二 . 玻恩对波函数的统计诠释

1. 波函数（wave function）

要具体的应用物质波的概念，就要有物质波的波函数。

平面简谐波 $\xi(x, t) = A\cos(\omega t\text{-}kx)$

复数表示式 $\xi(x,t) = Ae^{-i(\omega t - kx)}$

物质波：一维 Ψ（x, t）； 三维 $\Psi(\vec{r}, t)$

- 波函数Ψ本身并<u>无物理意义</u>，但其模平方

$$\left|\Psi\left(\mathbf{r},t\right)\right|^2 \equiv \Psi\left(\mathbf{r},t\right)^* \Psi\left(\mathbf{r},t\right)$$

表示在 t 时刻，在空间 r处的单位体积中发现光子的概率。称 Ψ 描述的波为概率波

- 光的概率波不象经典电磁波那样是描述某一<u>物理量</u>（电矢量）的波动！

玻恩（M. Born，英籍德国人，1882—1970）的提法把“颗粒性”与“可叠加性” 统一起来，给了波函数一个统计诠释

对单个粒子，$|\Psi|^2$ 给出粒子的概率分布；

对N个粒子，$N|\Psi|^2$ 给出粒子数的分布。

$|\Psi(\vec{r},t)|^2$……称为概率密度。

$\psi(\vec{r},t)$ ……称为“概率（振）幅”。

获得1954年诺贝尔物理学奖

2、概率幅应满足的条件

（1）归一化条件

粒子在空间各点的概率总和应为1，即

$$\int_{(total)} \Psi(\vec{r},t)^* \ \Psi(\vec{r},t)dV = 1$$

（2）自然条件

单值、有限、连续。

（3）状态叠加原理

若波函数 φ_1、 φ_2是某一个系统的两个可能状态，则其线性叠加

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

也是该系统的可能状态

三 . 不确定关系（uncertainty relation）

经典力学中，可用“轨道”来描写粒子的运动，那么轨道的概念在多大程度上适用于微观世界？

1. 不确定关系（测不准关系）（Heisenberg，1927）

动量为 p 的电子沿 z 方向通过狭缝后，假设全部散布在中央亮纹的范围内。

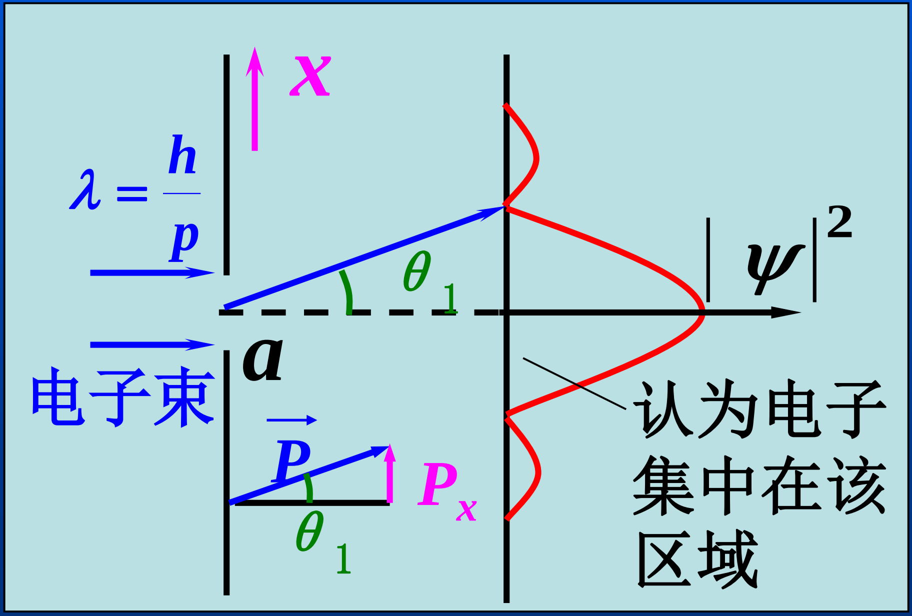
衍射角 θ_1、缝宽 a 和入射波波长 λ 间满足

$$a \sin\theta_1 = \lambda$$

狭缝处的电子

♦ x坐标不确定范围：

$$\Delta x \sim a$$



♦ x方向动量的不确定范围：可由电子能到达屏上的位置来估算

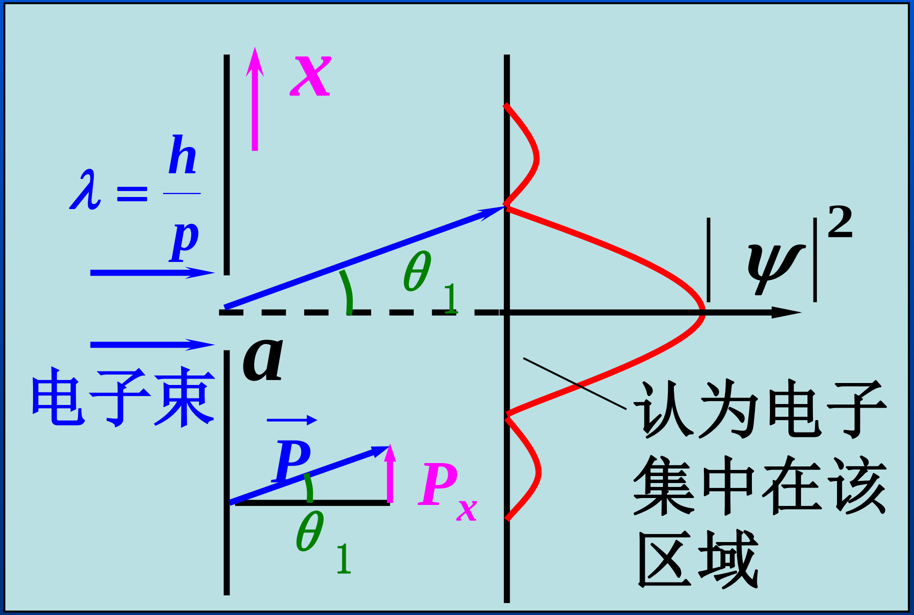
$$\Delta p_x \sim p \sin\theta_1$$

$$\Delta p_x = p\sin\theta_1 = p\frac{\lambda}{a} = p\frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{h}{\lambda}\frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{h}{\Delta x}$$

$$\boxed{\Delta x\,\Delta p_x \sim h}$$

若把其余明纹考虑在内，则有

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h}$$



严格的理论给出坐标与动量的不确定关系为

$$\Delta x\,\Delta p_x \geqslant \hbar/2$$
$$\Delta y\,\Delta p_y \geqslant \hbar/2$$
$$\Delta z\,\Delta p_z \geqslant \hbar/2$$

$$(\hbar = \frac{h}{2\pi})$$

说明：

ⅰ°如果测量电子的在某方向上的坐标，则破坏该方向上的动量，使之产生一个不确定性。对坐标测量得越精确，动量不确定性就越大。反之依然

ⅱ°不确定关系使微观粒子运动“轨道”的概念失去意义

ⅲ°不确定关系是由微观粒子的固有属性决定的，与仪器精度和测量方法的缺陷无关

ⅳ°不确定关系是量子力学中“测量”理论的基本概念

1932年诺贝尔物理学奖获得者

——海森伯

- 德国人
- Werner Karl Heisenberg
- 1901-1976
- 量子力学的创立

推广： 存在不确定关系的一对物理量称为“共轭”物理量。如

坐标与动量；时间与能量；角动量两个分量

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

反映了原子能级宽度$\triangle E$ 和原子在该能级的平均寿命 $\triangle t$ 之间的关系。

激发态

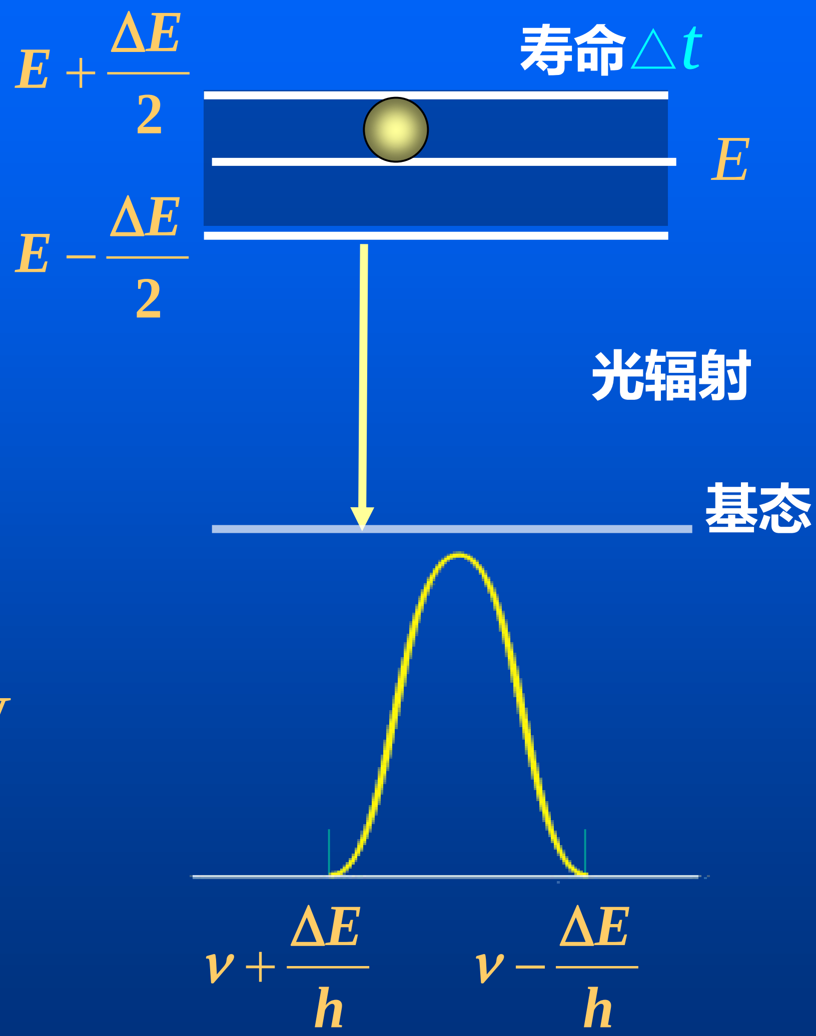
平均寿命 $\triangle t \sim 10^{-8}$ s

能级宽度 $\Delta E \geq \dfrac{\hbar}{2\Delta t} \sim 10^{-8}$ eV

基态

平均寿命 $\triangle t \rightarrow \infty$

能级宽度 $\triangle E \rightarrow 0$



辐射光谱线固有宽度

2. 不确定关系的应用

不确定关系常常可用来做数量级的估算

例1.设子弹 $m = 0.01$kg，枪口直径d = 0.5cm，试用不确定关系估算子弹出枪口时的横向速度的不确定量。

解：子弹出枪口时的横向位置不确定量

$$\Delta x = d = 0.5\,cm$$

设子弹出枪口时的横向速度的不确定量为$\Delta \boldsymbol{v}_x$，则

$$\Delta x \cdot m\Delta \boldsymbol{v}_x \geq \hbar / 2$$

$$\rightarrow \Delta \boldsymbol{v}_x = \hbar / 2m\Delta x = 1.1\times 10^{-30}\ \text{m/s}$$

∴宏观现象中，不确定关系的影响可以忽略。

例2 原子的线度约为 10^{-10} m，求原子中电子速度的不确定量。

解 原子中电子的位置不确定量 10^{-10} m，由不确定关系

$$\Delta x\,\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

电子速度的不确定量为

$$\Delta v_x = \frac{\Delta p_x}{m} \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{6.63\times10^{-34}}{4\times3.14\times9.1\times10^{-31}\times10^{-10}}$$

$$= 5.8\times10^{5}\ \mathrm{m/s}$$

说明

氢原子中电子速率约为 10^{6} m/s。速率不确定量与速率本身的数量级基本相同，因此原子中电子的位置和速度不能同时完全确定，也没有确定的轨道。

例3. 动能$E_k \sim 10^8$ eV的电子射入威尔逊云室中，径迹的线度~10^{-4}cm，问“轨道”概念适用？

分析：电子位置的不确定量 $\Delta x \approx 10^{-4}$cm。由此可计算动量的不确定量

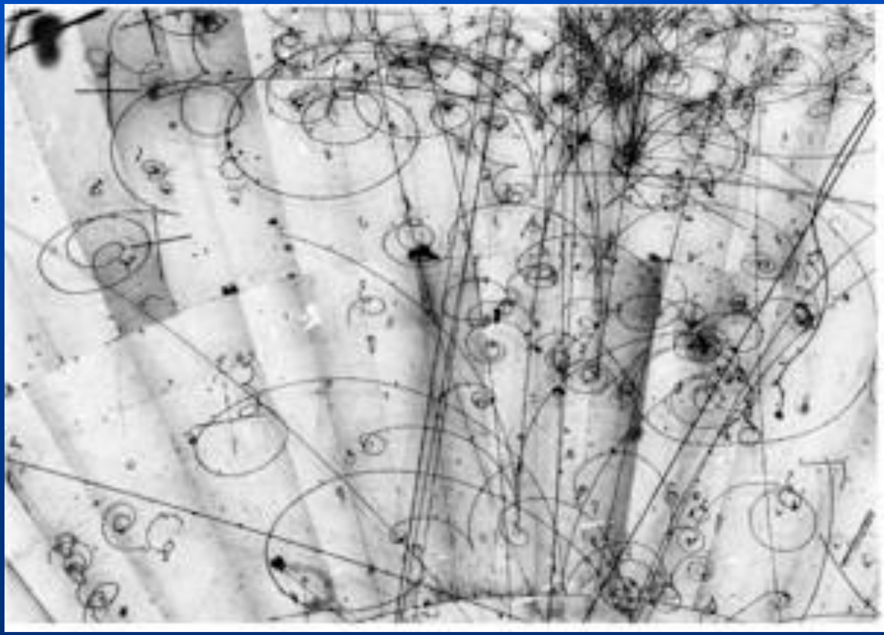
$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2\Delta x} \approx 10^{-28}\ \mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-1}}$$

而电子的动量

$$p = \sqrt{2mE_k}$$

$$\approx 1.8 \times 10^{-23}\ \mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-1}}$$

e⁻和e⁺等粒子在气泡室径迹



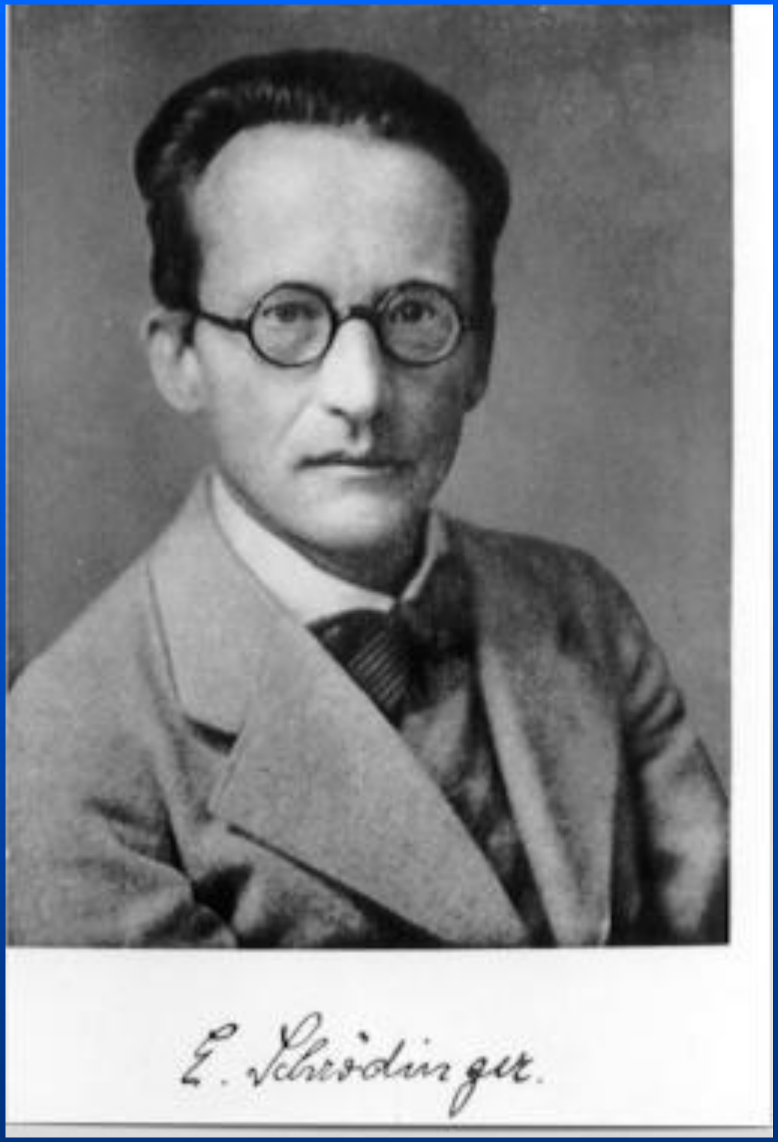
显然，$p >> \Delta p_x$，此情形下，坐标和动量基本上可以认为是确定的，“轨道”概念适用。

§9.5 薛定谔方程
（Schrodinger equation）

1925年德拜指定薛定谔在苏黎世会议上作介绍德布罗意波的报告，之后指出："对于波，应该有一个波动方程。"

几周后薛定谔找到（提出）了波函数满足的微分方程 — 薛定谔方程，从而建立了描述微观粒子运动规律的学科 —量子力学。

薛定谔方程是描述微观粒子的基本方程，同牛顿定律一样，它最初只是一个假定，后来通过实验检验了它的正确性，薛定谔因此获得了1933年的诺贝尔物理奖。



1933年诺贝尔物理学奖获得者
——薛定谔

- 奥地利人
- Erwin Schrödinger
- 1887-1961
- 创立量子力学

一. 自由粒子的薛定谔方程

用物质波波函数描述微观粒子状态，对于一维自由粒子：

$$\Psi(x,t)=\Psi_0 e^{-i(\omega t-kx)}=\Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-px)}$$

$$\therefore \frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}=-\frac{i}{\hbar}E\psi(x,t)$$

$$\therefore \frac{\partial\psi}{\partial x}=\frac{i}{\hbar}p\psi$$

$$\because \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=-\frac{p^2}{\hbar^2}\psi$$

$$\therefore i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=(E-\frac{p^2}{2m})\psi$$

m为自由粒子的质量，自由粒子势能为零，所以 $E=\frac{p^2}{2m}$

得出一维自由粒子运动所遵从的薛定谔方程：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}}$$

推广到三维：

一个动能为*E*和动量为 $\vec{p}$，即波矢为 $\vec{k}=\frac{\vec{p}}{\hbar}$ 的自由粒子，在坐标表象的波函数：

$$\psi_k(\vec{r},t)=\psi_0\exp(-i\frac{Et-\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar})$$

与一维同样处理，可得出：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi_k(\vec{r},t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_k(\vec{r},t)}$$

自由粒子的薛定谔方程

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

——拉普拉斯算符

二. 力学量的算符的引入

回头看看一维自由粒子波函数的微分：

$$\Psi(x,t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - E\ t)}$$

$$\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E\Psi(x,t)$$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \to E}$$

$$\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p_x \Psi(x,t)$$

$$\boxed{-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \to p_x}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \Psi(x,t)$$

$$\boxed{-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} \to p_x^2}$$

得到物理启示：定义能量算符、动量算符和坐标算符分别为：

$$\boxed{\hat{E} \equiv i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\ ,\quad \hat{p}_x \equiv -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\ ,\quad \hat{x} \equiv x}$$

将它们作用到一维自由粒子波函数上，有

$$\hat{E}\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left[\Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - Et)}\right] = E\Psi(x,t)$$

$$\hat{p}_x\Psi(x,t) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\left[\Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - Et)}\right] = p_x\Psi(x,t)$$

$$\hat{x}\,\Psi(x,t) = x\Psi(x,t)$$

三. 势场中的薛定谔方程

若粒子在势场中，先考虑一维势能函数为**U(x,t)**，

则 $E=\dfrac{p^2}{2m}+U(x,t)$ $\xrightarrow[\text{算符}]{\text{推广到}}$ $\hat{E}=\dfrac{\hat{p}_x^2}{2m}+U(x,t)$

又 $\hat{E}\equiv i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$， $\hat{p}_x^2\equiv(-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x})^2=-\hbar^2\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$，

所以有算符等式： $i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\cdot\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+U$

把“算符等式”双方作用在Ψ上，就得到：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2}+U\right]\Psi}$$

一维势场中的薛定谔方程

推广到三维：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r},t)\right]\Psi}$$

引入哈密顿算符**(Hamiltonian operator)**

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r},t)$$

它对应于粒子的总能量

若 $\frac{\partial\hat{H}}{\partial t}=0$ 称 $\hat{H}$ 为能量算符

用哈密顿算符表示薛定谔方程：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\hat{H}\Psi}$$

—非定态薛定谔方程

以上是非相对论、不发生实物粒子产生和淹灭（可发射、吸收）时粒子波函数满足的方程，它是非相对论量子力学的基本方程。

讨论

ⅰ°薛定谔方程 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=\hat{H}\ \Psi(\vec{r},t)$ 是量子力学的一个“基本假定”。

ⅱ°薛定谔方程是线性偏微分方程，所以它的解满足态叠加原理。

若 $\psi_1(\vec{r},t)$ 和 $\psi_2(\vec{r},t)$ 是薛定谔方程的解，

则 $c_1\psi_1(\vec{r},t)+c_2\psi_2(\vec{r},t)$ 也是薛定谔方程的解。

ⅲ°薛定谔方程关于时间是一阶的，这不同于经典波动方程：

$$\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}=u^2\nabla^2\xi$$ （时间二阶）

四. 定态薛定谔方程

常常遇到微观粒子的势能函数 U 与时间 t 无关的稳定的势场问题，这称为定态（**stationary state**）问题。

例如：

- ♠ 自由运动粒子…………$U=0$
- ♠ 氢原子中的电子…… $U(r)=-\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r}$

这时波函数 Ψ 可以用分离变量法分离为一个空间坐标的函数和一个时间函数的乘积。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=\hat{H}\ \Psi(\vec{r},t) \qquad \hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r},t)$$

设 $\Psi(\vec{r},t)=\Phi(\vec{r})\cdot T(t)$ ，

$$i\hbar\frac{dT(t)}{dt}\Phi(\vec{r})=[\hat{H}\Phi(\vec{r})]T(t)$$

双方同除 $\Phi(\vec{r})\cdot T(t)$

则 $i\hbar\frac{dT(t)}{dt}\frac{1}{T(t)}=\frac{1}{\Phi(\vec{r})}\hat{H}\Phi(\vec{r})=E$ **- 常数**

$$\boxed{i\hbar\frac{dT(t)}{dt}=ET(t)} \qquad \boxed{\hat{H}\Phi(\vec{r})=E\Phi(\vec{r})}$$

定态薛定谔方程 $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})]\Phi(\vec{r})=E\Phi(\vec{r})$

- **从数学上来讲：** E **不论为何值该方程都有解**
- **从物理上来讲：** E **只有取一些特定值该方程的解才能满足波函数的条件（单值、有限、连续、归一）；特定的**E **值称为能量本征值。**

五. 力学量算符的本征值和本征函数

当算符 $\hat{A}$ 作用在波函数 ψ_n 上，若其结果是同一个函数乘以一个常量时：

$$\boxed{\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n} \quad （例如 \frac{\partial}{\partial x}e^{ax} = a\cdot e^{ax}）$$

称上式为算符 $\hat{A}$ 的本征方程（**eigenequation**）

A_n 称为力学量 A 的一个本征值（**eigenvalue**）

ψ_n 描述力学量 A 取确定值 A_n 时的本征态

ψ_n 称为相应于 A_n 的本征函数（**eigenfunction**）

能量本征值

能量算符

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

能量本征函数

能量本征值方程

因此，定态薛定谔方程就是能量算符（或哈密顿算符）的本征值问题，求解本征值集合。