波包宽度变为

$$\sigma(t)=\sqrt{\sigma^2+\frac{\hbar^2 t^2}{4m^2\sigma^2}}$$

波包宽度随时间增大，即波包发散（曾谨言1.4）

力学量平均值随时间的变化

力学量平均值公式：

$$\overline{F}=\int \psi^*(x)\hat{F}\psi(x)\,dx$$

在推导过程中，并未要求ψ 的展开系数与时间无关。实际上这个公式对任意时刻的波函数都适用：

$$\overline{F}=\int \psi^*(x,t)\hat{F}\psi(x,t)\,dx$$

如此便产生了平均值随时间变化的结果。平均值随时间变化的原因一般有：

1）力学量算符本身显含时间

2）力学量算符与哈密顿算符不对易（见下）

为简单起见，我们假设系统的哈密顿量是与时间无关的

$$\frac{d\overline{F}(t)}{dt}=\int\frac{\partial\Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t}\hat{F}\Psi(\vec{r},t)d\tau+\int\Psi^*(\vec{r},t)\hat{F}\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}d\tau$$

利用薛定谔方程：

$$\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi(\vec{r},t),\qquad \frac{\partial\Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t}=-\frac{1}{i\hbar}\left(\hat{H}\Psi(\vec{r},t)\right)^*$$

$$\frac{d\overline{F}(t)}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\left[-\int\left(\hat{H}\Psi(\vec{r},t)\right)^{*}\hat{F}\Psi(\vec{r},t)d\tau+\int\Psi^{*}(\vec{r},t)\hat{F}\hat{H}\Psi(\vec{r},t)d\tau\right]$$

$$=-\frac{i}{\hbar}\left(-\int\Psi^{*}(\vec{r},t)\hat{H}\hat{F}\Psi(\vec{r},t)d\tau+\int\Psi^{*}(\vec{r},t)\hat{F}\hat{H}\Psi(\vec{r},t)d\tau\right)$$

$$=-\frac{i}{\hbar}\left(\int\Psi^{*}(\vec{r},t)(\hat{F}\hat{H}-\hat{H}\hat{F})\Psi(\vec{r},t)d\tau\right)$$

$$\boxed{\frac{d\overline{F}(t)}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{(\hat{F}\hat{H}-\hat{H}\hat{F})}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]}}$$

如果哈密顿算符显含时间，公式就变为：

$$\boxed{\frac{d\overline{F}(t)}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]}+\overline{\left(\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\right)}}$$

在量子力学系统随时间演化的过程中，如果一个力学量的平均值及测量值的概率分布不随时间而改变，那么就称这个力学量是一个守恒量。

从我们在上面导出的方程很容易发现：力学量F守恒的判据是力学算符本身不显含时间，同时

$$\boxed{[\hat{F},\hat{H}]=0}$$

这个条件也保证了力学量F可以和H（也就是能量）同时有确定值，或者说，算符F和H可以同时对角化。这时，描写力学量F的本征值的那个量子数被称为“好量子数”

力学量平均值随时间变化规律（最先由海森堡提出）：

$$\frac{d\overline{F}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]}$$

但是这个公式给出的只是力学量平均值随时间的变化规律。力学量F的测量值的分布概率如何随时间变化？做法还是：

1）解出力学量算符 $\hat{F}$ 的本征值和本征函数。把原波函数展开为这些本征函数的叠加

2）每一个展开项的系数一般都是时间的函数，取系数的模方就得出了相应本征值的测量几率（一般是时间的函数）

量子系统随时间的演化

如果力学量A不显含时间，且与哈密顿算符对易，可以证明其所有可能测值的几率都是守恒量，不随时间变化

由于 $\hat{A}$ 和 $\hat{H}$ 对易，我们可以选取其共同本征函数系（ψ_n）来展开任一波函数 ψ：

$$\psi(t)=\sum_n a_n(t)\psi_n \quad \left(\hat{H}\psi_n=E_n\psi_n,\ \hat{A}\psi_n=A_n\psi_n\right)$$

于是在n态的概率随时间的变化为：

$$\frac{d}{dt}\left[a_n^*(t)a_n(t)\right]$$

而系数a_n可由本征函数正交归一化的性质得出：

$$a_n(t)=\int\psi_n^*\psi(t)d\tau$$

量子系统随时间的演化

于是：

$$\frac{d}{dt}a_n(t)=\int\psi_n^*\frac{d}{dt}\psi(t)d\psi$$

$$=\int\psi_n^*\frac{\hat{H}}{i\hbar}\psi(t)d\tau$$

$$=\frac{1}{i\hbar}\int\left(\hat{H}\psi_n\right)^*\psi(t)d\tau$$

$$=\frac{E_n}{i\hbar}\int\psi_n^*\psi(t)d\tau$$

$$=\frac{E_n}{i\hbar}a_n(t)$$

同理：
$$\frac{d}{dt}a_n^*(t)=-\frac{E_n}{i\hbar}a_n^*(t)$$

量子系统随时间的演化

于是：

$$\frac{d}{dt}\left[a_n^*(t)a_n(t)\right]=\left[\frac{d}{dt}a_n^*(t)\right]a_n(t)+a_n^*(t)\left[\frac{d}{dt}a_n(t)\right]$$

$$=-\frac{E_n}{i\hbar}a_n^*(t)a_n(t)+\frac{E_n}{i\hbar}a_n^*(t)a_n(t)$$

$$=0$$

也就是说，不论体系处于什么量子态下，如果 $\hat{A}$ 与 $\hat{H}$ 对易，则不仅 $\hat{A}$ 的力学量平均值为常数，其可能测值的概率分布也不随时间变化。

这一点与 $\hat{H}$ 本身的概率分布守恒是一致的。

守恒量与能级简并

1）如果系统有两个彼此不对易的守恒量，则系统能级一般简并

设 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是守恒量，则它们分别都和 $\hat{H}$ 对易。如果 ψ 是 $\hat{H}$ 的对应于能量E的本征态，则 $\hat{A}\psi$ 和 $\hat{B}\psi$ 也都是对应于E的本征态。设 ψ 是 $\hat{A}$ 的本征态（$\hat{H}$ 和 $\hat{A}$ 可有共同本征态）：

$$\hat{A}\psi = A\psi$$

则一般 ψ 不会是 $\hat{B}$ 的本征态（不对易力学算符不能拥有共同完备本征函数集），也就是说

$$\hat{B}\psi \neq B\psi = \frac{B}{A}\hat{A}\psi$$

或者说 $\hat{A}\psi$ 和 $\hat{B}\psi$ 是线性无关的，即能级E是简并的

例：$\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_z$ 都和 $\hat{H}$ 对易，但彼此不对易，所以氢原子能级是简并的

守恒量与能级简并

2）定理：如果体系有一个守恒量A和一个非简并的能级E，则此能级对应的本征态也是A的本征态

证：设这一能级E对应的本征态为ψ，则因为守恒量$\hat{A}$和$\hat{H}$对易，所以$\hat{A}\psi$也是E对应的本征态。又因为能级E无简并，所以ψ和$\hat{A}\psi$必线性相关：

$$\hat{A}\psi = C\psi$$

这就证明了ψ也是$\hat{A}$的本征态

例：一维线性谐振子能级无简并，宇称算符与$\hat{H}$对易，所以谐振子的本征态**必有确定的宇称**

单选题　1分

设置

关于守恒量和定态，下面说法正确的是

A 如果力学量A是守恒量，那么只有当系统处于定态时，A才守恒。

B 如果力学量A是守恒量，那么在任意量子态下其测量值均为确定值。

C 如果力学量A是守恒量，那么不管系统处于定态与否，A都守恒。

提交

守恒量与定态

守恒量是指平均值及其概率分布不随时间变化的力学量

定态是指系统处于某一特定的能量本征态

1）如果力学量A是守恒量，那么不管系统处于定态与否，A都守恒。守恒量不一定取确定值

例：对氢原子来说，虽然其角动量的三个分量都是守恒量，但是彼此两两不对易，不能同时有确定的本征值。但是，测量角动量的三个分量时，其各自取值的概率分布是一定的，不随时间变化

守恒量与定态

守恒量是指平均值及其概率分布不随时间变化的力学量

定态是指系统处于某一特定的能量本征态

1）如果力学量A是守恒量，那么不管系统处于定态与否，A都守恒。守恒量不一定取确定值

2）如果力学量A不是守恒量，则其平均值一般会随时间变化，但在某些特殊态下也可能不变，例如一维谐振子基态的动量平均值

3）如果系统处于定态，一切不显含时间的力学量都是守恒量（作业）

4）如果力学量A不是守恒量，而系统又处于非定态，则A的平均值一般随时间变化（谐振子）

定态下力学量平均值-Virial定理

如果系统处于定态，则不显含时间的力学量都是守恒量。由于能量本征值单一，于是

$$\overline{T}+\overline{V}=\overline{H}=E$$

其中T和V分别是哈密顿量中的动能和势能项。通过Virial定理，我们可以进一步定出T和V之间的关系。设ψ为能级E的本征函数，则

$$\left(\hat{T}+\hat{V}-E\right)\psi=0$$

$$\sum_i \hat{x}_i\hat{p}_i\left(\hat{T}+\hat{V}-E\right)\psi=0$$

$$\sum_i\left(\underline{\hat{x}_i\hat{T}\hat{p}_i-\hat{T}\hat{x}_i\hat{p}_i}+\hat{T}\hat{x}_i\hat{p}_i+\underline{\hat{x}_i\hat{p}_i\hat{V}-\hat{x}_i\hat{V}\hat{p}_i}+\hat{V}\hat{x}_i\hat{p}_i-E\hat{x}_i\hat{p}_i\right)\psi=0$$

$$\sum_i\left\{\left[\hat{x}_i,\hat{T}\right]\hat{p}_i+\hat{T}\hat{x}_i\hat{p}_i+\hat{x}_i\left[\hat{p}_i,\hat{V}\right]+\hat{V}\hat{x}_i\hat{p}_i-E\hat{x}_i\hat{p}_i\right\}\psi=0$$

$$\sum_i\left\{\left[\hat{x}_i,\hat{T}\right]\hat{p}_i+\hat{x}_i\left[\hat{p}_i,\hat{V}\right]+\left(\hat{T}+\hat{V}-E\right)\hat{x}_i\hat{p}_i\right\}\psi=0$$

定态下力学量平均值-Virial定理

利用关系式（曾谨言3.3）：

$$\left[\hat{x}_i, \hat{T}\right] = i\hbar \frac{\hat{p}_i}{m}, \quad \left[\hat{p}_i, \hat{V}\right] = -i\hbar \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i}$$

$$\boxed{\begin{aligned}\left[\hat{x}, \hat{F}\right] &= i\hbar \frac{\widehat{\partial F}}{\partial p_x} \\ \left[\hat{p}_x, \hat{F}\right] &= -i\hbar \frac{\widehat{\partial F}}{\partial x}\end{aligned}}$$

得：

$$\sum_i \left\{ i\hbar \frac{\hat{p}_i^2}{m} - i\hbar \hat{x}_i \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i} + \left(\hat{T} + \hat{V} - E\right) \hat{x}_i \hat{p}_i \right\} \psi = 0$$

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{m} - \sum_i \hat{x}_i \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i} \right] \psi = \left(\hat{T} + \hat{V} - E\right) \frac{i}{\hbar} \sum_i \hat{x}_i \hat{p}_i \psi$$

$$\int \psi^* \left[\frac{\hat{p}^2}{m} - \sum_i \hat{x}_i \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i} \right] \psi d\tau = \int \psi^* \left(\hat{T} + \hat{V} - E\right) \frac{i}{\hbar} \sum_i \hat{x}_i \hat{p}_i \psi d\tau$$

定态下力学量平均值-Virial定理

$$\int \psi^* \left[\frac{\hat{p}^2}{m} - \sum_i \hat{x}_i \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i} \right] \psi d\tau = \int \left[\left(\hat{T} + \hat{V} - E \right) \psi \right]^* \frac{i}{\hbar} \sum_i \hat{x}_i \hat{p}_i \psi d\tau$$

$$\int \psi^* \frac{\hat{p}^2}{m} \psi d\tau - \int \psi^* \sum_i \hat{x}_i \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i} \psi d\tau = 0$$

$$\overline{\left(\frac{\hat{p}^2}{m} \right)} = \overline{\left(\sum_i \hat{x}_i \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i} \right)}$$

位力Virial定理： $$\boxed{\overline{T} = \frac{1}{2} \overline{\left(\sum_i \hat{x}_i \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i} \right)}}$$

单选题 1分

设置

如果势能V不仅是位置的函数，还是动量的函数，位力还成立吗？

A 成立。

B 不成立。

提交

定态下力学量平均值-Virial定理

对一维谐振子，利用Virial定理：

$$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

$$x\frac{\partial V}{\partial x}=m\omega^2x^2=2V$$

$$\overline{T}=\frac{1}{2}\overline{\left(\hat{x}\frac{\partial\hat{V}}{\partial x}\right)}=\overline{V}$$

所以：

$$\overline{T}=\overline{V}=\frac{1}{2}E$$

$$\frac{1}{m}\overline{p^2}=m\omega^2\overline{x^2}=E$$

定态下力学量平均值-Virial定理

对一维谐振子定态：

$$\overline{x} = \overline{p} = 0$$

$$\frac{1}{m}\overline{\left(\Delta\hat{p}\right)^2} = m\omega^2\overline{\left(\Delta\hat{x}\right)^2} = E$$

$$\frac{1}{m}\left(\delta p\right)^2 = m\omega^2\left(\delta x\right)^2 = E$$

$$\delta p = \sqrt{mE}, \quad \delta x = \sqrt{\frac{E}{m\omega^2}}$$

$$\delta p \cdot \delta x = \frac{E}{\omega} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar$$

再一次印证了坐标-动量不确定原理，以及最小不确定态

定态下力学量平均值-Virial定理

对氢原子来说：

$$V(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$

$$\sum_i \hat{x}_i \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i} = -V$$

$$\overline{T} = -\frac{1}{2}\overline{V}$$

所以：

$$\overline{V} = 2E, \quad \overline{T} = -E$$

这与波尔轨道量子化的计算结果一致

波包的时间演化、Ehrenfest定理

知道了量子力学中力学量平均值随时间的变化运动规律，
我们会问，这与经典力学中物体的运动规律有何不同？

在经典力学中，物体的运动规律为牛顿第二运动定律：

$$\vec{F} = m\vec{a} = \frac{d}{dt}\vec{p}, \quad \vec{p} = m\vec{v} = m\frac{d}{dt}\vec{r}$$

量子力学中哈密顿算符：

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

于是：

$$\frac{d}{dt}\overline{\vec{r}} = \frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{\vec{r}}, \hat{H}\right]} = \frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{\vec{r}}, \frac{\hat{p}^2}{2m}\right]} = \frac{\overline{\vec{p}}}{m}$$

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{T}] = i\hbar\frac{\widehat{\partial T}}{\partial p_x}}$$

$$m\frac{d^2}{dt^2}\overline{\vec{r}} = \frac{d}{dt}\overline{\vec{p}}$$

Ehrenfest定理

$$\frac{d}{dt}\overline{\vec{p}} = \frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{\vec{p}},\hat{H}\right]} = \frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{\vec{p}},V(\vec{r})\right]} = -\overline{\vec{\nabla}V(\vec{r})} = \overline{\vec{F}(\vec{r})}$$

$$\boxed{[\hat{p}_x,\hat{V}] = -i\hbar\frac{\widehat{\partial V}}{\partial x}}$$

于是得到Ehrenfest定理：

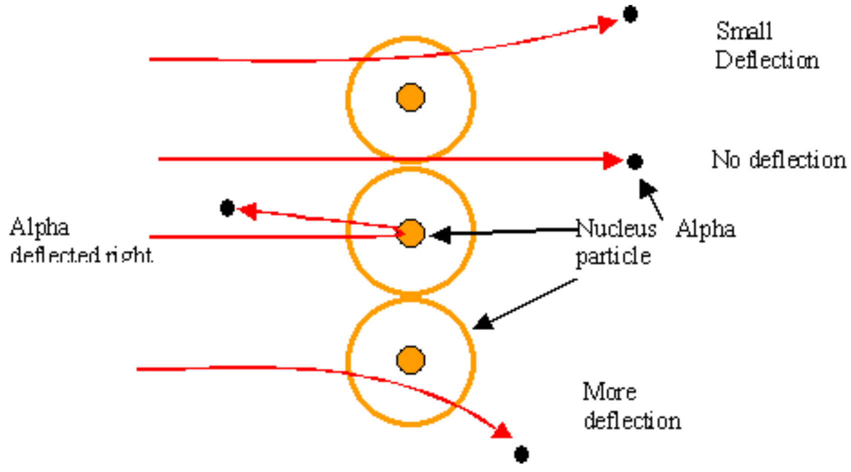
$$\boxed{m\frac{d^2}{dt^2}\overline{\vec{r}} = \overline{\vec{F}(\vec{r})}}$$

Ehrenfest定理与经典的牛顿方程极为相似。考虑一个波包的运动，如果其空间范围很窄，则方程右边可近似为

$$m\frac{d^2}{dt^2}\overline{\vec{r}} \approx \vec{F}\left(\overline{\vec{r}}\right)$$

如果波包范围不是很窄，则与经典物理偏离较大

Ehrenfest定理



考虑α粒子被原子散射来探测原子结构，就需要：

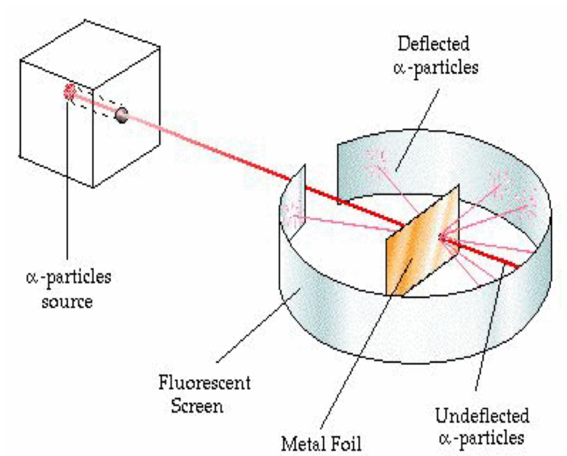
1）初始时刻（进入原子时）α粒子的波包的大小远小于原子的尺度（1埃）

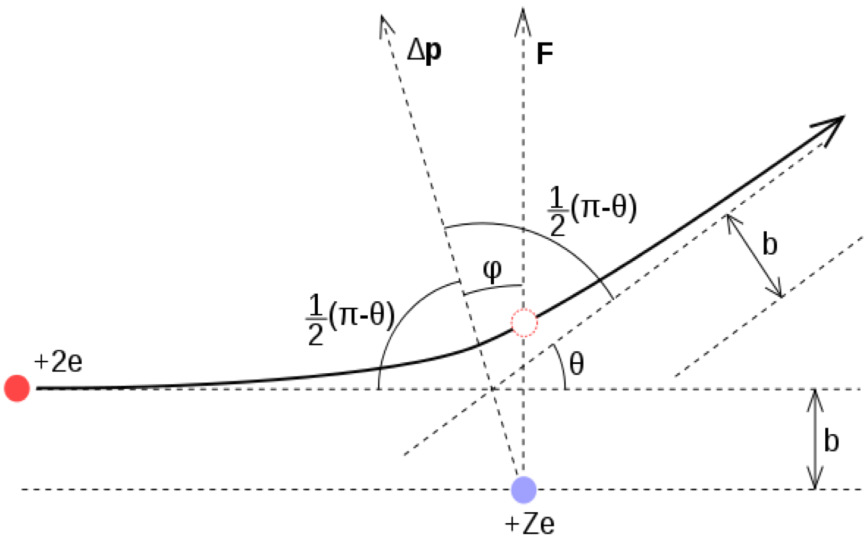
2）原子势场在波包大小的范围内变化不大，这样原子核对波包的作用力可以用原子核对波包中心的作用力代替

3）由于波包会随着时间扩散变大，所以由要求散射过程所需时间极短，使得在散射过程中波包本身大小变化不大。这就需要粒子的德布罗意波长也要远小于波包的尺度

Ehrenfest定理

上述条件都满足的情况下，α粒子的散射就可以用经典力学的方法来处理（卢瑟福α粒子散射实验），或者说Ehrenfest定理适用，微观粒子波粒二象性中的粒子性性质占主导地位





Ehrenfest定理

考虑能量为5MeV的α粒子，其德布罗意波长为

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{\sqrt{2mE}}=\frac{hc}{\sqrt{2mc^2E}}$$

$$\approx\frac{1.25\mathrm{eV}\cdot\mu\mathrm{m}}{\sqrt{2\times4\mathrm{GeV}\times5\mathrm{MeV}}}\approx1\times10^{-14}\mathrm{m}$$

如果设粒子波包原来的尺度为 $\sigma_0=0.01a_0=1\times10^{-12}$m，则下面关系成立：

$$\lambda\lesssim\sigma_0\ll a_0$$

Ehrenfest定理

考虑能量为100eV的电子，其德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{hc}{\sqrt{2mc^2E}}$$

$$\approx \frac{1.25\text{eV}\cdot\mu\text{m}}{\sqrt{2\cdot 0.5\text{MeV}\cdot 100\text{eV}}} \approx 1\times 10^{-10}\text{m} \approx a_0$$

所以原子对低能电子的散射就不能用经典的轨道动力学来计算，而必须计及电子的波动效应，用量子力学的方法来计算，其结果必然与经典结果有很大不同

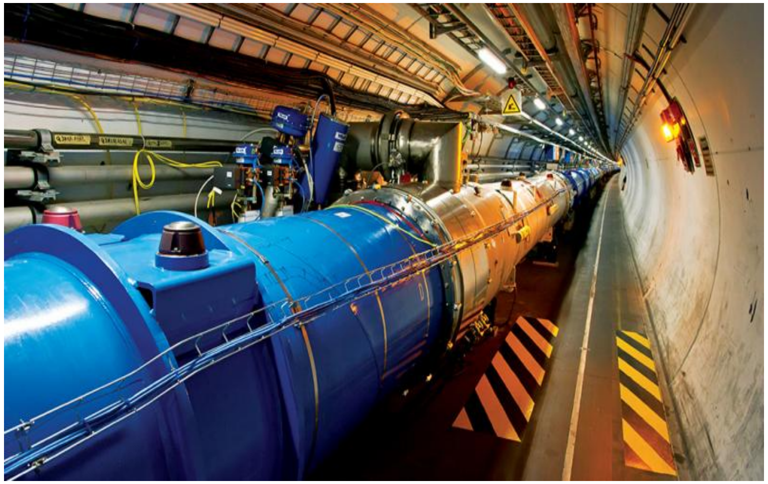
要想探索更细微的物质组成结构，就必须适用能量更高的入射粒子束来照射样品

如何看得更精细？

光学显微镜

电子显微镜

大型强子对撞机



Ehrenfest定理适用条件

在粒子波包足够窄的情况下，如果使定理成立，还必须满足势场变化缓慢的条件

$$F(x)=-\frac{\partial V(x)}{\partial x}=-\frac{\partial V(\bar{x})}{\partial \bar{x}}-\frac{\partial^2 V(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2}(x-\bar{x})-\frac{1}{2}\frac{\partial^3 V(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}(x-\bar{x})^2+\cdots$$

如果要满足

$$\overline{\mathrm{F}(\mathrm{x})}=\mathrm{F}(\bar{\mathrm{x}})$$

还必须要有

$$\frac{1}{2}\left|\frac{\partial^3 V(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\right|\delta x^2\ll\left|\frac{\partial V(\bar{x})}{\partial \bar{x}}\right|$$

如果势能函数最多含坐标的2次幂（如线性势或谐振子势），则这个条件自动满足

$\boxed{\text{氢原子系统是否满足这个条件？}}$

Ehrenfest定理适用条件

对于一维线性谐振子来说

$$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

$$F(x)=-\frac{\partial V(x)}{\partial x}=-m\omega^2x$$

$$\overline{F(x)}=-m\omega^2\bar{x}=F(\bar{x})$$

对波函数某一本征态来讲，$\bar{x}=F(\bar{x})=0$，这是一种平凡情况。如果要构造一种 $F(\bar{x})\neq 0$ 的态(薛定鄂的努力)，一般需要考虑本征态的各种叠加态

研究发现，构造一个非平凡的满足Ehrenfest定理的量子系统，这种系统也正好满足最小不确定关系（参考阅读：相干态）。这种对应也是可以理解的