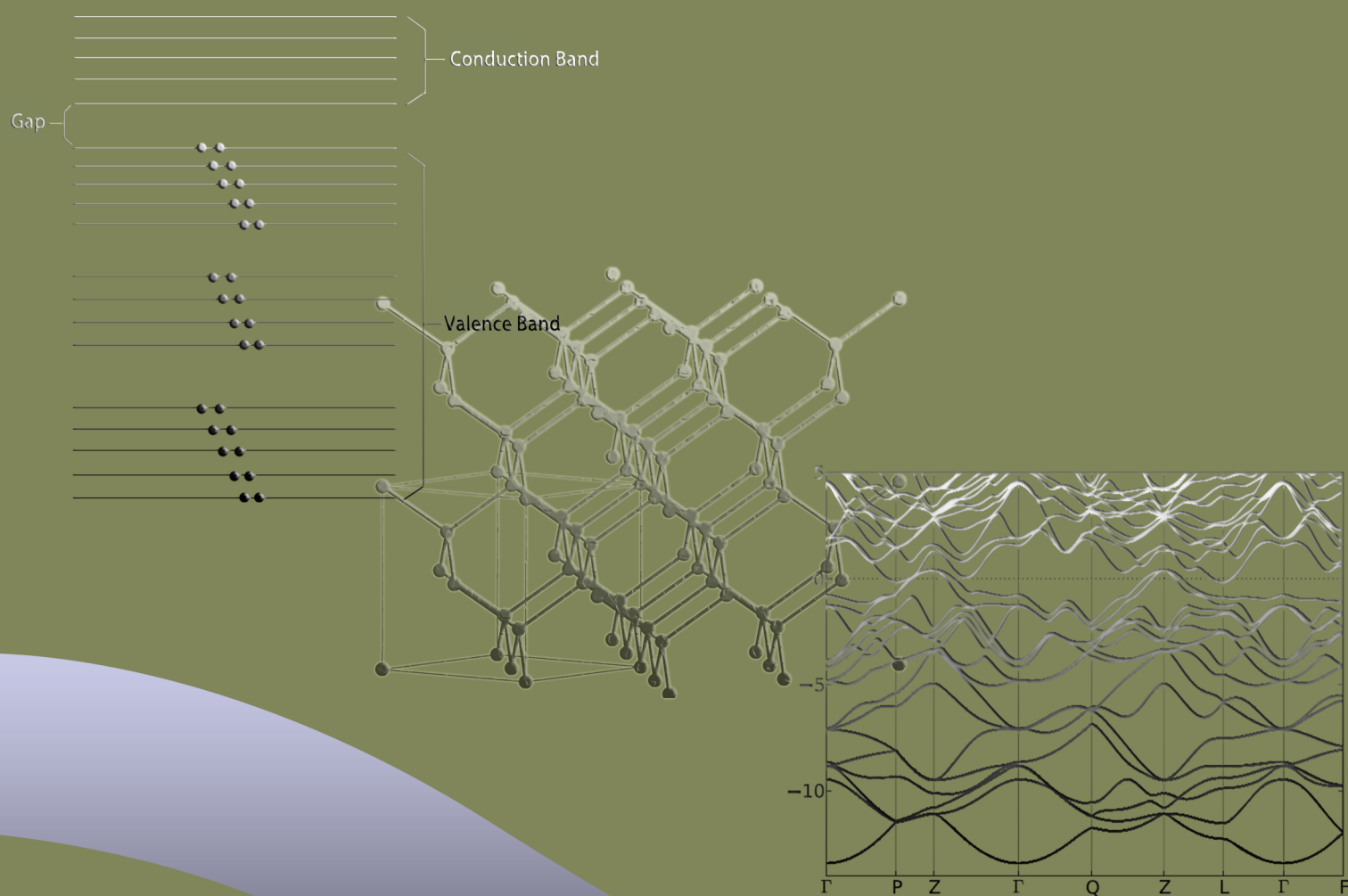


# Queen Mary, University of London

## School of Physics and Astronomy

### 量子力学札记1



## 一、 Planck量子化假设—— $E = h\nu$

热辐射是生活中常见的现象，任何温度的物体都会向外辐射一定波段的电磁波，从红外到可见光范围，现代物理的发展过程中，正是研究黑体辐射问题得到了经典物理无法解释的现象，进而引发了Planck的量子化假设（1900年），后来，Einstein将Planck的量子化假设推广至辐射场（光场，1910年代），解释了光电效应，而后Millikan的定量试验证实了Einstein的光电效应理论，得到了Planck常数的实验值，并与之前的热辐射实验得到的数值吻合（1916年），Compton的散射实验（1925年）则进一步从实验上证明了光的粒子性。在这些理论与实验的基础上，de Broglie提出了物质波的概念，有将波动性带到了实物粒子上，并由此启发了Schrödinger给出了奠定整个量子力学基础的Schrödinger波动方程。

当然，这一切都是源于最初的黑体辐射实验，所谓黑体辐射，是物理学家为探究物体辐射强度与温度之间的关系而建立的实验体系，为排除物体吸收系数本身的干扰（当用外界光源照射研究物体时，物体的辐射必然伴随着对光的吸收），必须保证照射到物体上的光全部被吸收，而黑体辐射实验正是为了满足这一条件而建立的。在一个内部被涂黑的空箱上开一个小孔，当光从小孔进入黑箱后，经过黑箱内部反复的反射、吸收（为加强反射效果还可以在空箱内加入各种障碍），最后只有一小部分入射光从小孔漏出，因此可以近似地认为光全部被黑体（black-body）吸收了，在此基础上探究辐射强度与辐射波长、温度等变量之间的关系才是有意义的。

为了定量描述辐射场，需要引入一系列物理量，首先是辐射场内单位体积内的辐射能分布函数 $f(\nu, \hat{k}, \vec{r}, t)$ ，其中 $\nu$ 为频率， $\hat{k}$ 为单位波矢， $\vec{r}$ 为位矢， $t$ 为时间（这里应该注意光波的单位波矢 $\hat{k}$ 与场点位矢 $\vec{r}$ 之间的区别），于是辐射场的谱密度（频率为 $\nu$ 对应的辐射能密度——这里额密度也是对 $\nu$ 而言）：

$$u(\nu, \vec{r}, t) = \oint f(\nu, \vec{r}, t) d\Omega \quad (1-1)$$

在辐射场各项同性的情况下， $f$ 与 $k$ 无关：

$$\begin{aligned} u(\nu, \vec{r}, t) &= \oint f(\nu, \vec{r}, t) d\Omega \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta f(\nu, \theta, \phi, \vec{r}, t) \\ &= 4\pi f(\nu, \vec{r}, t) \end{aligned} \quad (1-2)$$

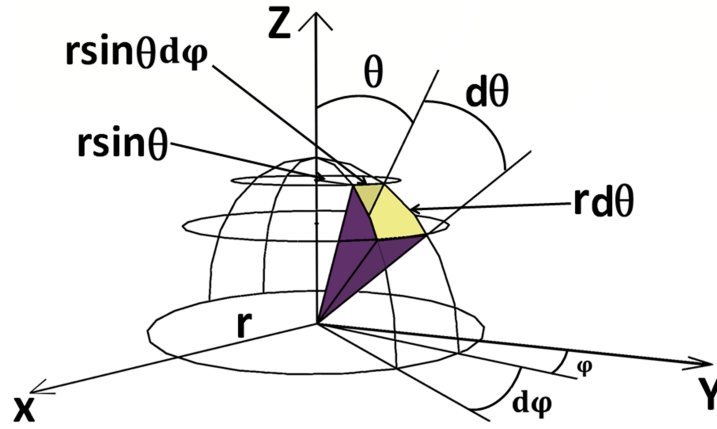
还需要给出单位时间内辐射通量（通过面源 $\Delta\vec{S}$ ）的谱密度 $\Delta\psi(\nu)$ ：

$$\begin{aligned} \Delta\psi(\nu, \vec{r}, t) &= \oint_{(2\pi)} c f(\nu, \hat{k}, \vec{r}, t) \hat{k} \cdot \Delta\vec{S} d\Omega \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin\theta \cos\theta c f(\nu, \theta, \phi, \vec{r}, t) \Delta S \\ &= \pi c f(\nu, \vec{r}, t) \Delta S \end{aligned} \quad (1-3)$$

需要指出式- (1-3) 中的积分之所以是 $2\pi$ 而不是 $4\pi$ 是因为辐射传播的方向性（不能同时沿两个方向传播，而辐射场能谱密度之所以是全方位角积分是因为那里只涉及辐射场能量的分布，并未涉



及传播),  $\theta$  为  $\hat{k}$  与面源  $\Delta\vec{S}$  之间的夹角, 所以  $\cos\theta$  源于  $\hat{k} \cdot \Delta\vec{S} = \cos\theta\Delta S$ , 而  $\sin\theta d\theta d\phi$  则是球坐标下立体角表示 (以面源  $\Delta\vec{S}$  的方向为  $z$  轴), 由于式- (1-2) 与 (1-3) 都涉及了立体角的计算, 这里给出立体角  $d\Omega$  在球坐标系下的表示形式图示: 还有物体的辐射强度  $R$  (单位时间, 单位面积) 及其



图一 球坐标系下的立体角

谱密度  $\gamma(\nu)$  (单位时间, 单位面积) 与照射到物体上的辐射强度  $E$  (单位时间, 单位面积) 及其谱密度  $e(\nu)$  (单位时间, 单位面积):

$$R = \int \gamma(\nu) d\nu \quad (1-4)$$

$$\gamma(\nu) = \frac{d\psi(\nu)}{dS} \quad (1-5)$$

$$E = \int e(\nu) d\nu \quad (1-6)$$

$$e(\nu) = \frac{d\psi'(\nu)}{dS} \quad (1-7)$$

其中  $\psi(\nu)$  与  $\psi'(\nu)$  按照式- (1-3), 分别是物体一定大小的面积上的辐射谱密度与照射到物体一定大小面积上的辐射谱密度, 关于以上引入的各个物理量的单位, 详见赵凯华版《量子物理》。

由式- (1-2) 与 (1-3) 可知:

$$u(\nu) = 4\pi f(\nu, \vec{r}, t) \quad (1-8)$$

$$e(\nu) = \frac{d\psi(\nu)}{dS} = \pi c f(\nu, \vec{r}, t) \quad (1-9)$$

$\Rightarrow$

$$e(\nu) = \frac{c}{4} u(\nu) \quad (1-10)$$

定义吸收系数:

$$\alpha(\nu) = \frac{d\phi''(\nu)}{d\phi'(\nu)} \quad (1-11)$$

其中  $\phi'(\nu)$  为照射到物体上的辐射场强度 (单位时间, 单位面积) 而  $\phi''(\nu)$  为被物体吸收的辐射场强度 (单位时间, 单位面积)。对于  $u_T(\nu)$  而言, 无论体系由何种材料构成, 稳态的  $u_T(\nu)$  应该只与



温度有关，否则就无法使由不同材料构成的体系达到平衡，假设体系由多个区域构成，则每个区域最终与整个体系一起达到了一个平衡状态，因此有：

$$\gamma_1(\nu, T) = \alpha_1(\nu)e_1(\nu, T) \text{ --- 照射强度} \times \text{吸收系数} = \text{辐射强度} \rightarrow \text{平衡} \quad (1-12)$$

$$\gamma_2(\nu, T) = \alpha_2(\nu)e_2(\nu, T) \quad (1-13)$$

⋮

而式- (1-10) 告诉我们，在同一稳态辐射场内，应该有：

$$e_1(\nu, t) = e_2(\nu, t) = \cdots = \frac{c}{4}u_T(\nu) \quad (1-14)$$

所以有：

$$\frac{\gamma_1(\nu, T)}{\alpha_1(\nu, T)} = \frac{\gamma_2(\nu, T)}{\alpha_2(\nu, T)} = \cdots = \frac{c}{4}u_T(\nu) \quad (1-15)$$

这就是Kirchhoff热辐射定律，即物体的辐射本领与吸收系数成正比，对于黑体辐射而言： $\alpha = 1$ ，则由式- (1-15) 可知：

$$\gamma(\nu, T) = \frac{c}{4}u_T(\nu) \quad (1-16)$$

如果实验上测得黑体辐射的能谱密度 $\gamma(\nu, T)$ ，则可以根据式- (1-16) 计算得到辐射场自身的谱密度函数 $u_T(\nu)$ ，在进一步讨论之前需要指出，通常讨论辐射场问题时使用的自变量是 $\lambda$ 而不是 $\nu$ ，在换算的过程中，除了考虑 $\lambda = \frac{c}{\nu}$ 关系式之外，还应该考虑微分关系： $d\lambda = -\frac{\lambda^2}{c}d\nu$ 。

### 1.1 两个定律

**Stefan-Boltzmann定律：**

$$R_T = \sigma T^4 \quad (1-17)$$

其中 $\sigma$ 为常数，称为Stefan-Boltzmann常数，式- (1-17) 表明，物体的辐射强度 $R_T$  与温度的四次方成正比。

**Wien位移定律 (Wien's Displacement Law)：**

$$\lambda_{max}T = b \quad (1-18)$$

其中 $\lambda_{max}$ 指的是辐射谱最大值对应的波长值， $b$ 为常数，Wien位移定律表明，物体温度越高，辐射波长越短，二者乘积为常数，以上两式都可以从经典理论推导得到，也可以从实验上得到验证，问题是，Wien位移定律描述的是物体的辐射波长与温度之间的定量关系，与具体材料的质量以及其他物理量均无关，那么如何从第一性原理出发推导出Wien位移定律呢？Wien位移定律中的常数 $b$ 与我们已知哪个物理常数之间存在什么样的关系呢？（关于物理常数之间的关系，参见Quantum Physics – Berkeley Physics Course 一书关于Planck假说的介绍），为了解决这个问题，早期的物理学家给出了不同的尝试。



## 1.2 两个公式

Wien公式:

$$u_T(\lambda) = \frac{\alpha c^2}{\lambda^5} e^{-\beta c/\lambda T} \quad (1-19)$$

或:

$$u_T(\nu) = \frac{\alpha \nu^3}{c^2} e^{-\beta \nu/T} \quad (1-20)$$

Rayleigh-Jeans公式:

$$u_T(\lambda) = \frac{8\pi}{\lambda^4} k_B T \quad (1-21)$$

或:

$$u_T(\nu) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} k_B T \quad (1-22)$$

后来的实验证明, Wien公式与Rayleigh-Jeans公式都不能与实验获得的黑体辐射曲线很好的吻合, 其中Wien公式在短波部分与实验结果吻合, 而长波部分却出现系统性偏离, Rayleigh-Jeans公式正好相反, 短波部分与实验结果偏离较大, 尤其是当 $\lambda \rightarrow \infty$ 时, 由式-(1-21)可以看出, 此时的辐射场区域无穷, 这显然是物理上无法接受的!

## 1.3 经典物理遇到的困难

在经典物理框架内, 可以将物体与辐射场的作用简化成谐振子在辐射场内的振动来研究, 也就是将物体的能量的“携带者”或者传播能量的“传播子”抽象成谐振子, 每一种频率的谐振子携带着特定的能量, 同时, 统一频率的谐振子可能有很多种, 其个数称为对应频率谐振子的模数——即振动模式的数目, 于是在辐射场中的谐振子达到平衡时应有:

$$u_T(\nu) = g(\nu) \bar{\epsilon}(\nu, T) \quad (1-23)$$

其中 $u_T(\nu)$ 指辐射场能谱密度,  $g(\nu)$ 就是与频率 $\nu$ 对应的振动模数 (单位体积), 而 $\bar{\epsilon}(\nu, T)$ 给出的是相应频率的谐振子的能量平均值。为得到谐振子振动模数的表达式, 考虑一维的谐振子, 稳定情况下, 谐振子形成一维的驻波, 如果物体的尺度为 $L$ , 谐振子波长为 $\lambda$ , 则形成驻波的条件为:

$$L = n \frac{\lambda}{2} \quad (1-24)$$

考虑波数 $k$ 的定义 (关于波数 $k$ 的具体含义, 后面的部分还有相应的讨论), 可以得到:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n\pi}{L} \quad (1-25)$$

现在看来, 这实际上就是 $k$ 空间波函数的周期边界条件! 继续在 $k$ 空间考虑问题, 由式-(1-25)可知, 相邻两个 $k$ 取值 (一维) 的间隔为:  $\pi/L$ , 换句话说, 每一个占据的长度为 $\pi/L$ , 则在三维的情况下,  $k$ 空间每个 $k$ 占据的体积为:  $(\pi/L)^3$ , 于是单位体积内 $k$ 的个数为:  $(L/\pi)^3$ , 考虑谐振子在辐射场中的振动, 辐射场的波动传播是有方向性的, 因此谐振子在辐射场的影响下振动模式也是有方向性的, 换句话说, 在计算一维态密度 (单位长度内 $k$ 取值的个数) 时, 沿着正负两个



方向的 $k$ 值是不能同时取到的，即三维 $k$ 空间谐振子振动模数密度（后来熟知的“态密度”）应该为： $(1/2)^3(L/\pi)^3$ ，于是在半径为 $k$ 的球内（波数 $k$ 由0变化至 $k$ 对应的就是一个球）谐振子振动模数为：

$$\begin{aligned} N(k) &= \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi k^3 \cdot \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \\ &= \frac{k^3 L^3}{6\pi^2} \end{aligned} \quad (1-26)$$

考虑到：

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} \quad (1-27)$$

可得：

$$N(\nu) = \frac{4\pi\nu^3 L^3}{3c^3} \quad (1-28)$$

考虑到光波（因为这里的辐射场指的就是光场）为横波，对应每一个 $k$ 值（矢量 $\vec{k}$ 的方向实际上指的就是光波的传播方向，这一点也可以从后面的讨论中看出原因）应该有两种独立的偏振态（用现在量子力学的观点看，这实际上对应光量子自身的两种内禀量子态），因此可以得到单位体积内与频率 $\nu$ 对应的谐振子振动模数密度：

$$g(\nu) = \frac{2}{L^3} \frac{dN(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad (1-29)$$

按照经典力学的Boltzmann正则分布（normal distribution） $e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$ ——谐振子能量为 $\epsilon$ 的概率为 $e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$ ，因此有：

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \frac{\int_0^\infty \epsilon e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon}{\int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon} \\ &= \frac{-k_B T e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \epsilon \Big|_0^\infty + \int_0^\infty k_B T e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon}{-k_B T e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \Big|_0^\infty} \\ &= \frac{0 - 0 - (k_B T)^2 e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \Big|_0^\infty}{-k_B T e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \Big|_0^\infty} \\ &= \frac{(k_B T)^2}{k_B T} = k_B T \end{aligned} \quad (1-30)$$

综合式- (1-23)、(1-29) 以及 (1-30) 可得：

$$\begin{aligned} u_T(\nu) &= g(\nu) \bar{\epsilon}(\nu, T) \\ &= \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \end{aligned} \quad (1-31)$$

这就是式- (1-22) 给出的Rayleigh-Jeans公式，可见Rayleigh-Jeans公式的成立是尤其经典物理基础的，Rayleigh在后来的推导过程中发现，只要是在经典物理的框架内，是无法回避式-(1-22)给出的Rayleigh-Jeans 关系式的，而前面已经讨论了，这一公式带来的直接后果是当辐射场波长趋于0（频率趋于无穷）时，由Rayleigh-Jeans公式给出的辐射场谱密度趋于无穷，在物理学的发展过程中，这被称为“紫外灾难”！





#### 1.4 Planck的量子化假设

为了解决经典物理在解释黑体辐射上遇到的困难，Planck先是在Wien公式与Rayleigh-Jeans公式的基础上利用内插法得到了经验性的Planck公式，实验发现Planck给出的黑体辐射场能谱密度表达式与实验的结果在长波与短波部分吻合的都相当好，为了从物理上解释得到的”正确“（当时还不确定它的正确性，因为只是实验上吻合的比较好，还没有理论上的支持），Planck提出了谐振子能量的量子化假设，即：

$$\epsilon = \epsilon_0, 2\epsilon_0, 3\epsilon_0, \dots \quad (1-32)$$

其中 $\epsilon_0$ 是一个特定的能量单元，于是按照经典的Boltzmann分布，式- (1-30) 的积分形式退化为求和级数：

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}(\nu, T) &= \frac{\sum_0^{\infty} n\epsilon_0 e^{-\frac{n\epsilon_0}{k_B T}}}{\sum_0^{\infty} e^{-\frac{n\epsilon_0}{k_B T}}} \\ &= -\left[\frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(\sum_0^{\infty} e^{-n\epsilon_0 \beta}\right)\right]_{\beta=\frac{1}{k_B T}} \end{aligned} \quad (1-33)$$

而式中的 $\sum_0^{\infty} e^{-n\epsilon_0 \beta}$ 可由等比级数（无穷级数）求和公式给出：

$$\sum_0^{\infty} e^{-n\epsilon_0 \beta} = \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_0 \beta}} \quad (1-34)$$

将式- (1-34) 带入 (1-33) 可得：

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}(\nu, T) &= -\frac{\partial \ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\epsilon_0 \beta}}\right)}{\partial \beta} \Big|_{\beta=\frac{1}{k_B T}} \\ &= \frac{\partial \ln(1 - e^{-\epsilon_0 \beta})}{\partial \beta} \Big|_{\beta=\frac{1}{k_B T}} \\ &= \frac{\epsilon_0 e^{-\epsilon_0 \beta}}{1 - e^{-\epsilon_0 \beta}} \Big|_{\beta=\frac{1}{k_B T}} \\ &= \frac{\epsilon_0}{e^{\frac{\epsilon_0}{k_B T}} - 1} \end{aligned} \quad (1-35)$$

于是在Planck的量子化假设下可得：

$$u_T(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{\epsilon_0}{e^{\frac{\epsilon_0}{k_B T}} - 1} \quad (1-36)$$

需要指出的是，虽然Planck提出了谐振子能量的量子化假设，但是整体的推导框架还是经典的——利用了经典的Boltzmann分布，而Wien根据经典的热力学理论原理证明，黑体的辐射谱必须具有如下的函数形式：

$$\gamma(\nu, T) = c\nu^3 \psi\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (1-37)$$

$\Rightarrow$

$$u_T(\nu, T) = \frac{4}{c} \gamma(\nu, T) = 4\nu^3 \psi\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (1-38)$$



其中 $\psi$ 式待定的函数形式，所以既然Planck的推导中，除了假设谐振子能量的量子化仍沿用了经典的理论，那么得到的Planck公式还是应该满足式- (1-38) 的基本形式，因此对比式- (1-36) 与 (1-38) 可以看出，只有在 $\epsilon_0 \propto \nu$ 时，以上两式才能吻合（主要是 $\nu$ 的幂次），于是Planck的假设中，谐振子的能量单元可以写成：

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-39)$$

其中 $h$ 就是Planck根据自己的假设给出的常数，后来称为Planck常数，将式- (1-39) 带入到 (1-36) 中可以得到：

$$u_T(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (1-40)$$

写成以 $\lambda$ 为自变量的形式（考虑到之前给出的 $\lambda$ 与 $\nu$ 之间的换算关系）：

$$u_T(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (1-41)$$

这就是Planck在谐振子能量量子化假设的基础上给出的黑体辐射能谱密度的最终表达式，在此表达式的基础上可以进一步推导出Wien位移定律（此处不做讨论），值得指出的是，最初Planck提出的量子化假设，只是为了解释黑体辐射问题，而且针对的对象也只是谐振子的能量量子化，并未对辐射场（光场）本身提出量子化的假设，但是就像刚开始提到的那样，后来由于光电效应以及Compton散射现象的发现，使得物理学家进一步将Planck的量子化假设推广到了辐射场本身进而得出了光的波粒二象性的结论，并最终为现代量子力学的发展奠定了基础。

## 二、 de Broglie物质波—— $p = \hbar k$

20世纪初期对光的研究逐渐揭示了光的粒子性的一面，由于光显然是具有波动性的，这一点已经通过大量的衍射实验证明了，这就使物理学家相当的困惑，如何将粒子性与波动性统一到一种物质上呢？这在波函数的概念引入之前确实是一个棘手的问题，关于这个问题的思考，de Broglie在他的博士论文中（1924年）给出了一种想法，既然波动性与粒子性可以在光的身上共同存在，那么微观粒子具有波动性也是可以接受的，这个想法最终在de Broglie的博士论文中有了完整的体现，de Broglie第一次提出了物质波的概念，并给出了物质波动量的表达式，由于de Broglie的推导过程中应用了相对论条件下动量与能量之间的关系，因此这里首先介绍相对论体系中，几个经典物理量之间的关系。

首先给出经典力学中动量的表达式：

$$\vec{p} = m\vec{v} \quad (2-1)$$

其中 $m$ 为物体的质量，在经典物理中，是不随着物体的运动速度变化的（不考虑经典物理中的变质量问题，例如雨滴下落过程中质量可能会随着速度变化），但是在相对论框架内，无论是否是变质量问题，物体的质量都不再是一个恒定值，而是随着物体的运动速度而变化，给出物体的相对论质量：

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (2-2)$$





$m_0$ 是物体的静止质量， $v$ 为物体的运动速度（这里的“静止”与“速度”都是相对于观察者的），因此相对论动量形式为：

$$\vec{p} = \frac{m_0 \vec{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (2-3)$$

需要指出，首先在 $v \ll c$ 的情况下， $m \approx m_0$ ，这意味着相对论质量在物体运动速度远小于光速的情况下退化为经典质量，其次是当 $v \rightarrow c$ 时， $m \rightarrow \infty$ ，这意味着当物体的运动速度接近光速时，物体的相对论质量趋于无穷，任何作用力都不能再使物体加速，物体的运动速度因此只能无限趋近于光速而达不到光速，最后，当 $v = c$ 时，只有在 $m_0 = 0$ 的情况下才能使式- (2-2) 成立，即以光速运动的“物体“没有静止质量——光子（但是这并不意味着光子没有”动质量“，这一点从后面的讨论中可以看出）。

接下来给出的是相对论动能，由动能的定义式应有：

$$\begin{aligned} E_k &= \int \vec{F} \cdot d\vec{r} \\ &= \int \frac{d\vec{p}}{dt} \cdot d\vec{r} \\ &= \int \vec{v} \cdot d\vec{p} \\ &= \vec{p} \cdot \vec{v} - \int \vec{p} \cdot d\vec{v} \\ &= \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - \int_0^{\vec{v}} \frac{m_0 \vec{v}_x}{\sqrt{1 - \frac{v_x^2}{c^2}}} d\vec{v}_x \\ &= \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - \int_0^{\vec{v}} \frac{m_0 v_x}{\sqrt{1 - \frac{v_x^2}{c^2}}} dv_x \quad \vec{v}_x \text{与} d\vec{v}_x \text{这里可认为同向} \\ &= \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - \int_0^{\vec{v}} \frac{\frac{1}{2} m_0 d(v_x^2)}{\sqrt{1 - \frac{v_x^2}{c^2}}} \\ &= \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - \frac{1}{2} m_0 c^2 \int_0^{\vec{v}} \frac{d(\frac{v_x}{c})^2}{\sqrt{1 - \frac{v_x^2}{c^2}}} \\ &= \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - \frac{1}{2} m_0 c^2 \int_0^{(\frac{v}{c})^2} \frac{dx}{\sqrt{1 - x}} \\ &= \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} + m_0 c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} - m_0 c^2 \\ &= \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - m_0 c^2 \\ &= mc^2 - m_0 c^2 \end{aligned} \quad (2-4)$$

通常将式——(2-4) 写成：

$$E = mc^2 = m_0 c^2 + E_k \quad (2-5)$$



这就是由Einstein给出的经典的质能方程，其中 $E = mc^2$ 表示物体所具有的总能量，由两部分组成：静止能量 $m_0c^2$ 与相对论动能 $E_k$ ，进一步， $\frac{(2-3)}{(2-5)}$ ：

$$\frac{\vec{p}}{E} = \frac{\vec{v}}{c^2} \Rightarrow \vec{v} = \frac{c^2}{E} \vec{p} \quad (2-6)$$

将式- (2-6) 带入 (2-3) 可得：

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \frac{m_0 \frac{c^2}{E} \vec{p}}{\sqrt{1 - \frac{c^2}{E^2} p^2}} \\ \Rightarrow p^2 &= \frac{m_0^2 \frac{c^4}{E^2} p^2}{1 - \frac{c^2}{E^2} p^2} \\ \Rightarrow 1 - \frac{c^2}{E^2} p^2 &= m_0^2 \frac{c^4}{E^2} \\ \Rightarrow E^2 - c^2 p^2 &= m_0^2 c^4 \\ \Rightarrow E^2 &= (m_0 c^2)^2 + p^2 c^2 \\ &= E_0^2 + p^2 c^2 \end{aligned} \quad (2-7)$$

对于光子而言，由前面的讨论可知， $m_0 = 0$ ，所以：

$$E^2 = p^2 c^2 \Rightarrow E = pc \quad (2-8)$$

由Planck的量子化假设(1900年，参见第—部分)：

$$E = h\nu, \quad \nu \text{为光子（波）频率} \quad (2-9)$$

可得：

$$\begin{aligned} E &= h\nu = pc \\ \Rightarrow \\ p &= \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \end{aligned} \quad (2-10)$$

同时：

$$\begin{aligned} E &= h\nu = mc^2 \\ \Rightarrow \\ m &= \frac{h\nu}{c^2} \end{aligned} \quad (2-11)$$

式- (2-10) 与 (2-11) 分别为光子动量与”动质量“(相对论质量)的表达式，结合前面的讨论，光子虽然没有静止质量，但是却有动量与”动质量“！de Broglie正是将光子的动量形式与Planck的量子化假设推广至除光子以外的实物粒子得到了de Broglie物质波的概念（1924年，



de Broglie博士论文), 在推导过程中, de Broglie沿用了相对论体系下能量与动量之间的关系式-(2-7), 进一步考虑波数 $k$ 的定义式:  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , 可得:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{1}{2\pi} h k = \hbar k \quad (2-12)$$

这就是本节标题中给出的动量与波数之间的关系式。

### 三、波函数与波包

关于波包的理解, 参见[波包——相速度与群速度](#), 简单地说, 将“频率”(这里的“频率”指的是空间频率——波数 $k$ )相近的两列波叠加, 形成的叠加波的样式就是波包, 形象的理解波包就是一个包络, 在这个包络里包含了不同频率成分的波。考虑到平面波的形式:  $e^{ikx}$  (为简便起见给出一维的形式), 这里的 $k = 2\pi/\lambda$ 与平面波的波长——对应(也即与空间频率——对应), 如果将具有不同空间频率的平面叠加起来, 就可以形成波包, 而在量子力学上, 波函数的引入, 正是利用了这里给出的平面波展开得到的波包形式, 在空间频率(与波数 $k$ ——对应)连续变化的情况下, 波函数就可以由如下的积分形式给出(这里只给出 $t = 0$ 的初始情况):

$$\psi(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \phi(k) e^{ikx} \quad (3-1)$$

式-(3-1)实际上就是 $k$ 空间连续函数 $\phi(k)$ 的Fourier变换形式, 函数 $\phi(k)$ 给出的是不同空间频率成分的组份, 联系到量子力学的基础知识,  $k$ 与动量相关联, 所以 $\phi(k)$ 实际上就是动量空间的概率波, 这里给出式-(3-1)的Fourier逆变换形式:

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, t = 0) e^{-ikx} \quad (3-2)$$

与Fourier变换的定义形式(参见[Fourier变换的几种基本形式](#))不同的是, 这里的Fourier正变换式-(3-1)与逆变换式-(3-2)积分式前面的系数都是 $1/\sqrt{2\pi}$ , 之所以这样调整系数的目的是为了保证实空间波函数与频率空间波函数的同时归一化, 即:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(k)|^2 dk = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t = 0)|^2 dx = 1 \quad (3-3)$$

这里给出式-(3-3)的证明:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t = 0)|^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t = 0) \psi(x, t = 0) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \phi^*(k) e^{-ikx} \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk' \phi(k') e^{-ik'x} \right\} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} dk' \phi^*(k') \phi(k') \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i(k'-k)x} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} dk' \phi^*(k') \phi(k') \delta(k' - k) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \phi^*(k) \phi(k) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk |\phi(k)|^2 \end{aligned} \quad (3-4)$$



如果频率空间的波函数 $\phi(k)$ 是归一化的, 即:  $\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(k)|^2 dk = 1$ , 则由式- (3-4) 可知, 式- (3-3) 是成立的, 对于式- (3-4) 给出的证明过程, 其反向的证明是相同的, 证明过程中要应用式- (3-2) 给出的Fourier逆变换形式。

注: 波包, 也是一种波动, 既然是波动, 就有对应的振幅因子以及相位因子, 振幅因子的平方 (波函数的模方) 给出的是相应的概率密度, 而相因子对概率密度没有贡献, 当波函数写成复数形式时, 相因子出现在 $e$ 的复指数部分从而在求波函数模方过程中被消除, 但是相因子同样包含了波动的一部分信息 (而且无论从波动方程本身理解, 还是联想到衍射过程, 相因子包含的信息甚至要比振幅因子更重要), 这部分信息会在力学量作用在波函数上时显示出来, 譬如动量算符 $-i\nabla$  (详见第 四 部分) 作用在波函数上, 会将相因子带到振幅因子中从而对动量的平均值有所贡献。

#### 四、 动量平均值与动量算符

假定某一力学量取值满足函数 $f(x)$  (这里仅以一维的情况为例说明, 而且前提是该力学量在空间中某一点的取值是一定的), 那么该力学量在空间中的平均值可以由如下的表达式给出:

$$\bar{f} = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 f(x) dx \quad (4-1)$$

其中 $|\psi(x)|^2$ 给出的是粒子在空间中处于 $x$ 对应位置的概率密度, 因此式- (4-1) 是容易理解的, 但是如果该力学量在空间位置 $x$ 处的取值是不确定的, 则式- (4-1) 是不成立的。由式- (3-1) 以及第三部分的讨论可知, 空间波函数实际上包含了无穷多个“频率”成分, 每一个“频率”成分都对应一个 $k$ 取值, 因此给定空间任意点 $x$ , 与之对应的 $k$ 是不确定的, 因此如果力学量 $f$ 是变量 $k$ 的函数, 则此时的 $f(x)$ 是没有意义的。动量, 就是这样的力学量, 在进一步讨论之前, 需要给出动量 $p$ 与变量 $k$ 之间的一一对应关系。

首先回到式- (3-1) 中的平面波形式 $e^{ikx}$  (实际上写成实函数的形式, 就是 $\cos(kx)$ ), 联想到简谐振动的函数形式 $\cos(\omega t)$ , 给定简谐振动的周期 $T$ , 则可以定义简谐振动的角频率 $\omega = 2\pi/T$  ( $\cos[\omega(t+T)] = \cos(\omega t) \Rightarrow \omega T = 2\pi \Rightarrow \omega = 2\pi/T$ ), 描述的是时间域振动的快慢 ( $2\pi$  对应的是相位上经过一个周期又回到了初始值, 而 $T$  是完成这一过程所需要的时间), 那么在空间域, 同样可以有类似的定义, 在一维情况下, 将坐标轴想象成时间轴, 则相位变化 $2\pi$ , 体系回到初始状态所需要的“时间”为 $\lambda$  (与时间域的周期 $T$  对应)——这就是波长的概念 (空间域的“周期”), 对应的就应该有描述空间域“振动快慢”的物理量, 类比于 $\omega$  的形式, 可以得到:  $k = 2\pi/\lambda$ , 这就是空间域的“角频率”, 物理上称之为波数, 至此就可以明白为什么式- (3-1) 以及其他各式中的 $k$ 代表着空间域的“频率”了。

有了对于 $k$ 的理解以及表达形式, 就可以进一步给出 $k$ 与动量 $p$ 之间的联系, 德布罗意物质波的概念给出的物质波波长的表达式是:  $\lambda = h/p$ , 其中 $h$ 为普朗克常数,  $p$ 则是物质波的动量, 结合波数 $k$  的表达式可以得到:

$$k = \frac{2\pi}{h} p = \frac{p}{\hbar}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (4-2)$$



于是将动量 $p$ 与空间域“频率” $k$ 之间建立起一一对应关系，此时式- (3-1) 与 (3-2) 可以分别写成：

$$\psi(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad (4-3)$$

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, t = 0) e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \quad (4-4)$$

回到开始的问题，既然动量 $p$ 与波数 $k$ 之间是一一对应的，那也就意味着在实空间中无法使用式- (4-1) 求得动量的平均值，然而我们可以在动量空间（也即“频率”空间）中利用与在实空间中求平均值相同的方法进行计算（同样，这里只给出一维的情况）：

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} dp |\phi(p)|^2 p \quad (4-5)$$

之后可以利用式- (4-4) 得到：

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) p \phi(p) dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dx \right] p \phi(p) dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) p e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (-i\nabla) [\phi(p) e^{\frac{ipx}{\hbar}}] dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) (-i\nabla) \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) (-i\nabla) \psi(x) \end{aligned} \quad (4-6)$$

当然，可以先利用式- (4-4) 给出的Fourier逆变换形式求得动量空间波函数 $\phi(p)$ 的形式，再利用式- (4-5) 给出的形式计算动量平均值，为省去Fourier变换的繁琐步骤，当在实空间中求动量平均值时，则需要引入动量算符的概念： $\hat{p} = -i\nabla$ ，简单的理解，在实空间中，动量并不是与实空间坐标值一一对应的单值函数，而是对实空间波函数的一种作用，这种作用反映在数学上，就是算符的概念。

## 五、波函数随时间的演化

第三部分以及第四部分的讨论只给出了波函数的空间部分，或者说只给出了体系在初始时刻的状态，同时假定初始相位为0，在下面的讨论中将引入波函数的时间部分，并且延续之前的初始相位为0的假设，首先给出实函数形式的一维波动表示形式：

$$y(x, t) = A \cos(\omega t - kx) \quad (5-1)$$

可以看出相比于只有空间相因子的情况，式- (5-1) 多出的只是相因子 $\omega t$ ，对应的是简谐振动，在此基础上可以给出复函数形式的平面波完整形式：

$$\phi_{plane} = A e^{i(\omega t - kx)} \quad (5-2)$$



于是，式- (3-1) 变为：

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \phi(k) e^{i(\omega t - kx)} \quad (5-3)$$

需要注意的是，式- (5-3) 与式- (3-1) 中的 $\phi(k)$ 是相同的，这意味着式- (3-2) 给出的 $\phi(k)$ 计算方法对式- (5-3) 同样适用，因此式- (5-3) 可以写成：

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, t=0) e^{-ikx} \right] e^{i(\omega t - kx)} \quad (5-4)$$

由此可知，如果给定初始时刻体系的波函数，则任意时刻 $t$ 对应的波函数形式都可以通过式- (5-4) 求得而不需要任何附加条件。

在不考虑时间因子演化的情况下，波函数反映在图像上是一幅静止的图像，给出的是初始时刻（或其他某一特定的时刻）波函数的空间分布情况，如果考虑波函数随时间的演化，即变量 $t$ 在时域内连续变化，此时的波函数会“动”起来，反映的是波函数的空间分布在随着时间的变化而不断变化。由于波函数具有波包的形式，而波包本身包含了多种频率成分（这里的频率既指时间域的频率，也指空间域的“频率”），因此式- (5-3) 中的 $\omega$ 可以表示成 $k$ 的函数： $\omega = \omega(k)$ ，不同的函数形式给出的波函数在空间中随时间的演化方式也不相同，譬如对波函数在空间中传播速度的描述就有相速度与群速度的区别（参见[波包——相速度与群速度](#)），这里给出 $\omega(k)$ 的一种最简单的函数形式：

$$\omega(k) = \omega_0 + \omega_s(k - k_0) \quad (5-5)$$

其中 $\omega_0$ 、 $k_0$ 以及 $\omega_s$ 均为常数，此时， $\omega$ 与 $k$ 之间是简单的线性关系，带入到式- (5-3) 中：

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \phi(k) e^{i\{\omega_0 + \omega_s(k - k_0)\}t - kx} \\ &= e^{i(\omega_0 - \omega_s k_0)t} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \phi(k) e^{ik(\omega_s t - x)} \end{aligned} \quad (5-6)$$

$$= e^{i(\omega_0 - \omega_s k_0)t} \psi(\omega_s t - x, 0) \quad (5-7)$$

与初始时刻的波函数- (3-1) 相比， $t$ 时刻的波函数- (5-7) 只是多了一个相因子 $e^{i(\omega_0 - \omega_s k_0)t}$ ，同时波函数整体在 $x$ 轴上有 $\omega_s t$ 的平移（这里的正负号对波函数并无本质上的影响），波函数的整体形式并没有发生变化，这一点可以从概率密度函数的形式看出，即：

$$|\psi(x, t)|^2 = |\psi(\omega_s t - x, t=0)|^2 = |\psi(x, t=0)|^2 \quad (5-8)$$

从波包的角度看，[波包——相速度与群速度](#)中给出了稳定波包与不稳定波包的概念，由式- (5-5) 给出的 $\omega$ 与 $k$ 之间的关系（也称色散关系）最终确定的波包形式，对应的就是稳定波包，如果 $\omega$ 与 $k$ 之间的关系不像式- (5-5) 给出的那么简单，则对应的波包就是不稳定波包。

## 六、 能量与时间

量子力学中除动量与坐标外，还有另外两个重要的量——能量与时间，能量是研究整个体系所处状态的一个重要的力学量，也是判断一个体系是否稳定的一个重要参考，而时间则是研究整





个体系演化所依附的一个尺度，那么能量与时间有什么样的关系呢？下面的讨论将给出解答。首先考虑计算体系能量的平均值，给出：

$$\begin{aligned}
 \bar{E} &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) E \psi(x, t) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) E \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) e^{i(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t)} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) E e^{i(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t)} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) \left\{ i\hbar \frac{\partial [e^{i(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t)}]}{\partial t} \right\} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) e^{i(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t)} \right] \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) (i\hbar \frac{\partial}{\partial t}) \psi(x, t)
 \end{aligned} \tag{6-1}$$

于是可以给出能量的算符形式： $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ （正式的能量算符表达应该是 $\hat{H}$ ），可见能量与波函数随时间的演化有关，后面在讨论Heisenberg不确定性关系时可以看出，能量与时间之间满足的对易关系与动量和坐标之间的对易关系完全相同。

## 七、 Heisenberg不确定性关系

Heisenberg不确定性原理，也称为Heisenberg测不准原理，从内积空间的角度看，如果两个可观测量（measurable） $\mathcal{R}$ 与 $\mathcal{S}$ 的共同本征矢不能构成完备的内积空间，则意味着总能够找到特定的波函数 $\psi$ ，使得 $\psi$ 不同时是算符 $\mathcal{R}$ 与 $\mathcal{S}$ 的本征矢，那么在波函数 $\psi$ 对应的体系状态下，力学量 $\mathcal{R}$ 与 $\mathcal{S}$ 不能够同时测量得到准确值（只有波函数是力学量的本征态，该力学量在该状态下才能够测得确定值，而共同本征态就意味着某一波函数对应的状态同时是若干个力学量的本征态，所以在此状态下，几个力学量是可以同时测得准确值的，反之如果某一状态不是若干个力学量的共同本征态，那也就意味着几个力学量在该状态下是不能够同时测准的），而如果 $\mathcal{R}$ 与 $\mathcal{S}$ 不存在任何的共同本征矢，则意味着二者永远不可能同时测得准确值，考虑到量子力学中的波函数具有波包的形式（参见第三部分），实际上对偶空间（譬如 $k$ 空间与 $rp$ 空间）中的波函数总是具有Fourier变换与逆变换关系的，而由Fourier变换的性质可知，如果在一个空间（譬如 $k$ 空间）中波函数的分布比较集中，不确定度较小，那么对应在Fourier变换空间（譬如与 $k$ 空间对应的 $r$ 空间）波函数必然较分散，不确定度较大（关于这个论述，可以联想时域常函数——不确定度无限大——的Fourier变换具有 $\delta$ 函数的形式——不确定度无限小），Heisenberg将对偶空间（如果不是对偶空间的两个可观测量，例如位置与时间，动量与能量，是可以同时观测到准确值的，也即二者之间存在共同本征态）的可观测量不确定度之间的关系定量化，给出了Heisenberg不确定度不等式，最初Heisenberg是针对正态分布（normal distribution）给出的动量与位置的不确定度不等式的，首先，给出实空间的正态分布函数（一维）：

$$P_x = A_x e^{-(x-x_0)^2/2\sigma_x^2} \tag{7-1}$$



其中 $x_0$ 是粒子的平均位置（分布概率最大的位置）， $\sigma_x$ 是方差，表征粒子分布的离散程度（也即不确定度）。这里需要指出的是，由式-（7-1）给出的实空间概率密度分布不能唯一的确定相应的波函数，因为这里并没有给出相因子的表达式，但是可以唯一确定波函数的包络（envelope of function，由一系列最大值构成的函数），也就是说无论相因子为何，总能够根据包络的函数形式唯一确定一维实空间粒子的位置分布概率，因此这里仅以 $\sqrt{P_x}$ 作为满足正态分布的波函数讨论：

$$\psi(x) = \sqrt{P_x} = \sqrt{A_x} e^{-(x-x_0)^2/4\sigma_x^2} \quad (7-2)$$

由：

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_x dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (7-3)$$

可得：

$$A_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-x_0)^2/4\sigma_x^2} dx = 1 \quad (7-4)$$

式-（7-4）中的积分形式：

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-x_0)^2/4\sigma_x^2} dx = \sigma_x \sqrt{2\pi} \quad (7-5)$$

所以有：

$$A_x = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \quad (7-6)$$

因此：

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\sigma_x \sqrt{2\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/4\sigma_x^2} \quad (7-7)$$

由Fourier逆变换形式-（3-2）可得：

$$\begin{aligned} \phi(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\sigma_x \sqrt{2\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/4\sigma_x^2} e^{-ikx} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{\sigma_x \sqrt{2\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_1^2/4\sigma_x^2} e^{-ik(x_1+x_0)} dx_1 \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{\sigma_x \sqrt{2\pi}}} e^{-ikx_0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_1^2/4\sigma_x^2} e^{-ikx_1} dx_1 \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{\sigma_x \sqrt{2\pi}}} e^{-ikx_0} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{-x_1^2/4\sigma_x^2} \cos kx_1 - i e^{-x_1^2/4\sigma_x^2} \sin kx_1) dx_1 \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{\sigma_x \sqrt{2\pi}}} e^{-ikx_0} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_1^2/4\sigma_x^2} \cos kx_1 dx_1 - i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_1^2/4\sigma_x^2} \sin kx_1 dx_1 \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{\sigma_x \sqrt{2\pi}}} e^{-ikx_0} (2\sqrt{2\pi}\sigma_x e^{-\sigma_x^2 k^2} + 0) \\ &= \frac{\sqrt{2\sigma_x}}{\sqrt{\sqrt{2\pi}}} e^{-ikx_0} e^{-\sigma_x^2 k^2} \end{aligned} \quad (7-8)$$

于是可得 $k$ 空间的概率分布：

$$P_k = |\phi(k)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sigma_x e^{-2\sigma_x^2 k^2} \quad (7-9)$$



验证归一性：

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} P_k dx &= \int_{-\infty}^{\infty} |\phi(k)|^2 dk \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sigma_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\sigma_x^2 k^2} dk \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sigma_x \left( \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sigma_x} \right) \\
 &= 1
 \end{aligned} \tag{7-10}$$

因此经过式- (3-2) 给出的Fourier逆变换得到的 $k$ 空间波函数同样是归一化的，进一步由 $P_k$ 的形式可以看出， $k$ 空间的概率分布同样是满足正态分布的，将式- (7-9) 整理成标准的正态分布函数形式：

$$P_k = \frac{2}{\pi} \sigma_x e^{-\frac{k^2}{2\sigma_x^2}} \tag{7-11}$$

与标准形式对比：

$$P'_k = B_k e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2\sigma_k^2}} \tag{7-12}$$

可得：

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2\sigma_x^2} &= 2\sigma_k^2 \\
 \Rightarrow \\
 \sigma_x^2 \cdot \sigma_k^2 &= \frac{1}{4} \\
 \sigma_x \cdot \sigma_k &= \frac{1}{2}
 \end{aligned} \tag{7-13}$$

由于： $k = p/\hbar$ ，因此有： $\sigma_k = \sigma_p/\hbar$ ，所以有：

$$\sigma_x \cdot \sigma_p = \frac{\hbar}{2} \tag{7-14}$$

式- (7-14) 中等式成立的条件是实空间与 $k$ 空间的概率分布都满足正态分布，如果二者不能同时满足正态分布，那么意味着二者不确定度关系的乘积将大于式- (7-14) 给出的值（正如前面叙述的那样，一个空间的分布局域化，意味着另一个空间的高度离散化，因此二者不确定的乘积在都是正态分布的情况下应该最小），由此可以得到Heisenberg不确定性关系：

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{7-15}$$

$$\text{或} \tag{7-16}$$

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{7-17}$$

以上给出的是Heisenberg给出的基于正态分布的证明过程，而Heisenberg不确定性关系的第一个全Hilbert空间（完备的内积空间）证明由Hermann Weyl给出，本文中引用的证明来自于Von



Neumann的Mathematical Foundations of Quantum Mechanics (PP230-235), 与之前的讨论相同, 这里给出的证明只针对一维的情况, 并且使用的是Hilbert空间的表示方法, 首先给出几个重要的定义式:

$$\|\psi\| \equiv \sqrt{(\psi, \psi)}, \quad \text{Hilbert空间长度(范数)的定义} \quad (7-18)$$

$$\bar{O} = (\psi, \hat{O}\psi), \quad \text{可观测量}\hat{O}\text{的平均值} \quad (7-19)$$

$$\Delta\hat{O} \equiv \sqrt{(\psi, (\hat{O}^2 - \bar{O}^2)\psi)}, \quad \text{Hilbert空间可观测量}\hat{O}\text{的不确定度} \quad (7-20)$$

接下来给出可观测量之间的几个重要的对易关系, 首先需要指出的是, 具有共同本征态(也即可同时测得准确值)的两个(或多个, 这里以两个为例)可观测量 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 之间满足:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (7-21)$$

这里给出证明, 首先假设 $\psi_c$ 是算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 的共同本征态, 并且有:  $\hat{A}\psi_c = \lambda_A\psi_c$ ,  $\hat{B}\psi_c = \lambda_B\psi_c$ , 所以:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}]\psi_c &= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_c \\ &= \hat{A}\hat{B}\psi_c - \hat{B}\hat{A}\psi_c \\ &= \hat{A}(\lambda_B\psi_c) - \hat{B}(\lambda_A\psi_c) \\ &= \lambda_B\hat{A}\psi_c - \lambda_A\hat{B}\psi_c \\ &= \lambda_B\lambda_A\psi_c - \lambda_A\lambda_B\psi_c = 0 \end{aligned} \quad (7-22)$$

所以具有共同本征态的两个算符是对易的(commutable), 反过来的也是成立的, 即对易的两个算符之间必然具有共同本征态, 假设 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 对易, 即 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , 设 $\psi_A$ 是算符 $\hat{A}$ 的本征态, 且有:  $\hat{A}\psi_A = \lambda_A\psi_A$ , 于是有:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}]\psi_A &= 0\psi_A = 0 \\ \Rightarrow \\ \hat{A}\hat{B}\psi_A - \hat{B}\hat{A}\psi_A &= \hat{A}\hat{B}\psi_A - \lambda_A\hat{B}\psi_A = 0 \\ \Rightarrow \\ \hat{A}(\hat{B}\psi_A) &= \lambda_A(\hat{B}\psi_A) \end{aligned} \quad (7-23)$$

由式-(7-23)可以看出,  $\hat{B}\psi_A$ 同样是 $\hat{A}$ 的本征态, 并且与 $\psi_A$ 对应同样的本征值, 如果 $\lambda_A$ 对应的量子态不简并(对于 $\hat{A}$ 来说, 总能找到不简并的本征量子态), 此时应该有,  $\hat{B}\psi_A$ 与 $\psi_A$ 代表的是同一个量子态, 二者之间只能相差一个常数, 即:  $\hat{B}\psi_A = \lambda_B\psi_A$ , 从而 $\psi_A$ 也是算符 $\hat{B}$ 的本征态, 这里关于算符的对易关系与共同本征态之间的关系的讨论说明, 算符对易是他们拥有共同本征态(可同时测得准确值)的充要条件, 也就是说, 如果两个算符不能够同时测得准确值, 那么两个算符



一定是不对易的，对于位置算符 $\hat{x}$ 与动量算符 $\hat{p}$ 而言有： $[\hat{x}, \hat{p}] = -i\hbar$ ，证明：

$$\begin{aligned}
 [\hat{x}, \hat{p}]\psi &= (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})\psi \\
 &= \hat{x}\hat{p}\psi - \hat{p}\hat{x}\psi \\
 &= x(-i\hbar\nabla\psi) - [-i\hbar\nabla(x\psi)] \\
 &= -i\hbar x\nabla\psi - [-i\hbar\psi\nabla x - i\hbar x\nabla\psi] \\
 &= -i\hbar x\nabla\psi + i\hbar\psi + i\hbar x\nabla\psi = i\hbar\psi
 \end{aligned} \tag{7-24}$$

因此有： $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ ，同理对于时间算符 $\hat{t}$ 与能量算符 $\hat{E}$ ，可以得到类似的对易关系：

$$\begin{aligned}
 [\hat{t}, \hat{E}]\psi &= (\hat{t}\hat{E} - \hat{E}\hat{t})\psi \\
 &= \hat{t}\hat{E}\psi - \hat{E}\hat{t}\psi \\
 &= t(i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}) - [i\hbar\frac{\partial(t\psi)}{\partial t}] \\
 &= i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial t} - [i\hbar\psi\frac{\partial t}{\partial t} + i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial t}] \\
 &= i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial t} - i\hbar\psi + i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial t} = -i\hbar\psi
 \end{aligned} \tag{7-25}$$

因此： $[\hat{t}, \hat{E}] = -i\hbar$ ，Heisenberg不确定性关系的证明正是建立在以上两个重要的对易关系基础上的，这里以位置算符 $\hat{x}$ 与动量算符 $\hat{p}$ 为例证明，为利用式- (7-24) 给出的对易关系，考虑内积运算： $(\hat{x}\psi, \hat{p}\psi)$ ，首先有：

$$(\hat{p}\psi, \hat{x}\psi) = (\hat{x}\psi, \hat{p}\psi)^* \tag{7-26}$$

由共轭复数的性质有：

$$2i\text{Im}[(\hat{x}\psi, \hat{p}\psi)] = (\hat{x}\psi, \hat{p}\psi) - (\hat{p}\psi, \hat{x}\psi) \tag{7-27}$$

由于位置算符 $\hat{x}$ 与动量算符 $\hat{p}$ 都是厄米的（关于厄米算符的介绍参见[Green Function](#)一文的附录二，从厄米算符的定义出发，结合 $\hat{x}$ 与 $\hat{p}$ 的具体形式容易证明二者的厄米性，证明过程这里不做介绍），所以有：

$$(\hat{x}\psi, \hat{p}\psi) - (\hat{p}\psi, \hat{x}\psi) = (\psi, \hat{x}\hat{p}\psi) - (\psi, \hat{p}\hat{x}\psi) \tag{7-28}$$

又有：

$$\begin{aligned}
 (\psi, [\hat{x}, \hat{p}]\psi) &= (\psi, (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})\psi) \\
 &= (\psi, \hat{x}\hat{p}\psi) - (\psi, \hat{p}\hat{x}\psi)
 \end{aligned} \tag{7-29}$$

综合式- (7-27)、(7-28) 与 (7-29) 可得：

$$\begin{aligned}
 2i\text{Im}[(\hat{x}\psi, \hat{p}\psi)] &= (\hat{x}\psi, \hat{p}\psi) - (\hat{p}\psi, \hat{x}\psi) \\
 &= (\psi, [\hat{x}, \hat{p}]\psi) \\
 &= i\hbar(\psi, \psi) \\
 &= i\hbar
 \end{aligned} \tag{7-30}$$



于是有：

$$\text{Im}[(\hat{x}\psi, \hat{p}\psi)] = \frac{\hbar}{2} \quad (7-31)$$

对于复数 $z = a + bi$ 而言，总是有：

$$\text{Im}(z) = b \leq \sqrt{a^2 + b^2} = |z| \quad (7-32)$$

于是有：

$$|(\hat{x}\psi, \hat{p}\psi)| \geq \text{Im}[(\hat{x}\psi, \hat{p}\psi)] = \frac{\hbar}{2} \quad (7-33)$$

由于Hilbert空间是标准的内积空间，因此对于任意两个波函数 $\psi_1$ 与 $\psi_2$ 有：

$$\|\psi_1\| \cdot \|\psi_2\| \geq |(\psi_1, \psi_2)| \quad (7-34)$$

从欧几里德空间考虑，式- (7-34) 是容易理解的：两个向量的点乘（内积）总是小于或等于两向量模的乘积（ $|\vec{a}| \cdot |\vec{b}| \geq |\vec{a}| \cdot |\vec{b}|$ ），将式- (7-34) 中的 $\psi_1$ 与 $\psi_2$ 分别替换为 $\hat{x}\psi$ 与 $\hat{p}\psi$ ，同时考虑式- (7-33)，可得：

$$\begin{aligned} \|\hat{x}\psi\| \cdot \|\hat{p}\psi\| &\geq |(\hat{x}\psi, \hat{p}\psi)| \\ &\geq \frac{\hbar}{2} \end{aligned} \quad (7-35)$$

为进一步给出Heisenberg不确定性关系，定义两个新算符：

$$\hat{x}' = \hat{x} - \bar{\hat{x}}\hat{I} \quad (7-36)$$

$$\hat{p}' = \hat{p} - \bar{\hat{p}}\hat{I} \quad (7-37)$$

其中 $\bar{\hat{x}}$ 与 $\bar{\hat{p}}$ 分别为位置算符与动量算符的平均值，而 $\hat{I}$ 为单位算符（ $\hat{I}\psi = \psi$ ），单位算符 $\hat{I}$ 有两个重要性之：

$$\hat{O}\hat{I} = \hat{O} \quad (7-38)$$

$$[\hat{I}, \hat{O}] = 0 \quad (7-39)$$

尤其是式- (7-39) 给出的关系表明，单位算符与任意算符对易，这里给出简要的证明：

$$\begin{aligned} [\hat{I}, \hat{O}]\psi &= (\hat{I}\hat{O} - \hat{O}\hat{I})\psi \\ &= \hat{I}(\hat{O}\psi) - \hat{O}(\hat{I}\psi) \\ &= \hat{O}\psi - \hat{O}\psi = 0 \end{aligned} \quad (7-40)$$

在此基础上可得：

$$\begin{aligned} [\hat{x}', \hat{p}'] &= \hat{x}'\hat{p}' - \hat{p}'\hat{x}' \\ &= (\hat{x} - \bar{\hat{x}}\hat{I})(\hat{p} - \bar{\hat{p}}\hat{I}) - (\hat{p} - \bar{\hat{p}}\hat{I})(\hat{x} - \bar{\hat{x}}\hat{I}) \\ &= \hat{x}\hat{p} - \bar{\hat{x}}\hat{p}\hat{I} - \bar{\hat{p}}\hat{x}\hat{I} + \bar{\hat{x}}\bar{\hat{p}}\hat{I}\hat{I} - \hat{p}\hat{x} + \bar{\hat{p}}\hat{x}\hat{I} + \bar{\hat{x}}\hat{p}\hat{I} - \bar{\hat{p}}\bar{\hat{x}}\hat{I}\hat{I} \\ &= \hat{x}\hat{p} - \bar{\hat{x}}\hat{p} - \bar{\hat{p}}\hat{x} + \bar{\hat{x}}\bar{\hat{p}} - \hat{p}\hat{x} + \bar{\hat{p}}\hat{x} + \bar{\hat{x}}\hat{p} - \bar{\hat{p}}\bar{\hat{x}} \\ &= \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \end{aligned} \quad (7-41)$$





这说明 $[\hat{x}', \hat{p}']$ 与 $[\hat{x}, \hat{p}]$ 满足同样的对易关系，因此式- (7-35) 对于 $\hat{x}'$ 与 $\hat{p}'$ 也是成立的：

$$||\hat{x}'\psi|| \cdot ||\hat{p}'\psi|| \geq \frac{\hbar}{2} \quad (7-42)$$

进一步有：

$$\begin{aligned} ||\hat{x}'\psi||^2 &= (\hat{x}'\psi, \hat{x}'\psi) \\ &= (\psi, \hat{x}'\hat{x}'\psi) \\ &= (\psi, (\hat{x}^2 - 2\hat{x}\bar{\hat{x}} + \bar{\hat{x}}^2)\psi) \\ &= (\psi, \hat{x}^2\psi) - 2\bar{\hat{x}}(\psi, \hat{x}\psi) + \bar{\hat{x}}^2(\psi, \psi) \\ &= (\psi, \hat{x}^2\psi) - 2\bar{\hat{x}}^2(\psi, \psi) + \bar{\hat{x}}^2(\psi, \psi), \quad (\psi, \psi) = 1 \\ &= (\psi, \hat{x}^2\psi) - \bar{\hat{x}}^2(\psi, \psi) \\ &= (\psi, \hat{x}^2\psi) - (\psi, \bar{\hat{x}}^2\psi) \\ &= (\psi, (\hat{x}^2 - \bar{\hat{x}}^2)\psi) \end{aligned} \quad (7-43)$$

由式- (7-20) 可知：

$$||\hat{x}'\psi||^2 = (\Delta\hat{x})^2 \quad (7-44)$$

即：

$$||\hat{x}'\psi|| = \Delta\hat{x} \quad (7-45)$$

同理可得：

$$||\hat{p}'\psi|| = \Delta\hat{p} \quad (7-46)$$

因此，式- (7-35) 成为：

$$\Delta\hat{x} \cdot \Delta\hat{p} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (7-47)$$

这就是全Hilbert空间的Heisenberg不确定性关系的证明过程。

