

第二章 波函数与 Schrödinger 方程

本章将介绍量子力学的基本假设。

§2.1 波函数

2.1.1 波粒二象性的意义

把 de Broglie 假说加以推广，对于一般状态下的微观粒子，应该用一般的时间和空间的复函数来描写： $\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$ ，它称为**波函数**。

对波函数的意义的理解是量子力学中的重要问题。**波函数是微观粒子的“波粒二象性”的表现**，所以这里的关键是如何理解波粒二象性。

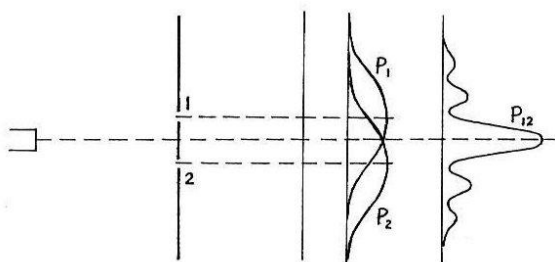
某些对波粒二象性的理解是错误的，比如：波函数代表粒子的结构；或者，波函数代表大量粒子的运动。

对波粒二象性的正确理解如下。

	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	没有确定的轨道
波动性	有干涉、衍射等现象	振幅没有绝对的意义

在粒子的双缝干涉实验中，两个缝同时打开时观察到的波的强度（即是粒子打在观察屏上的位置几率分布）不等于分别打开一个缝时波的强度的和：

$$P_{12} \neq P_1 + P_2.$$



所以，粒子的波动性是许多粒子在一个实验中显示的**统计结果**，或一个粒子在多次相同实验中显示的**统计结果**。如果我们把粒子流的强度减低到如此之弱，使得只有在前一个粒子到达了观察屏以后，它后面的一个粒子才出发，那么只要观察的时间积累得足够长，最后得到的双缝干涉条纹还是完全一样的。所以，**单个粒子就具有波动性**，或者说，在双缝干涉实验中，粒子是**自己和自己**发生了干涉。

2.1.2 波函数的统计诠释(Born, 1926) **Why? ! 理论基础**

Born 提出：波函数在某个**空间点的绝对值的平方**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**。

关于量子力学中的几率和数学中的几率的异同。**在观察的意义上，量子力学中的几率和数学中的几率是一样的**。但是，在量子力学里几率不是原初的对象。量子力学的出发点是**几率振幅**，它的模平方给出几率。在数学中规定**几率**要满足一些公理性的**运算法则**，但是在量子力学中规定的却是对**几率振幅**进行**运算**的规则。所以，量子力学中的几率和数学中的几率（有时被称为经典几率）有**质的不同**。

按照几率解释，设 $\Psi(\vec{r}, t)$ ($\vec{r} = (x, y, z)$) 是某个波函数，那么在点 \vec{r} 附近的体积元 $d^3\vec{r} = dx dy dz$ 中在时刻 t 发现粒子的几率就是

$$dW(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r},$$

或者说，粒子的空间几率密度是

$$\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2.$$

以后我们还会看到：由波函数还可以决定粒子的其它各种物理量（又称“可观察量”）的测量值和测量几率。所以波函数**完全描写**了微观粒子（或一般地说，量子体系）的状态，这种描写在本质上具有**统计特征**。

2.1.3 波函数的归一化

几率是**相对量**，所以在波函数上乘以一个**常数**，它仍然描写量子体系的**同样的状态**。这是量子力学的一个**重要原理**。波函数的这个特征也表明量子的波动和经典的波动完全不同。

根据前述，在全空间发现粒子的几率是

$$W_{\infty} = \int_{\infty} \rho(\vec{r}, t) d^3\vec{r} = \int_{\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r},$$

一种方便的选择是让

$$\int_{\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1,$$

这样的 $\Psi(\vec{r}, t)$ 称为**归一化**的波函数。对波函数的归一化有一个直观的理解：只要粒子不发生湮灭，它就一定会在这里或者在那里被发现，也就是说，在全空间中发现粒子是一个“必然事件”，而在概率论中必然事件的几率可以归一化为 1。

两点说明：(1) 即使要求波函数是归一的，它仍然有一个整体的（常数的）位相因子 $e^{i\theta}$ 不能确定。(2) 如果积分 $\int_{\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r}$ 是无穷大，这样的波函数就不能（有限地）归一，例如平面波（de Broglie 波）就属于这种情形。这时 $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ 代表相对几率密度。

推广：由 N 个粒子组成的系统的波函数是全体 N 个粒子的坐标以及时间的复函数 $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; t)$ ，这时 $|\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; t)|^2 d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N$ 表示粒子 1 出现在 \vec{r}_1 附近的体积元 $d^3\vec{r}_1$ ，同时粒子 2 出现在 \vec{r}_2 附近的体积元 $d^3\vec{r}_2$ ，等等，的几率。波函数的归一化则是

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

以后有时用 $d\tau$ 表示一般系统的空间体积元，所以对于一维粒子 $d\tau = dx$ ，对于三维粒子 $d\tau = dx dy dz$ ，对于 N 个三维粒子 $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$ ，等等。

2.1.4 态叠加原理 线性空间-Hilbert 希尔伯特空间

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**，即：

如果 Ψ_1 和 Ψ_2 是体系的可能状态，那么 $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ (c_1, c_2 是复常数) 也是体系的可能状态。对于合成的状态，

$$|\Psi|^2 = |c_1\Psi_1|^2 + |c_2\Psi_2|^2 + c_1^*c_2\Psi_1^*\Psi_2 + c_1c_2^*\Psi_1\Psi_2^*,$$

其中 $c_1^*c_2\Psi_1^*\Psi_2 + c_1c_2^*\Psi_1\Psi_2^*$ 称为相干项，它正是干涉现象（比如电子的双缝干涉现象）的起因。

一般地说，叠加原理可以写成

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n.$$

这导致了量子力学的一个重要概念：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 $\{\Psi_n (n=1, 2, \dots)\}$ ，那么**任何状态**都可以由这些基本状态叠加而得到。这也是一个和经典物理完全不同的概念。它导致的结果之一是**量子力学和经典力学有完全不同的自由度数**。比如对于一个在一维空间中运动的粒子，在经典力学中这个系统的自由度数是 1，比如把它的动力学变量取为 $x = x(t)$ ，然而在量子力学中它的自由度数是无穷大，例如把动力学变量取为上式中的 $c_n = c_n(t) (n=1, 2, \dots)$ ，其数目是无穷多。

由于量子态满足叠加原理，一个量子系统的全部可能的状态构成了一个数学上的**线性空间**（又称**矢量空间**），这个空间称为该量子系统的**Hilbert 空间**。所以量子力学是一个建立在线性空间上的理论。

2.1.5 动量分布几率

作为态叠加原理的一个应用，我们来考虑粒子的**动量分布几率**的问题。

按照 de Broglie 假说：一个自由粒子以动量 \vec{p} 和能量 $E (= \vec{p}^2/2m)$ 运动的状态用**平面波**

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

来描写。先不考虑时间变量，记 $\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)$ 的空间部分为

$$u_{\vec{p}}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar},$$

那么根据叠加原理，任何波函数（不一定是自由粒子的波函数）都可以写成

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int_{\infty} \Phi(\vec{p}, t) \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{p}, \quad (d^3\vec{p} = dp_x dp_y dp_z) \quad \text{位置-时间}$$

也就是各种不同动量的平面波的叠加。从 $\Psi(\vec{r})$ 变为 $\Phi(\vec{p})$ 在数学上称为**函数的傅立叶(Fourier)变换**，这个变换（也就是上面的变换的反变换）是

$$\Phi(\vec{p}, t) = \int_{\infty} \Psi(\vec{r}, t) \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{r}. \quad (d^3\vec{r} = dxdydz) \quad \text{动量-时间}$$

由于 $\Psi(\vec{r}, t)$ 和 $\Phi(\vec{p}, t)$ 可以唯一地互求，换句话说就是它们包含了同样多的信息，所以 $\Phi(\vec{p}, t)$ 和 $\Psi(\vec{r}, t)$ 一样，完全描写了体系的状态。

$\Phi(\vec{p}, t)$ 的物理意义是动量几率振幅，也就是说 $|\Phi(\vec{p}, t)|^2$ 代表动量几率密度，即

$$|\Phi(\vec{p}, t)|^2 d^3\vec{p} = \text{在动量空间中的点 } \vec{p} \text{ 附近的体积元 } d^3\vec{p} \text{ 中发现粒子的几率.}$$

对于一维情形，上面的公式分别成为

$$\Psi(x, t) = \int_{\infty} \Phi(p, t) \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} dp,$$

$$\Phi(p, t) = \int_{\infty} \Psi(x, t) \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} dx.$$

可以证明 **Fourier 变换保证了粒子在动量空间中的总几率和在坐标空间中的总几率是相同的，即**

$$\int |\Phi(\vec{p})|^2 d^3\vec{p} = \int |\Psi(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}. \quad \text{帕塞瓦尔定理}$$

强调一点：当我们谈到波函数的统计诠释的时候，最经常想到的就是“ $|\Psi|^2$ 代表粒子的空间几率密度”，但是只说这一句话其实是不全面的。波函数的统计诠释还应该包括“ $|\Phi(\vec{p})|^2$ 代表粒子的动量几率密度”，甚至还包括我们以后会讲到的用 Ψ 表达任何力学量的测量几率的原理和方法，这才是波函数的统计诠释的**完整含义**。

2.1.6 不确定关系(uncertainty relation)

由于微观粒子具有波粒二象性，我们不可能像在经典力学中那样同时确定粒子的坐标和动量。

例如考虑粒子的单缝衍射实验（参见右图）。可以认为狭缝的宽度 $B \equiv \Delta y$ 确定了粒子的坐标 y 的变动范围，而观察屏上衍射条纹的宽度给出了粒子的动量 p_y 的变动范围 Δp_y 。实验告诉我们：狭缝越窄 (Δy 越小)，衍射条纹就越宽 (Δp_y 越大)。半定量地说，对波的单缝衍射总有

$$\alpha \approx \frac{\lambda}{B} = \frac{\lambda}{\Delta y},$$

α 是衍射角， B 是狭缝宽度， λ 是圆波长 ($= \lambda / 2\pi$)。另一方面，在衍射角不太大时可以认为

$$\alpha \approx \frac{\Delta p_y}{p_0},$$

其中 p_0 是粒子入射动量的大小。同时，我们有 de Broglie 关系 $\lambda = \hbar / p_0$ ，代入上式中就有

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \approx \hbar.$$

这个关系就称为不确定关系。它告诉我们：粒子（沿同一个方向的）坐标和动量这二者不能同时有确定值，一个越确定（变动范围越小），另一个就越不确定（变动范围越大）。所以，运动轨道的概念对于微观粒子是**不适用**的。

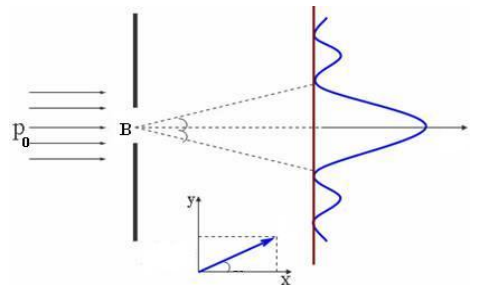
不确定关系是量子力学的基本关系，费曼(Feynman)称它“保护”了量子力学。我们以后还会介绍它的更准确的定量形式。

普遍认为，不确定关系是微观粒子的本性的反映，与测量的准确与否无关。

2.1.7 力学量的平均值 用算符代表力学量

定义了一个力学量的分布几率以后，我们就可以求出它的平均值。

对于归一化的波函数 $\psi(\vec{r})$ （小写字母 ψ 表示与时间无关的波函数），由于 $|\psi(\vec{r})|^2$ 代表坐标几率密



度，所以坐标 x 的平均值是

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r})|^2 x d^3\vec{r}.$$

坐标 y 和 z 也类似，它们可以合在一起写成

$$\bar{\vec{r}} = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r})|^2 \vec{r} d^3\vec{r},$$

或者

$$\bar{\vec{r}} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \vec{r} \psi(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

如果 $\psi(\vec{r})$ 没有归一，那么求平均值的公式应该修改为

$$\bar{\vec{r}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \vec{r} \psi(\vec{r}) d^3\vec{r}}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3\vec{r}}.$$

同理，坐标的任何函数例如势能 $V(\vec{r})$ 的平均值是（假设波函数已经归一）

$$\bar{V} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

至于动量的平均值，就要从动量的分布几率来计算：

$$\bar{\vec{p}} = \int_{-\infty}^{\infty} |\phi(\vec{p})|^2 \vec{p} d^3\vec{p}.$$

如果想用波函数 $\psi(\vec{r})$ 来计算 $\bar{\vec{p}}$ ，应该怎么做？注意到

$$\phi(\vec{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\vec{r}) \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{r},$$

所以

$$\begin{aligned} \bar{\vec{p}} &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(\vec{p}) \phi(\vec{p}) \vec{p} d^3\vec{p} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{r} \right) \vec{p} \phi(\vec{p}) d^3\vec{p} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \vec{p} \phi(\vec{p}) d^3\vec{p} \right) d^3\vec{r} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) (-i\hbar\nabla) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \phi(\vec{p}) d^3\vec{p} \right) d^3\vec{r} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) (-i\hbar\nabla) \psi(\vec{r}) d^3\vec{r}. \end{aligned}$$

这里出现了算符 $-i\hbar\nabla$ ，借助它就可以直接用坐标的波函数计算动量的平均值。令

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla, \quad \nabla = \vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z},$$

那么上式就可以写为

$$\bar{\vec{p}} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \hat{\vec{p}} \psi(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

所以，我们被引导到一个重要的量子力学概念：**力学量用算符来代表**。 $\hat{\vec{p}}$ 就是代表动量的算符。

进一步的推广。在经典力学中，动能 T 是动量的如下函数：

$$T = \frac{\vec{p}^2}{2m},$$

所以代表动能的量子力学算符是

$$\hat{T} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad \text{算符与泛函}$$

类似地，在经典力学中粒子的角动量定义为

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p},$$

也就是

$$L_x = y p_z - z p_y, \quad L_y = z p_x - x p_z, \quad L_z = x p_y - y p_x,$$

所以代表角动量的算符是

$$\hat{L} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla.$$

利用算符这个手段，前面的求平均值的公式就适用于任何物理量，即一般地说

$$\bar{F} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \hat{F} \psi(\vec{r}) d^3\vec{r},$$

或者，在 $\psi(\vec{r})$ 未归一的时候是

$$\bar{F} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \hat{F} \psi(\vec{r}) d^3\vec{r}}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3\vec{r}}.$$

以后我们还将看到，用算符代表力学量有更多的意义。

2.1.8 波函数应满足的要求

在一般情况下，坐标空间的波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 应该满足处处单值、有限、连续的要求。符合帕塞瓦尔定理条件

事实上，这个要求依赖于波函数要满足 Schrödinger 方程（见下节）。对此可做如下的说明。

（1）波函数的单值性指的是波函数对于动力学变量而言是单值的，也就是说，当动力学变量走完一条封闭的路线回到出发点的时候，波函数必须回到原来的值。动力学变量就是在 Schrödinger 方程中出现对它的微分的那些变量。

（2）只从波函数的几率解释出发，不能排除在 3 维空间中波函数在某些孤立点处会有发散（趋向于无穷大），但是导致这种发散的 Schrödinger 方程中的势能是非常奇异的，我们通常不考虑这种势能。所以今后将要求波函数是处处有限的。

（3）在一般情况下，波函数的连续性意味着波函数本身和它的一阶导数是处处连续的，这是因为 Schrödinger 方程是二阶微分方程。例外情形发生在势能有无限大跃变的地方。在这样的地方，波函数本身是连续的，然而波函数的一阶导数允许有跃变。这是今后经常会遇到的情形，所以是有实际意义的，应该记住。隧穿效应？

§2.2 薛定谔(Schrödinger)方程

2.2.1 Schrödinger 方程的引入

量子力学的基本定律是波函数所满足的偏微分方程。

这个方程对于波函数应该是线性的，即若 Ψ_1 和 Ψ_2 是方程的解则 $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ (c_1, c_2 是复常数) 也是方程的解，以满足叠加原理的要求；它可以和粒子的内在属性参数（例如质量，电荷，自旋）有关，却和粒子的状态参数（例如能量，动量，角动量）无关。

对于这个方程的样子，可以从 de Broglie 波得到一些启示。de Broglie 波是

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-i(Et - \vec{p} \cdot \vec{r})/\hbar}, \text{ 描述平面波, 联想到电磁波}$$

所以

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi,$$

从特例推导

$$-i\hbar \nabla \Psi = \vec{p}\Psi, \rightarrow -\hbar^2 \nabla^2 \Psi = \vec{p}^2 \Psi.$$

而对于自由粒子

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m},$$

所以

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

这个方程就满足上面的要求。它可以看作是在经典关系中进行代换

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

并且把它们作用于波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 得到的。容易验证：由 de Broglie 波的线性叠加所构成的波函数

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} \int_{\infty} \varphi(\vec{p}) e^{-i(Et - \vec{p} \cdot \vec{r})/\hbar} d^3\vec{p} \quad (E = \vec{p}^2 / 2m)$$

都满足上面的方程。由此我们可以推广地假设：若粒子在外势场 $V(\vec{r})$ 中运动，其能量的表达式为

$$E = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + V(\vec{r}),$$

则它的波函数应该满足方程

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

Schrödinger 方程

这就是单粒子的 Schrödinger 方程(1926)。它是量子力学的基本定律，然而在本质上它是一个假定或者公理。它的正确性是靠实验来检验的。

2.2.2 几率守恒定律

粒子的空间几率密度是

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

所以

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi.$$

根据 Schrödinger 方程，

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \Psi + \frac{1}{i\hbar} V \Psi,$$

并且（注意 $V^* = V$ ），

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \Psi^* - \frac{1}{i\hbar} V \Psi^*,$$

所以

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

记

$$\vec{J} = \frac{-i\hbar}{2m}(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = \frac{1}{2m}(\Psi^* \hat{p} \Psi - \Psi \hat{p} \Psi^*),$$

则

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

这表示了一种守恒定律，因为上式对任何体积 V 积分给出

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d^3\vec{r} = - \int_V (\nabla \cdot \vec{J}) d^3\vec{r},$$

等式右方用 Gauss 定理得

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

W_V 是在体积 V 内发现粒子的总几率，而 $\oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S}$ （矢量 $d\vec{S}$ 指向 V 的外边）是矢量 \vec{J} 穿过封闭曲面 S 向外的总通量。所以 \vec{J} 是几率流密度，而上式表现了几率守恒。

如果 $\Psi(\vec{r}, t)$ 是一个一般的函数，则 $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ 在无穷大体积中的积分就可能与时间有关，它的归一化就不可能随着时间的推移一直被满足。但若它满足 Schrödinger 方程，则

$$\frac{d}{dt} \int_{\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = - \oint_{\infty} \vec{J} \cdot d\vec{S} = 0,$$

即 W_{∞} 与时间无关，所以波函数的归一是可以永远不变地被保持的。由此还可以看出：几率守恒也就是粒子数守恒，因为它表示：一个粒子既不可能凭空产生，也不可能凭空消失。

把 de Broglie 波 $\Psi = A e^{-i(Et - \vec{p} \cdot \vec{r})/\hbar}$ 代入 \vec{J} 的表达式，我们发现

$$\vec{J} = |A|^2 \frac{\vec{p}}{m} = |\Psi|^2 \frac{\vec{p}}{m} = \rho \vec{v},$$

$$\vec{J} = \frac{-i\hbar}{2m}(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = \frac{1}{2m}(\Psi^* \hat{p} \Psi - \Psi \hat{p} \Psi^*)$$

其中 $\vec{v} = \vec{p}/m$ 是粒子的经典速度。它完全类似于用电荷密度和电荷平均速度表达电流密度的式子。

*2.2.3 初值问题 自由粒子的传播子

对于时间变量而言，Schrödinger 方程是一阶微分方程，所以只要给定初始时刻 ($t=0$) 的波函数，以后任何时刻的波函数都能够完全决定。下面以自由粒子为例，说明这样的初值问题如何求解。

前面已经指出：波函数

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} \int_{\infty} \varphi(\vec{p}) e^{-i(Et - \vec{p} \cdot \vec{r})/\hbar} d^3\vec{p} \quad (E = \vec{p}^2/2m)$$

满足自由粒子的 Schrödinger 方程。它的初值是

$$\Psi(\vec{r}, 0) = \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} \int_{\infty} \varphi(\vec{p}) e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar} d^3\vec{p},$$

所以 $\varphi(\vec{p})$ 是 $\Psi(\vec{r}, 0)$ 的动量几率振幅，可以如下地求出：

$$\varphi(\vec{p}) = \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} \int_{\infty} \Psi(\vec{r}, 0) e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar} d^3\vec{r},$$

代入即得

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint \Psi(\vec{r}', 0) e^{-i[E t - \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')]/\hbar} d^3\vec{r}' d^3\vec{p}. \quad (E = \vec{p}^2/2m)$$

这就是自由粒子 Schrödinger 方程初值问题的一般解。如果把初始时刻取为 t' ，那么

在量子力学以及量子场论中的传播子 (propagator; 核子, kernel), 是描述粒子在特定时间由一处移动到另一处的几率幅, 或是粒子以特定能量及动量移动的几率幅。传播子也是场的运动方程的格林函数。物理学家使用核子计算费恩曼图以及散射过程的概率。

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint \Psi(\vec{r}', t') e^{-i[E(t-t') - \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')]/\hbar} d^3\vec{r}' d^3\vec{p}. \quad (E = \vec{p}^2/2m)$$

这个式子又可以写为

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int G(\vec{r}, t; \vec{r}', t') \Psi(\vec{r}', t') d^3\vec{r}',$$

其中

$$G(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-i[E(t-t') - \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')]/\hbar} d^3\vec{p}, \quad (E = \vec{p}^2/2m)$$

它可以完全积分出来, 结果是

$$G(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \left(-i \frac{m}{2\pi\hbar(t-t')} \right)^{3/2} \exp \left(i \frac{m}{2\hbar} \frac{(\vec{r} - \vec{r}')^2}{t-t'} \right).$$

$G(\vec{r}, t; \vec{r}', t')$ 称为自由粒子的传播子(propagator), 因为在 \vec{r}', t' 点的波函数借助于 $G(\vec{r}, t; \vec{r}', t')$ 对 \vec{r}, t 点的波函数做出贡献。不难发现, $G(\vec{r}, t; \vec{r}', t')$ 满足对于变量 (\vec{r}, t) 的自由粒子 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial G(\vec{r}, t; \vec{r}', t')}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 G(\vec{r}, t; \vec{r}', t'),$$

以及初始条件

$$G(\vec{r}, t; \vec{r}', t')|_{t=t'} = \delta^3(\vec{r} - \vec{r}'),$$

$\delta^3(\vec{r} - \vec{r}')$ 是 3 维空间中的 δ 函数。

传播子在量子场论里占有重要地位。在物理上, 传播子是波动现象的惠更斯(Huygens)原理的体现, 在数学上, 传播子称为格林(Green)函数。传播子!!

2.2.4 定态 Schrödinger 方程 能量本征方程

若 $V(\vec{r})$ 与时间无关, 则 Schrödinger 方程可以分离变量求解, 即设

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

定态薛定谔方程, 分离变量法

代入 Schrödinger 方程中得

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df}{dt} = \frac{1}{\psi(\vec{r})} \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) \right],$$

此式必须等于常数, 记为 E , 则第一个方程成为

$$i\hbar \frac{df}{dt} = E f(t), \quad \text{能量的本征方程}$$

它可以容易地解出, 得

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar},$$

而第二个方程成为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi_E(\vec{r}) = E \psi_E(\vec{r}),$$

这个方程称为定态 Schrödinger 方程。对应地, 波函数成为

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi_E(\vec{r}).$$

这样的波函数称为定态波函数, 它所描写的粒子状态称为定态。由于

$$\hat{H} \equiv \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

正是粒子的总能量 (动能加势能) 算符, 所以常数 E 的物理意义就是粒子的能量, 而定态就是体系的能量有确定值的状态。

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。由于定态 Schrödinger 方程就是

二、传播子的基本性质

- 1. 传播子 $K(\bar{x}'', t; \bar{x}', t_0)$ 满足含时Schrödinger波方程
($\bar{x}'', t > t_0$ 为变量, t_0, \bar{x}' 不变)。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} K(\bar{x}'', t; \bar{x}', t_0) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla''^2 + V(\bar{x}'') \right] K(\bar{x}'', t; \bar{x}', t_0)$$

- 2. $\lim_{t \rightarrow t_0} K(\bar{x}'', t; \bar{x}', t_0) = \delta^3(\bar{x}' - \bar{x}'')$ (即 $\langle \bar{x}'' | \bar{x}' \rangle$)

- 这两性质说明传播子可看作是 t_0 时处于 \bar{x}' 的粒子在 t 时刻的波函数 ($K(\bar{x}'', t; \bar{x}', t_0) = \langle \bar{x}'' | e^{-iH(t-t_0)/\hbar} | \bar{x}' \rangle$)
- 对初态分布于一定空间的情况, 需要做的只是将相应的波函数乘以传播子并对空间积分。这种方式相当于对不同位置的贡献求和, 与静电学求电势相似 (但有“相位”) :

$$\phi(x) = \int d^3x' \frac{\rho(\bar{x}')}{|\bar{x} - \bar{x}'|}$$

@bettyan0

- 传播子其实就是含时波动方程的格林函数:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla''^2 + V(\bar{x}'') - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] K''(\bar{x}'', t; \bar{x}', t_0) = -i\hbar \delta^3(\bar{x}' - \bar{x}'') \delta(t - t_0)$$

- 和边界条件 $K(\bar{x}'', t; \bar{x}', t_0) = 0$ (对 $t < t_0$) .
- 第一式右边的 δ 函数是由于 K 在 $t = t_0$ 不连续

传播子又常常被称作Green函数, 可以在一些数学物理方法书籍那里了解它们的计算方法。复旦大学的倪光炯和胡嗣柱编的数学物理方法(第二版)比较不错, 很适用于搞物理的人使用。配套的, 还有胡嗣柱和徐建军编的数学物理方法解题指导。两本书都是高教出版社出版的。

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

所以它也就是**能量本征方程**，而波函数 $\psi_E(\vec{r})$ 也就是能量值为 E 的**能量本征函数**。

可以证明：在定态（也就是波函数具有 $\Psi(\vec{r}, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(\vec{r})$ 的形式）时，体系的各种力学性质都不随时间而改变，这是“**定态**”这个名词的本来含义。体系的各种力学性质不随时间改变

2.2.5 非定态 Schrödinger 方程的一般解

必须注意，定态波函数只是含时间的 Schrödinger 方程的特解，而 Schrödinger 方程的一般解是定态波函数的线性组合，即

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_E c_E \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar},$$

其中 c_E 是复常数，这样的状态称为**非定态**。在状态 $\Psi(\vec{r}, t)$ 下，能量的平均值是（设它已经归一）

$$\bar{E} = \int_{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) d^3\vec{r},$$

代入上面的解，我们发现（设 $\psi_E(\vec{r})$ 也已经归一）

$$\bar{E} = \sum_E |c_E|^2 E,$$

所以 $|c_E|^2$ 是在状态 $\Psi(\vec{r}, t)$ 下任意时刻能量值 E 出现的几率。虽然 $\Psi(\vec{r}, t)$ 与时间有关，但这个几率却是不随时间而改变的。

所以，在 $V(\vec{r})$ 与时间无关的情况下，求出了定态 Schrödinger 方程的全部解，其实也就求出了含时 Schrödinger 方程的全部解。

2.2.6 一般系统的 Schrödinger 方程

在经典力学的正则形式（哈密顿形式）中，一个系统的物理特征完全由它的哈密顿量(Hamiltonian)来描写，在这个系统中发生的动力学过程也完全由它来决定。正则形式？哈密顿量！

这一点在量子力学中也类似，就是说，任何量子系统都有一哈密顿量 Hamiltonian 算符 \hat{H} ，这个系统的含时间的 Schrödinger 方程就是

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

这就是 Schrödinger 方程的一般形式。如果 \hat{H} 不显含时间，那么它就有定态解

$$\Psi = e^{-iEt/\hbar} \psi,$$

其中 ψ 与时间无关并且满足定态 Schrödinger 方程

$$\hat{H} \psi = E \psi.$$

比如多粒子系统的 Hamiltonian 算符是

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

其中 m_i 是第 i 个粒子的质量， ∇_i^2 是第 i 个粒子的拉普拉斯(Laplace)算符， $U_i(\vec{r}_i)$ 是第 i 个粒子受到的外部作用的势能， $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ 是粒子之间的相互作用势能。由此就不难写出它的 Schrödinger 方程。

2.2.7 量子力学的表象

我们在上一节谈到，一个粒子的量子状态可以用波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 来描写，而通过 Fourier 变换

$$\Phi(\vec{p}, t) = \int_{\infty} \Psi(\vec{r}, t) \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{r},$$

$\Psi(\vec{r}, t)$ 可以转换到 $\Phi(\vec{p}, t)$ ，反过来说， $\Phi(\vec{p}, t)$ 还可以再转换回 $\Psi(\vec{r}, t)$ ：

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int_{\infty} \Phi(\vec{p}, t) \sqrt{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{p}.$$

所以，应该说 $\Phi(\vec{p}, t)$ 和 $\Psi(\vec{r}, t)$ 包含同样多的信息，有同等的资格描写粒子的状态。我们称用 $\Psi(\vec{r}, t)$ 来描写粒子的状态是量子力学的“坐标表象”，而用 $\Phi(\vec{p}, t)$ 描写粒子的状态是量子力学的“动量表象”，或者称 $\Phi(\vec{p}, t)$ 是动量表象中的波函数。上面还谈到了非定态情况下的一般波函数为

非定态情况下的一般波函数：定态的线性组合

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_E c_E \psi_E(\vec{r}) e^{-iE t/\hbar},$$

在全体能量本征函数 $\psi_E(\vec{r}) e^{-iE t/\hbar}$ 被解出以后，表征系统的状态的任务就是由系数 $\{c_E\}$ 完成的。我们称这样做是采用了“能量表象”， $\{c_E\}$ 可以称为能量表象中的波函数，也称为态矢量。

至于量子力学的更一般的表象的构成方法，我们以后将做详细介绍。

2.2.8 量子力学中的测量 波包坍缩

任何物理理论都只有在得到了实验的验证以后才能被认为是正确的。所以，理论必须回答这样的问题：对于理论所预言的结果如何进行实验测量？

这个问题在经典物理中的回答几乎是不言自明的，而且经典物理中的测量具有两个特点：（1）测量过程的动力学遵循与经典物理本身相同的规律；（2）测量过程对于被测对象的干扰可以忽略不计。

但是量子力学中的测量具有完全不同的性质。

首先，量子力学的测量结果是**几率性**的。比如，我们要测量一个非定态的能量，为明确起见，把该状态的波函数写为

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar},$$

其中 $\{E_n (n=1, 2, 3, \dots)\}$ 是一系列分立的（离散的）能量值。那么，每一次测量能量所得的结果，都可能是 E_1, E_2, E_3, \dots 中的任何一个，对此我们无法准确预言。我们能够预期的只是在进行了足够多次的测量以后，测得能量值为 E_1 的几率是 $|c_1|^2$ ，测得能量值为 E_2 的几率是 $|c_2|^2$ ，等等。所以，这个状态根本没有唯一的能量值。这种情形在经典物理中当然是不会出现的。

其次，在进行测量以前，**系统的状态是许许多多本征态的叠加**，而进行一次测量只能给出其中的一个本征值，所以，测量的过程就是从那许许多多的本征态中随机地提取出一个来把它的本征值显示为仪器读数的过程，**换句话说，测量过程完成的时候，也就是系统的状态从线性组合态变成单一本征态的时候，即**

$$\sum_n c_n \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \xrightarrow{\text{测量并且读出}} \psi_i e^{-iE_i t/\hbar},$$

其中 E_i 是随机产生的。在量子力学里通常把前者称为波包，所以上述过程称为波包坍缩(von Neumann, 1932)。所以，**量子测量的过程是波包坍缩的过程。**

随之而来的问题是：既然测量（并且读出）必然导致波包坍缩，也就是说进行过测量之后的态已经不再是原来的态，那么再对它进行测量已经没有任何意义。我们必须另拿一个同样的波包来进行另一次新的测量。而为了得到全部本征值的几率分布，这一次次重新开始的测量必须进行许许多多多次。所以，在原则上，为了完成一个量子测量，**必须制备出对象系统的给定状态的无穷多个全同副本。**

最后需要指出：量子力学关于测量的假定是理论的基本假定之一，是独立于理论的其它假定的。至于说**波包坍缩的动力学是什么**，在目前仍然是一个悬而未决的疑难问题。量子力学的测量理论涉及相当复杂的物理，它的解决有待于人们对量子现象的更深入的研究。目前方兴未艾的“量子信息学”的研究可能对此有所帮助。