

第二章波函数和薛定谔方程

2.1 波函数 (Wave Function)

为了正确地理解波粒二象性，我们引入波函数这个概念来描述 *de Broglie* 波。在坐标空间（坐标表象）中，波函数可以表述为

$$\Psi(x, y, z, t) \quad (1)$$

描述波的两个特征是频率 $\omega = E/\hbar$ 和波矢 $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ ，其中 $\hbar = h/2\pi$ 。如描写自由粒子的平面波 $\Psi = A \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)\right]$ 。在力场中运动的粒子，能量和动量不再是常量，需要更复杂形式的波函数来描写。一般波函数是个复函数。

我们关心的是：波函数如何描写粒子状态；如何体现波粒二象性。这就牵涉到波函数的解释。我们知道量子力学(薛定谔方程)是描述微观粒子的运动的。作为粒子，本质上是局域在某个位置上(给定时间)，而波函数是在空间扩展的。那么如何理解波函数描述一个粒子的状态？

1. 波函数的统计诠释

波粒二象性的再认识：两个错误观点

(i) 波由粒子组成，是粒子密度疏密变化而形成的一种分布。无法解释单电子的衍射，氢原子中电子运动的稳定性和能量量子化；夸大了二象性中的粒子性，抹杀了波动性；

(ii) 粒子由波组成，把粒子看成是波包，波包的大小就是粒子的大小，波包的群速度就是粒子的运动速度。无法解释粒子的稳定性，因为波包会扩散；夸大了波动性，抹杀了粒子性；

几率波 (Probability wave) : *Born* 的统计诠释 (statistical interpretation)

波函数 $\Psi(\vec{x}, t)$: $|\Psi(\vec{x}, t)|^2$ 表示在时刻 t ，位置为 \vec{x} 处找到电子的几率。可以这么理解，波函数体现了二象性的波动性，而波函数模的平方体现了粒子性，这样就把波动性和粒子性统一起来了。这是坐标空间的表示（表象）。更为精确的说法是 $|\Psi(\vec{x}, t)|^2 \delta\tau$ ($\delta\tau$ 为体积元) 表示了在某时刻 t ， \vec{x} 处体积元内 $\delta\tau$ 中找到电子的几率。

波函数需要满足以下一些关系

(1) 波函数的归一性：根据粒子数守恒的要求，得到归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{x}, t) \Psi(\vec{x}, t) d^3x = 1 \quad (2)$$

引进下面的记号来表示这个计算，即

$$(\Psi, \Psi) = \langle \Psi | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{x}, t) \Psi(\vec{x}, t) d^3x \quad (3)$$

如果 $\Psi(\vec{x}, t)$ 未归一化，

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x = A, \quad (4)$$

则归一化的波函数可以表示为

$$|\Psi'(\vec{x}, t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{A}} |\Psi(\vec{x}, t)\rangle, \quad (5)$$

其中 $\frac{1}{\sqrt{A}}$ 为归一化系数。

某些情况下无法直接归一，如在平面波情况下，这时候要做其它的处理，如以后会提到的箱归一化。需要强调的是：是否归一化，对几率的分布无影响，如果以 $P(\vec{x}, t)$ 表示在某处出现的几率，则

$$P(\vec{x}, t) = \frac{|\Psi(\vec{x}, t)|^2}{\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x} \quad (6)$$

(2) 相位可调性：从前面的公式中可以看到，波函数前面如果加一个模为1的相因子，不改变几率分布。

$$\Psi'(\vec{x}, t) = \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{A}} \Psi(\vec{x}, t) \quad (7)$$

绝对的相位并无实际意义，但是相位差是极其重要的，实际上反映了量子关联。

(3) 连续性：波函数是连续的，其起源来自粒子流的守恒，其导数一般是连续的，但在势场出现无限跃变时，有可能不连续，出现有限跃变现象。这个问题留待以后讨论。

2. 波函数的动量空间表示（表象）

我们也可以把波函数表示成动量空间的几率分布， $\Phi(\vec{p}, t)$ 为动量空间的波函数， $|\Phi(\vec{p}, t)|^2$ 是动量空间的几率分布：某个时刻 t ，测量到动量为 \vec{p} 的电子的几率。应当指出的是，坐标空间和动量空间的波函数各从不同的角度描述了同一个系统，具有等价性。两者可以通过 *Fourier* 变换联系起来

$$\Psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\vec{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} d^3p \quad (8)$$

$$\Phi(\vec{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\vec{x}, t) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} d^3x \quad (9)$$

此处可以稍微提一下表象变换的问题，以及从不同的角度（基矢，表象）描述一个系统。如从 *Heisenberg* 表象到 *Schrödinger* 表象的变化（矩阵力学 ↔ 波动力学）。

2.2 期望值和算符

1. 期望值(待)值(expected value)

所谓期望值是指进行某个力学量的测量，可以期望得到的结果，因此是个平均值。一般情况下，是某个力学量乘以其几率的总和。如测量位置的期望值，即位置的平均 $\langle \vec{x} \rangle$ ，也就是说如果去测量位置的平均值，可以预期得到的结果，假定波函数已经归一化，则

$$\langle \vec{x} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{x} |\Psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{x}, t) \vec{x} \Psi(\vec{x}, t) d^3x = \langle \Psi(\vec{x}, t) | \vec{x} | \Psi(\vec{x}, t) \rangle. \quad (10)$$

注意，期望值 $\langle \vec{x} \rangle$ 是对处在相同状态 $\Psi(\vec{x}, t)$ 多次测量的平均结果，并不是仅仅对同一个系统进行反复测量(为什么？测量会改变波函数)。这意味着我们或者对同一个系统测量，但每次测量后要让它恢复到原来的状态(当然如何恢复是另一个问题)，或者对状态都处在 $\Psi(\vec{x}, t)$ 的系统进行测量。

又如，势能的期望值（平均值）为

$$\langle V(\vec{x}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} V(\vec{x}) |\Psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{x}, t) V(\vec{x}) \Psi(\vec{x}, t) d^3x = \langle \Psi(\vec{x}, t) | V(\vec{x}) | \Psi(\vec{x}, t) \rangle \quad (11)$$

现在的问题是，测量动量的平均值是什么呢？下面的公式是否成立？

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{p} |\Psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{x}, t) \vec{p} \Psi(\vec{x}, t) d^3x = \langle \Psi(\vec{x}, t) | \vec{p} | \Psi(\vec{x}, t) \rangle$$

我们先从另一个角度来计算，即从动量空间的表示(动量表象)出发，为了计算方便，我

们在一维情况下进行，显然有

$$\begin{aligned}
 \langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} p |\Phi(p, t)|^2 dp = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^* p \Phi dp \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* e^{\frac{i}{\hbar} px} p \Phi dp dx \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{i}{\hbar} px} \right) \Phi dp dx \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{i}{\hbar} px} \right) \Phi dp \right] dx \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} px} \Phi dp \right) \right] dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* (-i\hbar \nabla_x) \Psi dx \\
 &\neq \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* p \Psi dx
 \end{aligned}$$

这个结果告诉我们，在坐标空间，动量的平均值不能简单地表示为力学量与几率的乘积，除非我们令 $p \implies -i\hbar \nabla_x$ ，在三维情况则是 $\vec{p} \implies -i\hbar \vec{\nabla}_x$ 。由此我们引入算符的概念，即 $\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}_x$ ，则

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{x}, t) \hat{p} \Psi(\vec{x}, t) d^3x \quad (12)$$

2. 算符的表示(operator)

从上面的计算过程我们知道，在坐标空间表示（表象）中，可以定义

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla_x \quad \hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}_x \quad (13)$$

同时令

$$\hat{x} = \vec{x} \quad \hat{V}(\vec{x}) = V(\vec{x}) \quad (14)$$

推广到一般情况，我们有任意力学量的在坐标表象中的算符表示为

$$\hat{F}(\vec{x}, \vec{p}) = F(\vec{x}, -i\hbar \vec{\nabla}_x) \quad (15)$$

则力学量 F 的期望值为

$$\langle \hat{F}(\vec{x}, \vec{p}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{x}, t) \hat{F}(\vec{x}, \vec{p}) \Psi(\vec{x}, t) d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{x}, t) F(\vec{x}, -i\hbar \vec{\nabla}_x) \Psi(\vec{x}, t) d^3x \quad (16)$$

如，动能算符 \hat{T} 和角动量算符 \hat{L} 可以分别表示为

$$T = \frac{p^2}{2m} \quad \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (17)$$

$$\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p} \quad \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{x}} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{x} \times \vec{\nabla}_x \quad (18)$$

其三个分量则分别为

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (19)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (20)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (21)$$

这里特别要强调的是，力学量算符表示的形式是在坐标表象中的表示。

如果是在动量表象中呢？（自己完成动量表象中的算符表示形式）

$$\hat{x} = i\hbar \vec{\nabla}_p \quad \hat{p} = \vec{p} \quad \hat{F}(\vec{x}, \vec{p}) = F(i\hbar \vec{\nabla}_p, \vec{p}) \quad (22)$$

可见，算符的表示是与表象(坐标)紧密相关的，不同的表象，算符的表现形式是不同的。以后会逐渐阐明表象的含义，实际上是确定某个基矢空间。不同的表象可以通过表象变换完成，算符的表现形式也可以通过变换完成。

所有的力学量都可以用算符表示，一般情况下，力学量算符可以表示为 \hat{x} 和 \hat{p} 的函数，但有些特殊的算符无经典对应，如自旋算符。这里我们只是初步引入了算符的概念，详细的算符性质，运算规则会在后面讨论。现在我们只需要知道：

- (i) 力学量可以用算符表示；
- (ii) 算符的表示与表象相关。

2.3 测不准原理 (Uncertainty Principle)

粒子的运动状态用波函数来描述，现在我们来讨论给定时刻 t 时的位置和动量。

(1) 位置测量的确定和不确定性

按照几率波的诠释，在空间振幅大的地方，找到粒子的几率就大。假定波函数除了在一个非常小的区域外，其它地方全部振幅为零，那么可以说粒子就在这个区域，即粒子的位置是完全确定的；另一方面，如果波函数散布得很开，在非常大的范围内它的振幅都近似为常数，那么就无法指定粒子的准确位置，即粒子的位置有很大的不确定性。

(2) 动量测量的确定和不确定性

根据 *de Broglie* 假定，动量是与波长 λ 相联系的。除非能够很好地确定波长，才能很好地确定动量。要能够很好地确定波长，要求波函数必须呈现某种周期性的图形，这是动量的确定性。但是这同时意味着波函数散布的非常开。对于任意不规则的曲线，波长的整个概念就失去了严格的意义，也意味着动量不确定性。

(3) 位置和动量同时测量的限制

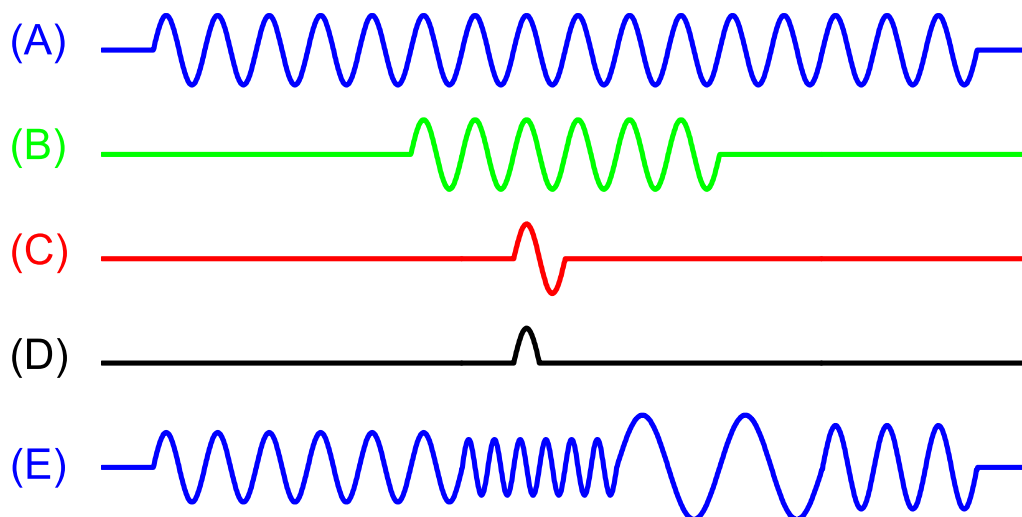


Figure 1: 位置和动量的不确定性

以 *de Broglie* 波为例，令 $\hbar = 1$ ，则 $\lambda = \frac{2\pi}{p}$ ，就无需区分波矢 k 和动量 p ($p = \hbar k$) 了。我们总是可以把波分解成不同的正弦波。图 1 画出了四种有限长度的特殊波列，注意波函数通常是复函数，我们可以把它理解为 $\psi(x)$ 的实部或者虚部。

- (A) 位置很不确定，动量十分确定
- (B) 位置较为确定，动量不很确定
- (C) 位置十分确定，动量很不确定
- (D) 位置非常确定，动量很不确定

这些波表示“被截断的正弦波”，在不为零的区域内，由正弦函数 $\sin(px)$ 描述。正是因为被截断，所以不能真正地确定波长（动量）。上述这些结果表明位置确定得越精确，动量就越不准确。令 Δx 表示位置 x 的不确定性，我们可以用波列的长度作为位置不确定性的粗略量度。假定波列包含 n 个完整的正弦波，则有

$$\Delta x \sim n\lambda = \frac{2\pi n}{p}$$

其中， λ 是波长。显然，波列中完整的振动数目越多，就越能准确的定出波长。我们取

$$\frac{1}{n} \sim \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta p}{p}$$

作为波长的相对不确定性的粗略度量。其中 Δp 是动量的不确定性。两者结合起来，就有

$$\Delta x \Delta p \sim 1$$

这里我们只是定性地讨论，上述结果也只是表示几种特殊波的测不准关系式。一般情况下的测量要远大于上述结果，如图 1(E)，位置的不确定性同图 1(A)，但动量的不确定

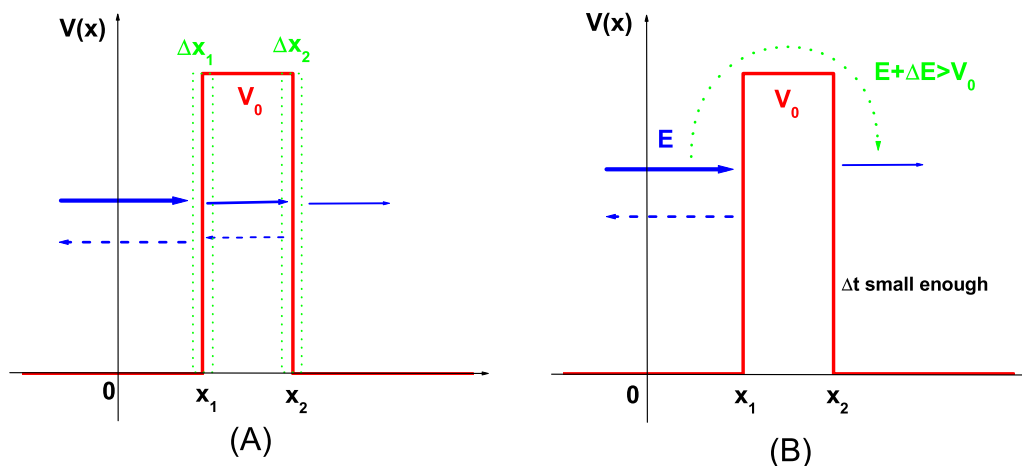


Figure 2: 隧穿现象的理解。

性则要大得多。因此对于所有的波都普遍成立的测不准关系是个不等式， $\Delta x \Delta p \geq 1$ ，更精确的写应该是

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (23)$$

其中， σ_x 是 x 的标准偏差， $\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ ， σ_p 是 p 的标准偏差。严格地证明可以用Fourier带宽定理。参见张永德教材。(y=p/h)

(4) 测不准原理(Heisenberg)

在三维情况下，应该是 $\Delta x_\alpha \Delta p_\alpha \geq \frac{\hbar}{2}$ ，其它还有 $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ 。测量过程中，为了精确测量能量（精确度达到 ΔE ），要求测量所花费的时间至少为 $\hbar/2\Delta E$ 。

推导：在给定的 p 时， $\Delta E = \frac{p}{m} \Delta p$ ， $\Delta t = \Delta x/v = \Delta x \frac{m}{p}$ ，所以 $\Delta E \Delta t = \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ 。

测不准原理是典型的量子性，是波粒二象性的体现。正是因为粒子既有波动性的一面，又有粒子性的一面，我们无法同时体现这一点。一旦确定了位置，我们完全丧失了对动量的了解。由于两者不可同时测准，经典物理中的轨道概念不再适用，因为它的前提就是动量、位置同时定准。这也是前面所提的Bohr原子理论的局限所在。

关于第二个不等式，隐含了短时间内能量可以不守恒，精确的说是在时间量级为 $\Delta t \approx \hbar/\Delta E$ 上，经典能量守恒定律的 ΔE 量级的破坏是可能的。我们以下面这种情况为例来分析测不准原理，参见图2。

由于 $E < V_0$ ，从经典的情况看是不可能粒子在势垒里面或者透过势垒的。但是量子的情况不同，会有透射现象发生。

分析1：由于测不准关系，如图所示在 x_1 的地方，由于 Δx_1 的存在，在势垒里面也有波函数（粒子）， Δp ，同理，如果整个势垒里面都有波函数，那么在势垒右边由于 Δx_2 也有粒子。这就是所谓的隧穿。如果势垒足够窄，意味着 Δp 变大，隧穿的几率就更大。

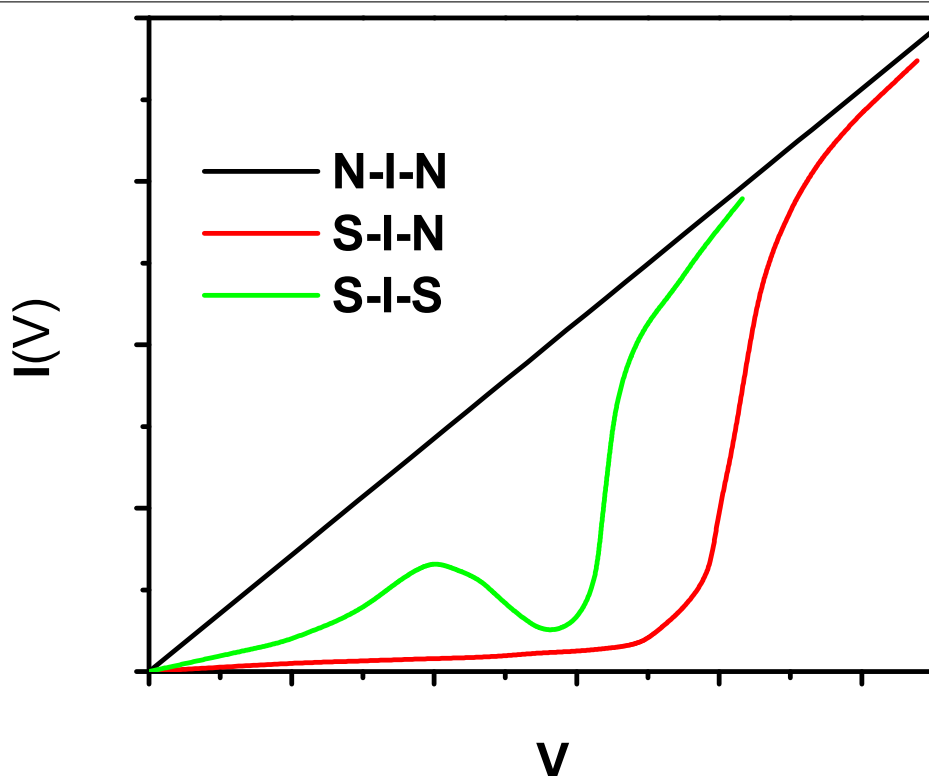


Figure 3: 隧道结的I(V)特性曲线示意图。

当然实际情况更复杂一点，严格的分析等我们后面讲了一维定态后再来详细讨论。

分析2：我们可以从另一个角度分析这个隧穿现象，由于 $\Delta E \geq \hbar/(2\Delta t)$ ，如果 Δt 足够小，就有可能出现 $\Delta E + E > V_0$ 的情况，这意味着粒子有可能越过势垒， Δt 越小， ΔE 越大，越过势垒的几率越大，这实际上与 Δx 越小是一致的($\Delta t \propto \Delta x$)。这意味违背能量不守恒？当然实际上这是一个虚过程，短时间内能量不守恒。

所谓隧道效应是指是在两片金属间夹有极薄的绝缘层，当两端施加势能形成势垒 V 时，导体中有动能 E 的部分微粒子在 $E < V$ 的条件下，可以从绝缘层一侧通过势垒 V 而达到另一侧的物理现象。这是最早由江崎玲於奈(Leo Esaki)于57年发现。60年贾埃沃(I. Glaeuer)利用这个原理证明了超导能隙的存在，从实验的角度证明了BCS理论的“库珀(Cooper)对”。62年约瑟夫森(B. D. Josephson)提出了“约瑟夫森效应”(电子对可以穿过绝缘层，从一个超导体到达另一个超导体)。三人共享1973年的Nobel奖。图3显示了正常金属、超导金属之间的可能情况。(BCS理论：Bardeen, Cooper, Schrieffer提出的解释超导机制的理论，关键点是电子由于有效的相互作用产生净的吸引，从而形成Cooper对)。

需要说明得是测不准原理与测量不准是不同的。后者有两种：(1)由于仪器的精度限制，我们无法精确地测量某个量的大小；(2)由于测量会对被测量量产生不可预期的干扰。而前者表明的是即使这两种效应被排除，我们也无法同时精确测量一对共轭量。

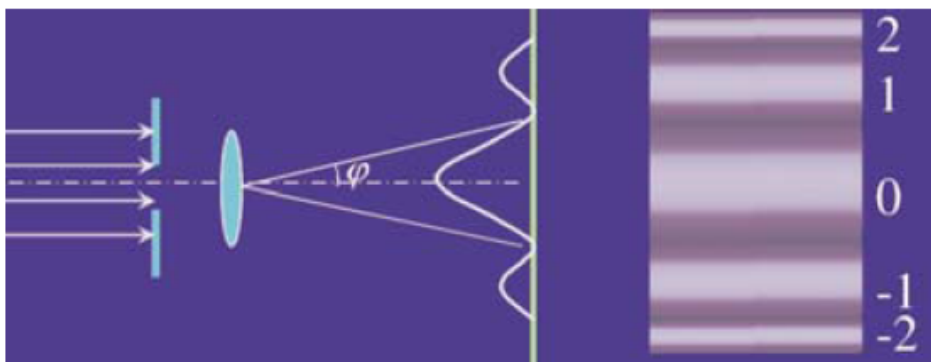


Figure 4: 单缝衍射示意图

(注意, 这里我引入了共轭量, 可以把测不准原理推广到一对共轭量之间, 如角度与角动量 $\Delta\Omega\Delta J_\Omega$, 但是要指出的是, 即使不是共轭量, 只要两个算符不对易, 就无法同时测准, 只是最小量未必是 $\hbar/2$)

练习: 从单缝衍射的角度来讨论测不准关系, 参见图 4。显然, 动量的不确定度 $\Delta p = p \sin \phi \sim p\phi = h\phi/\lambda$, 而位置的不确定度则是 $\Delta x = a$, a 为缝宽, 由衍射公式 $a \sin \phi = n\lambda$ 知道, $\Delta x = a \sim \lambda/\sin \phi = \lambda/\phi$, 即 $\Delta x \Delta p \sim h$

最后稍微讨论一下决定论还是非决定论?

波函数的统计诠释给量子力学带来了某种不确定性: 即使从理论上已经知道粒子的所有信息, 如波函数, 但我们无法预测某次测量粒子位置的结果。量子力学提供的是所有可能结果的统计信息。

现在的问题是这种不确定性是一种本质特征, 还是量子力学理论上的不足, 或者是测量装置缺陷造成的? 关于这个不确定性, *Griffith*的量子力学有一个很好的阐述: 假定我们在某个时刻测量粒子的位置, 并且确实发现它处在某个位置 C 。那么我们要问测量之前(时间足够短之前)粒子在哪里? 有三种看起来合理的答案, 它们表征了三种关于量子不确定性的哲学。

(i) 现实主义观点(*Realist position*): 粒子测量之前确实就在位置 C 。这看起来像是一个明智的答复, 也是*Einstein*所提倡的。这也意味着量子力学是不完备(*incomplete*)的理论, 因为粒子确实在 C , 而量子力学却不能告诉我们这样。也就是说, 不确定性不是本质, 而是我们的无知。"The position of the particle was never indeterminacy, but was merely unknown to the experimenter"。显然, 波函数不是全部, 我们需要一些额外的信息(隐变量)来完备地描述粒子。

(ii) 惯常观点(*Orthodox position*): 粒子实际上不在任何地方, 是由于测量迫使粒子取得一个位置C(尽管我们不敢问粒子是如何和为什么处在位置C)。“*Observations not only disturb what it to be measured, they produce it ... We compel [the particle] to assume a definite position*”。这也正是Bohr和他跟随者的观点(*Copenhagen interpretation*)。这也意味着测量非常特殊—一个争议了多年但并没有搞清的问题。

(iii) 不可知论观点(*agnostic position*): 拒绝回答。这并不是是一种非常可笑的答复—当知道是否正确的唯一方法是测量, 而此时你得到的不再是“测量之前”, 确定粒子测量前在什么位置有什么意义呢。担心一些本质上不能检测的东西是形而上学的。几十年来这是一个许多物理学家退却(fall-back)的观点: 他们希望你接受观点2, 但如果你坚持要问测量之前粒子在哪里, 他们会给你答案3, 并且终止讨论。除此之外还有平行世界(*Many world*)的观点, 在此不做讨论。

这三种观点在很长的一段时间内都各有支持者, 当然2可能是接受的人最多的。1964年, John Bell指出: 如果测量之前粒子有精确的位置(尽管不知), 实验上可以观测到这种差别。因此不可知论的观点可以抛弃, 剩下的问题是通过实验检测是1还是2。现在我们可以基本确认*Copenhagen interpretation*是正确的: 粒子在测量之前确实没有精确的位置, 是测量使得粒子处在某个特定的位置, 测得在哪个位置的几率取决于波函数的统计权重。

如果在测量后紧接着进行第二次测量, 结果怎样呢? 这个问题大家的观点是一致的, 结果仍为C。那么惯常观点是如何解释这点呢? 由于第一次测量, 波函数塌缩(*collapse*)到位置C, 根据S方程, 如果马上测量, 波函数来不及扩散, 所以位置仍在C。但如果间隔一段时间再测量, 结果就不可知了。因此, 这里包含了两个完全不同的物理过程: 一个是波函数按照S方程演化, 二是测量导致波函数突然、不连续的塌缩。

2.4 态的叠加原理

态的叠加原理是量子力学的基本原理之一, 反映了微观粒子运动的根本特性。

1. 量子态

$\Psi(\vec{x}, t)$: 尽管粒子的位置不能确定, 但其几率分布是确定的。并且粒子的能量、动量等可观测量的观测值(期望值)及其几率分布也是确定的, 因此称 $\Psi(\vec{x}, t)$ 描述的粒子的状态为量子态, 简称态。当然此时各个力学量的值并不确定, 但可能值和几率是确定的。把 $\Psi(\vec{x}, t)$ 称为态函数。

2. 叠加原理

我们知道, 在经典物理中, 波最本质的特性是可以叠加性。在量子力学中, 波函数同

样具有可叠加性：假定是 ψ_1 和 ψ_2 体系的两个状态，则叠加态(我们用 Ψ 和 ψ 分别表示含时和不含时的波函数)

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (24)$$

也是体系的可能状态。如果这两个态是正交的，则可以推出体系处于 ψ_1 态和 ψ_2 态的几率 P_1 和 P_2 分别是：

$$P_1 = \frac{|c_1|^2}{|c_1|^2 + |c_2|^2} \quad P_2 = \frac{|c_2|^2}{|c_1|^2 + |c_2|^2} \quad (25)$$

更一般的，如果有多个态 (N) (相互正交)，则可以表示为

$$\psi = \sum_{n=1}^N c_n\psi_n \quad (26)$$

实际上这里还包含了完备性，留到后面再讨论。

作为一个很好的例子是双缝实验。结果很好地说明了在 P 点出现的几率密度不是通过缝1到达 P 的几率密度和通过缝2到达 P 的几率密度简单相加，而是还有相干项。对于每次发射一个电子的双缝结果也恰恰说明了一个电子同时经过两个缝，这正是 *Copenhagen interpretation* 的精髓。

2.5 薛定谔方程 (*Schrödinger Equation*)

尽管许多书上都给出了怎样通过类比推导出薛定谔方程的公式表示，我们要强调的是基本方程是个公设，它既不能由其余公设导出，更不能由经典观念导出，它的正确性只能由它导出的结论和实验是否符合来检验。直接给出公式：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}, t) \right) \Psi(\vec{x}, t). \quad (27)$$

其地位就如 *Newton* 第二定律一样，是量子力学的基础。给定初始条件(如 $\Psi(\vec{x}, 0)$)，S方程决定了以后任意 t 时刻的波函数 $\Psi(\vec{x}, t)$ 。可以这样理解

$$\begin{aligned} E &= H = T + V = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{x}, t) \\ \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}, t) \\ \hat{E}\Psi(\vec{x}, t) &= \hat{H}\Psi(\vec{x}, t) \quad \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \end{aligned}$$

2.6 非含时薛定谔方程— 定态

如果 V 不显含时间 t , 那么就得到不含时的薛定谔方程。作变量分离(*Separation of variables*)

$$\Psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x}) f(t). \quad (28)$$

本质上, 只有少数情况下可以做到变量分离, 但一方面这样做得到的解非常重要和有意思, 另一方面我们可以根据变量分离得到的解来构建更为一般的解, 所以分离变量法非常重要, 是物理学家解决偏微分方程常用的手段。

对于可以分离变量的解, 我们有

$$\frac{\partial \Psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = \psi(\vec{x}) \frac{df(t)}{dt} \quad \frac{\partial^2 \Psi(\vec{x}, t)}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi(\vec{x})}{dx^2} \quad (29)$$

含时薛定谔方程变为

$$i\hbar \psi(\vec{x}) \frac{df(t)}{dt} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{x}) + V(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}) \right] f(t) \quad (30)$$

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \psi(\vec{x})}{\psi(\vec{x})} + V(\vec{x}, t) = E = \text{const} \quad (31)$$

因此得到只含变量 t 和只含变量 \vec{x} 的两个方程。所以为常数 E 是因为前者只与 t 有关, 而后者只与 \vec{x} 有关, 能够成立的条件除非是两者同时为常数。

先解变量 t 的方程

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E \implies f(t) = C e^{-iEt/\hbar} \quad (32)$$

另一个是只含变量 \vec{x} 的方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \psi(\vec{x})}{\psi(\vec{x})} + V(\vec{x}, t) = E \quad (33)$$

或者写成

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{x}) + V(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}) = E \psi(\vec{x}), \quad (34)$$

称为非含时薛定谔方程(定态薛定谔方程)。所以

$$\Psi(\vec{x}, t) = C \psi(\vec{x}) e^{-iEt/\hbar}, \quad (35)$$

其中常数 C 可以吸收到 ψ 中, 即波函数可以表示为 $\Psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x}) e^{-iEt/\hbar}$ 。

为什么变量分离的解如此重要, 有三个原因, 两个物理的和— 一个数学的:

(i) 这些解是定态(*stationary states*)。尽管波函数本身是含时的, 但几率密度

$$|\Psi(\vec{x}, t)|^2 = \Psi^* \Psi = \psi^* e^{iEt/\hbar} \psi e^{-iEt/\hbar} = |\psi(\vec{x})|^2 \quad (36)$$

是和时间无关的。同样，任何不显含时的动力学量的期望值也不随时间变化；

$$\langle F(\vec{x}, \vec{p}) \rangle = \int \Psi^*(\vec{x}, t) F(\vec{x}, -i\hbar\nabla) \Psi(\vec{x}, t) d^3x = \int \psi^*(\vec{x}) F(\vec{x}, -i\hbar\nabla) \psi(\vec{x}) d^3x. \quad (37)$$

所以，我们以后经常仍掉 $f(t)$ ，而把 ψ 代替 Ψ 称为波函数，当需要记得实际的波函数还有 e 指数含时因子。实际上，任何不显含时动力学量的测量几率分布也不随时间变化(未证)。

(ii) 这些态有着确定的总能量。仿照经典力学定义Hamiltonian算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{x}, t), \quad (38)$$

则不含时薛定谔方程可以写成

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (39)$$

称为能量本征方程。总能量的期望值为

$$\langle H \rangle = \int \psi^*(\vec{x}) \hat{H}\psi(\vec{x}) d^3x = E. \quad (40)$$

并且

$$\langle H^2 \rangle = \int \psi^*(\vec{x}) \hat{H}^2\psi(\vec{x}) d^3x = E^2. \quad (41)$$

因此能量的标准偏差是

$$\sigma_H^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = 0. \quad (42)$$

标准偏差为零意味着统计中的每一个样本的值相同。因此分离变量的解有着这样的特性：每一次测量总能量的值必为 E 。

(iii) 通解是分离变量解的线性叠加(*linear combination*)。一般情况下，解定态薛定谔方程，我们可以得 N 个可能的解，分立(也可能是连续)能谱 E_n ，($n = 1, 2, \dots, N$)，连续能谱可以认为是 N 无穷大的情况。

$$\hat{H}\psi_n(\vec{x}) = E_n\psi_n(\vec{x}) \quad (43)$$

每一个对应于允许 E_n 的波函数是 ψ_n 。按照前面讲过的态的叠加原理，通解波函数可以表示为

$$\Psi(\vec{x}, t) = \sum_{n=1}^N c_n \psi_n(\vec{x}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (44)$$

这样就很容易证明上面提到的未证明的结论了。因为几率就是 $|c_n|^2$ ，与时间无关。现在求解含时薛定谔方程只需要根据问题的初始条件确定系数 C_n 即可。

讨论：粒子数守恒,定域几率守恒以及粒子流

薛定谔方程描述了粒子状态或者说波函数随时间变化的规律。定义几率密度为给定时刻 t ，在给定点附近单位体积内粒子出现的几率

$$w(\vec{x}, t) = |\Psi(\vec{x}, t)|^2. \quad (45)$$

对于低能的非相对论实物粒子，因没有粒子的产生和湮灭，粒子数保持不变。因此在整个空间找到某个粒子的几率总是不变的，粒子一定出现在整个空间的某处，即总几率是不随时间变化的。

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} w(\vec{x}, t) d\tau = 0 \quad (46)$$

同时也表明波函数归一化不随时间改变。

现在考虑定域的几率变化，由薛定谔方程及其共轭式知道

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}, t) \right) \Psi(\vec{x}, t) \quad (47)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*(\vec{x}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}, t) \right) \Psi^*(\vec{x}, t) \quad (48)$$

$\Psi^* \times (47) - \Psi \times (48)$ 因此有

$$\begin{aligned} i\hbar \left[\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right] &= -\frac{\hbar^2}{2m} [\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*] \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) &= \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi] \end{aligned}$$

在空间闭区域 τ 中将上式积分得到

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \int_{\tau} (\Psi^* \Psi) d\tau &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\tau} \nabla \cdot [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi] d\tau \\ \frac{d}{dt} \int_{\tau} (\Psi^* \Psi) d\tau &= -\frac{i\hbar}{2m} \int_{\tau} \nabla \cdot [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi] d\tau \\ \frac{d}{dt} \int_{\tau} w(\vec{x}, t) d\tau &= -\int_{\tau} \nabla \cdot \vec{J} d\tau \end{aligned}$$

定义几率流密度

$$\vec{J} = \frac{i\hbar}{2m} [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi] \quad (49)$$

则定域几率守恒

$$\frac{\partial}{\partial t} w(\vec{x}, t) + \nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (50)$$

由 Gauss 定理得到定域几率守恒的积分表示式

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} w(\vec{x}, t) d\tau = -\oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} \quad (51)$$

其中 S 是体积 τ 的表面积。因此定域几率守恒表示某个区域的几率(粒子数)的变化等于单位时间内通过 τ 的封闭曲面 S 流入的几率流(粒子流)。

讨论:

(i) 这里的几率守恒具有定域性质, 当空间某处几率减少了, 必然另外一些地方几率增加, 使总几率不变, 并伴随着某种流来实现这种变化。

(ii) 以电荷乘连续性方程(51)等号两边, 得到电荷守恒定律

$$w_e = ew = e |\Psi(\vec{x}, t)|^2 \quad (52)$$

$$\vec{J}_e = e \frac{i\hbar}{2m} [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi] \quad (53)$$

其中 w_e 是电荷密度, \vec{J}_e 是电流密度矢量。

(iii) (51)式右含有 Ψ 及其对坐标一阶导数的积分, 由于积分区域 τ 是任意选取的, 所以 S 是任意闭合面。要使积分有意义, Ψ 必须在变数的全部范围, 即空间任何一点都应是有限、连续且其一阶导数亦连续(一阶导数连续这个条件似乎并不需要, 只要存在就可以了, 即波函数是连续就成立, 比如 δ 势问题)。

波函数在全空间每一点通常应满足单值、有限、连续三个条件, 该条件称为波函数的标准条件。