也都被完全确定，波函数完全描写微观粒子的状态。
- 因此量子力学最核心的问题就是要解决以下两个问题：

a. 在各种情况下，找出描述系统的各种可能的波函数。

b. 波函数如何随时间演化。

- 这些问题在1925年薛定谔(Erwin Schrödinger, 1887-1961)提出了波动方程之后得到了圆满解决

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi$$

约化普朗克常数　拉普拉斯算符　粒子波函数

粒子的运动方程

- 牛顿第二定律

$$\underline{F} = \underline{m} \cdot \underline{a}$$

力　　质量　加速度

$$-\frac{\partial V(x)}{\partial x} = m \cdot \frac{d^2 x(t)}{dt^2}$$

- 粒子的运动方程

$$m\frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial x}$$

经典波的运动方程

- 波动方程

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - c_0^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = f$$

速度　　源函数

无源情况:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = c_0^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)$$

引入拉普拉斯算符: $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$　得到: $\frac{\partial^2\psi(t)}{\partial t^2} = c_0^2\nabla^2\psi(t)$　或者: $\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = c_0^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}$

- 平面波解

$$\psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t) = A_0 e^{i\left(\vec{\boldsymbol{k}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - \omega t + \varphi\right)}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = -\omega^2 A_0 e^{i\left(\vec{\boldsymbol{k}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - \omega t + \varphi\right)} = -c_0^2 k^2 A_0 e^{i\left(\vec{\boldsymbol{k}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - \omega t + \varphi\right)} = c_0^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}$$

物质波的波动描述

德布罗意假设：动量为 p，能量为 E 的自由粒子，可用一频率为 ν，波长为 λ 的平面波来描述其波动性和粒子性：

$$\Psi = A_0 exp\left(i\left(\vec{\boldsymbol{k}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - \omega t + \varphi\right)\right) = A_0 exp\left(\frac{i}{\hbar}(\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - Et)\right)$$

其中：$\lambda = h/p, \nu = E/h$ 。

上式可改写为:

$$\Psi = A_0 exp\left(i2\pi\left(\frac{\vec{\boldsymbol{n}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}}{\lambda} - \nu t\right)\right)$$

$\vec{\boldsymbol{n}}$ 粒子运动的方向矢量

此即自由粒子的波函数，只能取复指数形式。

可将上述自由粒子波函数的概念推广到外力场中的微观粒子，并且原则上可以找到描述波粒二象性的波函数:

$$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t) = \Psi(x, y, z, t)$$

不同情况的粒子有不同的波函数 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t)$。

方程的引入(1)

- 自由粒子 $E=\dfrac{p^2}{2m}$ $\omega=\dfrac{E}{\hbar}$ $k=\dfrac{p}{\hbar}$

基本想法：描写自由粒子波函数应是所要建立的方程的解

$$\Psi=A_0 exp\left(-\frac{i}{\hbar}(-\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}+Et)\right)$$

从波函数 Ψ 的形式出发，得到： $i\hbar\dfrac{\partial\Psi}{\partial t}=E\Psi$ ………………………………………… ❶

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}&=-\frac{p_x^2}{\hbar^2}\Psi\\ \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}&=-\frac{p_y^2}{\hbar^2}\Psi\\ \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}&=-\frac{p_z^2}{\hbar^2}\Psi\end{aligned}\right\}\Rightarrow \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}=-\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \quad \cdots \text{❷}$$

方程的引入(2)

远小于光速时，粒子的动能和动量的关系: $E=\dfrac{p^2}{2m}$

从❷出发得到:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi=E\Psi \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❸}$$

比较❶和❸可得

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❹}$$

上式即自由粒子的波函数Ψ需要满足的方程，和薛定谔方程只差一项

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V\Psi$$

外场中的粒子

在外力场中，粒子的总能量为动能和势能的和： $E=\frac{p^2}{2m}+V$

公式❶和❸仍然成立：

$$\begin{cases} i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=E\Psi \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi=E\Psi \end{cases}$$

把势能项加入得到：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V\Psi=E\Psi \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❺}$$

组合公式❶和❺得到：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V\Psi}$$

此即薛定谔方程，量子力学的基本方程，方程的解与势函数的具体形式有关。

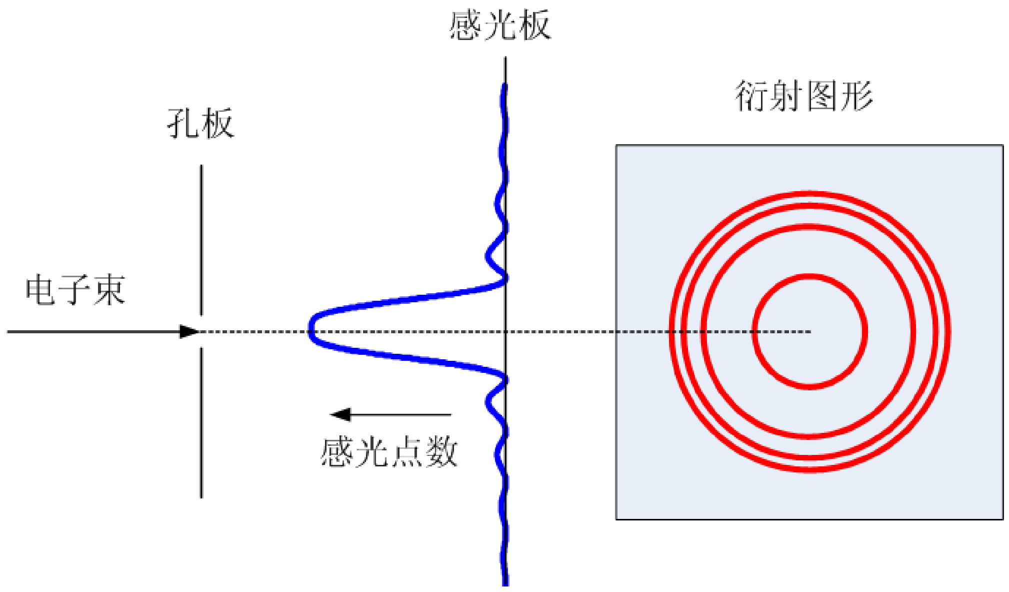
关于薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V\Psi$$

- 以上是薛定谔方程的引入过程（猜测过程），而非证明。基本方程的正确性与否，只有实验才能验证。
- 方程中有虚数i，方程的解总是复函数。
- 方程中对时间只有一阶偏微分，和波动方程不同。因此只要知道初始时刻的值，就可得到积分常数。
- 方程中出现对坐标的二阶偏微分，要求波函数及其一阶导数连续。
- 薛定谔方程是线性方程，和粒子的运动方程不同（牛顿第二定律）。

波函数的物理意义

经典平面波的波动表达式中，$\vec{\boldsymbol{r}}, \vec{\boldsymbol{k}}, E$ 都是有明确物理意义的物理量，所谓的波动即这些物理量随时间和空间的波动。波函数 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t)$ 的物理意义是什么？

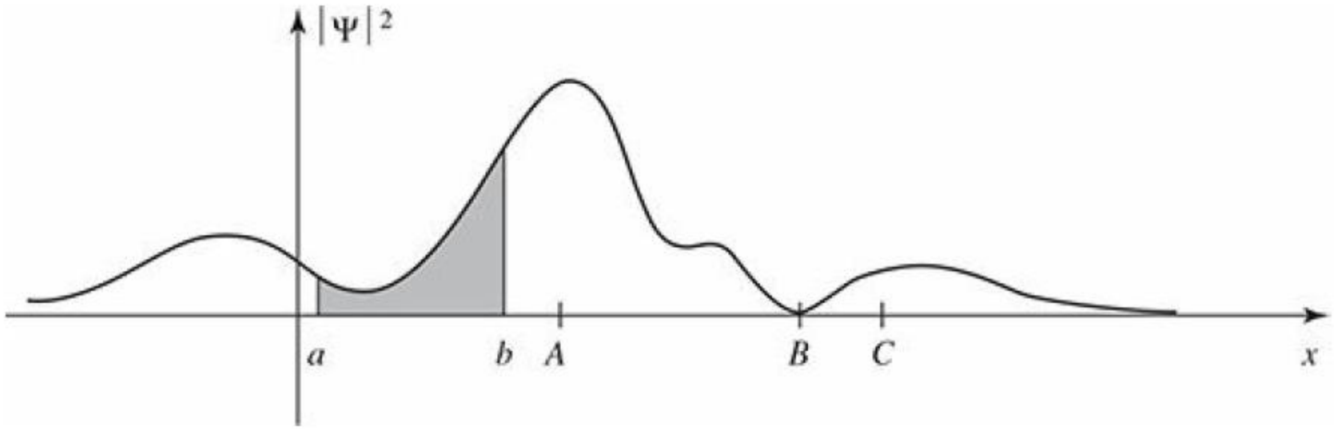


电子束衍射实验

电子束衍射实验的分析

- 波动性：对比光波的衍射实验，电子波的强度正比于波函数的模平方$|\Psi(\vec{r})|^2$，通过测量衍射条纹计算出的波长，与 $\lambda = h/p$ 一致。
- 粒子性：一个电子只能形成一个感光点，一个电子绝不会形成衍射条纹。
- 当电子束流量大，短时间内显示清晰的衍射条纹；当电子一个一个通过，当量少时，杂乱无章，无规律；若时间足够长，能显示衍射条纹，相当于同一电子进行重复实验。这表明，单个电子的行为是随机的，无法精确预测，但服从一定的几率统计。
- 综合以上，衍射图案中，亮条纹对应$|\Psi(\vec{r})|^2$极大，暗条纹对应$|\Psi(\vec{r})|^2$极小。
- 结论：微观粒子出现在空间某处的几率与该微观粒子的波函数 $\Psi(\vec{r})$ 在该处$|\Psi(\vec{r})|^2$的取值成正比。

几率密度



微观粒子在某时刻，某处体积元 $d\vec{r}$ 内出现的几率由密度 $P(\vec{\boldsymbol{r}},t)$表示：

$$P(\vec{\boldsymbol{r}},t)=|\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2=\Psi^*(\vec{\boldsymbol{r}},t)\cdot\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$$

所以上图a,b之间的几率为

$$\int_a^b P(x,t)dx=\int_a^b|\Psi(x,t)|^2dx$$

另有归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)dx=\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2dx=1$$

归一化条件

- 薛定谔方程是线性方程，所以 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t) = A_0\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 和 $\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 都是同一个薛定谔方程的解。
- 但是在计算几率的时候，归一化条件必须被满足。归一化系数推导：

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = |A_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2 dx = 1$$

$$A_0 = \frac{1}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2 dx}} \cdot e^{i\theta}$$

- 另外，可以证明(英文教材29-30页公式1-27的证明) $\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = 0$ 所以归一化条件不受含时薛定谔方程的影响。

波函数的标准条件

- 有了薛定谔方程，以及波函数必须满足的标准条件和归一化条件，原则上只要知道了势场 $V(\vec{\boldsymbol{r}})$ 的分布，就可解出波函数 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$，即确定微观粒子的状态。

- 但波函数需要满足以下两个条件：

a. $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$在 $\vec{\boldsymbol{r}}$ 的变化范围内，有限、单值、连续（含 $\dfrac{\partial\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)}{\partial r}$ 连续）。

b. 归一化条件：

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = 1$$

几率波

- 波函数 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)=A_0\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 和 $\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 实际上描述同一状态。描写同一状态的波函数最多相差一个常数因子。
- 波函数 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 和 $e^{i\theta}\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 实际上描述同一状态。
- 波函数本身没什么物理含义，$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 并不代表某一物理量。但 $|\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2=\Psi^*(\vec{\boldsymbol{r}},t)\cdot\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 有实质的物理含义，即几率密度。
- 微观粒子的波动性：体现在几率密度 $|\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2$ 的波动。因此由 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 描述的波又称为几率波。
- 经典的波动不具有几率性质。
- 知道了微观粒子的波函数 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$，实际上就可以得到描述性质的物理量的取值（量子化取值系列、几率和平均值）。
- 微观粒子的波函数完全描述了微观粒子的状态，$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 又叫态函数。

求物理量的平均值

- 经典力学中，用粒子的坐标和动量可以完全描述粒子的运动状态，原则上可以精确追踪粒子的运动轨迹。微观粒子具有波粒二象性，没有确定的坐标，因而也没有确定的轨道。所以很多时候我们需要求物理量的平均值。

- 已知 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 可以求出 t 时刻粒子 x 坐标的平均值：

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x,t)dx = \int_{-\infty}^{\infty} x|\Psi(x,t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \underline{\Psi^*(\vec{\boldsymbol{r}},t)x\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)}dx$$

与狄拉克量子代数的符号表示顺序一致

- 狄拉克符号体系下：

$$\langle x\rangle = \langle\underline{\Psi}|x|\underline{\Psi}\rangle$$

左矢　右矢

位置和动量平均值

首先，让我们来求一下速度的平均值（英文教材32-33页公式1-33的推导过程）：

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt}=\int x\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2dx \xrightarrow{\text{运用薛定谔方程}} \frac{i\hbar}{2m}\int x\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)dx$$

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt}=-\frac{i\hbar}{2m}\int\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)dx=-\frac{i\hbar}{m}\int\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)dx$$

$$\langle p\rangle=m\frac{d\langle x\rangle}{dt}=-i\hbar\int\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)dx$$

所以位置和动量平均值为: $\langle x\rangle=\int\Psi^*(x)\Psi dx$

$$\langle p\rangle=\int\Psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi dx$$

狄拉克算符： $\langle x\rangle=\langle\Psi|x|\Psi\rangle$

$$\langle p\rangle=\left\langle\Psi\middle|\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\middle|\Psi\right\rangle$$

任意物理量的平均值

考虑任意物理量 $Q(x,p)$

其平均值为：

$$\langle Q(x,p)\rangle=\int\Psi^{*}Q\left(x,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi dx$$

以动能为例

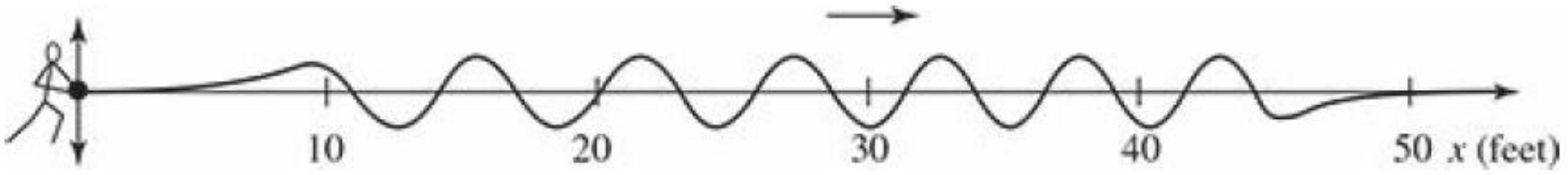
$$T=\frac{1}{2}mv^{2}$$

$$\langle T\rangle=-\frac{\hbar^{2}}{2m}\int\Psi^{*}\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}}\Psi dx$$

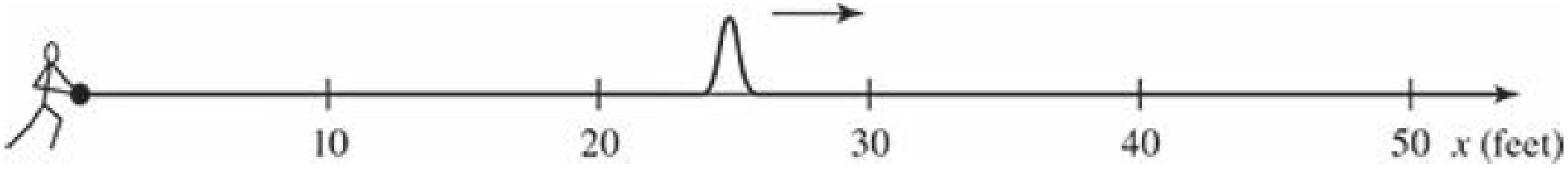
不确定性原理

- 同时测量动量和位置的不精确程度永大于某个固定值，该值可由普朗克常数估计：

$$\sigma_x \cdot \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$$



波长可以精确定义但位置无法精确定义的波



位置可以精确定义但波长无法精确定义的波

态的叠加原理

- 微观粒子具有波动性，会产生衍射图样。而干涉和衍射的本质在于波的叠加性，即可相加性，两个相加波的干涉的结果产生衍射。

- 因此，同光学中波的叠加原理一样，量子力学中也存在波叠加原理。因为量子力学中的波，即波函数决定体系的状态，称波函数为状态波函数，所以量子力学的波叠加原理称为态叠加原理，以区别于经典场景下的波叠加原理。

线性方程

- 在数学上，薛定谔方程是线性偏微分方程。在一定势场下方程往往有多个解 $\Psi_1, \Psi_2, \cdots \Psi_n, \cdots$ 这些解的线性叠加也必然是方程的解：

$$\begin{aligned}\Psi &= c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots + c_n\Psi_n + \cdots \\ &= \sum_n c_n\Psi_n\end{aligned}$$

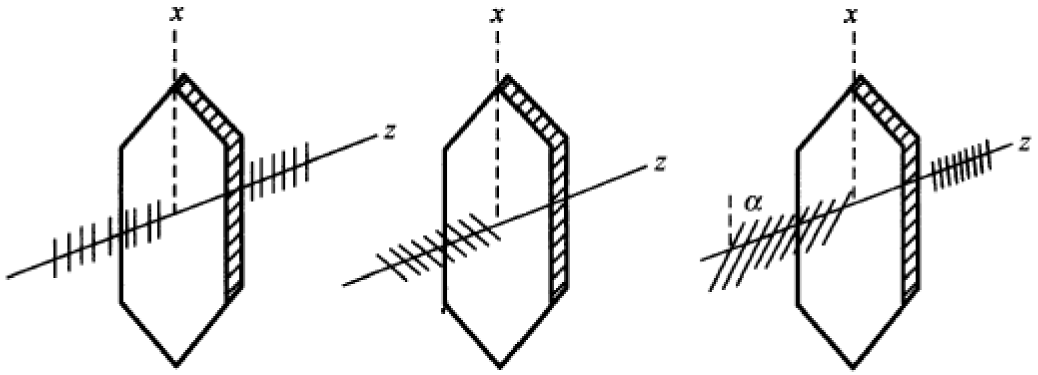
- 在物理意义上， $\Psi_1, \Psi_2, \cdots \Psi_n, \cdots$ 是微观粒子可能具有的一系列状态，这些状态的线性叠加所得到的态 $\Psi = \sum_n c_n\Psi_n$ 也是微观粒子的一个可能态。此即态的叠加原理。

- 但是，量子力学中态的叠加与经典波动的叠加有本质的不同。 对叠加态 $\Psi = \sum_n c_n\Psi_n$ 物理量的测量不确定，各自出现的几率为恒定。

光子偏振态的叠加

如果我们考虑一个光学的线性偏振片。在量子力学里，对于一个光子，究竟是通过偏振片还是被偏振片吸收，只能给予几率性的回答。至于通过晶片的过程中，一个光子怎样改变了偏振态，量子力学理论并不能回答。从量子力学看来，应该按照态叠加原理来理解这个实验：即一个偏振方向与晶轴成α角的光子，部分地处于沿晶轴方向偏振的态ψ_x,部分地处在与晶轴方向垂直的态ψ_y。两个量子态的线性叠加即为：

$$\psi_{\alpha} = \cos\alpha \cdot \psi_x + \sin\alpha \cdot \psi_y$$



参考文献

- 波动方程及其物理意义主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第1.1-1.6小节。
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第2.1-2.4小节的内容。