

# 量子力学

## 第二章：波函数与 SCHRÖDINGER 方程

肖志广

中国科学技术大学物理学院近代物理系

*xiaozg@ustc.edu.cn*

2019 年 9 月 17 日

# 实物粒子的波动性

在 Planck-Einstein 光量子假设的启发下，面对 Bohr 关于原子结构的旧量子论所取得的成功和困难，de Broglie 于 1923 年大胆猜测：

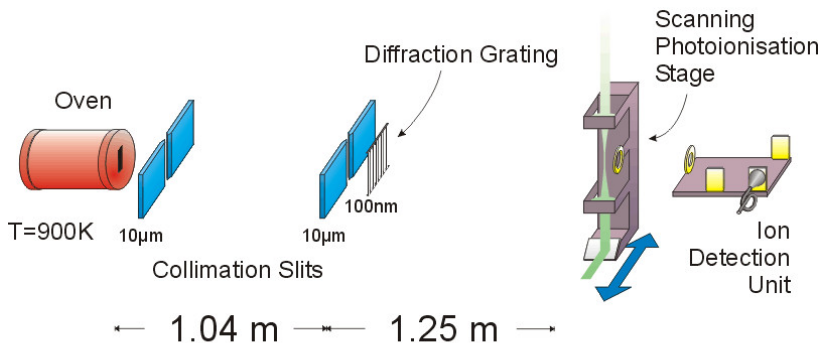
静止质量不为零的实物粒子也具有波粒二象性。与动量为  $p$ 、能量为  $E = p^2/2m$  的自由运动粒子相联系的物质波是波长  $\lambda$ 、频率为  $\nu$  的单色平面波，

$$\lambda = h/p, \quad \nu = E/h.$$

## 实验检验：

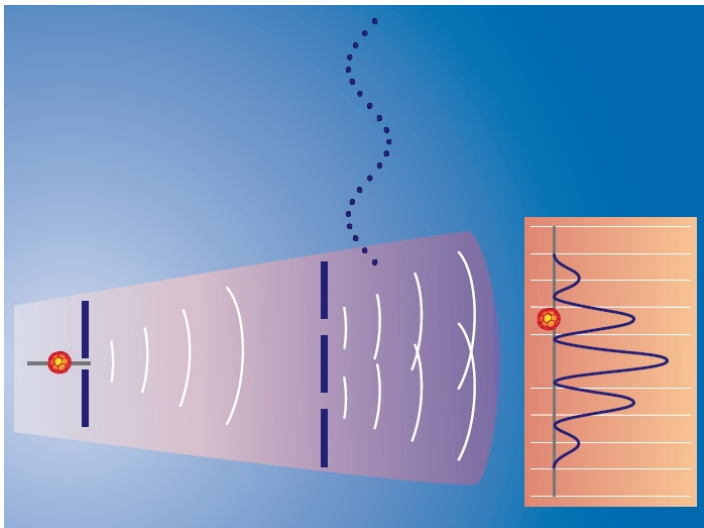
- ① 1927 年，电子的波动性在 Davisson 和 Germer 的实验率先得到了证实。
- ② 后来，人们又在实验上观测到了分子和中子的波动性。
- ③ 1999 年，Arndt 等人观测到了  $C_{60}$  分子束的衍射现象。

在 Arndt 实验中,  $C_{60}$  分子 (半径 1 nm) 从约 900K 的高温炉中升华出来, 经过两条准直狭缝射向一个衍射光栅。缝宽 50nm, 周期  $d = 100$  nm.  $C_{60}$  分子最大概然速度是  $v = 220$  m/s,  $m = 720u = 720 \times 1.7 \times 10^{-27} \text{kg} = 1.2 \times 10^{-23} \text{kg}$ ,  $\lambda = h/mv \sim 2.5 \text{pm} \sim 1/400$  半径. 干涉一级极大  $d \sin \theta = \lambda$ , 位置  $\sim \theta l \sim 30 \mu\text{m}$ .



Pressure  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  mbar

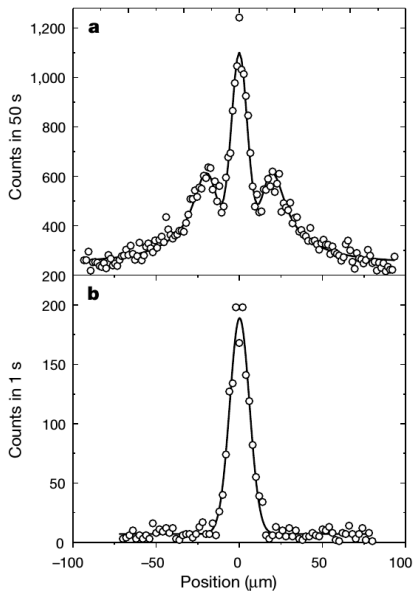
在其行进过程中，探测屏上记录下来的一个一个的  $C_{60}$  分子。然而，随着到达探测屏上的  $C_{60}$  分子数目的增加，探测屏上逐渐出现了与经典波动双缝干涉图象无异的衍射图样。



Arndt 等的实验记录。

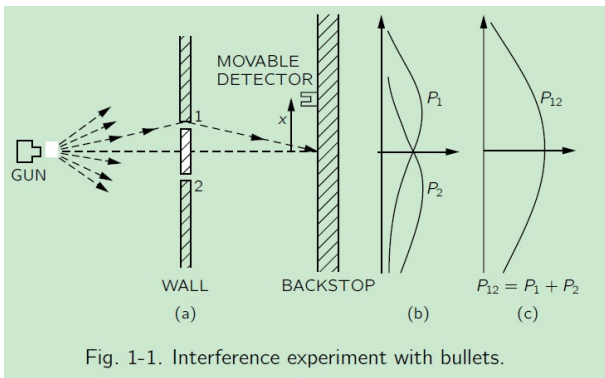
摘自：

M. Arndt et al, Nature, 401(1999), 680.



**Question:** 那么，应该如何理解微观粒子在双缝干涉中呈现出来的波动性呢？

经典粒子流的双缝实验：



子弹经过洞 1 (2) 的运动轨道与洞 2 (1) 的存在与否并无关系。

## 经典波动的双缝实验：

设想掷石头于水塘中产生水波。波源与探测器之间有一堵不透水的墙，墙上有两个小孔。

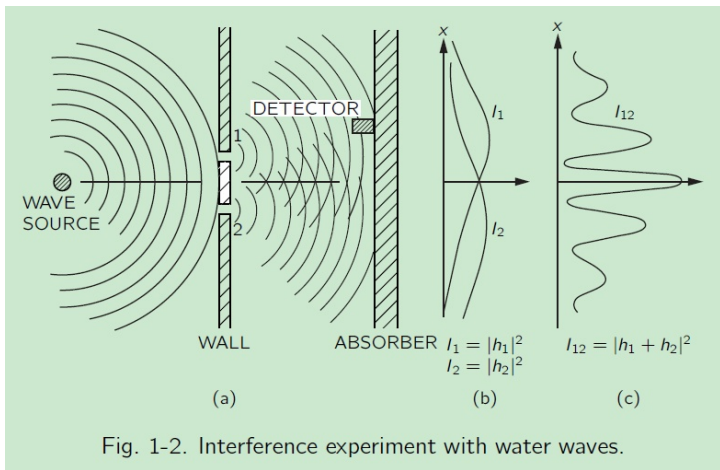


Fig. 1-2. Interference experiment with water waves.

- ① 当只开孔 1 时，设水波在探测器处的振动表示为  $h_1(x)e^{i\omega t}$ ，则探测器处水波的强度为  $I_1(x) = |h_1(x)|^2$ 。
- ② 当只开孔 2 时，设水波在探测器处的振动表示为  $h_2(x)e^{i\omega t}$ ，则探测器处水波的强度为  $I_2(x) = |h_2(x)|^2$ 。
- ③ 两孔齐开时，穿过两孔的水波之间会发生干涉现象。两孔齐开时水波在屏上的振动为：

$$h_{12}(x, t) = h_1(x)e^{-i\omega t} + h_2(x)e^{-i\omega t}$$

其强度为：

$$\begin{aligned} I_{12}(x, t) &= |h_{12}(x, t)|^2 \\ &= |h_1(x)|^2 + |h_2(x)|^2 + 2\text{Re}[h_1^*(x)h_2(x)] \\ &= I_1(x) + I_2(x) + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \\ &\neq I_1(x) + I_2(x) \end{aligned}$$

由于干涉项的影响，经典波动的强度分布与经典粒子的数密度分布大不相同。屏上每一点的振动是同时从两个孔传过来的波的线性叠加。



用微观粒子（如  $C_{60}$  分子）双缝实验：所观察到的物质波强度图样与水波双孔干涉的强度分布图样相似。

但物质波的强度并不同于水波强度（ $\sim$  能量密度）那样的物理量，它只代表观测屏上被测到的微观粒子的数密度。

## 困惑：

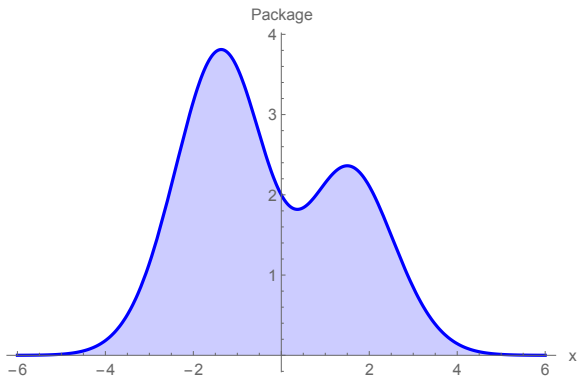
我们应该如何理解在双缝干涉实验中实物粒子所展现出的这种波动粒子二重性呢？

## 物质波包观点：

量子力学发展初期，Schrödinger 和 de Broglie 等波动力学创始人把微观粒子看作三维空间中某种连续分布的物质波包，因此呈现出实验上观察到的干涉、衍射现象。

- ① 波包的大小即微观粒子的大小。
- ② 波包的群速度即微观粒子的运动速度。
- ③ 微观粒子在本质上是波、不是粒子。

微观粒子在本质上是 de Broglie 波包 ？



波包观点遭遇到了两个难以逾越的困难：

- ① 德布罗意物质波包在演化会发生宽度扩散现象。

这一推论与实验事实是矛盾的。实验上观测到的一个个电子，总是处于空间一个个小区域中。

- ② 在电子衍射实验中，如果电子看成三维空间中的一个物质波包，则在衍射屏不同地点观测到的应当只是一个电子的一部分。

这一推论也与实验事实不符。实验上测得的总是一个个完整的电子，各个电子都具有相同的质量和电荷。

物质波包的观点夸大了微观粒子波动性的一面，实际上抹杀了其粒子性的一面。不能作为对于实物粒子波粒二象性的正确诠释。

## 疏密波观点：

与物质波包观点相反的另一看法是：

类似于空气振动出现的声波，电子的波动性是由于有大量的电子分布于空间、电子数密度疏密相间所形成的疏密波。

这种看法仍然不能通过实验的检验：

- ① 让入射电子流极其微弱，以致于电子几乎是一个一个地通过狭缝。时间足够长，衍射屏上仍将出现衍射图样。
- ② 后面我们会看到氢原子（只含一个电子）中电子的就具有波动性，正是电子的波动性才能理解电子运动的稳定性和能量量子化等量子现象。所以疏密波不能解释氢原子中电子波动性。

所以，电子的波动性并不是很多电子聚集在空间同一区域时才呈现的现象，**单个电子就具有波动性。**

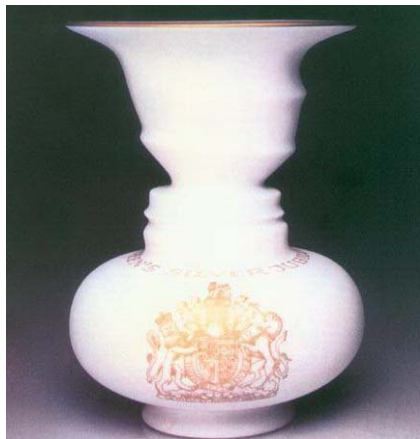
# 波粒二象性：

电子究竟是什么东西？是粒子？还是波？

Feynman 语录：“电子既不是粒子，也不是波。”

更确切地说：电子既不是经典粒子，也不是经典的波动。

我们也可以说：电子既是粒子，也是波动。但这个波不再是经典物理学意义下的波，粒子也不再是经典力学概念下的质点。



## 粒子：

- ① 朴素地讲，粒子就是自然界中的这样一个客体，**在我们测量它的时候**，它总是具有一定的质量、电荷等属性，且这些物理量分布于空间的一个有限区域内。简言之，对于粒子而言具有**“颗粒性”**或**“原子性”**。
- ② 然而，在经典力学中，除了上述颗粒性之外，还赋予粒子一个附加的性质：**粒子的演化在空间中有一条确定的轨道，即在每时每刻粒子都有确定的空间位置和速度。**
- ③ 物质粒子的**颗粒性**确是无数观测所证实了的实验事实，但粒子有完全确定的**轨道**的看法只是经典力学体系强加于粒子的**额外概念**。对于在宏观世界和日常生活中所处理的质点、质点组而言，轨道概念是合理的。  
**对于原子层次的实物粒子（例如电子）而言，粒子具有确定轨道的经典概念并未被任何实验证实。**

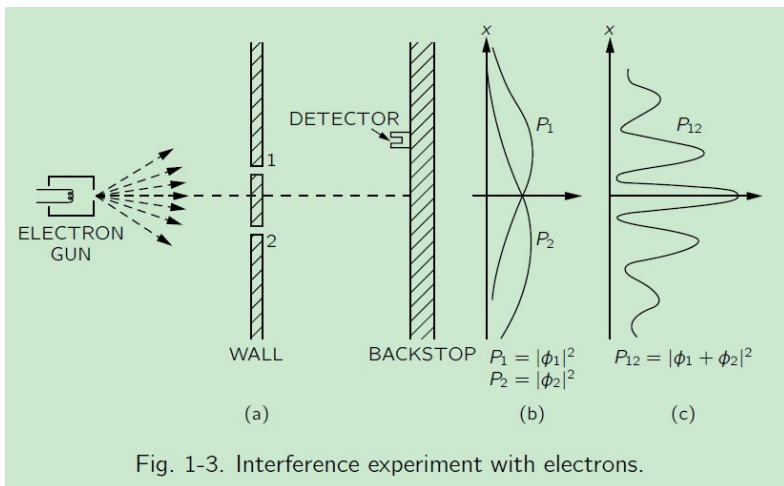
## 波动：

- ① 在经典物理中谈到一个波动时，总是意味着某种**实在的物理量**（如光波的电场强度）**弥散于全空间**且在时空中作**周期性的变化**。
- ② **波动性更本质的特征是波的线性叠加性**。正是由于波函数的线性叠加导致了波的干涉、衍射现象中衍射图样的出现。

在经典物理学中，粒子和波的图象的确难以统一到同一个物质存在上去。

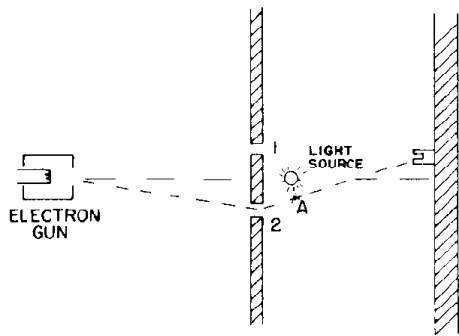
那么，究竟该如何理解在微观世界中所观测到的实物粒子的**波粒二象性**呢？

## 电子的双缝干涉：

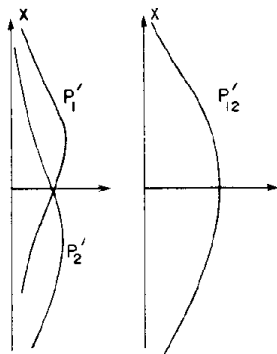




## 电子的双缝干涉:



(a)



(b)

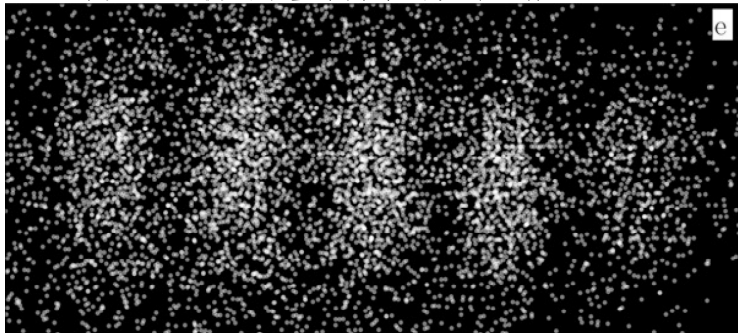
(c)

通过电子双缝干涉实验可知：

- ① 电子所呈现出来的粒子性，只是经典粒子概念中的颗粒性，即衍射屏上我们进行观测时所看到的电子的质量、电荷等物理量以分立的值出现的。
- ② 电子的粒子性并不与具有确定轨道的附加概念有必然联系。
- ③ 电子呈现出来的波动性，也只不过是波的线性叠加性。
- ④ 电子的波动性并不与类似于光波电场强度那样实在的物理量在时空中的波动联系在一起。

# 概率波

1926 年, Born 提出了量子力学的统计诠释。



衍射屏上某点附近衍射图样的强度

$\propto$  该点附近感光斑点的数目

$\propto$  该点附近出现的散射电子的数目

$\propto$  电子出现在该点附近的概率

# 概率波

Born 认为:

de Broglie 波所描写的, 并不像经典波动那样表示某个实在物理量的波动, 而是刻画实物粒子出现在空间某处的概率分布的概率波 (probability wave)。

- 设 de Broglie 波的波函数为  $\psi(\vec{r}, t)$ , 则衍射波强度  $|\psi(\vec{r}, t)|^2 \propto$  电子出现在衍射屏上  $\vec{r}$  点附近的概率密度。  
 $|\psi(\vec{r}, t)|^2 \Delta x \Delta y \Delta z$  代表着  $t$  时刻在  $\vec{r}$  点附近的体积元  $\Delta x \Delta y \Delta z$  内找到电子的概率。
- 习惯上亦把波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  称为概率波 (振) 幅 (probability amplitude), 或几率 (振) 幅。
- 这就是 Born 所提出的 de Broglie 波的概率诠释。Born 对电子波动性的诠释本质上是把电子的颗粒性与 de Broglie 波的波函数相干叠加性统一到了概率波这一概念上了。

它是量子力学的基本原理之一, 其正确性已被无数次的实验观测所证实。

# 波函数的归一化:

- ① 在非相对论量子力学意义下，实物粒子既不产生，也不湮灭。

根据波函数的统计诠释，粒子出现在空间各点的概率总和应等于壹：

$$\int_{\text{全空间}} d^3x |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1$$

此式称为波函数的归一化条件。此波函数是已经归一化了的波函数。

- ② 归一化是 de Broglie 波与经典波之间的本质区别之一。

一个经典光波的波幅若增大一倍，则相应电磁场的能量会增大为原来能量的 4 倍，因而代表完全不同的波动状态。因此，经典波动的波函数根本谈不上归一化。

说明：

对于概率分布而言，重要的是相对概率分布。

在空间任意两点  $\vec{r}_1$  和  $\vec{r}_2$  处， $C \psi(\vec{r}, t)$  所描写的发现粒子的相对概率

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

完全等同于  $\psi(\vec{r}, t)$  所描写的相对概率

$$\frac{|\psi(\vec{r}_1, t)|^2}{|\psi(\vec{r}_2, t)|^2}$$

所以， $\psi(\vec{r}, t)$  和  $C \psi(\vec{r}, t)$  描写的是同一个概率波。

性。  
 $\rightsquigarrow$  波函数可以有一个常数因子的不确定性。

物理上可实现的德布罗意波的波函数原则上可以被归一化。

如果

$$\int_{\text{全}} d^3x |\psi(\vec{r}, t)|^2 = A$$

则显然有：

$$\int_{\text{全}} d^3x \left| \frac{1}{\sqrt{A}} \psi(\vec{r}, t) \right|^2 = 1$$

作为概率波， $\psi(\vec{r}, t)$  和  $\frac{1}{\sqrt{A}} \psi(\vec{r}, t)$  描写的是同一个德布罗意波， $\frac{1}{\sqrt{A}}$  称为归一化因子。

注意：

- ① 波函数归一化与否并不影响所代表的概率分布。
- ② 即使加上了归一化条件，波函数仍然有一个模为壹的相因子的模糊性。显然， $\psi(\vec{r}, t)$  和  $e^{i\alpha} \psi(\vec{r}, t)$  描写的是同一个德布罗意波。

# 量子态叠加原理

- 经典水波的双缝干涉实验： $\psi = \phi_1 + \phi_2$
- 对应到概率波： $\psi = \phi_1 + \phi_2$
- 一般情况： $\psi_1$  和  $\psi_2$  是体系的两个可能的状态，那么他们的线性叠加， $\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  也是体系的一个可能的状态。  
概率密度： $\propto$

$$|\Psi|^2 = |c_1\psi_1|^2 + |c_2\psi_2|^2 + c_1^*c_2\psi_1^*\psi_2 + c_1c_2^*\psi_1\psi_2^*$$

## 量子态叠加原理

系统的两个可能的态，波函数分别为  $\psi_1$  和  $\psi_2$ ，那么其线性叠加的波函数  $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  也对应系统的可能的态。



这样我们有

- 量子力学的基本假定之一：

微观粒子的状态完全由波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  决定。对于归一化的波函数， $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  代表着  $t$  时刻粒子出现在  $\vec{r}$  点的概率密度。波函数满足态叠加原理。

- 对比经典力学： 经典点粒子的运动状态，给定  $x, \dot{x}$ 。

# 多粒子体系的波函数:

在没有粒子产生、湮灭的非相对论情形下，量子力学可以把粒子数守恒的多粒子体系作为自己的研究对象。

对于  $N$  个粒子构成的体系，它的波函数表示为：

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

其中  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  分别表示各粒子在三维空间的位置矢量。此情况下，

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 d^3x_1 d^3x_2 \dots d^3x_N$$

解释为粒子 1 出现在  $(\vec{r}_1, \vec{r}_1 + d\vec{r}_1)$  中，同时粒子 2 出现在体积元  $(\vec{r}_2, \vec{r}_2 + d\vec{r}_2)$  中， $\dots$ ，同时粒子  $N$  出现在体积元  $(\vec{r}_N, \vec{r}_N + d\vec{r}_N)$  中的概率。

归一化条件表示为：

$$\int_{\text{全}} |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N, t)|^2 d^3x_1 d^3x_2 \cdots d^3x_N = 1$$

显然，de Broglie 波  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N, t)$  描写的不是 3 维空间中的某种实在物理量的波动，而是抽象的  $3N$  维位形空间 (configuration space) 中的概率波。

# 波函数空间中的内积

量子力学假设波函数所在的函数空间是复内积空间。

两个波函数  $\psi$  和  $\varphi$  之间的内积运算定义为：

$$(\psi, \varphi) = \int_{\text{全}} d\tau \psi^* \varphi$$

①  $\int_{\text{全}} d\tau$  表示对体系的全部坐标空间进行积分，

$$\int_{\text{全}} d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x_1 \cdots d^3x_N$$

② 借助于内积运算，波函数的归一化条件可以简单地表达为：

$$(\psi, \psi) = 1$$

③ 两个波函数  $\psi, \varphi$  正交

$$(\psi, \varphi) = 0$$

# 单色平面概率波及其归一化

电磁波最基本的存在方式是所谓单色平面电磁波：

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

为方便计常将其写为复数形式， $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ ，但这样做时须记住只有其实部才具有物理意义。

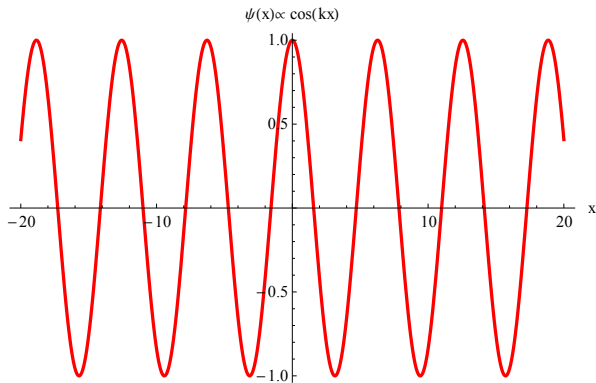
与此类似，最基本的概率波是单色平面概率波。结合波函数的统计诠释与德布罗意假设可知，

单色平面波形式的概率波

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

所描写的是一个具有确定的动量  $\vec{p}$  和能量  $E = p^2/2m$  的自由粒子的概率波幅。

实际上并不存在纯的理想单色平面波，总是会有一定的频谱宽度，这里讨论的单色波只是我们给谱宽度比较窄的波函数抽象出来的成为理想的单色平面波。



问题：

① 单色平面概率波  $\psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$  中的归一化常数  $A = ?$

- ① 显而易见，单色平面波不可能归一化为壹：

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{\text{全}} d^3x |A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}|^2 \\ &= \int_{\text{全}} d^3x |A|^2 \\ &= |A|^2 \cdot \infty \quad \rightsquigarrow \quad A = 0 \end{aligned}$$

- ② 就单色平面波而言，虽然说其不能归一化为壹，但实际的意义是指具有确定动量的自由粒子出现在空间各点的概率密度处处相同。这是一个理论上构造出来的理想状态，实际是不可能实验上实现的，只是我们为了在处理问题中比较方便而进行的理想化的抽象，作为振幅随空间时间变化缓慢的波的近似。
- ③ 由于任何平方可积的函数都可以写成平面波的叠加，而一般问题用平面波讨论比较方便，所以一般都先对平面波讨论然后通过线性叠加得到波包的性质。

## Dirac $\delta$ 函数：

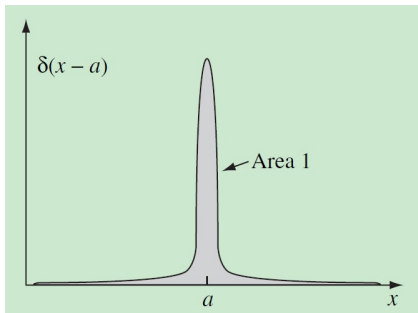
解决单色平面概率波的归一化需要用到一个广义函数，即 Dirac  $\delta$  函数。

Dirac  $\delta$  函数定义为：

$$\delta(x - a) = \begin{cases} \infty, & x = a \\ 0, & x \neq a \end{cases}$$

其最重要的性质是：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx F(x) \delta(x - a) = F(a)$$



$\delta$  函数可以有很多表达式。其中最有名的一个是：

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx}$$



在量子力学中，我们通常把单色平面波归一化为 Dirac  $\delta$  函数。

$$\int d^3x \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{r}, t) \psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}')$$

① 如此归一化的单色平面波波函数表示为：

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - p^2 t / 2m)}$$

② 暂且不考虑波函数随时间的演化。在上式中取  $t = 0$ ,

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, 0) = A e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$$

注意到数学恒等式，

$$\int d^3x e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{r}} = (2\pi\hbar)^3 \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}')$$

$$\text{取 } A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \text{ 即 } \psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - p^2 t / 2m)}$$

# 动量分布概率

按照波函数的统计诠释， $t$  时刻在  $\vec{r}$  点附近找到粒子的概率正比于  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ .

试问，如果测量由波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  所描写体系的其他力学量，例如动量，其概率分布如何计算？

线索：平面波具有确定的动量  $\vec{p} = \hbar k$ .

在一般的情形下，粒子的 de Broglie 波的波函数是一个可以正常归一化的波包，由许多平面波线性叠加而成，Fourier expansion:

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

$\varphi(\vec{p}, t)$ , 与  $t$  有关。

我们暂时不考虑随时间的演化，考虑某时刻  $t$ ，在波函数

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

中，

- ① 展开系数  $\varphi(\vec{p})$  代表着波函数  $\psi(\vec{r})$  所含平面波  $e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$  的相对比重。
- ②  $|\varphi(\vec{p})|^2$  可以解释为由波函数  $\psi(\vec{r})$  所描写实物粒子的动量分布概率密度。  
因此，在由波函数  $\psi(\vec{r})$  描写的状态下，粒子动量处于动量空间体积元  $(\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p})$  中的概率是  $|\varphi(\vec{p})|^2 d^3p$ 。

于是，我们自然地期望有如下形式的归一化条件：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(\vec{p})|^2 d^3p = 1$$

证明如下。

通过求  $\psi(\vec{r})$  的逆 Fourier 变换可得：

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

所以，

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(\vec{p})|^2 d^3p \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p d^3x d^3x' \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}') e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot(\vec{r}'-\vec{r})} \\ &= \int d^3x d^3x' \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}') \left[ \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot(\vec{r}'-\vec{r})} \right] \\ &= \int d^3x d^3x' \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}') \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}) \\ &= \int d^3x |\psi(\vec{r})|^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

# 波函数描写粒子状态的完备性:

按照波函数的统计诠释, 给定与某个微观粒子相联系的 de Broglie 波的波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  后, 粒子所有可观测力学量的测量值概率分布就完全确定了。例如:

- ① 若测量粒子的位置, 则粒子出现在  $\vec{r}$  点附近的概率密度是  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ .
- ② 若测量粒子的动量, 则粒子动量为  $\vec{p}$  的概率密度是  $|\varphi(\vec{p}, t)|^2$ , 这里  $\varphi(\vec{p}, t)$  是  $\psi(\vec{r}, t)$  的 Fourier 变换,

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

类似还可以写出其他可观测力学量测量值的概率分布。  
从这个意义上讲, 波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  给出了所描写微观粒子的全部信息, 它完全的描写了粒子的一个量子态。所以, 波函数也称为态函数。

## 两种表象：

比较  $\psi(\vec{r}, t)$  与  $\varphi(\vec{p}, t)$  的关系：

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

我们看到波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  与其 **Fourier** 变换  $\varphi(\vec{p}, t)$  具有完全对等的地位：

给定  $\varphi(\vec{p}, t)$  后，不仅粒子动量测量值的概率分布  $|\varphi(\vec{p}, t)|^2$  完全确定，粒子位置矢量测量值的概率分布也可通过从  $\varphi(\vec{p}, t)$  的傅里叶变换求得  $\psi(\vec{r}, t)$  而完全确定。因此， $\varphi(\vec{p}, t)$  也完全的描写了粒子的同一个量子态。

由此我们看到：粒子的量子态既可以用 $\psi(\vec{r}, t)$ 描写，也可以用 $\varphi(\vec{p}, t)$ 描写。当然还可以有其他方式。

这些描写方式之间有确定的变换关系，彼此完全等价，它们描写的都是同一个量子态，只不过采用了不同的表象<sup>1</sup>。我们称

- ①  $\psi(\vec{r}, t)$  是粒子在坐标表象中的波函数。
- ②  $\varphi(\vec{p}, t)$  是粒子在动量表象中的波函数。

联系不同表象中的波函数之间的纽带是量子力学中的一条基本原理：态叠加原理。

---

<sup>1</sup> 犹如 3 维空间中一个普通的矢量可以在不同的坐标系表达出来一样。有关量子力学中的表象及表象变换的系统知识，见后。

## 力学量的平均值与力学量算符



# 力学量的平均值与力学量算符

量子力学假定实物粒子的状态由波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  描写。

- ① 由于波粒二象性（或非确定轨道性），在  $\psi(\vec{r}, t)$  状态下不是所有力学量都可以具有确定值的。
- ② 虽然如此，所有的力学量都有确定的概率分布，从而有确定的平均值。

位置坐标的平均值：

按照波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  的概率诠释，

$$\langle \vec{r}(t) \rangle = \int_{\text{全}} d\tau \vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2$$

式中已假定：

$$\int_{\text{全}} d\tau |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1$$

推论：

- ① 若某力学量  $V(\vec{r})$  只是位置矢量的函数，例如氢原子中电子与原子核之间的静电作用势能

$$V(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{r}$$

则在归一化波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  描写的态下，此力学量的平均值由下式计算：

$$\langle V(\vec{r}, t) \rangle = \int d^3r V(\vec{r}) |\psi(\vec{r}, t)|^2$$

- ② 但必须注意，由于微观粒子不做轨道运动，其在空间某一场点处没有唯一的动量， $\rightsquigarrow$  粒子的动量不是其位置矢量的函数。所以，不能强行使用下式去计算粒子动量的平均值：

$$\int d\tau \vec{p} |\psi(\vec{r})|^2$$

## 动量的平均值:

那么, 怎样在由波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  描写的状态下求粒子动量的平均值呢?

给定某时刻波函数  $\psi(\vec{r})$  之后, 测得粒子动量在  $\vec{p}$  附近中的概率密度是  $|\varphi(\vec{p})|^2$ ,

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

按照物理测量对于平均值的定义,

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3p \vec{p} |\varphi(\vec{p})|^2$$

### Question:

可否不借助于  $\varphi(\vec{p})$ , 而是直接使用位形空间波函数  $\psi(\vec{r})$  来计算粒子动量的平均值?

利用  $\varphi(\vec{p})$  与  $\psi(\vec{r})$  的关系，我们有：

$$\begin{aligned}\langle \vec{p} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 p \vec{p} |\varphi(\vec{p})|^2 \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} d^3 p d^3 x d^3 x' \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \vec{p} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})}\end{aligned}$$

注意到

$$\nabla_{x_a} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})} = \partial_{x_a} e^{\frac{i}{\hbar} p_b (x'_b - x_b)} = -\frac{i}{\hbar} p_a e^{\frac{i}{\hbar} p_b (x'_b - x_b)}$$

即：

$$\vec{p} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})} = i\hbar \nabla e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})}$$

将此式代回到动量平均值的公式，交换对于动量和位置坐标的积分次序，可得：

$$\begin{aligned}
\langle \vec{p} \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x \, d^3x' \, \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \left[ i\hbar \nabla \int_{-\infty}^{+\infty} d^3p \, e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})} \right] \\
&= i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x \, d^3x' \, \psi^*(\vec{r}') \, \psi(\vec{r}) \, \nabla \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}) \\
&= -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x' \, d^3x \, \psi^*(\vec{r}') \, \nabla \psi(\vec{r}) \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}), \quad (\vec{r}' \text{分部积分}) \\
&= -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x \, \psi^*(\vec{r}) \, \nabla \psi(\vec{r})
\end{aligned}$$

所以：

$$\langle \vec{p} \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x \, \psi^*(\vec{r}) \, \nabla \psi(\vec{r})$$

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x \psi^*(\vec{r}) (-i\hbar \nabla) \psi(\vec{r})$$

这就是直接使用波函数  $\psi(\vec{r}, 0)$  计算此态下粒子动量平均值的公式，  
 可以看成动量可以用对粒子位置坐标的梯度算符表示，

$$\vec{p} \rightarrow \hat{\vec{p}} = -i\hbar \nabla$$

平面波: 具有确定的动量取值  $\vec{p}$  的波函数，

$$\psi_{\vec{p}}(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar}.$$

$$\hat{\vec{p}} \psi_{\vec{p}}(x) = -i\hbar \nabla \left( \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar} \right) = \vec{p} \psi_{\vec{p}}(x)$$

$\vec{p}$  称为算符  $\hat{\vec{p}}$  的本征值， $\psi_{\vec{p}}(x)$  称作算符  $\hat{\vec{p}}$  的本征波函数，对应的量子态称作本征值为  $\vec{p}$  的动量算符的本征态，简称动量本征态。

我们可以看出，算符的本征态下测此算符对应的可观测量得到确定的观测值，即此本征态对应的本征值，且概率为 1。

## 任意力学量的平均值：

动量平均值的上述计算公式在量子力学中具有普遍意义。这是因为量子力学有一条基本原理：**力学量用算符表示**。

因此，在**波函数**  $\psi(\vec{r}, t)$  描写的态下，微观粒子力学量  $A$  的平均值可按下式求出：

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} d^3x \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t)}{\int_{-\infty}^{+\infty} d^3x \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)} = \frac{(\psi, \hat{A} \psi)}{(\psi, \psi)}$$

$\hat{A}$  是与力学量  $A$  相应的算符<sup>2</sup>。

类似前面动量算符和平面波，对应力学量  $\hat{A}$  也可以有对应的**本征态**  $\psi_a$ ，**本征值**为  $a$ ：

$$\hat{A} \psi_a = a \psi_a.$$

在此本征态下测量物理量  $A$  得到的观测值 100% 的概率是  $a$ 。

---

<sup>2</sup>这里的算符严格来说应该都是厄米算符。下一章将较系统地讨论构造力学量算符的方法。

几个在经典力学中常见的力学量所对应的量子力学算符如下：

① 位置矢量  $\vec{r} \rightsquigarrow$

$$\hat{\vec{r}} = \vec{r}$$

② 动量  $\vec{p} \rightsquigarrow$

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$$

③ Hamilton 量  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \rightsquigarrow$

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

④ 轨道角动量  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \rightsquigarrow$

$$\hat{\vec{L}} = -i\hbar \vec{r} \times \nabla$$

注：轨道角动量算符与  $x, \hat{p}$  顺序无关。



## 作业：

1.

(1) 某宏观自由运动粒子质量为 1 克, 运动动能为 1 焦耳, 求对应的德布罗意波长。

(2) 非相对论性电子以 100eV (电子伏) 的动能自由运动, 求对应的德布罗意波长。

电子质量等需要用到的常数见曾谨言《量子力学教程》(第三版) 书上最后。

2. 在时刻  $t = 0$ , 描述某一维运动的粒子状态的波函数为

$$\Psi(x, 0) = \begin{cases} A \frac{x+b+a}{a}, & \text{if } -b-a \leq x \leq -b \\ -A \frac{x}{b}, & \text{if } -b \leq x \leq b, \\ A \frac{x-b-2a}{2a}, & \text{if } b \leq x \leq b+2a \\ 0, & \text{otherwise,} \end{cases}$$

其中  $A, a > 0, b > 0$  是常数。

(a) 将  $\Psi$  归一化。

(b) 求出粒子的概率分布函数。画出概率分布的函数图像。

(c) 求出粒子在哪些点附近出现概率最大。

(d) 求出粒子的坐标的平均值。

(e) 求出在  $x < 0$  找到粒子的概率。

## 态叠加原理与测量

# 态叠加原理与测量：

若  $\psi_1$  是处于力学量  $A$  的本征态，本征值  $a_1$ ，测量力学量  $A$  所得的结果是一个确定值即本征值  $a_1$ 。

若  $\psi_2$  是本征值为  $a_2$  的力学量  $A$  的本征态，测量力学量  $A$  所得的结果是另一个确定值  $a_2$ 。

则线性叠加波函数

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

所描写的也可以是体系一个可能的量子态。假设  $\psi_{1,2}$  均已归一化。

- ① 在线性叠加态  $\psi$  描写的状态下，测量力学量  $A$  所得的结果既可能是  $a_1$ ，也可能是  $a_2$ ，但不会有其他可能性。
- ② 在线性叠加态  $\psi$  下测量粒子的力学量  $A$ ，测量结果将以正比于  $|c_1|^2$  的概率得到本征值  $a_1$ ，以正比于  $|c_2|^2$  的概率得到本征值  $a_2$ 。  
注意：后面我们会知道，此时  $\psi_1, \psi_2$  正交。这样  $|c_1|^2, |c_2|^2$  才能完全分开表示不同测量值的概率。

说明：

量子力学中的态叠加原理是与测量密切联系在一起的一个公设，它与经典物理学中经典波动的线性叠加在物理内容上有本质的不同。

考虑在任一波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  描写的态下对粒子动量的测量。  
我们知道平面波形式的概率波

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

描写的是具有确定动量的粒子态（动量本征态）。

按照态叠加原理，可以把  $\psi(\vec{r}, t)$  看作一个由无穷多个对应不同动量本征值的动量本征态  $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$  线性叠加而成的波包：

$$\psi(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3p \varphi(\vec{p}, t) \psi_{\vec{p}}(\vec{r})$$

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

这样，在  $\psi(\vec{r}, t)$  态下对粒子的动量进行测量就可能出现许多不同的测量结果。

- ① 凡是波包  $\psi(\vec{r}, t)$  中包含有的平面波  $\sim e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}}$  所对应的  $\vec{p}$  值，按量子力学态叠加原理，均是体系可能的动量测量值。
- ② 每一个可能的  $\vec{p}$  出现在动量测量结果中的相对概率也是确定的。

在线性叠加态  $\psi(\vec{r}, t)$  下，观测者以  $|\varphi(\vec{p}, t)|^2 d^3p$  的概率测得粒子的动量为  $\vec{p}$ 。

## 测量与波函数坍缩:

虽然态叠加原理与力学量的测量紧密地联系在一起, 但叠加态

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

反映的仍然是实际测量发生之前微观粒子的量子态。

- 一旦对粒子力学量  $A$  的某次实际测量过程完成, 力学量  $A$  的该次测量值就是完全确定了, 是算符  $\hat{A}$  的某个本征值  $\lambda_i$ 。
- 但是, 在对力学量  $A$  的这次实际测量完成之后, 粒子就不再处于原来的叠加态  $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ , 而是突变为算符  $\hat{A}$  的本征值是实际测量值  $\lambda_i$  的本征态。

这种由于对体系某力学量进行的测量所导致的体系状态从线性叠加态突变为所测力学量某一本征态的现象称为量子态的坍缩 (collapse)。

至于为什么量子态会发生坍缩, 目前仍是一个没有解决的量子力学前沿问题。

## 量子态坍缩的物理图像：

假设体系事先处于叠加态，(假设已归一)

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

式中  $\psi_1$  和  $\psi_2$  是力学量算符  $\hat{A}$  的两个本征态，相应的本征值分别为  $a_1$  和  $a_2$ .

- ① 对体系力学量  $A$  的第一次测量导致了量子态的坍缩，

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad \rightsquigarrow \quad \psi_2$$

第一次测量  $A$  以概率  $|c_2|^2$  得到了测量值  $a_2$ . 第一次测量完成后，体系的状态不再由  $\psi$  描写，而是由  $\psi_2$  描写。

- ② 量子态发生坍缩  $\psi \rightsquigarrow \psi_2$  之后，若立刻再测量体系的力学量  $A$ ，测量结果必定仍然是  $a_2$ .

## 不确定度关系



# 不确定度关系

波函数的统计诠释把电子的波粒二象性统一到了“概率波”的概念上。在此概念中，

- ① 波的内涵：波函数的线性叠加性被保留了下来，但波函数表示可观测物理量的概念被摒弃。
- ② 粒子的内涵：颗粒性被保留（质量、位置、电荷、能量和动量等反映其物质属性的物理量在分布特征上的颗粒性），粒子运动具有确定轨道的概念被摒弃。

简言之，概率波不代表任何可观测物理量在时空中的波动，它只代表颗粒状实物粒子运动的非轨道性。

既然微观粒子的运动不是轨道运动，粒子在运动过程中的每一时刻就没有确定的位置坐标  $\vec{r}$  和动量  $\vec{p}$ 。所以，经典力学中用于描写宏观质点轨道运动的物理量对于描写微观粒子的概率波运动而言不可能无障碍地全盘适宜。

我们现在所面临的情况是：

- 1 经典力学分析、总结出了一系列适宜于描写质点轨道运动的物理量，例如任一时刻质点可以具有确定的位置矢量  $\vec{r}$ ，动量  $\vec{p}$ ，轨道角动量  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  和能量  $E$  等。
- 2 这些物理量对经典粒子具有非常好的可观测性，以致于当我们面对不做轨道运动的微观粒子时，仍希望借用这些物理量来描写其运动。
- 3 微观粒子是按照概率波波动的方式在时空中演化的。那么，如果把经典力学中用于描写质点轨道运动的物理量用于描写微观粒子的概率波波动，会产生多么大的不准确性？

经典力学中的轨道概念究竟在多大程度上适用于描写微观体系的波粒二象性？

# HEISENBERG 不确定度关系:

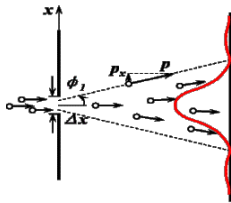
1927 年, Heisenberg 通过分析若干理想实验, 发现了著名不确定度关系:

$$\Delta x \Delta p \gtrsim \frac{\pi \hbar}{2}$$

$\Delta x$  和  $\Delta p$  是对坐标和动量的不确定度大致的估算. 系数  $\pi/2$  并不是很精确.

一个衍射实验:

- 入射平面波, 经过小缝 (宽度  $2d$ ) 衍射:  
 $\Delta x = d$ .
- 屏幕上出现衍射图样, 大多数粒子在主极强内. 动量不确定度:  
 $\Delta p_x = p \sin \alpha = \frac{2\pi \hbar}{\lambda} \sin \alpha$
- 第一极小条件:  $2d \sin \alpha = \lambda/2$ .
- 这样,  $\Delta x \Delta p_x = \hbar \pi/2$ . 由于在主极强外面还有其他的极大值,  $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \pi/2$ .



# HEISENBERG 不确定度关系:

更加严格的不确定度关系的描述:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

- $\Delta x$  均方差根:  $\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$ , 度量可观测量在一个量子态下取值偏离平均值的不确定度。
- 不是很严格的, 定性的可以写成  $\Delta x \Delta p \sim \hbar$ ,  $\Delta x$ ,  $\Delta p$  粗略的估算不确定度, 很大概率的取值范围。

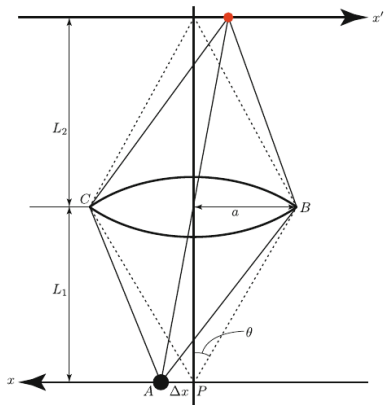
后续章节中我们再进行严格证明并推广应用到其他可观测物理量。

注：Heisenberg 的“测不准原理”。海森堡最初提出的不确定关系跟现在的有区别。考虑显微镜观测一个微观粒子的过程。

- 光子打到被观测粒子身上，被散射出来进入显微镜镜头聚焦在后面的屏幕上。
- 显微镜的分辨率  $\Delta x$  受到光子的波长的限制。设观察到粒子处于正中  $x=0$  附近，要最小区分  $\Delta x$  处  $A$  点和  $x=0$  处  $P$  点，要求  $|AB| - |AC| \geq \lambda$

$$\begin{aligned}
 & |AB| - |AC| \\
 &= \sqrt{L_1^2 + (a + \Delta x)^2} - \sqrt{L_1^2 + (a - \Delta x)^2} \\
 &\sim \frac{2a\Delta x}{\sqrt{L_1^2 + a^2}} = 2\Delta x \sin \theta = \lambda \\
 &\Rightarrow \Delta x = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}
 \end{aligned}$$

测量粒子坐标的误差或精确度 (accuracy)  $\geq \Delta x$ .



- 由于测量导致粒子的动量不确定性：光子打在粒子身上散射进入显微镜镜头，传递给粒子的动量可以用进入镜头光子的  $x$  方向最大动量范围估算，

$$\Delta p = \hbar k \sin \theta = \frac{h}{\lambda} \sin \theta$$

- 我们得到  $\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2}$

## 说明:

- 海森堡原始的  $\Delta x$  和  $\Delta p$  是观测的坐标观测的精度和粒子受观测影响的动量不确定性的关系。
- 这和我们之前的不确定关系不一样: (之前的版本是后来 Kennard, Weyl, Robertson 改进的)
  - 前面的不确定关系是粒子本身内禀的性质, 不去观测也存在这种不确定性, 是粒子非轨道运动的体现。 $\Delta x, \Delta p$  的定义是统计意义下的标准偏差。与是否进行测量没有关系。
  - 要验证不确定关系, 我们必须对许多个同样的量子态进行测量, 某些测量  $x$ , 求出  $\Delta x$ , 另外一些测量  $p$ , 求出  $\Delta p$ , 验证不确定关系。
- 而后面海森堡“测不准原理”, 必须考虑的是测量过程, 对坐标观测同时给出动量的受到观测产生的扰动。实际上现在将海森堡的这个关系称之为 “error(accuracy, noise)-disturbance” relation.

我们现在说的不确定关系指的不是海森堡原始的“测不准原理”, 与测量没有关系。

为了正确理解不确定度关系，我们现在考虑几个简单的理想化的 de Broglie 波。

首先，考虑一维单色平面 de Broglie 波描写的微观粒子：

$$\psi_p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$$

- ① 此粒子具有确定的动量  $p$ ，即动量的不确定度  $\Delta p = 0$ 。
- ② 但由于  $|\psi_p(x, t)|^2 = 1/2\pi\hbar$ ，粒子出现在空间各点的概率都相同。等价地说，粒子的位置是完全不确定的，位置坐标的不确定度  $\Delta x = \infty$ 。
- ③ 这样的结论显然与不确定度关系  $\Delta x \Delta p \sim \hbar$  相容。



接着考虑另一具有确定位置的微观粒子 (一维), 其初始波函数表为:

$$\psi_{\xi}(x, 0) = \delta(x - \xi)$$

- ① 此粒子明确地处在坐标为  $x = \xi$  的位置, 其位置的不确定度  $\Delta x = 0$ .
- ② 把此波函数做 Fourier 展开,

$$\psi_{\xi}(x, 0) = \delta(x - \xi) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}p(x-\xi)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \varphi_{\xi}(p) e^{\frac{i}{\hbar}px}$$

其中动量分布的概率波幅是:

$$\varphi_{\xi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar}p\xi}$$

所以  $|\varphi_{\xi}(p)|^2 = 1/2\pi\hbar$ , 表明粒子动量取各种值的概率都相同, 动量完全不确定,  $\Delta p = \infty$ .

- ③ 此结论与不确定度关系  $\Delta x \Delta p \sim \hbar$  也是相容的。

最后考虑波函数为 Gauss 波包  $\psi(x, 0) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} e^{-\alpha^2 x^2/2}$  的微观粒子,

$$|\psi(x, 0)|^2 = \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} e^{-\alpha^2 x^2}$$

- ① 从粒子位置概率密度的表达式可知,  $\langle x \rangle = 0$ , 粒子位置的均方差根  $\Delta x = \frac{1}{\sqrt{2}\alpha}$ .
- ②  $\psi(x, 0)$  的 Fourier 变换是:

$$\varphi(p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} e^{-\alpha^2 x^2/2 - ipx/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}\pi^{1/4}} e^{-p^2/2\alpha^2\hbar^2},$$

$$\rightsquigarrow |\varphi(p)|^2 = \frac{1}{\alpha\pi^{1/2}} e^{-p^2/\alpha^2\hbar^2}$$

从而  $\langle p \rangle = 0$ ,  $\Delta p = \alpha\hbar/\sqrt{2}$ .

- ③ 对于波函数采取 Gauss 波包的微观粒子而言, 粒子的位置坐标和动量都没有确定值。但二者的不确定度的乘积仍然满足不确定度关系  $\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$ , 最小不确定性的态.

Heisenberg 不确定度关系表明：

处于某微观量子态的粒子的位置坐标和动量不能同时具有完全确定的取值。

- ① 这一结论与是否进行测量无关，它是微观粒子所具有的波粒二象性的反映。
- ② 若承认 de Broglie 关系

$$p = h/\lambda$$

则正如波在空间某个场点处的波长的提法在波动理论中没有意义一样<sup>3</sup>，微观粒子在空间某个场点处的动量在量子力学中也是没有意义的。

- ③ 既然粒子的动量不与粒子在运动过程中每时每刻的位置坐标相联系，粒子的运动就不是在时空中某个确定的轨道上进行的。

---

<sup>3</sup>波长  $\lambda$  是描写波在空间变化快慢的物理量，从而是与整个波动相联系的。

## 总结：

- ① Heisenberg 不确定度关系  $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$  反映了原子、亚原子层次上实物粒子表现出来的波粒二象性，是微观粒子的基本属性。
- ② 不确定度关系曾经被译为“测不准关系”，“测不准原理”。这个译名突出了波粒二象性对于物理测量的影响。但从本质上讲，不确定度关系与测量无关，它强调的是微观粒子按概率波的波动，不是具有确定轨道的轨道运动，是微观粒子的内禀属性。
- ③ 对于宏观尺度而言， $\hbar \sim 10^{-34} J \cdot s$  是一个可以忽略不计的小量， $\hbar \rightarrow 0$ （这就是通常所说的经典极限）， $\Delta x \Delta p \sim 0$ ，这样在经典极限下，轨道运动的概念就成为一个有意义的近似。  
例如：  
 $\bullet \Delta x \sim 10^{-6} m, \Delta p \sim 10^{-28} kg \cdot m/s = 10^{-17} \mu g \cdot cm/s.$

# Schrödinger 方程

# SCHRÖDINGER 方程

## Question :

两次物理测量之间体系的波函数是如何随时间演化的 ?

量子力学假设：两次物理测量之间体系波函数随时间的演化服从如下波动方程，

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

- ① 此方程的发明权属于物理学家 Schrödinger (1926)，因此通常称其为 **Schrödinger 方程**。
- ② Schrödinger 方程是量子力学的基本方程，其地位与牛顿第二定律在经典力学中的地位相当，本质上应当认为它是量子力学的一个 **基本假定**<sup>4</sup>。

---

<sup>4</sup>注意：在量子力学理论框架内，并不能从什么更基本的原理出发推导出 Schrödinger 方程。Schrödinger 方程的正确性，只能靠实验来检验。

# SCHRÖDINGER 方程的建立:

当然, Schrödinger 方程不可能凭空出现。下面我们用一个简单的思路来引入 Schrödinger 方程

- 方程描述状态随时间的变化, 应该含有对时间的导数。对时间的导数至少是一次, 是否应该有高次呢? 而量子力学的态由波函数完全确定, 所以方程中只能有对时间的一次导数。
- 要满足态叠加原理, 方程应该是线性的。
- 方程的系数不应有描述特殊的运动状态的量, 如能量, 动量等, 只应有描述粒子固有性质的量, 以及普适常数, 如质量、电荷、普朗克常数等。
- 由于对时间一次方程, 如果是实系数的话, 一般热传导型或扩散型方程, 得不到波动解。所以系数应该有复数, 波函数也是复函数。

这样, 方程的形式表示为:  $(\partial_t + \hat{L})\psi(x, t) = 0$ ,

其中,  $\hat{L} = \hat{L}(x, t, \nabla; m, \hbar, \dots)$  复线性算符。

## 单色平面概率波的波动方程:

为了进一步确定  $\hat{L}$ , 以下我们来考虑具有确定能量动量的自由粒子, 即单色平面波

$$\psi(x, t) = Ae^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)} = Ae^{i(\vec{p}\cdot\vec{x}-Et)/\hbar}.$$

我们已经用到德布罗意关系  $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ ,  $\omega = E/\hbar$ .

现研究其满足的微分方程。

● 首先,

$$i\hbar\partial_t\psi(x, t) = E\psi, \quad -i\hbar\nabla\psi(x, t) = \vec{p}\psi(x, t)$$

● 对于自由粒子, 能量动量关系:  $E = \vec{p}^2/2m$ , 可以得到

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = 0$$

由于  $\partial_t$ ,  $\nabla^2$  都是线性算符, 所以满足线性的要求。此即非相对论自由粒子满足的 Schrödinger 方程。



说明：

- ① Schrödinger 方程采取扩散方程的数学形式反映微观粒子的波动性，因此，虚数因子  $i$  是 Schrödinger 方程不可或缺的重要组成部分。

- ② 不难看出：实数形式的单色平面波

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \cos \left[ \left( \vec{p} \cdot \vec{r} - \frac{p^2 t}{2m} \right) / \hbar \right]$$

不满足自由粒子的 Schrödinger 方程，但其复数对应

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - p^2 t / 2m)}$$

却是此 Schrödinger 方程的解。事实上，量子力学中用以描写粒子任一时刻量子态的完全波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  绝不能是实函数。虚因子  $i$  实质性的进入到了量子体系的状态描写之中。

- ③ 其复共轭并不满足 Schrödinger 方程。  
容易验证：以下形式的波函数也都满足自由粒子的 Schrödinger 方程：

$$\psi_1 \sim \cos(\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar) e^{-ip^2 t / 2m\hbar}, \quad \psi_2 \sim \sin(\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar) e^{-ip^2 t / 2m\hbar}.$$

- 一般的自由粒子的解具有波包的形式，是许多平面波的叠加态：

$$\psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p}\cdot\vec{x} - p^2 t/2m)/\hbar}.$$

由 Schrödinger 方程的线性性，此波包解也满足 Schrödinger 方程。

## 量子化方法:

从自由粒子 **Schrödinger** 方程的建立过程可知: 在自由粒子的非相对论能量、动量关系式  $E = p^2/2m$  中作如下替换:

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

再作用于波函数  $\psi(\vec{r}, t)$ , 即得自由粒子的 **Schrödinger** 方程。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = 0$$

现在把这一规则推广应用于在势场  $V(\vec{r}, t)$  中运动的粒子。此时粒子的非相对论性能量、动量关系式是:

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

把其算符化, 再把算符化的结果作用于  $\psi(\vec{r}, t)$ , 可得:

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

这就是一般情况下的 **Schrödinger** 方程。

注意：

对于一般的势场  $V(r)$  下运动的粒子，单色平面波

$\psi_{\vec{p}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i(\vec{p}\cdot\vec{x}-p^2t/2m)/\hbar}$  在整个空间上不是 Schrödinger 方程的解，但是根据态叠加原理，一般的态也可以按照动量本征函数（空间平面波）展开，

$$\psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p \varphi(\vec{p}, t) e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}.$$

$\varphi(p, t)$  动量表象下的波函数。此时动量本征态一般来说不再具有确定的能量。

# 统计诠释对波函数提出的要求：

Born 统计诠释赋予了波函数确切的物理意义：

$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = t$  时刻发现粒子处在位矢为  $\vec{r}$  的场点处的概率密度。

按此理解，可以对波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  的数学形式提出些什么要求呢？

有人曾提出波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  应满足所谓标准条件，即要求波函数在空间各点

① 有限。

② 单值。

③ 连续。

称作波函数的标准条件，一般条件下是成立的。但是并不一定所有情形下都成立，我们现在逐一分析这些条件的合理性。

## 有限性:

根据统计诠释,  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  只是表示发现粒子的**概率密度**, 它并不是概率本身。

- ① 从物理测量的角度看, 只应要求在空间任何有限大的体积中找到粒子的概率为有限值。
- ② 并不排除在空间某些孤立点处  $|\psi(\vec{r}, t)|$  是发散的。换句话说, 若  $\vec{r} = \vec{r}_0$  是波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  的一个孤立奇点,  $\tau_0$  是包围  $\vec{r}_0$  点在任意的任意有限体积, 则物理上只要求

$$\int_{\tau_0} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3x = \text{有限值}$$

设  $\tau_0$  是半径为  $r$  的球面所包围的三维空间,  $\vec{r}_0$  处于球心。显然, 当  $r \rightarrow 0$  时, 上式的积分值应趋于零, 从而

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^3 |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 0$$

如果  $r \rightarrow 0$  时波函数的发散行为是  $\psi \sim 1/r^s$ , 则只要  $s < 3/2$  这样的波函数就是物理上可接受的。

- ③ 某些不可归一化的理想波函数, 如: 平面波  $\psi(\vec{r}) \sim e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar}$ ,  $\delta(\vec{r})$  波包。

## 单值性：

统计诠释要求  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  在时空各点具有单值性。但是，

- ① 波函数的统计诠释要求波函数的模方单值并不同时意味着要求波函数本身也一定单值，**仅仅从波函数的统计诠释角度考虑的话，单值性不应作为波函数必须满足的条件**。例如，**相位**有可能不单值。
- ② 量子力学中的确有可能存在在  $\vec{r}$  空间不单值的波函数，例如计及自旋的电子波函数，有两个分量，但是每个分量都是单值的，这样把位形空间  $\vec{r}$  扩大包括自旋的空间，在总的空间里波函数还是单值的。
- ③ 在某些低维非单连通空间上，波函数有可能不单值。我们这门课中波函数都是单值的。

## 连续性:

- 前面有限性中说过波函数可能有奇点, 就是不连续的一个例子。
- 如果只考虑  $\psi(\vec{r}, t)$  在时空中的演化所必须遵从的 **Schrödinger 方程**, 一般性地要求波函数的各阶空间导数满足连续性也是不恰当的。
- $\psi(\vec{r}, t)$  及其各阶空间导数的连续性, 要根据体系所处势场  $V(\vec{r}, t)$  的性质具体分析。一般来说我们要求  $\psi(\vec{r})$  在势没有奇点的地方是连续的。
- 一般来说, 势场存在奇异性时, 波函数或其各阶导数可能会有奇异性, 但是有奇异的势往往在现实中不一定可能实现, 是某些变化很快的势抽象出的理想模型。
- 对于这种奇异势, 如果波函数本身及其导数连续与 **Schrödinger 方程** 和势没有矛盾, 我们取它们是连续的。如果从势的奇异性可以得到波函数或其导数不连续, 我们就放弃连续性。
- 总之, 波函数的连续性是由 **Schrödinger 方程** 和势的形式所决定的。



## 定域的概率守恒定律

## 定域的概率守恒定律:

Schrödinger 方程描写的是非相对论情况下实物粒子 ( $m \neq 0$ ) 在时空中的运动规律, 此时没有粒子的产生、湮灭现象发生。

因此, 应期望粒子在每个时刻必定出现在空间中的某个地点。即在全空间中发现粒子的总概率应为壹:

$$\int_{\text{全}} d^3x |\psi(\vec{r}, 0)|^2 = 1$$

且此总概率应不随时间改变,

$$\frac{d}{dt} \int_{\text{全}} d^3x |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 0$$

**Question:** 那么, 这一基于波函数的概率诠释作出的合理判断可否通过 Schrödinger 方程得到论证呢?

如果粒子所处势场的势能可看作实函数， $V^*(\vec{r}, t) = V(\vec{r}, t)$ ，则答案是肯定的。

此情形下，Schrödinger 方程及其复共轭方程分别表达为：

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \psi \\ i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} &= \left[ +\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V(\vec{r}, t) \right] \psi^* \end{aligned}$$

❶ 复共轭方程并不是 Schrödinger 方程，从而  $\psi^*(\vec{r}, t)$  不是描写体系状态的波函数<sup>5</sup>。

用  $\psi^*$  与 Schrödinger 方程相乘，再用  $\psi$  与复共轭方程相乘。然后相加，得：

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

---

<sup>5</sup>再次领悟：量子力学体系的完全波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  不能是时间参数的实函数。

令

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}, t) &= |\psi(\vec{r}, t)|^2 \\ \vec{j}(\vec{r}, t) &= -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)\end{aligned}$$

则前式可写成一个新的形式：

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

此式在数学形式上类似于流体的连续性方程。它是量子力学中的**概率守恒定律**。

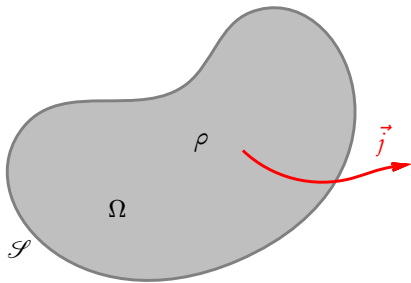
为了看出它的物理意义，我们计算其在空间某闭区域  $\Omega$  上的体积分：

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho \, d^3x = \int_{\Omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} \, d^3x = - \int_{\Omega} d^3x \, \nabla \cdot \vec{j} = - \oint_{\mathcal{S}} \vec{j} \cdot d\vec{s}$$

这里  $\mathcal{S}$  是包围区域  $\Omega$  的二维闭合曲面。

即：

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho \, d^3x = - \oint_S \vec{j} \cdot d\vec{s}$$



- ①  $\rho = |\psi|^2$  是发现粒子的概率密度。所以，上式左端应解释为在  $\Omega$  内找到粒子的总概率随时间增加的速率。
- ② 从概率守恒的观点看：当粒子出现在空间某区域内的概率增加了，它出现在另外一些地方的概率必然要减小（以保证在全空间发现粒子的概率守恒），且一定伴随有概率的流动来实现这种变化。
- ③ 因此，上式右端表示的是粒子在单位时间内穿过边界面  $\mathcal{S}$  进入到  $\Omega$  内部的概率。按此理解， $\vec{j}(\vec{r}, t)$  在量子力学中被诠释为概率流密度矢量。

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho \, d^3x = - \oint_S \vec{j} \cdot d\vec{s}$$

任何真实的波函数是平方可积的，假设  $t=0$  时波函数归一化了，

$$\int_{\text{全}} |\psi(\vec{r}, 0)|^2 \, d^3x = 1$$

对于平方可积的波函数，当  $r \rightarrow \infty$ ， $\psi \sim r^{-(3/2+s)}$ ， $s > 0$ 。因此，对半径为无穷大的球面  $S$  而言，

$$\oint_S \vec{j} \cdot d\vec{s} \sim \oint_S (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \cdot d\vec{s} \sim \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \cdot r^{-2(3/2+s)-1} = 0$$

将此结果代入到概率守恒定律中，得：

$$\frac{d}{dt} \int_{\text{全}} \rho \, d^3x = 0$$

即在全空间发现粒子的概率不随时间变化。

所以，当粒子按 **Schrödinger** 方程所示的规律在时空中演化时，既无新粒子的产生，亦无旧粒子的湮灭。在任一时刻总可以在空间某点找到此粒子：

$$\int_{\text{全}} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3x = 1.$$

注意：

需要强调指出的是：量子力学中存在概率守恒定律的本质原因在于 **Schrödinger** 方程只含有波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  对时间参数  $t$  的一阶导数。

正因为如此，才有连续性方程

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

其中， $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ ，这样此连续性方程才能在波函数的统计诠释的基础上诠释为概率守恒定律。

若我们试图将前面的量子化方法用到相对论情形：相对论性自由粒子能量、动量满足关系

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$$

如前，我们作代换  $E \rightarrow i\hbar\partial_t$ ,  $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$  作用到波函数  $\psi$  上面，得到  $\psi$  满足的波动方程是：

$$\left[ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \psi = 0$$

Schrödinger 最初发现的波动方程正是此方程，但随即被他本人抛弃<sup>6</sup>。

---

<sup>6</sup>Klein 和 Gordon 后来重新发现了此方程，故其得名 Klein-Gordon 方程。



$$\left[ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \psi = 0$$

我们将前面推导概率流守恒方法用到这里，则得到

$$\partial_t(\psi^* \partial_t \psi - \psi \partial_t \psi^*) = \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

则令  $\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2}(\psi^* \partial_t \psi - \psi \partial_t \psi^*)$ ,  $\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$ , 得到类似流守恒方程：

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \vec{j} = 0.$$

问题：

- 这里  $\rho \neq \psi^* \psi$ , 所以不一定是正定的，不能解释成为概率密度，其主要原因就是因为在方程中有波函数对时间的二阶导数。
- 存在负能解：自由粒子平面波  $\psi \sim e^{i(k \cdot x - Et)/\hbar}$ ,  $E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ 。
- 后来，人们认识到应该将其看成是场方程，用量子场论的方法量子化，场的激发描述粒子物理中的带电的标量粒子。

初值问题，能量本征方程

# 初值问题，能量本征方程：

Schrödinger 方程只含有波函数对时间的一阶微商。

- ① 只要给定体系在初始时刻  $t'$  的状态  $\psi(\vec{r}, t')$ ，体系在以后任何时刻  $t > t'$  的状态  $\psi(\vec{r}, t)$  原则上可以通过求解 Schrödinger 方程完全确定。
- ② 一般情况下，从已知初态  $\psi(\vec{r}, t')$  出发求解 Schrödinger 方程很困难。

特殊情形：假设势能不显含时间  $t$ ,

$$V(\vec{r}, t) = V(\vec{r})$$

在此情形下，Schrödinger 方程简化为：

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

它可以用分离变量法求解。

考虑如下因子化形式的特解：

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_E(\vec{r}) F(t)$$

代之入 Schrödinger 方程，得：

$$\frac{i\hbar}{F(t)} \frac{dF}{dt} = \frac{1}{\psi_E(\vec{r})} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_E(\vec{r}) = E$$

此处  $E$  是一既不依赖于  $t$ ，也不依赖于  $\vec{r}$  的具有能量量纲的待定常数。这样，

$$\frac{d}{dt} \ln F(t) = -\frac{iE}{\hbar} \quad \rightsquigarrow \quad F(t) \sim e^{-iEt/\hbar}$$

因此<sup>7</sup>，上述波函数的特解可表达为：

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

---

<sup>7</sup>显然， $F(t)$  不可能具有  $\sin(Et/\hbar)$  或者  $\cos(Et/\hbar)$  这样的实函数形式。

其中的波函数  $\psi_E(\vec{r})$  要通过求解方程

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

才能最终确定。

说明：

- ① Schrödinger 方程是关于波函数的线性方程，其一般解是上述特解的线性叠加：

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

此式是态叠加原理的另一种实现方式。

- ② 由不含时 Schrödinger 方程确定的空间因子波函数  $\psi_E(\vec{r})$  有可能是粒子位置矢量  $\vec{r}$  的实函数。但由于含时因子  $e^{-iEt/\hbar}$  的存在，描写粒子状态的完整波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  必定是复函数。

并不是对于一切  $E$  值所求得的  $\psi_E(\vec{r})$  都能满足物理上的要求。

物理上对波函数提出的要求例如有束缚态边界条件、周期性边界条件和散射态边界条件等。这些条件中，有些来自于波函数的统计诠释，有些来自于实验对理论的反馈。

例如：

- 在束缚态边界条件下，只有某些离散分布的  $E$  值所对应的因子波函数  $\psi_E(\vec{r})$  才是物理上可以接受的。

在这些情况下，不含时的 Schrödinger 方程

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

称为势场  $V(\vec{r})$  中粒子的能量本征方程。 $E$  值称为体系的能量本征值，波函数  $\psi_E(\vec{r})$  称为能量本征函数。

## Hamilton 算符:

Schrödinger 方程更一般性的表达式是:

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

$\hat{H}$  是体系的 Hamilton 算符。

- ① 当粒子在势场  $V(\vec{r}, t)$  中运动时,

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

- ② 倘若势能不显含时间参数  $t$ , 也可称  $\hat{H}$  为体系的能量算符。  
在此情形中, Schrödinger 方程可以通过分离变量法求解,

$$\psi(\vec{r}, t) \sim \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$$

其中  $\psi_E$  是  $\hat{H}$  属于本征值  $E$  的本征函数, 确定它需要求解能量本征方程

$$\hat{H} \psi_E = E \psi_E$$

# 定态与非定态：

定态与非定态的概念都属于 Hamilton 算符不显含时间  $t$  的量子力学体系。

若粒子的量子态用属于其某一能量本征值  $E$  的能量本征函数  $\psi_E$  与时间演化因子  $e^{-iEt/\hbar}$  之积所构造的波函数

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

来描写，则此量子态就称为定态 (stationary state)。能量本征值方程

$$\hat{H} \psi_E = E \psi_E$$

亦可等价地称为定态 Schrödinger 方程。

- 粒子处于定态意味着粒子在随时间演化的过程中始终处在同一个能量本征态。
- 对于处于定态的粒子而言，其在空间出现的概率密度  $\rho$  和概率流密度矢量  $\vec{j}$  都不随时间改变：

$$\rho(\vec{r}) = |\psi_E(\vec{r})|^2$$

$$\vec{j}(\vec{r}) = -\frac{i\hbar}{2m} [\psi_E^*(\vec{r}) \nabla \psi_E(\vec{r}) - \psi_E(\vec{r}) \nabla \psi_E^*(\vec{r})]$$



- 在定态下，粒子的任何不显含  $t$  的力学量的平均值不随时间改变：

$$\langle A \rangle = \int d^3x \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) = \int d^3x \psi_E^*(\vec{r}) \hat{A} \psi_E(\vec{r})$$

- 在定态下，任何不显含  $t$  的力学量的所有可能测量值的概率分布也不随时间改变<sup>8</sup>。

---

<sup>8</sup>证明见后。

# 非定态

若体系初态不是某一确定的能量本征态、而是若干个能量本征态的线性叠加，

$$\psi(\vec{r}, 0) = \sum_E C_E \psi_E(\vec{r})$$

不难验证：

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

满足含时的 Schrödinger 方程，

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) &= \sum_E C_E \psi_E(\vec{r}) E e^{-iEt/\hbar} \\ &= \sum_E C_E \hat{H} \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \\ &= \hat{H} \sum_E C_E \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

这种状态称为非定态。

## 初值问题的传播子:

后面我们将证明一个结论：**Hamilton** 算符属于不同能量本征值的本征函数相互正交。因此当进一步加入波函数的归一化条件后，

$$(\psi_E, \psi_{E'}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x \psi_E^*(\vec{r}) \psi_{E'}(\vec{r}) = \delta_{EE'}$$

于是从给定的初始波函数

$$\psi(\vec{r}, 0) = \sum_E C_E \psi_E(\vec{r})$$

可知，

$$C_E = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x \psi_E^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}, 0)$$

利用  $C_E$  的这一表达式，可以把  $t > 0$  时刻处于任意的非定态  $\psi(\vec{r}, t)$  的波函数重新写为：

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}, t) &= \sum_E C_E \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x' \left[ \sum_E \psi_E^*(\vec{r}') \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \right] \psi(\vec{r}', 0)\end{aligned}$$

即对于  $t \geq 0$ ，我们有：

$$\psi(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x' G(\vec{r}, t; \vec{r}', 0) \psi(\vec{r}', 0)$$

式中出现的

$$G(\vec{r}, t; \vec{r}', 0) = \sum_E \psi_E^*(\vec{r}') \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$$

称为量子力学初值问题的传播子。由于  $\psi(\vec{r}', 0)$  任意性， $E$  求和对体系所有可能的  $E$  求和，传播子与  $\psi(\vec{r}', 0)$  无关。

以下分析  $G(\vec{r}, t; \vec{r}', 0)$  的性质及其物理意义。

- ① 传播子的自洽性要求  $G(\vec{r}, 0; \vec{r}', 0) = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}')$ . 所以,

$$\sum_E \psi_E^*(\vec{r}') \psi_E(\vec{r}) = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}')$$

此式称为能量本征函数系的完备性条件。

- ② 倘若初始时刻粒子确定地处于  $\vec{r}_0$  点,  
 $\psi(\vec{r}', 0) = \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}_0)$ , 在此情形下,

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x' G(\vec{r}, t; \vec{r}', 0) \psi(\vec{r}', 0) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x' G(\vec{r}, t; \vec{r}', 0) \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}_0) \\ &= G(\vec{r}, t; \vec{r}_0, 0) \end{aligned}$$

即传播子  $G(\vec{r}, t; \vec{r}_0, 0)$  所描写的正是  $t$  时刻在  $\vec{r}$  点找到粒子的概率幅。

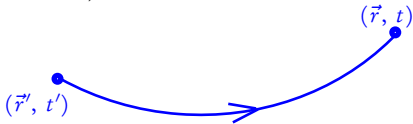
- ① 一般性地，初始时刻粒子并不确定地处于空间某点，它处在  $\vec{r}'$  点的概率幅是  $\psi(\vec{r}', 0)$ ，则  $t$  时刻在空间点  $\vec{r}$  找到由  $(\vec{r}', 0)$  传播过来的粒子的概率幅就是  $G(\vec{r}, t; \vec{r}', 0) \psi(\vec{r}', 0)$ 。按照演化方程，

$$\psi(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3x' G(\vec{r}, t; \vec{r}', 0) \psi(\vec{r}', 0)$$

所以，在  $t$  时刻于空间点  $\vec{r}$  找到粒子的总概率幅  $\psi(\vec{r}, t)$  是初始时刻粒子在空间各点的概率幅传播到  $\vec{r}$  点后的相干叠加。

传播子是量子力学中描写量子态随时间演化规律的基本手段之一。

如下图表示  $G(\vec{r}, t; \vec{r}', t')$ ：



# 自由粒子的传播子:

作为例子, 我们现在计算自由粒子的传播子。

自由粒子的特点是  $V(\vec{r}) = 0$ , 此情形下含时 Schrödinger 方程的通解是:

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p \varphi(\vec{p}) \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{r} - p^2 t / 2m) \right]$$

粒子的初始波函数为:

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

所以,  $\varphi(\vec{p})$  正是  $\psi(\vec{r}, 0)$  的傅里叶变换。求上式的傅里叶逆变换可得:

$$\varphi(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3x \psi(\vec{r}, 0) e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$$

把此式代回到本页第一个方程、即  $\psi(\vec{r}, t)$  的表达式中, 我们有:

$$\begin{aligned}
\psi(\vec{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p \, \varphi(\vec{p}) \, e^{\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-p^2t/2m)\right]} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \left[ \int d^3x' \, \psi(\vec{r}', 0) \, e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}'} \right] e^{\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-p^2t/2m)\right]} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x' \int d^3p \, e^{\frac{i}{\hbar}[\vec{p}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')-p^2t/2m]} \psi(\vec{r}', 0)
\end{aligned}$$

于是，自由粒子的传播子求得为：

$$G(\vec{r}, t; \vec{r}', 0) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \, \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [\vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') - p^2 t / 2m] \right\}$$

再使用高斯积分公式， $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \, e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$ ，可把自由粒子的传播子最终写为：

$$G(\vec{r}, t; \vec{r}', 0) = \left( \frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{3/2} \exp \left[ \frac{im(\vec{r} - \vec{r}')^2}{2\hbar t} \right]$$



# 多粒子系的 SCHRÖDINGER 方程

设体系由  $N$  个粒子组成，粒子质量分别为  $m_i (i = 1, 2, \dots, N)$ . 体系的波函数表达为，

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$$

设第  $i$  个粒子受到的外势场势能为  $U_i(\vec{r}_i)$ ，体系内部粒子之间的相互作用势能为  $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ . 对于这样的多粒子体系，含时 Schrödinger 方程应为：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) \right) + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right] \psi$$

势场不显含时间时存在定态。相应的定态 Schrödinger 方程是：

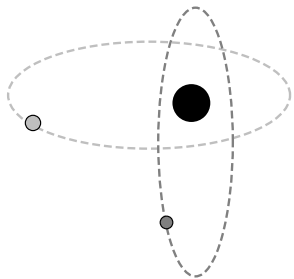
$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) \right) + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right] \psi_E = E \psi_E$$

式中  $E$  是多粒子体系的总能量。

多粒子体系的一个典型特例是含有  $Z$  个电子的多电子原子。

电子系内部电子之间的相互作用势能描写电子间的 **Coulomb** 排斥作用：

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$



而原子核对第  $i$  个电子提供由如下势能描写的吸引作用：

$$U_i(\vec{r}_i) = -\frac{Ze^2}{r_i}$$

这里我们取原子核所在的位置为坐标原点，无穷远点的静电势能取为零。

# 总结:

本章我们主要是介绍了波函数的基本概念和其满足的 Schrödinger 方程

- 微观粒子的波粒二象性。
- 量子力学的第一假定：系统的状态由波函数即概率波幅（概率振幅，几率振幅）完全描写。归一化的波函数  $\psi(\vec{x})$  的模方  $|\psi(\vec{x})|^2$  给出粒子处于  $\vec{x}$  的概率密度。态叠加原理。
- 量子力学的第二假定：两次测量之间的波函数按照 Schrödinger 方程演化。
- 量子力学的第三假定：力学量  $\leftrightarrow$  线性厄米算符（后面第三章仔细讲），本征值，本征态。力学量平均值的计算，测量  $\rightarrow$  量子态坍缩。
  - (a) 坐标，动量表象。
  - (b) 哈密顿量，能量本征态（定态），非定态，态随时间的演化。

曾谨言《量子力学教程》(第三版), Page 25:

1.1, 1.3

3.  $V(\vec{r})$  不显含时间, 证明对于非定态, 能量平均值不随时间演化。