

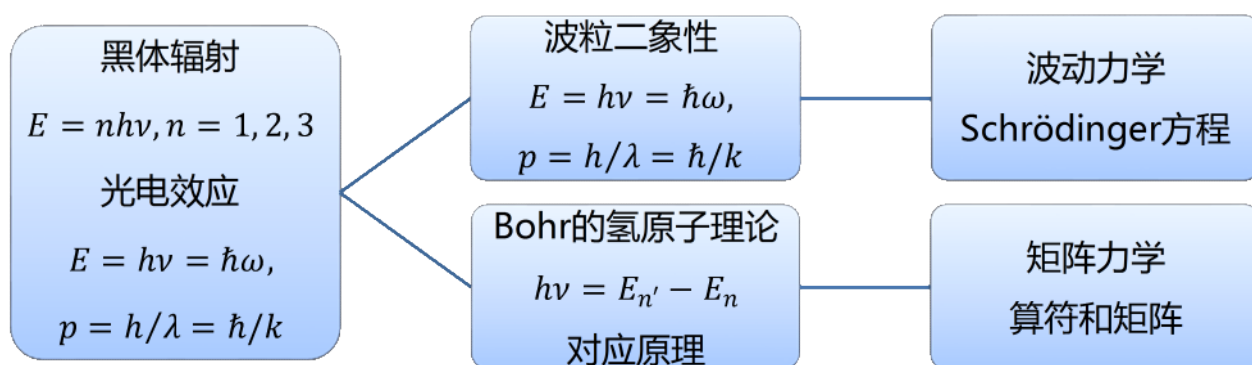
## 第2章：波函数与Schorödinger方程

- ☐ Schorödinger方程
- ☐ 波函数的统计诠释
- ☐ 平均值与算符
- ☐ 态叠加原理

量子力学令人印象深刻，但是一种内在的声音告诉我它并不是真实的。这个理论产生了许多好的结果，可它并没有使我们更接近“老头子”的奥秘。我毫无保留地相信，“老头子”是不掷骰子的。

——Einstein

### ✍ 目前我们所知的量子



### ★ Schrödinger方程

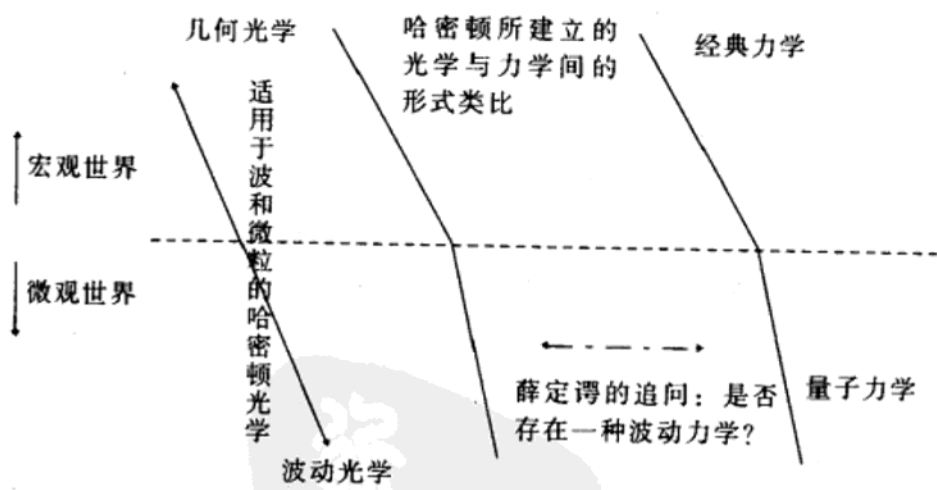
#### ? Debye：既然有波，应该有一个波动方程

Schrödinger 面临的困难是，首先需要解决电子是如何运动的，这需要建立一套动力学理论；然后电子还是波，这需要建立一套波动理论。二者看似是毫不相关的。然而早在18世纪 Hamilton就发现了经典力学和光学之间存在着一定的联系。

#### 💡 自然界以最经济的方式行动——力学和光学的相似性

最短光程原理 Fermat	最小作用量原理 Hamilton, Maupertuis
<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\delta \int_A^B \frac{ds}{u} = 0</math></li><li>• 反射，折射定律</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\delta \int_A^B 2T dt = 0</math></li><li>• Hamilton 正则方程</li></ul>

#### 💡 Schrödinger的灵感



## Schrödinger方程的推导

从 Maupertuis 最小作用量原理出发

$$\delta \int_A^B 2T dt = 0$$

为了将其与最短光程原理作比较，我们需要变换积分变量，即

$$2T dt = p v dt = \sqrt{2m(E - V)} \frac{ds}{dt} dt = \sqrt{2m(E - V)} ds$$

如果力学的最小作用量原理与光学的最短光程原理等价，则需要相速度

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

其中  $C$  是常数。

如何确定这一常数呢？我们假设波粒二象性可以将电子理解为装在一个包络里的许多波的叠加，即波包。那么电子的运动速度

$$v = \frac{\sqrt{2m(E - V)}}{m}$$

应该等于整个波包的群速度（见曾谨言量子力学卷一（第五版）附录1）

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}.$$

我们知道波矢  $k$  的定义为  $k \equiv \omega/u$ ，又由波粒二象性  $E = \hbar\omega$ ，则群速度满足

$$\frac{1}{v_g} = \frac{1}{u} = \frac{d}{d\omega} \left( \frac{\omega}{u} \right) = \frac{d}{dE} \left( \frac{E}{u} \right) = \frac{d}{dE} \left( \frac{E \sqrt{2m(E - V)}}{C} \right),$$

与之相应，电子运动速度可写为

$$v = \frac{\sqrt{2m(E - V)}}{m} = \frac{d}{dE} \left( \sqrt{2m(E - V)} \right).$$

那么由  $v = v_g$  可得  $E = C$ ，于是相速度可写为

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

有了相速度的表达式，我们将波的相速度  $u$  和动力学中的能量以及势能建立起了联系。下面我们考虑电子这一波包的波动方程。与第一章推导平面波方程相类似，我们有

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0$$

考虑单色波

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{x})e^{i\omega t}$$

则波动可写为

$$\nabla^2 \psi + \frac{\omega^2}{u^2} \psi = 0,$$

将相速度 $u$ 的表达式代入，就可以得到不含时的Schrödinger方程

$$\star \nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0$$

注意到与流体力学相比，动力学问题本来并不存在边界条件。这在开始也使Schrödinger非常困惑，他不能想象在没有边界条件的情况下怎能出现本征振动频率。后来，他认识到系数的更复杂形式（势能 $V$ ）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，这在我们以后求解Schrödinger方程时也起了很大的作用。

此外，如果我们想考虑含时演化的话，首先注意到单色波

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-i\omega t} = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$$

于是有

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{-iE}{\hbar} \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar} = \frac{-iE}{\hbar} \psi(\mathbf{r}, t)$$

代入不含时Schrödinger方程，可将其推广到含时Schrödinger方程

$$\star \nabla^2 \psi + \frac{2mi}{\hbar} \dot{\psi} - \frac{2mV}{\hbar^2} \psi = 0$$

## ? $\psi$ 是什么，如何通过Schrödinger方程理解 wave-particle duality

欧文用他的 $\psi$ ，计算起来真灵通；

但 $\psi$ 真正代表什么，没人能够说得清。

——Hückel

在Schrödinger方程提出后，人们对方程中波函数 $\psi$  (wave function) 的含义非常困惑，因为这个方程既是一个波动方程，又包含了动力学量。为了弄清楚波函数的涵义。我们首先回头看一下人们最初对波粒二象性的理解。这里主要介绍两种主流观点

## ■ 波包

最初，人们将电子波理解为某种物质波包，包含多种频率波的一个空间有限尺度的实体结构。但是这一解释存在无法解释的困难。对于自由粒子而言，由 de Broglie 关系式有

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

所以波包的群速度（见曾谨言量子力学卷一（第五版）附录1）

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v$$

等于经典粒子的运动速度。但是由于

$$\frac{dv_g}{dk} = \frac{d^2\omega}{dk^2} = \frac{\hbar}{m} \neq 0$$

波包必然会扩散，变得越来越大。而在实验上从没有观测到很大尺度的电子。另外如果把电子

看作波包，那么衍射后，电子将在空间不同方向传播，这不是波包能解释的（没人见过半个电子在一边，另外一部分电子在另一边）。波包的观点夸大了波动性，抹杀了粒子性。

## 疏密波

与波包相反的一种观点是电子可以看作分布于空间中的疏密波，类似于空气中振动的纵波。然而在做衍射实验的时候，即使电流很弱，电子一个一个通过仪器，只要时间足够长，底板上仍然有衍射花样。这说明波动性并不需要大量电子分布在空间中。这一看法夸大了粒子性，抹杀了波动性。

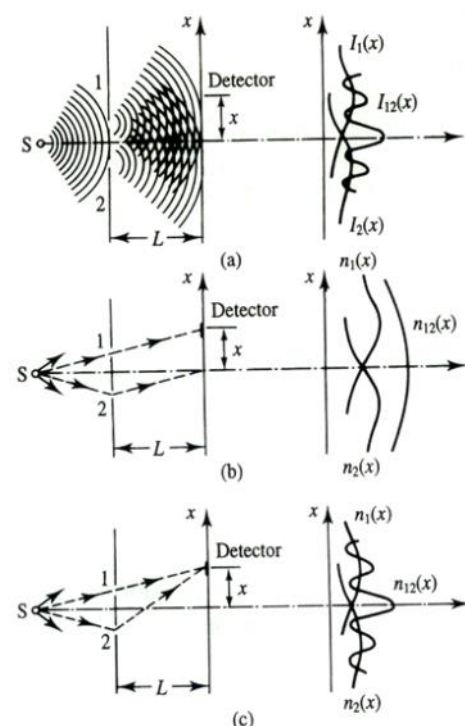
## 究竟如何理解波粒二象性

### 玻恩的波函数统计诠释——骰子物理学 (probabilistic interpretation)

- 对应于空间的一个状态，就有一个由伴随这状态的德布罗意波确定的概率“
- “若与电子对应的波函数在空间某点为零，这就意味着在这点发现电子的概率小到零。”
- 波函数→概率波 $\psi$ 不可测量，不同于经典波幅
- 对于概率分布而言，只有相对概率分布有意义，显然对于概率而言， $\psi$ 与 $C\psi$ 所描述的相对概率是一致的。  
经典波幅乘上一个常数，相应能量会变化。

### 电子的双缝干涉实验 (Double-slit interference)

- 经典光源的干涉——双缝干涉
- 粒子通过双缝: 如果有一个机枪向两孔乱射，那么分别打开孔1和孔2时的强度和同时打开的强度关系为  
 $n_{12}(x) = n_1(x) + n_2(x)$
- 经典粒子并不存在干涉现象。
- 如果s处放一个电子枪，得到了类似经典光的结果
- 无论将入射光强减弱到什么程度只要屏幕曝光足够长，总能观察到干涉图像。
- 按照光量子理论，入射光变成光子一个一个通过狭缝，开始图像没有规律。累计时间长了还是会出现干涉图像



**干涉图像不是微观粒子相互作用产生的，而是个别微观粒子属性的集体表示**



10个电子

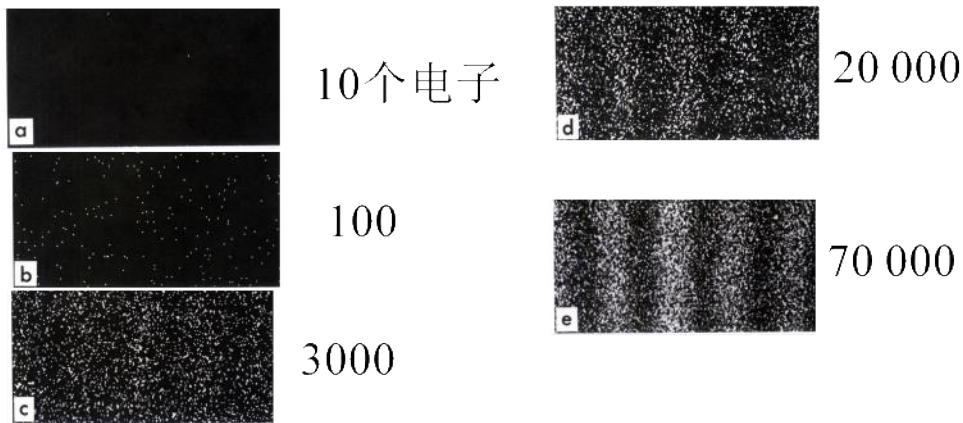
100



20 000

~~~~~

干涉图像不是微观粒子相互作用产生的，而是个别微观粒子属性的集体表示



( 参见群文件视频 )

超乎想象的  
宇宙：量...

★ 电子双缝干涉实验告诉我们，波函数 $\psi$ 是概率波， $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 对应该时刻电子处于 $\mathbf{r}$ 附近的概率。

? 为什么是 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 不是 $|\psi(\mathbf{r}, t)|$

计算电子双缝干涉强度，波的叠加为 $\psi = \psi_1 + \psi_2$ ，则强度为

$$|\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \underbrace{(\psi_1\psi_2^* + \psi_2\psi_1^*)}_{\text{干涉项}}$$

★ 统计诠释对波函数的要求

☐ 归一化 Normalization

既然波函数模平方表示概率，那么将所有概率“加”起来应该等于1

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3x = 1 \quad (d^3x = dx dy dz)$$

☐ 常数（相）因子不定性

对于概率来说，只有相对概率是重要的。比如扔硬币10次向上30次向下与25次向上75次向下描述的概率是一样的，即

$$\frac{|C\psi(\mathbf{r}_1)|^2}{|C\psi(\mathbf{r}_2)|^2} = \frac{|\psi(\mathbf{r}_1)|^2}{|\psi(\mathbf{r}_2)|^2},$$

所以 $C\psi(\mathbf{r})$ 和 $\psi(\mathbf{r})$ 描述的概率波是完全一样的，这就是常数不定性。另外即使是归一化的波函数， $\psi(\mathbf{r})$ 和 $\psi(\mathbf{r})e^{i\phi}$ 描述的概率波也是完全一样的，也就是说波函数还具有相因子不定性

☐ 波函数平方可积

既然波函数乘以一个常数不改变概率，那么我们只需要波函数模仿积分等于正实数就行，再给乘以一个常系数使总概率为一就行，即

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3x = A \quad (A > 0)$$

☐ 归一化因子

我们为使上式总概率为一，可以将波函数乘以常系数 $1/\sqrt{A}$ ，归一化波函数为



$$\int \left| \frac{\psi(\mathbf{r})}{\sqrt{A}} \right|^2 d^3x = A$$

于是我们称常数  $A$  为归一化因子 (Normalization factor)

☐ 单值性

$|\psi(\mathbf{r})|^2$  的值唯一

☐  $|\psi(\mathbf{r})|^2 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$  (散射问题除外)

☐ 大多数情况下，波函数在空间是连续的（ $\delta$ 势等特殊情况除外），其对坐标的微分也连续

★ 多粒子体系的波函数

对于含有多个粒子的体系，例如  $N$  个粒子，它的波函数表示为

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

此时  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3x_1 d^3x_2 \cdots d^3x_N$

表示粒子1出现在  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1)$  中，并且粒子2出现在  $(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2)$  中， $\dots$ ，并且粒子  $N$  出现在  $(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_N + d\mathbf{r}_N)$  中的概率，归一化条件变为

$$\int \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3x_1 d^3x_2 \cdots d^3x_N = 1$$

★ 为简化写法，我们引入符号

$$d\tau = d^3x_1 d^3x_2 \cdots d^3x_N$$

☐  $(\psi, \psi) = \int d\tau |\psi|^2$

💡 不确定关系 (Uncertainty principle) 测不准原理 (误！)

- 1927年，海森堡(Heisenberg)提出不确定关系，反映了微观粒子运动的基本规律，是物理学中一个极为重要的关系式（推导见第四章）

$$\Delta x \Delta p_x \geq h$$

$$\Delta t \Delta E \geq h$$

- 假如  $x$  的位置完全确定 ( $\Delta x \rightarrow 0$ )，那么粒子可以具有的动量  $p_x$  就完全不确定 ( $\Delta p_x \rightarrow \infty$ )
- 反之，当粒子处于  $p_x$  数值完全确定的状态时 ( $\Delta p \rightarrow 0$ )，就无法在  $x$  方向上把粒子固定住，粒子的位置是完全不确定的
- 若粒子在能量状态  $E$  只能停留  $\Delta t$  时间，那么，在这段时间内，能量状态有一个弥散  $\Delta E \geq \frac{h}{\Delta t}$
- 只有当粒子的停留时间无限长（稳态），他的能量状态才是完全确定的
- 波粒二象性：所有的物质粒子都具有波粒二象性，认为任何物体伴随以波，而且不可能将物体的运动和波的传播分开

量子力学两个最重要的公式： $\lambda = h/p$  和  $E = h\nu$



Werner Heisenberg  
(1901 - 1976)  
1932 Nobel Prize

## 禁闭的波（驻波）→量子化

- **不确定关系**：粒子在客观上不能同时具有确定的坐标位置及相应的动量；轨道不存在

只有当粒子的停留时间无限长（稳态），他的能量状态才是完全确定的

- 当  $\hbar \rightarrow 0$  时，量子物理就过渡到经典物理。

## 💡 互补原理（complementarity principle）

一些经典概念的应用不可避免地将排除另一些经典概念的同时应用，而这‘另一些经典概念’在另一些条件下又是描述现象所不可缺少的；必须而且只需将所有这些既互斥、又互补的概念汇集在一起，才能而且定能形成对现象的详尽无遗的描述

—— Bohr



？既然坐标和动量不能同时同时取确定值，没有了相空间，波函数如何处理坐标和动量

## ★ 动量概率分布

既然不能同时用坐标和动量表示波函数，那么我们可以分别用这二者表示波函数  
动量空间中的波函数  $\varphi(\mathbf{p})$  可以看作坐标空间中的波函数  $\psi(\mathbf{r})$  按平面波展开的波幅，即有 Fourier 变换

$$\begin{aligned} \square \quad \psi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \varphi(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3p \\ \square \quad \varphi(\mathbf{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3x \end{aligned}$$

则动量空间中的归一化可表示为

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(\mathbf{p}) \varphi(\mathbf{p}) d^3p &= \iiint_{-\infty}^{+\infty} d^3p d^3x d^3x' \psi'^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \frac{\exp[i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar]}{(2\pi\hbar)^3} \\ &= \iiint_{-\infty}^{+\infty} d^3x d^3x' \psi'^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3x = 1 \end{aligned}$$

即如果坐标空间波函数是归一化的，那么动量空间中波函数也是归一化的。

## ★ 力学量的平均值和算符的引进

？既然在坐标空间中，空间波函数  $\psi(\mathbf{r})$  所描述的状态下，动量等力学量并没有确定的值。那么如何来表示这些力学量

虽然没有确定值，但他们都有概率分布，因而有确定的平均值 (average value) 或者被称为

期望值 (expectation value). 假定波函数已经归一化那么

☐ 坐标平均值  $\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\mathbf{r})|^2 x d^3x$

☐ 势能平均值  $\bar{V} = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\mathbf{r})|^2 V(\mathbf{r}) d^3x$

! 动量平均值  $\bar{\mathbf{p}} \neq \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\mathbf{r})|^2 \mathbf{p}(\mathbf{r}) d^3x$  (不确定性原理), 只有在动量空间中才可以像上述做法那样求动量平均值

? 坐标表象中动量 $\mathbf{p}$ 什么样 (利用Fourier变换将动量空间的平均值变到坐标表象中)

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3x$$

动量平均值

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{p}} &= \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(\mathbf{p})|^2 \mathbf{p} d^3p = \int d^3p \varphi^*(\mathbf{p}) \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}) \\ &= \iint d^3x d^3p \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\exp(i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar)}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}) \\ &= \iint d^3x d^3p \psi^*(\mathbf{r}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} (-i\hbar\nabla) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \varphi(\mathbf{p}) \\ &= \int d^3x \psi^*(\mathbf{r}) (-i\hbar\nabla) \psi(\mathbf{r})\end{aligned}$$

★ 坐标表象里动量变成了操作  $-i\hbar\nabla$ , 我们把力学量对应的这类操作形式叫做算符 (operator)

☐ 动量算符  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$

☐ 动能算符  $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$

☐ 角动量算符  $\hat{\mathbf{l}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$

☐ Hamilton量  $\hat{H} = \hat{T} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$

✍ 任一力学量的平均值

$$\bar{A} = \int \psi^* \hat{A} \psi d^3x = (\psi, \hat{A}\psi)$$

未归一化情况,  $\bar{A} = (\psi, \hat{A}\psi) / (\psi, \psi)$

算符详细讨论见第四章

■ 表象(representation): 表象是指波函数在选取的具体空间讨论 (如果选择在坐标空间, 就叫做坐标表象, 选择动量空间就叫做动量表象), 同样量子态可以看作没有具体的表象。选取某一表象可以理解为投影到某个具体的空间, 这在第四章会详细讨论。

💡 引入算符的目的: 既然由于不确定性原理的存在, 力学量在坐标空间内不一定有确定的观测值, 但他们都有确定的平均值。然而平均值的计算只能在自身表象中 (比如坐标, 势能在坐标表象; 动量动能在动量表象)。要想在坐标空间里求力学量平均值, 只能把力学量转变成相应地对坐标的操作。同样要想在其他表象中求力学量平均值, 也需要把力学量转变成相应地操作。这就是算符引入的目的。

! 力学量的平均值在任一表象下都相等, 即平均值及其演化不依赖具体表象

★ Schrödinger方程

$$\nabla^2 \psi + \frac{2mi}{\hbar} \dot{\psi} - \frac{2mV}{\hbar^2} \psi = 0$$

$$\text{Hamilton 量 } \hat{H} = \hat{T} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$



## Schrödinger方程

$$\begin{aligned}
 \star i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi(\mathbf{r}, t) \\
 &= \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V \right) \psi(\mathbf{r}, t) \\
 &= \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t)
 \end{aligned}$$

## 不含时Schrödinger方程

$$\begin{aligned}
 \star E \psi(\mathbf{r}, t) &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi(\mathbf{r}, t) \\
 &= \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V \right) \psi(\mathbf{r}, t) \\
 &= \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t)
 \end{aligned}$$

这正好与之前Schrödinger推导出来的时间-能量关系一致

$$\star i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = E \psi(\mathbf{r}, t)$$

$V = 0$ 时, Schrödinger方程解为单色波  $\psi(\mathbf{r}, t) \sim e^{\frac{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)}{\hbar}}$  (动量本征态)

## 关于Schrödinger方程的讨论

### 定域的概率守恒

由波函数平方可积, 一个粒子在全空间找到他的概率总和应不随时间改变, 即

$$\frac{d}{dt} \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3x = 0$$

? 能否从Schrödinger方程得到这一点, 另外如果不是在全空间, 而是在固定有限区域 (定

我们用波函数 $\psi$ 得复共轭 $\psi^*$ 乘以Schrödinger方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi$$

减去波函数 $\psi$ 乘以Schrödinger方程的复共轭 (势函数 $V$ 为实函数)

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi^*$$

可以得到

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

在一个有限空间区域 $\Omega$ 进行积分可以得到

$$i\hbar \frac{d}{dt} \int_{\Omega} (\psi^* \psi) d^3x = -\frac{\hbar^2}{2m} \oint_S (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \cdot d\mathbf{S}$$

如果定义

$$\square \rho = \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{概率密度})$$

$$\square \mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \cdot d\mathbf{S} = \frac{1}{2m} (\psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi - \psi \hat{\mathbf{p}} \psi^*) \cdot d\mathbf{S} \quad (\text{概率流密度: 单位时间内通过})$$

则有概率守恒方程

$$\square \frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho d^3x = -\oint_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}$$

即

$$\square \frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

### Gauss定理

$$\int_{\Omega} (\nabla \cdot \mathbf{F}) dV = \oint_S \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S}$$

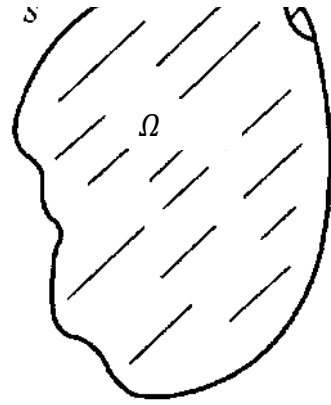


$$\square \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

这与流体力学中的连续性方程类似。如果让  $\Omega \rightarrow \infty$ , 在全空间条件下, 进入的流为0. 于是可以证明

$$\frac{d}{dt} \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3x = 0$$

### 波函数的物理意义



- Schrödinger:  $\rho$  电荷密度?  $\mathbf{j}$  电流密度?
- Born: 概率!  $\rho$  单位体积找到一个电子的概率
  - ? 如果有大量同类粒子, 概率  $\rightarrow$  粒子密度:  $q\rho$  电荷密度,  $q\mathbf{j}$  电流密度。为什么宏观看不到量子波动性
- 光子波动方程即是 Maxwell 方程, 波函数  $\leftrightarrow$  矢势  $\mathbf{A}$
- $\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = -\mu_0 \mathbf{J}$
- 光子: Boson, 可以有大量粒子处于同一状态  $\rightarrow$  宏观效应
- 电子: Fermion, 不能有大量粒子处于同一状态  $\rightarrow$  无宏观效应
- Pauli不相容原理!!
- 波函数描述一个或为数不多的粒子体系, 本身没有经典所对应的意义

📖 初值问题, 传播子 (教材50-51页, 高量有用, 路径积分)

### 💡 不含时 (time-independent) Schrödinger 方程的定态解

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

求解: 分离变量  $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} \Rightarrow f(t) \sim e^{-iEt/\hbar} \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad \text{定态Schrödinger方程} \end{cases}$$

$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$  —— 定态波函数

定态 (stationary state) —— 系统的能量确定, 稳定的状态

? 如何确定定态 Schrödinger 方程 (能量本征方程)  $\hat{H}\psi = E\psi$  中的  $E$

- 对于任何  $E$  都有解, 但不一定有物理意义
- $V$  的边界条件  $\rightarrow$  驻波条件, 分立的  $E$ : 能量本征态 (energy eigenvalue); 分立的  $\psi_E(\mathbf{r})$ :

束缚态, 能量本征函数 (energy eigenfunction)

★ 定态: 初态处于  $\psi(\mathbf{r}, 0) = \psi_E(\mathbf{r})$ ,  $t$  时刻  $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_E(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$

- 概率密度，概率流密度不随时间变化
- 力学量的平均值不随时间变化（坐标表象：针对坐标的操作），取可能测得值的概率不随时间改变（5.1详细讨论）
- 如果初态是能量本征态的叠加  $\psi(\mathbf{r}, 0) = \sum_E C_E \psi_E(\mathbf{r})$ .  $t$ 时刻  $\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_E C_E \psi_E(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar}$  非定态（Schrödinger方程是线性方程）

？  $\hat{H}$ 的可能取值为  $E_1, E_2, \dots, E_n$ , 这些值对应的几率？

- $\psi_{E_1}(\mathbf{r})$ 与 $\psi_{E_2}(\mathbf{r})$ 正交

能量本征方程和复共轭

$$\hat{H}\psi_{E_1}^* = E_1\psi_{E_1}^*, \hat{H}\psi_{E_2} = E_2\psi_{E_2}$$

于是有

$$(\hat{H}\psi_{E_1}, \psi_{E_2}) = E_1(\psi_{E_1}, \psi_{E_2}), (\psi_{E_1}, \hat{H}\psi_{E_2}) = E_2(\psi_{E_1}, \psi_{E_2})$$

两式相减

$$(\hat{H}\psi_{E_1}, \psi_{E_2}) - (\psi_{E_1}, \hat{H}\psi_{E_2}) = \oint_S (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \cdot d\mathbf{S} = 0 \quad (\text{参见49页练习1})$$

$$= (E_1 - E_2)(\psi_{E_1}, \psi_{E_2})$$

于是有正交关系

$$(\psi_{E_1}, \psi_{E_2}) = 0$$

能量本征函数是正交归一的:  $(\psi_{E_i}, \psi_{E_j}) = \delta_{ij}$

$$\begin{aligned} \square \quad \hat{H} &= (\psi, \hat{H}\psi) = \int \sum_E C_E^* \psi_E^*(\mathbf{r}) e^{iEt/\hbar} \hat{H} \sum_{E'} C_{E'} \psi_{E'}(\mathbf{r}) e^{-iE't/\hbar} d^3x \\ &= \sum_E \sum_{E'} C_E^* C_{E'} \int \psi_E^*(\mathbf{r}) e^{iEt/\hbar} E' \psi_{E'}(\mathbf{r}) e^{-iE't/\hbar} d^3x \\ &= \sum_E \sum_{E'} C_E^* C_{E'} e^{i(E-E')t/\hbar} E' \int \psi_E^*(\mathbf{r}) \psi_{E'}(\mathbf{r}) d^3x \\ &= \sum_E \sum_{E'} C_E^* C_{E'} e^{i(E-E')t/\hbar} E' \delta_{EE'} \\ &= \sum_E |C_E|^2 E \end{aligned}$$

- $\hat{H}$ 的可能取值为  $E_1, E_2, \dots, E_n$ , 这些值对应的几率  $|C_{E_1}|^2, |C_{E_2}|^2, \dots, |C_{E_n}|^2$

## ■ Schrödinger 方程的普遍表达式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}\psi = E\psi$$

$N$ 粒子情况

$$\hat{H} = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \right]$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

$$\psi_E = \psi_E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-iEt/\hbar}$$

例如对于含有个 $Z$ 电子的原子

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \text{ 电子间的Coulomb排斥势}$$

$$U(r_i) = -\frac{Ze^2}{r_i^2} \text{ 原子核对电子的Coulomb吸引势}$$

## ★ 态叠加原理

- 波函数  $\rightarrow$  态函数 (state function), 机率幅 (probability amplitude)
- 粒子的状态既可以用  $\psi(\mathbf{r})$  表示 (坐标表象) 也可以用  $\psi(\mathbf{p})$  表示 (动量表象), 二者描述的是同一状态
- 态叠加原理: “波的相干叠加”, “波函数完全描述一个围观体系的状态”
- 测量一个力学量 (比如能量或动量), 实验表明会有很多种可能的结果, 也许为  $E_1$ , 也许为  $E_2$  均可出现, 出现的相对概率是确定的。
- 只能认为描述状态的量子态是粒子许多能量本征态的某种相干叠加。经典无法理解
- 如果体系处于  $\psi_1$  测量某力学量  $A$  所得的结果为  $a_1$ , 处于  $\psi_2$  测量所得的结果为  $a_2$  (两个本征态对应两个本征值), 那么在状态  

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$
 下测量所得结果既可能为  $a_1$  也可能为  $a_2$ , 测量这二者的相对概率是确定的, 这是由于叠加态中  $\psi_1$  和  $\psi_2$  有确切的相对权重和相对相位, 导致叠加态下观测结果的不确定性。
- 态叠加原理与测量密切联系在一起
- Schrödinger 方程是线性方程, Hamiltonian 算符为线性算符
- 测量  $\leftrightarrow$  塌缩: 一次测量结果会是可能值中的任意一个, 比如  $a_1$ 。测量完成过后波函数变为  $\psi_1$ , 这一过程被称为波函数  $\psi$  “塌缩” 到了  $\psi_1$  上