

第 3 章 玻恩概率诠释和薛定谔方程



“

爱因斯坦：“上帝是不掷骰子的！”

玻尔：“你没法告诉上帝该做什么！”

”

描述局域电子的波包必然要进行扩散。如果将波包和电子的物质属性（质量、大小、电荷等）联系起来，我们就会遇到一些列实验上无法解释的困难。我们从未在任何实验中观测到弥散电子，每一个电子的质量和电荷都是不变的。这意味着，德布罗意波描述的并不是传统意义上的物理量，它必定无法描述我们熟悉的有量纲的物理量。这个困难起源于经典物理中没有的“波粒二相性”（或不确定关系），所以德布罗意波一定不是经典物理中的水波或声波的类似物。戴维森 - 葛莫实验和小汤姆逊实验都验证了德布罗意波的存在，而且实验结果和理论计算复合得非常好，所以电子的德布罗意波是存在的。“波”意味着空间中的分布，那么德布罗意波描述的什么物理量的空间分布呢？

3.1 玻恩概率诠释

首先，德布罗意波是否是描述多电子的疏密波？答案为否。因为在小汤姆逊实验中，如果我们用非常稀疏的电子射向多晶体，进行非常长时间的实验，那么我们还是会发现电子在幕布上显示出衍射条纹。我们得出结论：德布罗意波描述的是单个电子行为，而不是集体行为。这些明暗条纹可以用波函数衍射极大和极小来描述——电子的波动性。衍射图样是由一个个局域性很小的感光点组成（电子打到屏上时只是落到一点，并不会弥散）——电子的粒子性。历史上，小汤姆逊通过将电子衍射图案和 X 射线衍射图案进行对比而得出电子的波动性，那么这次我们可以从 X 射线衍射图案可以得到什么启示哪？

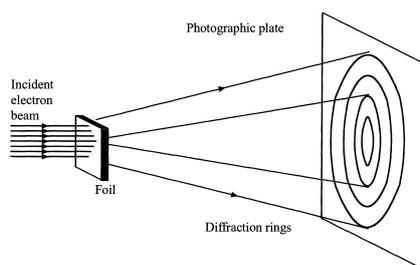


图 3.1: 小汤姆逊散射实验

X 射线是电磁波，它遵从麦克斯韦方程组，被晶体衍射打到屏幕上形成亮暗条纹。从经典的电磁理论可知，电磁场 $\vec{E}(x, y, z, t)$ 在空间某点处的能量密度正比于电磁场场强的平方

$$\rho(x, y, z, t) \propto |\vec{E}(x, y, z, t)|^2 dx dy dz, \quad (3.1.1)$$

因为电磁波是由光量子组成的，所以屏幕上的亮暗条纹是由一个个光子组成。当光子数目多时，就会出现亮条纹，即能量密度大；光子数目少时，就会出现暗条纹，对应于能量密度小。综上所述，可以猜测，电磁场的能量密度实质上是光子出现的概率。玻恩猜测到：既然电子也具有波形，那么电子是否也像光子一样，德布罗意波的模方表示电子在空间中出现的概率。基于这种假设，玻恩于 1926 年 6 月发表一篇题为《散射过程的量子力学》的论文。玻恩分析具体的散射过程之后，提出了著名的“波函数的概率诠释”——波函数的平方代表粒子出现的概率，完美地将微观粒子的“粒子性”和“波动性”结合起来。玻恩指出，“粒子运动遵守几率定律，但几率本身还是受到因果律支配的。”正是由于这一杰出贡献，玻恩和 Bothe 共享 1954 年诺贝尔物理学奖。当然真正的历史发展远比上面所述复杂很多。

在一般情况下，几率波函数应该满足：**连续**，**单值**和**有界**。下面我们分别讨论一下这三点的含义。

3.1.1 单值

虽然我们将波函数解释为几率波，但是这并不意味着波函数的数值是随机的。在一个物理体系的参数空间中任意一点处，波函数的数值必须是唯一确定的，否则我们就丢失了物理学规律的预测能力了。如果遇到一个波函数可以在某参数点可以取多个数值，那么就意味着（1）构造的理论模型是错的，（2）物理体系还有未曾考虑的内部自由度（或新的物理参数），换言之，已有的波函数并不能完备地描述物理体系。例如，在量子世界中我们会遇到全新的物理现象，微观粒子可以用内部的自旋空间。对自旋不为零的粒子的完整描述应该包括我们传统的时空坐标空间和粒子内部的自旋空间。如果我们仅仅考虑坐标空间的波函数而忽视自旋空间的波函数，那么自然可能得到坐标空间波函数是多值的。对于周期运动粒子来说，当物理体系在参数空间中绕一个闭合回路回到初始参数点时，波函数的数值应该保持不变。

 目前基本粒子世界中存在三种强相互作用、弱相互作用和电磁相互作用，每种相互作用都发生在一个独立的希尔伯特空间。如果我们写出基本粒子的波函数，它应该如下：

$$\psi = \psi_x \otimes \psi_y \otimes \psi_z \otimes \psi_{\text{spin}} \otimes \psi_{\text{color}} \otimes \psi_{\text{flavor}} \otimes \psi_{\text{weak}} \otimes \psi_{\text{hypercharge}} \otimes \dots \quad (3.1.2)$$



3.1.2 有界

概率论是定性定量地处理一个观测体系的不确定度的工具。通常我们称一个永远不会发生的事件 X 为其概率为 0，记作 $P(X) = 0$ ，如果该事件必定发生，则其概率为 1，记作 $P(X) = 1$ 。对所有可能性进行求和后，总概率必然要满足

$$\sum_i^N P_i = 1, \quad (\text{归一化}). \quad (3.1.3)$$

几率波的波函数模方表示粒子出现在参数空间某点处的概率密度。因为非相对论量子力学中，粒子不会凭空产生，也不会自动消失，所以总几率守恒，这要求在全参数空间对波函数模方积分的结果必然为 1，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (3.1.4)$$

这要求几率波的波函数是平方可积的，即波函数模方的积分结果是有限的。注意：这并不要求波函数在整个参数空间中没有奇点。虽然波函数可能在参数空间中某点处有奇点，但只要其模方积分是有限的就可以了。在坐标空间中我们通常会遇到两个特殊参数点，原点 ($r = 0$) 和无穷远处 ($r \rightarrow \infty$)。

- $r \rightarrow 0$ 处有奇点。假设波函数在 $r = 0$ 处的渐进行为是

$$\frac{1}{r^s} \quad (3 \text{ 维}), \quad \frac{1}{\rho^s} \quad (2 \text{ 维}), \quad \frac{1}{x^s} \quad (1 \text{ 维}), \quad (3.1.5)$$

那么平方可积性要求

$$\begin{aligned} 3 \text{ 维} & : \frac{1}{r^{2s}} \times r^3 = r^{3-2s} \text{ 有限} \implies s < \frac{3}{2}, \\ 2 \text{ 维} & : \frac{1}{\rho^{2s}} \times \rho^2 = \rho^{2-2s} \text{ 有限} \implies s < 1, \\ 1 \text{ 维} & : \frac{1}{x^{2s}} \times x = x^{1-2s} \text{ 有限} \implies s < \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

- $r \rightarrow \infty$ 处有奇点。假设波函数在 $r = 0$ 处的渐进行为是

$$\frac{1}{r^s} \quad (3 \text{ 维}), \quad \frac{1}{\rho^s} \quad (2 \text{ 维}), \quad \frac{1}{x^s} \quad (1 \text{ 维}), \quad (3.1.7)$$

则波函数平方可积性要求

$$\begin{aligned} 3 \text{ 维} & : s > \frac{3}{2}, \\ 2 \text{ 维} & : s > 1, \\ 1 \text{ 维} & : s > \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

在物理问题中我们所遇到的波函数非常复杂，我们一般需要通过 $r \rightarrow 0$ 和 $r \rightarrow \infty$ 的渐进行为来猜测待求解的波函数的形式。



确保 $|\psi(x,t)|^2$ 取值不变的情况下，波函数 $\psi(x,t)$ 可以乘以任意的相位因子，例如 $e^{i\alpha}\psi(x,t)$ ，两者具有相同的几率密度：

$$|e^{i\alpha}\psi(x,t)|^2 = |\psi(x,t)|^2. \quad (3.1.9)$$

这意味着这两个波函数表示相同的几率波，即相同的量子态。量子力学中的绝对相位没有意义，这也正是规范场论中的规范不变性。其次，我们物理观测的几率都是相对几率，所以我们需要对波函数进行归一化。归一化后几率密度相同的波函数也是等价的。图形3.2中三个波函数是完全等价的。[波函数归一化示例请见程老师教科书。](#)

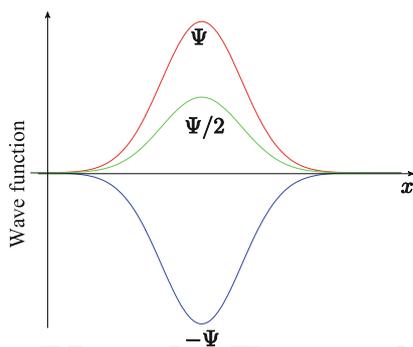


图 3.2: 等价的几率波函数

3.1.3 连续

连续性是否有意义取决于我们是否可以观测到描述波函数所需的参数空间。我们课程后期还会遇到许多不是用粒子坐标定义的抽象空间，例如粒子的自旋空间。因为我们无法“看到”自旋空间内部，也就不能像坐标空间那样具体写下自旋空间中的波函数。我们只能借助各种物理观测量来间接地推测自旋空间波函数结构，再使用抽象的态矢量代表自旋波函数，自然也就无从谈及波函数是否是连续性。所以我们这里所谈的连续性仅适用于坐标空间或动量空间的波函数。

不考虑内部抽象空间，如果坐标空间的波函数是不连续的，就意味着波函数导数有奇点，这导致我们无法求解二阶偏微分型的薛定谔方程。另外，波函数几率诠释也要求波函数是连续的。设参数空间中 x_0 处波函数不连续，那么

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} |\psi(x_0 - \epsilon)|^2 \neq \lim_{\epsilon \rightarrow 0} |\psi(x_0 + \epsilon)|^2 \quad (3.1.10)$$

即 x_0 处几率密度的左极限不等于右极限，导致 $|\psi(x_0)|^2$ 几率密度无法定义。

3.2 双缝衍射实验

费曼在著名的《费曼物理学讲义》中提出一个假象的单电子双缝干涉实验，非常清晰地阐述了德布罗意波的物理含义。我们在本节中讨论三个双缝干涉实验——不精



确机枪实验、水波双缝干涉实验和电子（或光子）双缝干涉实验。

具体实验现象的描述，请看书。

3.2.1 态叠加原理

我们投掷两个骰子（一个红色，另一个是绿色），这两个骰子除了颜色不同之外其他属性完全相同。每个骰子都有 6 面。定义摇出数字 1 的概率为 $P(1) \equiv P_A$ ，摇出数字 3 的概率为 $P(3) \equiv P_B$ 。我们同时要两个骰子，摇出“红₁”和“绿₃”的概率为

$$P(\text{红}_1 \text{ 和 绿}_3) = P_A \cdot P_B \quad (\text{独立事件}), \quad (3.2.1)$$

单独摇红色骰子给出“红₁”和“红₃”的概率为

$$P(\text{红}_1 \text{ 或 红}_3) = P_A + P_B \quad (\text{互斥事件}). \quad (3.2.2)$$

在双缝干涉实验中，电子的波函数也遵从上述概率原理。电子从源到屏幕上有两种途径（缝 1 和缝 2），分别对应于几率振幅 $A(1)$ 和 $A(2)$ ，这两条途径是互斥事件。但量子世界中，互斥事件中相加的是几率振幅而不是几率——这就是量子力学的态叠加原理。经典物理使用统计，而量子力学计算统计。

在讨论德布罗意波包时，我们已经注意到：为了描述局域化的电子，我们需要将不同波数（或动量）的德布罗意波叠加。这就意味着，精确描述粒子位置的代价是放弃精确的动量，即我们必须承认此时电子的动量是不确定的，或者说，电子同时处于不同动量的态上。这是和经典物理中波的叠加是完全不同的。例如，经典物理中，傅里叶分解仅仅是一个数学手段，并不意味着经典粒子是以其中某个频率振动。

令电子经由缝 1 或缝 2 到达屏上 x 点处的几率振幅分别是 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ ，它们各自都满足描述波函数随时间演化行为的薛定谔方程（我们下面就要讲解）。因为我们没有观测电子从那条路径通过，所以这两条路径都有可能，它们遵从态叠加原理。因为 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 都是薛定谔方程的解，所以它们的线性组合也是薛定谔方程的解。此时，双缝后的电子波函数为

$$\psi_{1 \text{ 或 } 2}(x) = \psi_1(x) + \psi_2(x). \quad (3.2.3)$$

这样电子出现在屏上的几率为

$$P(x) = |\psi_1(x) + \psi_2(x)|^2 = |\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2 + \underbrace{2\text{Re}[\psi_1(x)\psi_2^*(x)]}_{\text{量子干涉项}} \quad (3.2.4)$$

其中 $|\psi_1(x)|^2$ 是只打开缝 1 时的电子出现在 x 处的几率， $|\psi_2(x)|^2$ 是只打开缝 2 时的电子出现在 x 处的几率。上式中的第一项和第二项之和就是经典统计中的互斥事件概率相加，而第三项则是量子干涉效应。当量子效应不明显时，第三项可以忽略不计，我们就回到了经典物理。



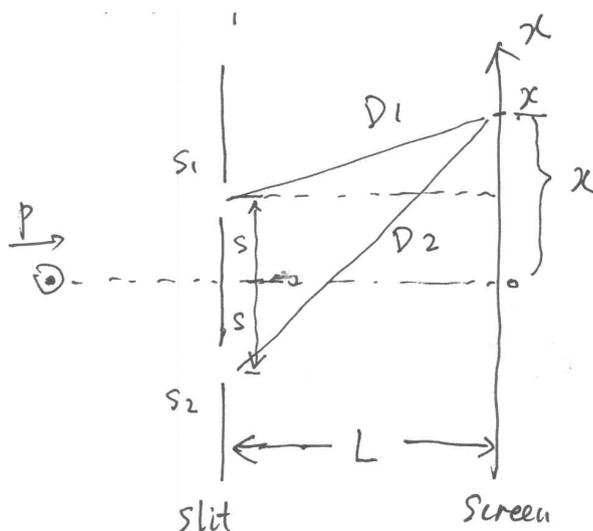


图 3.3: 双缝干涉实验

重新定义

$$\psi_1(x) = \sqrt{P_1} e^{i\phi_1(x)}, \quad \psi_2(x) = \sqrt{P_2} e^{i\phi_2(x)}, \quad (3.2.5)$$

则干涉项为

$$I(x) = 2\sqrt{P_1 P_2} \cos[\phi_1(x) - \phi_2(x)]. \quad (3.2.6)$$

如果我们实验装置令到屏上 x 点里双缝距离几乎相等, 则有 $P_1 \approx P_2 \approx P_0$, 此时干涉项为

$$I(x) = 2P_0 \cos[\phi_1(x) - \phi_2(x)]. \quad (3.2.7)$$

波函数模方为

$$|\psi(x, t)|^2 = 4P_0 \cos^2\left(\frac{\phi_1(x) - \phi_2(x)}{2}\right), \quad (3.2.8)$$

可以看出干涉效应非常显著, 电子在屏上明暗条纹位置取决于 $\phi_1 - \phi_2$ 相位差。

下面我们计算一下屏上 x 处的两条几率振幅的相位差。如图 (3.3) 所示: 缝和屏幕间距为 L , 两缝间距为 $2s$, 电子枪到双缝距离相等。我们用平面波描述电子枪出射的电子, 其动量为 p , 德布罗意波长为 $\lambda = h/p$ 。在将定电子通过双缝时仅仅略微偏转但动量大小保持不变。通过缝 S_1 和 S_2 的波在 x 处相位分别为

$$\begin{aligned} \phi_1(x) &= \phi_{\text{ph}}(S_1) + \frac{2\pi D_1}{\lambda}, & D_1 &= \sqrt{L^2 + (x - S)^2}, \\ \phi_2(x) &= \phi_{\text{ph}}(S_2) + \frac{2\pi D_2}{\lambda}, & D_2 &= \sqrt{L^2 + (x + S)^2}, \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

其中相位 $\phi_{\text{ph}}(S_1)$ 和 $\phi_{\text{ph}}(S_2)$ 并不一定相等, 但只要其差值固定就不会影响最终结果。因为实验仪器尺度远远大于电子的德布罗意波长, 为了使得量子干涉效应明显, 就要求双缝间距 (s) 和屏幕上亮斑位置 (x) 要和电子的德布罗意波长相若, 所以



$s, x \ll L$ 。将相位差做小量展开,

$$\begin{aligned}\phi_1(x) - \phi_2(x) &= \frac{2\pi}{\lambda}(D_2 - D_1) = \frac{2\pi L}{\lambda} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{x+S}{L}\right)^2} - \sqrt{1 + \left(\frac{x-S}{L}\right)^2} \right] \\ &= \frac{2\pi L}{\lambda} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{x+S}{L}\right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{x-S}{L}\right)^2 \right] = \frac{\pi}{\lambda L} (4xS) = \frac{4\pi p}{\hbar L} xS = \frac{2pSx}{\hbar L}.\end{aligned}\quad (3.2.10)$$

次级亮斑和主极大亮斑位置差 x 需要满足相干相长条件,

$$\Delta\phi = 2\pi = \frac{2pSx}{\hbar L} = \frac{4\pi xS}{\lambda L} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{\hbar L}{2pS} = \frac{\lambda L}{2S}.\quad (3.2.11)$$

用 100eV 电子 (其德布罗意波长为 $\sim 1\text{\AA}$) 进行双缝干涉实验, 取 $L = 1\text{m}$, 缝间距一般为 $s = 1\mu\text{m}$, 则有

$$x = \frac{\lambda L}{2s} = \frac{1\text{\AA} \cdot 1\text{m}}{2 \times 1\mu\text{m}} \approx 0.05\text{mm}.\quad (3.2.12)$$

这是实验上可以测到的。加长屏和缝间距 L 可以增大 x , 但 L 过长将为实验仪器制备造成非常大的困难, 因为量子世界是非常脆弱的, 很难避开各种干扰。

下面考虑一下子弹双缝实验。子弹质量约为 10 克, 速度为 300m/s 设 $L = 1000\text{m}$, $S = 1\text{cm}$ ($S >$ 子弹直径)。经过计算可得 $x = 10^{-29}\text{m} \approx 10^{-20}\text{\AA}$ 。实验无法测量这么小的精度, 只能测量到多个亮暗条纹的叠加, 平均结果导致干涉项为零。

3.2.2 电子是通过那个缝隙?

在双缝干涉实验中最困难的问题是: “电子到底是通过哪个缝后到达屏幕的?” 实验表明: 电子必须同时知道两个缝的信息才可以出现干涉现象。一旦我们试图通过其他方法测量电子从那个缝隙穿过, 电子干涉现象就消失了。为什么?

在双缝干涉实验中, 在电子打到屏幕前它的波函数为 $\psi_1(x) + \psi_2(x)$ 。但电子到达屏幕一瞬间, 波函数就“塌缩”为坐标的本征函数 $\delta(x)$ 。这听起来非常神奇, 但它是量子力学的一个基本假设——测量假设。测量使体系所处的态发生剧烈变化, 从原始波函数塌缩到测量操作的某个本征态。在测量过程中, 波函数的变化是不连续、不可控制和不可预期的。测量操作不可避免会影响量子体系, 量子体系会受到来自测量仪器的反作用。由于被观察量子体系和测量仪器之间没有截然的分界, 在某种程度上, 这种反作用是不能预言和不可控制的。测量仪器也必须作为单个量子体系处理, 它的波函数依赖于测量仪器的坐标以及被测量体系的坐标。在观测过程中, 不再能把待测量的量子体系和测量仪器分开考虑, 而以简单的波函数确定动力学状态的观念失去了意义。因此测量仪器的干预破坏了所研究的量子体系状态在测量前和测量后之间的因果关系 (因果关系只能适用于孤立体系), 所以测量导致人们无法预言在测量后能找到体系处于什么状态, 只能做统计性质的预言。



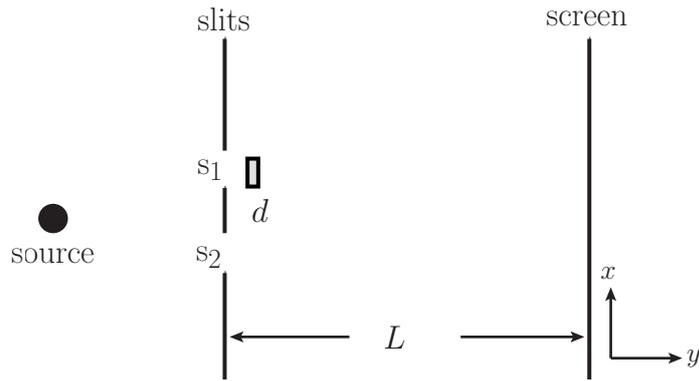


图 3.4: 测量对双缝干涉实验的影响

下面我们利用海森堡不确定关系来验证干扰测量是如何破坏双缝干涉效应。前面关于波包的讨论指出：粒子坐标和动量是无法同时测量精确的。这种不确定关系导致我们无法同时观测电子轨道和量子干涉效应。如图（3.4）所示，我们在缝 1 后面放置一块探测器（ d ）。当电子通过缝 1 后立即和探测器发生作用并产生微弱的能量反冲，我们借助此微弱能量反冲来判断是否有电子通过。为了防止探测器同时接受到两条缝中的电子信号，我们要求探测器不仅在 y 方向上尺寸必须非常小，而且它在 y 方向变化范围（ Δy_d ）也必须非常小。我们不妨粗略地假设

$$\Delta y_d < \frac{L}{2}. \quad (3.2.13)$$

因为探测器作为一个量子系统也必然受到不确定关系的制约，所以对探测器位置的限定（ Δy_d ）必然导致探测动量具有不确定性

$$\Delta p_d \approx \frac{\hbar}{\Delta y_d} = \frac{2\hbar}{L}. \quad (3.2.14)$$

此动量不确定度就是探测器的灵敏度阈值，一个电子传递给探测器的动量（ p_{recoil} ）必须要大于 Δp_d 时才会被探测器识别。所以电子通过探测器将导致电子动量会改变，其改变量要超过 p_{recoil}

$$\Delta p_e > p_{\text{recoil}} > \Delta p_d = \frac{2\hbar}{L}. \quad (3.2.15)$$

电子通过探测器后继续传播距离 $L/2$ 后打到屏上，这是它相位变化为

$$\Delta k \Delta y = \frac{\Delta p_e}{\hbar} \times \frac{L}{2} = 1 \text{ 弧度}. \quad (3.2.16)$$

这个相位变化将完全抹去量子干涉效应。

 电子到底是通过哪个缝后到达屏幕的？这是量子力学最困难的问题。下面简单列出几种学派的观点，供大家参考（不要问我属于那一派）。

1) 传统观念——哥本哈根学派

哥本哈根学派是人强马壮，属于名门正派，认为每个电子都是以“独特”的方式



“同时”通过双缝。观测电子从那条缝穿过的实验测量严重地影响电子原来的状态，使电子发生了不可逆的状态变化，从波突变为粒子（空间小局域分布一定质量和电荷）。在双缝干涉实验中存在着两种不同的物理过程，一是波函数按照决定性的波动方程从容地演化，二是测量操作使波函数突然而且不连续地塌缩。测量前不知道电子从那条缝通过，干扰测量虽然确定电子的路径，但这并不意味着干扰测量前电子就是以经典粒子形式从这条轨道中通过。我们每个人都是宏观物理世界的“奴隶”，我们的感知和认识（包括语言）都来自于日常生活。所以我们只能有粒子和波这样的语言来描述微观世界，自然会遇到很多困惑。不妨想象一下，从未见过的生物或生活在二维空间中生物的样子？这是非常困难的！幼儿园的小朋友比我们强多了。

2) 现实主义学派

粒子只通过其中一个缝，这意味着波函数不能够完全地描述量子体系。1952年大卫·玻姆（D. Bohm）提出“隐变量”理论（Phys. Rev. D85: 166, 1952），提出量子力学所遇到的几率问题是因为我们忽略这些隐变量造成的，并不是自然界是非决定性的。另外一种尝试是在薛定谔方程中引入非线性而且带有随机性质的项，这将导致态函数叠加时自发地以无法预测的方式塌缩到类似于经典物理的状态上。这种过程在微观尺度世界中发生的非常缓慢无法察觉，但在宏观世界中却是非常迅速的发生。这一类非线性理论的代表作是 G. C. Ghirardi, A. Rimini, T. Weber 等人的工作（Phys. Rev., D34: 470, 1986）。综述文献请见：A. Bass 和 G. C., Ghirardi, Phys. Rept. 379, 257 (2003)。

3) 不可知论——拒绝回答

只有物理观测量才可以描述物理体系。什么叫测量前？对测量前粒子状态讨论有什么意义吗？为本质上不可能被检测的事情担忧完全是杞人忧天，没有任何意义。这一派代表人物是有“物理学良心”美誉之称的泡利。他曾将说过：“我们无需为我们根本无法知道的事情浪费脑力，这和讨论在一个指尖上能够做多少个天使的这样的古老问题一样无聊”。

4) 多世界理论——好莱坞编剧的最爱

这个理论听起来非常具有科幻的味道。1957年就读于普林斯顿大学的休·艾弗雷特三世（Hugh Everett III）在他的博士论文《Relative State Formulation of Quantum Theory》中提出多世界理论，他的论文最后发表在 Rev. Mod. Phys. 29, 452-462 (1957)。他认为波函数完备地描述整个封闭体系，测量仪器（观察者）也是由波函数描述，测量仪器和被测体系之间存在某种关联。波函数始终遵从薛定谔方程进行演化，从未塌缩。测量时被测量体系的波函数的不同分量和测量仪器（观测者）波函数的不同分量联系在一起并继续按照薛定谔方程进行演化。这必然导致宇宙有无穷多的分支。测量完成后测量仪器处于类似于经典物理描述的状态，对于这一点传统学派和多世界理论有着完全不同的解释。关于“退相干”（decoherence）理论的综述请见 W. H. Zurek, Rev. Mod. Phys. 75, 715 (2003)。

物理学界对艾弗雷特多世界理论的反应是异常的冷淡。艾弗雷特 1959 年曾经前



往哥本哈根与玻尔见面，但玻尔对他的理论不作任何评论。艾弗雷特获得博士学位后，离开物理界进入美国五角大厦工作，后来在金融界、电脑界工作。艾弗雷特长年抽烟与酗酒，1982 年心脏病发作死于家中。他育有一子一女，但从未在子女面前谈起他的物理理论。

3.3 薛定谔和他的波动方程

在双缝实验中，我们谈到了态叠加原理，它要求描述一个物理过程的各个量子波函数的叠加还是描述这个物理过程的波函数。同时我们也提到量子力学测量假设：当对一个量子体系进行测量时，量子体系迅速“塌缩”到测量操作的本征态。例如，当电子打到屏幕时，电子具有一定的空间分布的波包会瞬间“塌缩”到屏幕上一点。但我们还没有提到从电子枪出射后但在打到屏幕之前，电子的运动满足什么规律？我们在双缝实验中采用平面波近似计算了次主极大峰的未知，这实质上是假设电子是自由粒子。但如果我们在双缝和屏幕之间加上一个电磁场或考虑重力势场，在这种情况下我们应该如何计算电子波函数的演化呢？这需要我们知道物理体系的动力学。动力学描述这个物理体系的相互作用形式以及它是如何随时间演化的。物理学并不仅仅是解释实验现象的科学，更重要的是物理学可以做出预测，这是物理学的精髓所在，因此动力学是整个物理学的根本。本节中我们介绍一下非相对论性的量子力学的动力学方程——薛定谔方程。

物理学的任务是对纷繁芜杂的已知现象进行归纳总结，从中抽取隐藏的客观规律，并且依据所得的物理规律来预言未知的可以观测的实验现象。所以，基本的物理规律都是猜测得出的，无法在数学上严格证明。例如大家熟悉的牛顿第二定律，

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (3.3.1)$$

就是一个假设。19 世纪后期一群法国人用最小作用量原理将经典力学重新梳理、包装了一下，使整个理论看起来非常优美，但最小作用量原理还是一个假设，虽然它听起来比牛顿第二定律深邃很多。薛定谔方程也是物理学上的一个假设，明显的证据就是薛定谔对德布罗意波的理解都是错误的。我们无法从经典物理推导出薛定谔方程，但薛定谔方程和经典物理方程非常类似，我们可以猜测薛定谔如何通过类比得出它。

在介绍德布罗意著名的波动方程之前，我们首先回顾一下关于量子世界的已知信息，判断德布罗意波的波动方程应该满足什么条件：

1. 平面波是自由粒子的波动方程的解（光子双缝干涉实验）：

$$\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} = \phi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}; \quad (3.3.2)$$

2. 德布罗意关系（戴维森 - 葛莫实验）：

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} \quad (3.3.3)$$



3. 爱因斯坦关系（康普顿散射）：

$$E = \hbar\omega \quad (3.3.4)$$

4. “态叠加原理”的要求波动方程一定是波函数的线性方程。我们要得到的波动方程是要描述“波包”的运动规律，又因为“波包”是不同频率的德布罗意波的叠加产物，这就要求波动方程必须是德布罗意波的线性方程。

5. 我们必须假设，波函数 $\psi(x, t)$ 是对 t_0 时刻的量子体系的完备描述。我们希望找到具有预测能力的波动方程，那么量子波动方程一定只能包含时间的一阶导数。时间的一阶导数意味着我们只需要给定波函数的初始状态，波函数随时间演化的性质就完全确定下来了。如果一个系统需要在两个时刻才可以完全确定下来，那么就会产生因果关系的问题。这就要求波函数的波动方程只能含有时间的一阶导数。量子力学假设一个物理体系在某 t_0 时刻的波函数 $\psi(x, t_0)$ 必须要能够完备地描述整个体系的物理性质，但明显 $\psi(x, t_0)$ 中并不包括波函数的时间导数信息。但如果波动方程含有时间的二次导数

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} = \dots \quad (3.3.5)$$

那么就要求除波函数之外我们还必须知道 t_0 时刻波函数时间导数的性质

$$\psi(x, t) \sim f \left(\psi(x, t_0), \left. \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right|_{t_0} \right). \quad (3.3.6)$$

但波函数时间导数依赖于波函数在不同时刻的信息，

$$\left. \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right|_{t_0} = \left. \frac{\psi(x, t_0 + \epsilon) - \psi(x, t_0)}{\epsilon} \right|_{\epsilon \rightarrow 0}, \quad (3.3.7)$$

这明显要求在 t_0 时刻除 $\psi(x, t_0)$ 之外，我们还需要了解非常靠近 t_0 时刻的波函数信息。这一点就和“ $\psi(x, t)$ 是 t_0 时刻量子体系的完备描述”的假设相矛盾。我们或者认为 $\psi(x, t_0)$ 无法完备地描述物理体系，或者必须放弃物理学的预测能力。注意：波动方程描述量子体系的动力学规律，任何动力学方程都无法给出所考虑物理体系的边界条件（无论是空间或时间），这些边界条件必须人为输入（或实验制备）。

6. 从测量角度考虑，我们也无法给出波函数一阶导数数值。我们必须在 t_0 前对量子体系进行测量。但量子测量必然会改变量子系统的波函数。在经典物理中我们假设测量不会改变研究对象的运动状态。虽然牛顿定律含有时间的二阶导数，但由于我们可以同时测定研究对象的位置和动量，从而完全决定物体当前以及未来的运动状态。不幸的是，在量子力学中，由于波粒二象性，我们无法同时测定一个粒子的位置和动量，

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (3.3.8)$$

所以我们必须放弃时间的二阶导数形式，这意味着我们要得到的波动方程一定是非常特殊的。



7. 此外, 波函数是几率波, 并非是描述物理量的波。我们可以定义和观测几率的变化, 但几率变化的“加速度”却没有任何意义的。注意: 薛定谔提出他著名的波动方程时并不知道几率诠释。

1926 年薛定谔写下他著名的波动方程时, 他将德布罗意波视作为物理量的波, 他也不知道海森堡的测不准原理和矩阵力学。玻恩几年后才提出波函数的几率诠释。薛定谔能够得到时间一阶导数的原因应该是基于非相对论性的能动关系。

海森堡的原始文章非常难懂, 这并不是因为海森堡表述能力不佳。海森堡能言善道, 口才极佳。他并不清楚他发现的测不准原理是否正确, 对位置和动量不对易的性质感到困惑, 所以他在文章中故意写的含混不清。狄拉克首先意识到位置和动量不对易性质是量子力学的根本所在, 并利用他的数学天赋将这个量子理论梳理清楚。

3.3.1 自由运动粒子: $V(x) = 0$

我们首先考虑自由粒子的理想情况。显而易见, 我们应该从无质量光子的电磁波动方程出发。电磁波遵从麦克斯韦方程组, 为简便起见, 我们仅仅考虑沿着 x 方向的电场 $\vec{E}(x)$, 其波动方程为

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \vec{E}(x, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(x, t) = 0, \quad (3.3.9)$$

其解为平面波

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 e^{i(kx - \omega t)}. \quad (3.3.10)$$

描述等相面运动速度的群速度为

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} \quad (3.3.11)$$

电磁波的群速度为 $v = c$ 。利用普朗克-爱因斯坦关系和德布罗意假设, 我们可以得到

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{E}(x, t) = \left(p^2 - \frac{E^2}{c^2} \right) \vec{E}(x, t) = 0 \quad (3.3.12)$$

或者

$$E^2 = c^2 p^2. \quad (3.3.13)$$

下面考虑一个有质量粒子的情况。

第一种尝试: 我们需要找到一个波动方程算子, 它作用到德布罗意波 $\phi(x, t)$ 上可以得到

$$E^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4. \quad (3.3.14)$$

我们发现只要在电磁场的波动方程算子中加入一个常数项就可以满足上面关系式,

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \right) \phi(x, t) = -\frac{1}{\hbar^2} \left(p^2 - \frac{E^2}{c^2} + m_0^2 c^2 \right) \phi(x, t) = 0, \quad (3.3.15)$$



其中 $\phi(x,t)$ 表示有质量粒子的德布罗意波。这个方程被称作为“克莱恩-高登”(Klein-Gordon) 方程, 描述的是一个有质量的相对论性运动的粒子, 并不适用于我们本课程所讨论的非相对论性量子力学。特别值得注意的是, 这个方程将给出两个能量解,

$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \quad (3.3.16)$$

其中负数解表示反粒子。虽然现在我们知道自然界中存在反粒子, 但在非相对论极限下, 使用克莱恩-高登方程非常不便利。

第二种尝试: 我们在公示3.3.9中作如下替换(理论猜测)

$$\begin{aligned} \vec{E}(x,t) &\rightarrow \psi(x,t), \\ c &\rightarrow v, \end{aligned} \quad (3.3.17)$$

则有

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2}. \quad (3.3.18)$$

假设描述有质量粒子的德布罗意波函数为平面波的形式, 将平面波解代入到上述方程中, 则有

$$(ik)^2 = \frac{1}{v^2} (-i\omega)^2, \quad (3.3.19)$$

即

$$k^2 = \frac{\omega^2}{v^2} \implies \omega = vk. \quad (3.3.20)$$

显而易见, 上式与爱因斯坦关系、德布罗意关系相矛盾, 因为

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar k)^2}{2m} = \hbar \omega \implies \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (3.3.21)$$

矛盾根源在于电磁波动方程的右边是对时间的二次导数。为了得到爱因斯坦关系, 德布罗意波的运动方程应只包含对时间的一次导数,

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = D \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t}, \quad (3.3.22)$$

其中 D 为待定参数。值得注意的是, 此方程形式是从经典力学的能动关系出发进行扩充的必然结果。

将平面波解代入到上述波动方程中可得

$$(ik)^2 = D(-i\omega) \quad (3.3.23)$$

即

$$D = \frac{k^2}{i\omega} = \frac{1}{i} \frac{2m}{\hbar}. \quad (3.3.24)$$

注意: D 表达式中出现了普朗克常数, 是因为我们将爱因斯坦关系和德布罗意关系应用在非相对论性能动关系中,

$$\hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (3.3.25)$$



这样我们就得到了描述自由粒子的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) . \quad (3.3.26)$$



薛定谔方程的基础是：

- 爱因斯坦关系： $E = \hbar\omega$

- 德布罗意关系： $\vec{p} = \hbar\vec{k}$

- 非相对论能动关系： $E = \frac{p^2}{2m} \implies \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

薛定谔方程仅仅是一个微分方程，并不对任何物理量进行量子化，量子化取决于具体物理系统的具体边界条件。

3.3.2 任意势场中运动粒子 $V(x) \neq 0$

上述的类比是无法推广到一般性势场的情形，特别是当势场依赖于时间变量时德布罗意波不再是简单的平面波解形式。薛定谔假设他的波动方程对于非零势场时也是成立的，在动能项后简单粗暴地加上势能项后得到

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t) . \quad (3.3.27)$$

与其他任何物理理论一样，薛定谔的猜测是否正确取决于薛定谔方程是否可以解释已知的实验现象，其理论预言是否被未来的实验测量所验证。

为了验证他发现的波动方程是否正确，薛定谔详细计算了氢原子的能级。计算结果表明：对于库伦势，

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (3.3.28)$$

存在 n^2 个单值解，这些解满足 $r \rightarrow \infty$ 时 $\psi \rightarrow 0$ （即束缚解），而且解所对应的能级为

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{2n^2 \hbar^3}, \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (3.3.29)$$

除此之外无其他束缚解。Bravo! What a magnificent discovery. 虽然薛定谔并不理解德布罗意波的物理含义，但非常幸运的是求解束缚态能级并不需要用到波函数的几率性质。可以想象，薛定谔得到这一结果时定是欣喜若狂。

Theorem 3.1 物理学第零定理

物理学公式的重要性和其长度成反比。



薛定谔方程可以进一步抽象为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi. \quad (3.3.30)$$

这里 \hat{H} 被称作为哈密顿算符 (Hamiltonian)，量纲为能量。因为物理体系的波函数不再局限于坐标空间或动量空间，将薛定谔方程改写为上述形式使薛定谔方程适用范围更为广泛。按照物理学第零定理，后者明显高大上，其物理意义和使用范围远非薛定谔原始公式可比。薛定谔方程将物理学中最基本、也是最难以理解的两个基本常数——能量和时间——联系起来：

1. 时间仅仅是参量，并不是体系的动力学变量。这相当于假设在量子体系之外存在一块“表”，在特定时刻我们按下开始键并进行测量。
2. 量子系统的能量决定了体系状态随时间演化的行为。波函数 ψ 含有量子体系能量的所有信息，哈密顿算符是将之抽取出来的工具。

参加宴会或其他公众场合时，如果有人问我们：“听说你是搞物理的，什么是黑洞？什么是大爆炸理论？大爆炸之前是宇宙处在什么状态？上帝粒子是什么？大型强子对撞机是否会在地球上产生黑洞？是否会毁灭地球？”我们可以愉快地和这些朋友胡吹乱侃。但如果有人问起时间或能量是什么，我们最好转移话题——哈哈，今天天气真好。

“能量”一词被人们在生活中广泛使用，例如说谁的能量很大、向社会传递正能量等等，但如何定义能量呢？按照牛津字典的定义：“Energy is a body's power of doing work by virtue of stresses resulting from its reaction to other bodies”；百度定义为：“能量描述一个物体对另外一个物理做功的能力”。但什么又是功呢？

时间也是非常难以定义和解释。牛津字典的定义是：“Time: the progress of continued existence viewed as affecting persons or things”。这和废话没有什么区别嘛！奥古斯丁在他的《忏悔录》第 11 卷中写道：“What is time? If no one asks me, I know. As soon as someone asks the question, and I want to explain it, I no longer know.”

3.4 薛定谔方程的性质

3.4.1 几率密度和几率流

德布罗意波最重要的性质是有界，可归一化，否则我们就无从谈及几率了。薛定谔方程仅仅是几率波的线性方程，满足态叠加原理，但薛定谔方程对波函数是否是归一的没有任何要求。态叠加原理和波函数几率诠释完全是独立的。虽然薛定谔方程控制着波函数随时间演化的性质，但它并没有明显地保证波函数的归一化属性。下面我们讨论一下，当波函数随时间演化时，薛定谔方程是否可以保证波函数的归一化性质？简单地讲，初始时刻归一化的波函数随时间演化一段时间后，是否还是可以归一化的？



我们考虑在全空间中发现粒子的几率随时间的变化,

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(x,t)|^2 dx. \quad (3.4.1)$$

因为

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(x,t)|^2 = \frac{\partial}{\partial t} (\psi^*(x,t)\psi(x,t)) = \psi^*(x,t) \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*(x,t)}{\partial t} \psi(x,t), \quad (3.4.2)$$

将薛定谔方程和她的复共轭形式

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} &= \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V(x)\psi(x,t) \\ \frac{\partial \psi^*(x,t)}{\partial t} &= \frac{-i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*(x,t)}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} V^*(x)\psi^*(x,t) \end{aligned} \quad (3.4.3)$$

代入到上面方程中, 并且假设势函数是实数 ($V(x) = V^*(x)$), 我们可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(x,t)|^2 &= \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^*(x,t) \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi^*(x,t)}{\partial x^2} \psi(x,t) \right), \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^*(x,t) \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*(x,t)}{\partial x} \psi(x,t) \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

这就是定域几率守恒关系。定义几率密度 $\rho(x,t)$ 和几率流 $j(x,t)$ (又名几率通量矢, Probability flux vector)

$$\begin{aligned} \rho(x,t) &= |\psi(x,t)|^2 \\ j(x,t) &= -\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^*(x,t) \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*(x,t)}{\partial x} \psi(x,t) \right) \\ &= \left(\frac{\hbar}{m} \right) \text{Im} \left(\psi^*(x,t) \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} \right) \\ &= \frac{1}{m} \text{Re} (\psi^* \hat{p} \psi), \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

我们得到非常熟悉的连续性方程

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x,t)}{\partial x} = 0, \quad (3.4.6)$$

或者是三维空间形式

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r},t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r},t) = 0. \quad (3.4.7)$$

“流”应该是和速度或动量联系在一起。上面我们提到将动量变为微分算符

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad (3.4.8)$$

所以将几率流对全空间积分后得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \vec{j}(x,t) d^3\vec{r} = \frac{\langle \vec{p} \rangle_t}{m}, \quad (3.4.9)$$



其中 $\langle \vec{p} \rangle_t$ 表示 t 时刻动量的平均值。我们下节课将详细讲述力学量平均值。

为了更好地看出几率流的物理图像，我们将波函数写作如下形式

$$\psi(x, t) = \sqrt{\rho(x, t)} \exp\left[i \frac{S(x, t)}{\hbar}\right], \quad (3.4.10)$$

其中 S 为实数，量纲为角动量（经典作用量）。因为

$$\begin{aligned} \psi^*(x, t) \nabla \psi(x, t) &= \left(\sqrt{\rho(x, t)} e^{-\frac{iS(x, t)}{\hbar}} \right) \nabla \left(\sqrt{\rho(x, t)} e^{\frac{iS(x, t)}{\hbar}} \right) \\ &= \left(\sqrt{\rho(x, t)} e^{-\frac{iS(x, t)}{\hbar}} \right) \left[\left(\nabla \sqrt{\rho(x, t)} \right) e^{\frac{iS(x, t)}{\hbar}} + \sqrt{\rho(x, t)} \left(\nabla e^{\frac{iS(x, t)}{\hbar}} \right) \right] \\ &= \sqrt{\rho(x, t)} \left(\nabla \sqrt{\rho(x, t)} \right) + \rho(x, t) \frac{i}{\hbar} (\nabla S(x, t)), \end{aligned} \quad (3.4.11)$$

所以几率流为

$$\vec{j}(x, t) = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\psi^*(x, t) \nabla \psi(x, t)) = \frac{\rho(x, t)}{m} \nabla S(x, t). \quad (3.4.12)$$

这意味着波函数相位的空间变化部分决定了几率流，相位变化越强烈（德布罗意波长越短），几率流越大。 t 时刻空间中 x 处的几率流方向是垂直于 x 处的等相面。平面波

$$\psi(\vec{r}, t) \sim \exp\left[\frac{i}{\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)\right] \quad (3.4.13)$$

的相位为

$$S(\vec{r}, t) = (\vec{p} \cdot \vec{r} - Et), \quad (3.4.14)$$

所以相位的空间变化为

$$\nabla S(\vec{r}, t) = \vec{p}. \quad (3.4.15)$$

这正是平面波的直观物理图像：平面波在空间中各处出现几率相等，几率流就是动量。

对全空间积分并利用波函数在无穷远处的自然边界条件

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x, t) \rightarrow 0, \quad (3.4.16)$$

可得

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = j(+\infty, t) - j(-\infty, t) = 0, \quad (3.4.17)$$

这意味着，非相对论性的量子力学中粒子数守恒，薛定谔方程自动保证波函数的归一化。

3.4.2 复数势场

现在考虑复数势场中粒子的几率问题。复数势场经常被人们用来描述不稳定系统，例如寿命有限的共振态。在核物理和粒子物理中，我们经常会遇到共振态，它们



曾经在早期宇宙中大量存在，但随着宇宙膨胀而逐渐衰变消失了，今时今日已经很难在宇宙中寻觅它们的踪迹。但幸运地是，我们可以在实验室内部制造这些共振态，并仔细研究它们的属性。

为简单起见，我们假设复数势场的虚部为常数，即

$$V(x) = V_R(x) - iV_I. \quad (3.4.18)$$

重复前面计算可得，

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} &= -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} + \frac{i}{\hbar} (\psi(x,t)\psi(x,t)) (V^*(x) - V(x)) \\ &= -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} - \frac{2V_I}{\hbar} \rho(x,t). \end{aligned} \quad (3.4.19)$$

将上式对全空间积分，并定义

$$\mathcal{P}(t) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x,t) dx, \quad (3.4.20)$$

可得

$$\frac{d\mathcal{P}(t)}{dt} = -\frac{2V_I}{\hbar} \mathcal{P}(t) = -\lambda_D \mathcal{P}(t) = -\frac{1}{\tau_D} \mathcal{P}(t), \quad (3.4.21)$$

其中 λ_D 和 τ_D 分别是描述一个不稳定粒子的衰变率 (decay rate) 和平均寿命 (mean lifetime) ,

$$\lambda_D \equiv \frac{2V_I}{\hbar} \equiv \frac{1}{\tau_D}. \quad (3.4.22)$$

不稳定粒子的概率随时间按指数形式减少

$$\mathcal{P}(t) = \mathcal{P}(0)e^{-\lambda_D t} = \mathcal{P}(0)e^{-\frac{t}{\tau_D}}. \quad (3.4.23)$$

这和我们熟悉的辐射的指数衰减定律非常相似。此外，复数势场虚部 V_I 和寿命 τ_D 之间满足

$$V_I \cdot \tau_D = \frac{\hbar}{2}. \quad (3.4.24)$$

连续性方程在物理学中的应用

我们在物理学的各个领域都会遇到连续性方程。请总结一下你遇到过的连续性方程。

3.4.3 定态薛定谔方程

含时薛定谔方程中的势函数 $V(x,t)$ 可以依赖于时间，但求解随时间变化势场中的运动粒子的薛定谔方程是比较复杂，我们在课程后期会介绍使用含时微扰的方法处理这一类问题。非常幸运的是，物理世界中我们经常会遇到势函数不依赖于时间的情



形，例如氢原子中的库伦势始终与时间无关，这时我们就可以分离空间和时间变量来简化薛定谔方程并求解出波函数。这就是我们这一节要讨论的不含时薛定谔方程问题（也成为定态薛定谔方程）。

设不含时势函数为 $V(x)$ ，薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H} \psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t). \quad (3.4.25)$$

将波函数中时间和空间变量分离

$$\psi(x, t) = \psi(x)T(t), \quad (3.4.26)$$

代入到薛定谔方程中得

$$\frac{i\hbar}{T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = \frac{\hat{H}\psi(x)}{\psi(x)} = \text{常数}. \quad (3.4.27)$$

我们用 E 来标记这个常数，因为它是体系的能量。简单积分后可得时间依赖关系

$$T(t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}}, \quad (3.4.28)$$

所以体系波函数是

$$\psi(x, t) = \psi_E(x)e^{-i\frac{Et}{\hbar}}, \quad (3.4.29)$$

其中 $\psi_E(x)$ 满足不含时薛定谔方程（定态薛定谔方程）

$$\hat{H}\psi_E(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi_E(x) = E\psi_E(x). \quad (3.4.30)$$

定态性质：

(1) 能量是体系确定的能量

将能量算符作用在波函数上得到体系能量

$$\hat{E}\psi_E(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\psi_E(x)e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \right) = E\psi_E(x, t) \quad (3.4.31)$$

所以能量算符 n 次方的平均值为

$$\begin{aligned} \langle \hat{E}^n \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\psi_E(x)e^{i\frac{Et}{\hbar}} \right) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)^n \left(\psi_E(x)e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \right) dx \\ &= E^n \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_E(x)|^2 dx \\ &= E^n. \end{aligned} \quad (3.4.32)$$

明显能量测量的涨落 $\Delta E = 0$ ，这意味 $\psi_E(x)$ 是能量的本征态，而且能量本征值是与时间无关的薛定谔方程的独立参数。



(2) 定态的几率密度与时间无关

几率密度是

$$\rho(x,t) = |\psi_E(x,t)|^2 = |\psi_E(x)|^2 e^{-i\frac{Et}{\hbar}} e^{i\frac{Et}{\hbar}} = |\psi_E(x)|^2. \quad (3.4.33)$$

在 $\psi_E(x)$ 态中测量任何物理量的平均值都是与时间无关的,

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle_t &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\psi_E(x) e^{i\frac{Et}{\hbar}} \right) \hat{O} \left(\psi_E(x) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \right) dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_E^*(x) \hat{O} \psi_E(x) dx, \end{aligned} \quad (3.4.34)$$

所以人们通常将 $\psi_E(x)$ 称作为定态。

(3) 能量本征值是定态薛定谔方程的独立参数, 每一个 E 值都对应于一个单独解 $\psi_E(x)$, 此即定态解的正交性和完备性。

设 ψ_n 和 ψ_m 都是定态薛定谔方程的同一能量 E 的两个解,

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (\hat{H}\psi_m)^* = E_m\psi_m^*. \quad (3.4.35)$$

在上面两个公式左右分别乘以波函数 ψ_m^* 和 ψ_n 可得

$$\psi_m^* \hat{H}\psi_n = E_n\psi_m^*\psi_n, \quad (\hat{H}\psi_m)^* \psi_n = E_m\psi_m^*\psi_n. \quad (3.4.36)$$

两式相减后等式左边是

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \int [\psi_m^* \hat{H}\psi_n - (\hat{H}\psi_m)^* \psi_n] d\vec{r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_m^* \nabla^2 \psi_n - (\nabla^2 \psi_m^*) \psi_n) d\vec{r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \vec{\nabla} \cdot (\psi_m^* \vec{\nabla} \psi_n - (\vec{\nabla} \psi_m^*) \psi_n) d\vec{r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \oint (\psi_m^* \vec{\nabla} \psi_n - (\vec{\nabla} \psi_m^*) \psi_n) d\vec{S} = 0 \end{aligned} \quad (3.4.37)$$

则右边也必定为零, 即有

$$\text{右边} = (E_m - E_n) \int \psi_m^* \psi_n dx = 0. \quad (3.4.38)$$

当 $E_n \neq E_m$ 时, ψ_m 和 ψ_n 正交; $E_n = E_m$ 时, 如果波函数无简并, 那么 $\psi_m = \psi_n$, 如果有简并, 我们可以在简并波函数中重新选取基矢使得这些波函数正交。

完备性在后期课程的形式理论部分详细阐述。这样我们得到一个结论: “ \hat{H} 的所有线性无关的定态解组成一个完备集”。含时薛定谔方程的一般解为

$$\psi(x,t) = \left(\sum_E + \int dE \right) \psi_E(x) e^{-i\frac{Et}{\hbar}}, \quad (3.4.39)$$

其中对所有可能的束缚态和连续态 (又称散射态) 求和。它包含了不同能量所对应的 $\psi_E(x)$, 所以不再是能量本征态且 $\Delta E \neq 0$ 。由于各项的相位变化快慢不同, 几率密度会出现叠加导致的量子干涉项, 呈现非平庸的时间依赖关系。



3.5 力学量算符和平均值

物理量是描述体系状态的可观测量，所以它是可以用数字表示。在经典物理中的单粒子系统，在任一时刻测量物理量都会得到唯一的数。但在量子力学中，物理体系的波函数是确定的，它随时间演化性质完全由薛定谔方程确定，在给定初态波函数后就可以得到以后所有时刻的波函数。但给定坐标波函数后测量位置和动量等物理量却是不确定的。玻恩几率诠释告诉我们波函数模方给出了粒子在空间某点处出现的几率密度。但在物理学中我们并不仅仅满足于描述粒子的空间位置，我们需要知道关于粒子的其他方面的物理性质，如动量和能量等。



由于历史原因，我们使用“力学量”一词表示各种物理可观测量。在早期量子力学发展时期，人们并不知道在坐标-动量空间之外还存在着许多抽象空间，例如我们后期课程将要遇到的自旋空间，所以人们习惯性地使用力学量来统称物理观测量。

我们注意到在薛定谔方程中没有动量 p ，因为不确定关系告诉我们，在给定坐标位置时，动量无法确定。在索末菲利用半经典近似求解氢原子能级时，我们已经注意到电子的德布罗意波长是随着电子在库仑势场中的位置而变化的，所以为了通过坐标位置得到动量，我们引入了微分算子

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.5.1)$$

作用在波函数上得到“局域波长”所对应的动量。在半经典物理图像中，电子在远离原子核时，动能变小，运动缓慢，其波长变长 ($\lambda = h/p$)；电子在靠近原子核时，动能变大，运动加快，波长变短。注意，虽然这个图像比较直观，但我们要切记几率诠释要求我们放弃轨道的概念，所以上面的理解只是帮助我们理解而已。我们马上会讨论如何从几率波的角度理解上述结果。

3.5.1 坐标平均值

既然 $\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2$ 是粒子在空间出现的概率密度，它就是通常所谓的“分布函数”，所以我们可以得到粒子坐标的平均值

$$\langle x \rangle_t = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \hat{x} \psi(x, t) dx,$$

这里时间的依赖性完全来自于波函数 $\psi(x, t)$ 。注意：上式中的坐标 \hat{x} 的意义和经典力学中的粒子的坐标完全不同。它不是确定粒子状态的参数，也不随时间而变化。粒子的状态由波函数确定， x 为自变量，它与状态无关，对于任何状态，它都同样地由 $-\infty$ 变到 $+\infty$ 。因此，我们不能称上式中的 x 为粒子的坐标，而只能说它是粒子坐标的可能取值，更确切的说法是它是坐标算符，是对波函数的一种运算符号。坐标的任



意函数 $f(x)$ 的平均值是

$$\langle f(x) \rangle_t = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx. \quad (3.5.2)$$

以高斯波包为例,

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\beta_t \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{\beta_t^2}\right), \quad \beta_t = \alpha \hbar \sqrt{1 + \frac{t^2}{\tau^2}}, \quad (3.5.3)$$

则 \hat{x} 的平均值为

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle_t &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(x, t) x \psi(x, t) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(x - \frac{p_0 t}{m} + \frac{p_0 t}{m}\right) \frac{1}{\beta_t \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{\beta_t^2}\right) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(x - \frac{p_0 t}{m}\right) \frac{1}{\beta_t \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{\beta_t^2}\right) \\ &\quad + \frac{p_0 t}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{\beta_t \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{\beta_t^2}\right) \\ &= \frac{p_0}{m} t. \end{aligned} \quad (3.5.4)$$

这就是大家熟悉的运动学规律。推导过程中用到

$$\int_{-\infty}^{+\infty} z e^{-z^2} dz = 0. \quad (3.5.5)$$

同理可得

$$\langle \hat{x}^2 \rangle_t = \left(\frac{p_0}{m}\right)^2 + \frac{\beta_t^2}{2}. \quad (3.5.6)$$

3.5.2 动量平均值

动量的平均值并不像坐标一样可以直接得到。根据不确定关系, 坐标给定时粒子的动量就不在确定, 所以需要引入动量算符 \hat{p} 来计算动量。但我们有两种计算方法,

$$\begin{aligned} 1) : \langle \hat{p} \rangle_t &= \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{p}_x |\psi(x, t)|^2 dx \\ 2) : \langle \hat{p} \rangle_t &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \hat{p}_x \psi(x, t) dx, \end{aligned} \quad (3.5.7)$$

到底那种方法才是正确的呢?

经典物理中运动方程是

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{p(t)}{m}, \quad (3.5.8)$$

我们看一看量子力学中自由粒子的坐标平均值随时间变化性质如何,

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t = \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx$$



$$\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\hbar}{2mi} \left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} x \psi - \psi^* x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right). \quad (3.5.9)
\end{aligned}$$

对括号内第一项进行分部积分,

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} (x \psi) &= \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} x \psi \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} (x \psi) \\
&= - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \left(\psi + x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \\
&= -(\psi^* \psi) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi^* \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^* \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} + x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) \\
&= 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^* x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad (3.5.10)
\end{aligned}$$

将之代入到 $d\langle x \rangle_t / dt$ 中可以得到

$$\frac{d\langle \hat{x} \rangle_t}{dt} = \frac{-i\hbar}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{p} \psi = \frac{\langle \hat{p} \rangle_t}{m}. \quad (3.5.11)$$

这个公式首先由保罗·埃伦费斯特 (Paul Ehrenfest) 得到, 所以通常被称作为埃伦费斯特第一定理。从中我们得到一个重要结论: 如果一个微观粒子的坐标平均值为常数 (不依赖于时间), 则该粒子的动量期待值为零。

我们从上面的讨论中得到一个重要的信息。在由波函数 $\psi(x, t)$ 描述的量子体系中测量动力学变量 \hat{O} , 测量平均值为

$$\langle \hat{O} \rangle_t \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \hat{O} \psi(x, t) dx, \quad (3.5.12)$$

其中算符 \hat{O} 仅仅作用在它右边的波函数上。如果算符 \hat{O} 同时依赖于坐标和动量, 那么其平均值为

$$\langle \hat{O} \rangle_t \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \hat{O} \left(\hat{x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, t) dx. \quad (3.5.13)$$

这样我们就可以从波函数 $\psi(x, t)$ 中抽取出物理量 \hat{O} 的信息。这种算符插入方式一点也不奇怪, 因为波函数要比波函数模方包含的信息丰富, 特别是波函数模方中会丢失掉量子物理中最最重要的相位信息。





埃伦费斯特是一位非常令人尊敬的物理学家。在群星璀璨的量子英雄时代，埃伦费斯特并不是一位耀眼的巨星，他的批判才能远大于他的创造才能。他的大多数科学论文都和基础科学就有关，他在教学方面有很高的声誉，因解决悖论并提出更清晰的描述而闻名。埃伦费斯特读大学时学习的经典物理理论，但他毕业时恰逢物理学新旧交替的动荡时期。经典物理的简洁优美让他心醉神迷，整个宇宙看起来井然有序，但量子力学的不确定性毁掉了整个经典大厦。埃伦费斯特并不相信量子力学，但现实强迫他必须接受量子力学，还不得不在每日教学中讲授量子力学，这对他是非常痛苦的折磨。与此同时，埃伦费斯特还要照顾患有唐氏综合症的小儿子 Wassik，这使得他的精神和肉体上都饱受摧残。真正的物理学家从事物理的目的是为了从世俗中解脱出来，并为自己绘制一幅简单但可以理解的世界图像。长期的研究已经使物理学家的生命和所研究对象融为一体。当物理理论和自己期待相冲突时，埃伦费斯特做出了自己的选择。1933年9月25日，埃伦费斯特安排好其他子女后，射杀了自己儿子 Wassik 后自杀了。虽然不知道这个选择的对错与否，但无疑对于苦苦挣扎、经历内心极大痛苦的埃伦费斯特来说，这是最好的选择了。其实判断选择是好或坏的标准非常简单——不后悔的选择就是好的选择。爱因斯坦在悼文中写道：“因为无法容忍内心的冲突而了结自己的生命，只有最高贵、道德最高尚的人才会这么做。正是由于这种悲剧性的内心冲突，我们的朋友埃伦费斯特死了。”

下面我们看一下高斯波包的动量平均值和动能平均值。高斯波包波函数为

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\alpha \hbar F \sqrt{\pi}}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(p_0 x - \frac{p_0^2 t}{2m} \right) \right] \exp \left[-\frac{\left(x - \frac{p_0 t}{m} \right)^2}{2\alpha^2 \hbar^2 F} \right], \quad (3.5.14)$$

其中

$$F = 1 + i \frac{t}{t_0}, \quad t_0 = m \hbar \alpha^2. \quad (3.5.15)$$

高斯波包的动量平均值是

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle_t &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \left(-i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \left[p_0 - \frac{2 \left(x - \frac{p_0 t}{m} \right)}{2 \hbar i \alpha F} \right] \psi(x, t) dx \\ &= p_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx - (\text{系数}) \int_{-\infty}^{+\infty} \left(x - \frac{p_0 t}{m} \right) \exp \left[-\frac{\left(x - \frac{p_0 t}{m} \right)^2}{\alpha^2 \hbar^2 F} \right] dx \\ &= p_0, \end{aligned} \quad (3.5.16)$$

所以高斯波包的动量平均值为它的相位项决定，高斯扩散项积分效果为零。虽然波包不可避免要扩散，但动量平均值保持不变，这也是动量守恒的必然结果。同时这个例子也说明波函数具有比波函数模方更加丰富的物理信息。



高斯波包的动能平均值为

$$\begin{aligned} \langle \hat{T} \rangle_t &= \frac{1}{2m} \langle \hat{p}^2 \rangle_t = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} \right|^2 dx. \end{aligned} \quad (3.5.17)$$

注意：这对于势函数没有任何要求，因为没有使用到薛定谔方程。从上可得动能分布

$$\mathcal{T}(x,t) \equiv \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} \right|^2. \quad (3.5.18)$$

动能分布正比于波函数对坐标导数的模方，在波函数空间分布振荡非常激烈的地方，粒子动能较大。这和高斯波包扩散的物理图像相符，因为高斯波包扩散是因为波包内部群速度不一致造成的，群速度较大部分（即动量较大）随时间演化时传播较快，会出现在波包的前端。又因为波函数收敛性要求，波函数最前段部分要趋于零，所以波函数的空间部分振荡非常快。

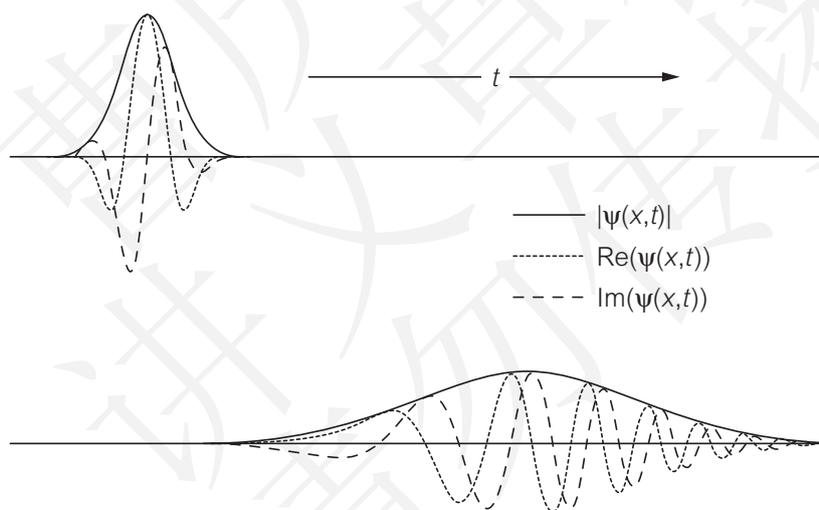


图 3.5: 高斯波包扩散过程中波函数实部（点线），虚部（虚线）和波函数模（实线）。

3.6 算符的性质

3.6.1 算符的函数

量子力学中我们经常会遇到算符的函数 $f(\hat{A})$ 。算符 \hat{A} 代表着力学量，它会从波函数中提取出物理体系的与 \hat{A} 有关的信息。设 \hat{A} 算符的本征值为 a_i ，对应的本征函数是 $\varphi_i(x,t)$,

$$\hat{A}\varphi_i(x,t) = a_i\varphi_i(x,t), \quad (3.6.1)$$



所以算符函数的定义为

$$f(\hat{A})\varphi_i(x,t) \equiv f(a_i)\varphi_i(x,t). \quad (3.6.2)$$

采用这种定义使得 $f(\hat{A})$ 具有和 \hat{A} 算符相同的本征函数。

将函数 $f(a_i)$ 在零点处展开, 假设级数收敛, 那么有

$$f(a_i) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} a_i^n \quad (3.6.3)$$

对算符 \hat{A} 的本征函数做任意次的 \hat{A} 测量都不会改变波函数和本征值, 所以有

$$\hat{A}^n \varphi_i(x,t) = \underbrace{\hat{A}\hat{A}\cdots\hat{A}}_{n \text{ 个}} \varphi_i(x,t) = a_i^n \varphi_i(x,t), \quad (3.6.4)$$

这样和上面式对比, 我们就得到了算符函数的级数展开形式

$$f(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} \hat{A}^n, \quad (3.6.5)$$

其平均值为

$$\langle f(\hat{A}) \rangle_t = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} \langle \hat{A}^n \rangle_t. \quad (3.6.6)$$

在后面课程我们会学到, 每一个厄米算符的本征函数都会组成一个正交、完备、归一的希尔伯特空间。算符函数的定义——公式 (3.6.2)——相当于要求: “算符函数 $f(\hat{A})$ 和 \hat{A} 的希尔伯特空间是相同的”。

下面考虑算符同算符函数的对易关系:

$$[\hat{A}, f(\hat{B})].$$

假定 $f(x)$ 可展开为一个收敛的泰勒函数

$$f(x) = f_0 + f'x + \frac{1}{2}f''x^2 + \cdots \quad (3.6.7)$$

其中展开系数

$$f_0 = f(0), \quad f' \equiv \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=0} + \cdots \quad (3.6.8)$$

都是经典数 (classical number)。按照算符的函数定义

$$f(\hat{B}) = f_0 + f'\hat{B} + \frac{1}{2}f''\hat{B}^2 + \cdots, \quad (3.6.9)$$

我们可得

$$\begin{aligned} [\hat{A}, f(\hat{B})] &= f'[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2}f''([\hat{A}, \hat{B}]\hat{B} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}]) \\ &+ \frac{1}{3!}f'''([\hat{A}, \hat{B}]\hat{B}^2 + \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}]\hat{B} + \hat{B}^2[\hat{A}, \hat{B}]) + \cdots \end{aligned} \quad (3.6.10)$$



我们后面经常会用到下面的特例：

$$[\hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0, \quad (3.6.11)$$

此时

$$\begin{aligned} [\hat{A}, f(\hat{B})] &= [\hat{A}, \hat{B}] \left(f' + f'' \hat{B} + \frac{1}{2} f''' \hat{B}^2 + \dots \right) \\ &= [\hat{A}, \hat{B}] \frac{df(\hat{B})}{d\hat{B}}. \end{aligned} \quad (3.6.12)$$

3.6.2 动量空间的薛定谔方程

有时候，我们在动量空间处理薛定谔方程更加简便，下面我们从坐标空间薛定谔方程出发推导动量空间的薛定谔方程，并给出动量空间坐标算符的表达式。

我们知道坐标空间波函数 ($\psi(x, t)$) 和动量空间波函数 ($\varphi(p, t)$) 之间是通过傅里叶变换联系起来的，

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p, t) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp, \\ \varphi(p, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, t) e^{-\frac{ipx}{\hbar}} dx. \end{aligned} \quad (3.6.13)$$

我们对坐标空间的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t), \quad (3.6.14)$$

两边都乘以 $1/\sqrt{2\pi\hbar} \exp(-ipx/\hbar)$ 并在全空间对 x 进行积分。等式左边为

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, t) e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx \right) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(p, t), \quad (3.6.15)$$

而等式右边的动能项为

$$\begin{aligned} \text{动能项} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \right) e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx \\ &\stackrel{IBP}{=} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^2}{dx^2} e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx \right) \\ &= \frac{p^2}{2m} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx \right) = \frac{p^2}{2m} \varphi(p, t). \end{aligned} \quad (3.6.16)$$

其中第二部我们用到分部积分 (IBP: integrate by part)。势能项处理稍稍麻烦一些，因为在动量空间坐标是没有确定值，我们需要得到坐标算符的微分算子形式。

$$\text{势能项} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} V(x) \psi(x, t) e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx$$



$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V^{(n)}(0)}{n!} \hat{x}^n \psi(x,t) e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V^{(n)}(0)}{n!} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,t) x^n e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V^{(n)}(0)}{n!} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,t) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right)^n e^{-i\frac{px}{\hbar}} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V^{(n)}(0)}{n!} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right)^n \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,t) e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx\right) \\
&= V\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right) \varphi(p,t)
\end{aligned} \tag{3.6.17}$$

将上面三项结合起来就得到动量空间的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(p,t) = \frac{p^2}{2m} \varphi(p,t) + V\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right) \varphi(p,t), \tag{3.6.18}$$

动量空间中坐标算符为

$$x \rightarrow \hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}. \tag{3.6.19}$$

3.6.3 算符的厄米性

动量算符和能量算符都含有虚数单位 i ,

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \tag{3.6.20}$$

为什么它们的平均值一定是实数呢? 实验测量结果都是实数, 所以只有平均值为实数的算符才有物理意义, 那么如何判定一个算符的平均值是否为实数哪?

算符平均值为实数的条件是

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \hat{O} \rangle^*, \tag{3.6.21}$$

即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \hat{O} \psi(x,t) dx = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \hat{O} \psi(x,t) dx \right]^*, \tag{3.6.22}$$

或更一般化的定义为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \hat{O} \varphi(x,t) dx = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x,t) \hat{O} \psi(x,t) dx \right]^*. \tag{3.6.23}$$

满足上述要求的算符统称为厄米算符。

下面我们通过厄米条件 (公式3.6.22) 推导出条件 (公式3.6.23)。设波函数 $\psi(x)$ 和 $\varphi(x)$ 都是量子体系的波函数, 那么由态叠加原理可知它们的线性叠加态 $\xi(x)$ 也是量子体系的波函数,

$$\xi(x) = \psi(x) + \lambda\varphi(x), \tag{3.6.24}$$



其中复数 λ 是任意的系数。如果算符 \hat{O} 是量子体系的厄米算符，那么它必定满足如下厄米条件：

$$I(\lambda) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^*(x) \hat{O} \xi(x) dx = I(\lambda)^*. \quad (3.6.25)$$

将 $\psi(x)$ 和 $\varphi(x)$ 函数代入到上式中，

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= \int_{-\infty}^{+\infty} [\psi^*(x) + \lambda^* \varphi^*(x)] \hat{O} [\psi(x) + \lambda \varphi(x)] dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{O} \psi(x) dx + |\lambda|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x) \hat{O} \varphi(x) dx \\ &\quad + \lambda^* \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x) \hat{O} \psi(x) dx + \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{O} \varphi(x) dx \\ I(\lambda)^* &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} [\psi^*(x) + \lambda^* \varphi^*(x)] \hat{O} [\psi(x) + \lambda \varphi(x)] dx \right)^* \\ &= \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{O} \psi(x) dx \right]^* + |\lambda|^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x) \hat{O} \varphi(x) dx \right]^* \\ &\quad + \lambda \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x) \hat{O} \psi(x) dx \right]^* + \lambda^* \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{O} \varphi(x) dx \right]^* \end{aligned} \quad (3.6.26)$$

因为 λ 为任意复数，所以就要求 λ^* 和 λ 为系数的项必须相等，就给出公式 (3.6.23)。

下面验证动量算符平均值是实数，

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle^* &= \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(x, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, t) \right]^* \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x, t) \left(i\hbar \frac{\partial \psi^*(x)}{\partial x} \right) \\ &= i\hbar (\psi^*(x) \psi(x)) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \\ &= \langle \hat{p} \rangle. \end{aligned} \quad (3.6.27)$$

能量算符平均值也是实数，

$$\begin{aligned} \langle E \rangle - \langle E \rangle^* &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^* \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi - \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^* \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi \right]^* \\ &= i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\psi^*(x) \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right] \\ &= i\hbar \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx \\ &= i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{P}(t) = 0. \end{aligned} \quad (3.6.28)$$

总几率守恒保证了能量算符 \hat{E} 的厄米性。势函数为复数时就无法保证能量算符的厄米性，这时经典意义上的能量概念已经不再适用了。



3.6.4 算符对易子

正如量子的波粒二象性，1926 年人们也有两套完全不同的描述微观量子尺度运动规律的理论：

1. 薛定谔波动方程：强调波动连续性；
2. 海森堡矩阵力学：强调量子跃迁。

这两套理论都可以解释氢原子能级问题，但它们的理论基础却大相径庭。薛定谔和狄拉克分别证明了，其实这两套理论是完全等价的。

海森堡认为物理学中只应该出现可以观测的物理量，所以谈及“轨道”等永远无法测量的物理量没有任何意义。在原子物理中有意义的是两个能级之间的差异，所以可观测物理量应该同时“知道”两个不同的能级，这直接导致可观测物理量要带有两个指标，例如坐标 x_{nm} ，这就是矩阵。矩阵运算的特点是两个矩阵相乘的数值是依赖于矩阵的顺序。这就意味着连续测量两个不同的物理量时，可能有一些物理量的测量结果和测量顺序有关，这是宏观世界完全没有的。海森堡的物理直觉太好了！下面我们从薛定谔波动力学推导出海森堡的物理图像。

考虑测量粒子的位置和动量。我们可以先测位置再测动量，也可以先测动量再测位置。两种做法的差异是

$$\begin{aligned} (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})\psi(x,t) &= x(-i\hbar)\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} + i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi(x,t)) \\ &= -i\hbar x\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} + i\hbar x\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} + i\hbar\psi(x,t) \\ &= i\hbar\psi(x,t), \end{aligned} \quad (3.6.29)$$

显然在薛定谔波动力学中测量的结果也依赖于测量的顺序。同时我们得到了著名的坐标和动量对易子关系

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (3.6.30)$$

这是整个量子力学的基础，也有教课书将这个对易关系称作为量子力学假设。

算符对易子定义为

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (3.6.31)$$

算符对易子满足如下规则：

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}], \quad (3.6.32)$$

和

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]. \quad (3.6.33)$$

此公式类似于微分公式

$$\frac{d(ab)}{dc} = \frac{da}{dc}b + a\frac{db}{dc}, \quad (3.6.34)$$

推广到一般形式

$$[\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots, \hat{Z}] = [\hat{A}, \hat{Z}]\hat{B}\hat{C}\cdots + \hat{A}[\hat{B}, \hat{Z}]\hat{C}\cdots + \hat{A}\hat{B}[\hat{C}, \hat{Z}]\cdots + \cdots \quad (3.6.35)$$



3.6.5 经典力学量和量子算符的对应

我们从未直接“看到”量子体系的具体行为，所以只能猜测量子体系的哈密顿量可能形式。不幸的是，没有任何第一原理可以告诉我们如何从经典哈密顿量出发构造量子体系的哈密顿算符。更加不幸的是，因为坐标和动量不对易的性质，经典物理中的哈密顿量的不同写法会导致完全不同的量子哈密顿算符。例如，

$$\begin{aligned} \frac{p_x^2}{2m} &= \frac{1}{2m} \frac{1}{\sqrt{x}} p_x x p_x \frac{1}{\sqrt{x}}, \\ \downarrow & \quad \quad \quad \downarrow \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} &\neq -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{4x^2} \right), \end{aligned} \quad (3.6.36)$$

所以经典物理中完全等价的两种描述对应于完全不同的量子哈密顿算符。除此之外，如果经典系统具有某种对称性，人们通常选择特定的坐标系来简化处理问题，但将这些特殊坐标系中力学量转化为量子算符时，如果不仔细处理也会出错。人们采用如下的规定来将经典哈密顿量转化为量子哈密顿算符。当然最终结果正确与否要看理论预言是否和实验结果相符。

Corollary 3.1 算符替换约定

1. 在直角坐标系中表示各动量分量，再代入算符表示
2. 对于形式为 p_i 的线性函数的物理量

$$\sum_i p_i f(x, y, z), \quad f \text{ 为实函数}, \quad (3.6.37)$$

取对称形式

$$\frac{1}{2} \sum_i [p_i f(x, y, z) + f(x, y, z) p_i] \quad (3.6.38)$$

3. 选取其他坐标系，例如极坐标或球坐标系时，需要先用直角坐标系下的分量表示，然后再做替换

$$p_i \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad (3.6.39)$$

之后再转化为其他坐标

4. 张量形式的物理量

$$F = \frac{1}{2} \sum_{k, k'} f_{k, k'}(q) p_k p_{k'}, \quad (3.6.40)$$

相应算符为

$$\hat{F} = \frac{1}{2} \sum_{k, k'} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k} \right)^\dagger f_{k, k'}(q) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_{k'}} \right) \right] \quad (3.6.41)$$



下面我们以二维空间中自由粒子的动能为例，分别在直角坐标系表达式出发计算极坐标中哈密顿算符，并将之与直接从极坐标系动能表达式出发而得到的哈密顿算符表达式相比，通过两者的不同来说明上述约定的必要性。

1) 直角坐标系

直角坐标系中动能表达式为

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m}, \quad (3.6.42)$$

在极坐标系中，

$$x = \rho \cos \phi, \quad y = \rho \sin \phi, \quad (3.6.43)$$

通过链式法则可以得到坐标偏导数如下：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{x}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{y}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{y}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{x}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \phi}, \end{aligned} \quad (3.6.44)$$

而二次偏导数之和为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} &= \left(\frac{x}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{y}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(\frac{x}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{y}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \left(\frac{y}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{x}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(\frac{y}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{x}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &= \cos \phi \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{\sin \phi}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \cos \phi \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\sin \phi}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &\quad + \frac{\sin \phi}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\sin \phi}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\cos \phi}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \\ &\quad + \sin \phi \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\cos \phi}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \frac{\cos \phi}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\cos \phi}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &= \dots\dots \\ &= \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \end{aligned} \quad (3.6.45)$$

这样我们就得到极坐标中自由粒子的哈密顿算符

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \quad (3.6.46)$$

这个结果已经被大量实验验证是正确的。

2) 极坐标系

极坐标系中动能表达式为

$$H = \frac{1}{2m} \left(P_\rho^2 + \frac{1}{\rho^2} P_\phi^2 \right), \quad (3.6.47)$$

和直角坐标系中的动能完全等价，没有任何区别。如果我们简单地做如下替换

$$P_\rho \implies \hat{P}_\rho = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \rho}, \quad P_\phi \implies \hat{P}_\phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (3.6.48)$$



将得到哈密顿算符为

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \quad (3.6.49)$$

通我们前面所得的哈密顿算符 \hat{H}_1 相比, \hat{H}_2 缺少了一项 $1/\rho \partial/\partial \rho$ 。虽然可以验证 \hat{P}_ρ 和 \hat{P}_ϕ 满足类似于坐标和动量的对易关系,

$$[\rho, \hat{P}_\rho] = i\hbar, \quad [\phi, \hat{P}_\phi] = i\hbar, \quad (3.6.50)$$

但 \hat{H}_2 无法给出正确答案。什么地方出错了?

我们首先注意到, \hat{P}_ρ 并不是厄米算符, 因为

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \psi_1^* (-i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial \rho}) \rho d\rho &= (-i\hbar) \int_0^\infty \rho \psi_1^* \frac{\partial \psi_2}{\partial \rho} d\rho \\ &= (-i\hbar) \left[(\rho \psi_1^* \psi_2) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho \psi_1^*) \psi_2 d\rho \right] \\ &= i\hbar \left[\int_0^\infty \psi_1^* \psi_2 d\rho - (\rho \psi_1^* \psi_2) \Big|_0^\infty \right] + \int_0^\infty \left(-i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial \rho} \right)^* \psi_2 \rho d\rho \end{aligned} \quad (3.6.51)$$

即

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \psi_1^* (-i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial \rho}) \rho d\rho d\phi \neq \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \left(-i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial \rho} \right)^* \psi_2 \rho d\rho d\phi. \quad (3.6.52)$$

虽然我们可以通过规定“在 $\rho \rightarrow 0$ 和 $\rho \rightarrow \infty$ 时 $\rho \psi_1^* \psi_2 \rightarrow 0$ ”来保证 \hat{P}_ρ 的厄米性, 但这里问题源自极坐标系中的测度是 $\rho d\rho d\phi$ 而不是 $d\rho d\phi$ 。

修改 P_ρ 定义式使得它满足厄米性, 是否可以得到正确的哈密顿算符呢? 为了得到厄米算符, 我们选取如下的对称化形式定义 P_ρ ,

$$P_\rho = \frac{1}{2} (\vec{e}_\rho \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{e}_\rho), \quad (3.6.53)$$

其中 \vec{e}_ρ 为径向方向的单位矢量。我们将它替换成算符得

$$\begin{aligned} \hat{P}_\rho \psi &= -\frac{i\hbar}{2} \left[\frac{\vec{\rho}}{\rho} \cdot \vec{\nabla} + \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{\rho}}{\rho} \right] \psi = -\frac{i\hbar}{2} \left[\frac{\vec{\rho}}{\rho} \cdot \vec{\nabla} + \frac{\vec{\rho}}{\rho} \cdot \vec{\nabla} + \frac{1}{\rho} \vec{\nabla} \cdot \vec{\rho} + \vec{\rho} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{\rho} \right) \right] \psi \\ &= -\frac{i\hbar}{2} \left[2 \frac{\vec{\rho}}{\rho} \cdot \vec{\nabla} + \frac{2}{\rho} + \vec{\rho} \cdot \left(-\frac{1}{\rho^2} \nabla \rho \right) \right] \psi = -\frac{i\hbar}{2} \left[2 \frac{\vec{\rho}}{\rho} \cdot \vec{\nabla} + \frac{2}{\rho} + \vec{\rho} \cdot \left(-\frac{1}{\rho^2} \vec{\rho} \right) \right] \psi \\ &= -i\hbar \left[\frac{\vec{\rho}}{\rho} \cdot \vec{\nabla} + \frac{1}{2\rho} \right] \psi, \end{aligned} \quad (3.6.54)$$

其中我们用到

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\rho} = 2, \quad \nabla \rho = \frac{\vec{\rho}}{\rho}. \quad (3.6.55)$$

再利用公式

$$\rho \frac{\partial}{\partial \rho} = \rho \left(\frac{\partial x}{\partial \rho} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \rho} \frac{\partial}{\partial y} \right) = x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} = \vec{\rho} \cdot \vec{\nabla}, \quad (3.6.56)$$



我们得到

$$\hat{P}_\rho = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{2\rho} \right). \quad (3.6.57)$$

可以验证新定义的 \hat{P}_ρ 满足厄米性和对易关系。将新定义的 \hat{P}_ρ 代入到经典哈密顿量中得到的哈密顿算符

$$\hat{H}_3 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\hat{P}_\rho^2 + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{1}{4\rho^2} \right). \quad (3.6.58)$$

但非常遗憾地是，这个哈密顿算符仍然是不正确的，它多了最后一项（用红字标出）。虽然我们可以在经典哈密顿量中人为加上抵消项来消除上式中的最后一项，

$$H = \frac{1}{2m} \left(P_\rho^2 + \frac{1}{\rho^2} P_\phi^2 \right) - \frac{\hbar^2}{8m\rho^2}, \quad (3.6.59)$$

这样引入算符 \hat{P}_ρ 后就可以正确的哈密顿算符。但这种做法没有任何道理！真正的原因是经典哈密顿量中存在着 \hbar 或 \hbar^n 的高阶项，但这些项的贡献在宏观世界是无法观测的，所以也无法从经典物理中猜测出这些高阶项的形式。根据经典力学的对应关系而建立的任何规则都无法解决这种不确定性，因为这些 \hbar 项来自于算符的不对易性，而这种不对易性又是同 \hbar 的有限性和非零特征相联系的。因此，人们必须凭经验去确定经典哈密顿量的严格形式，

$$H(q_1, q_2, \dots, q_n; p_1, p_2, \dots, p_n; t), \quad (3.6.60)$$

以便适用对应规则

$$p_k \rightarrow \hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}, \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (3.6.61)$$

幸运的是，在我们感兴趣的各种物理过程中，采用直角坐标系对称化处理的方式可以消除歧义性，但在其他坐标系中这种歧义性就变得非常严重。所以正确的做法是先回到直角坐标系中通过对称化方案引入算符，然后再变换到其他坐标系。

3.7 量子测量

我们需要回到下面三个关于测量的问题：

1. 已知一个体系的波函数 $\psi(x, t)$ ，测量力学量 \hat{A} 的结果是什么？
2. 进行试验后，体系的状态会发生改变。如何得到测量后体系的全部可能信息？
3. 对某特定状态的系统进行一系列的测量而得到最终态，我们怎么才能够确信初态确实处于该特定状态？

第三个问题将会在后面课程详细讨论，本节先讨论第一个和第二个问题。



3.7.1 测量

类似于测量粒子位置，对体系测量物理量 A ，通常情况下会得到一些列可能的测量值。这些测量值可能是离散的（如氢原子能级），记为 $\{a_i\}$ ，也可以是连续的（如空间位置和动量），记为 a 。每个测量值都有相应的几率密度 $\{\rho_i\}$ 或 $\{\rho(a)\}$ 。 N 次测量之后得到的平均值为

$$\langle A \rangle = \sum_i a_i \rho_i \quad \text{或} \quad \int a \rho(a) da. \quad (3.7.1)$$

物理体系的波函数 $\psi(x, t)$ 包含了体系所有的物理信息，我们用算符从波函数中提取 $\{a_i; \rho_i\}$ 。下面我们说明量子测量的特点。

1) 测量结果和几率

测量氢原子的电子束缚能，我们将发现一些列离散的数值

$$\left\{ -\frac{13.6\text{eV}}{n^2} \right\}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (3.7.2)$$

虽然我们可能测不到其中的部分束缚能，但我们绝对不会测出上述离散数值之外的其他数值。这些离散的测量值是由氢原子本身性质决定的，和电子具体的波函数形式无关，也与测量操作没有任何关系。一个量子系统的具体性质（粒子质量和势函数）决定了所有可能的测量值 $\{a_i\}$ ，而体系波函数决定了测量值出现的几率 $\{\rho_i\}$ 。具体的测量操作（或算符）不会无中生有，它的作用是从波函数中提取出反映了量子系统状态的信息 $\{a_i; \rho_i\}$ 。

2) 连续测量

对初态波函数为 $\psi(x, t)$ 的量子体系进行测量物理量 A ，在 t_1 时刻进行测量得到测量值 a_i 。在随后非常小的时间间隔内对刚刚测量后的量子体系再次测量 A ，发现得到的测量值还是 a_i 。重复多次这样的测量，始终都得到测量值 a_i 。这说明在完成第一次测量时，体系的波函数发生了改变，它迅速地变为另外一个波函数，记为 $\phi_i(x, t)$ （下角标和测量值 a_i 关联）。第一次测量之后进行的多次测量所得结果均为 a_i 的事实说明：测量 A 不会改变 $\phi_i(x, t)$ ，而且在 $\phi_i(x, t)$ 波函数中测量 A 得到 a_i 的几率为 1。如果重新进行这个实验，我们会发现第一次测量到的数值可以是其他的数值 a_j ，但随后的第 2 次、第 3 次等测量都会得到 a_j 。这表明：第一次测量所得的每个测量值 a_α 都对应着一个波函数 $\phi_\alpha(x, t)$ ，在 $\phi_\alpha(x, t)$ 波函数中测量 A 始终都得到 a_α 。上面所述的实验结果可以用如下公式表示：

$$\hat{A}\phi_\alpha(x, t) = a_\alpha\phi_\alpha(x, t), \quad (3.7.3)$$

这个方程看起来非常熟悉，就是力学量 A 的本征方程，其中 \hat{A} 是力学量 A 对应的算符，而本征值 a_α 和 $\phi_\alpha(x, t)$ 是 \hat{A} 的本征值和本征函数。



测量物理量 A 将得到 \hat{A} 的本征值 a_i ，同时波函数 $\psi(x,t)$ 塌缩为 $\phi_i(x,t)$ 。如果我们重复这个实验，就会得到多个测量值，它们的平均值为

$$\langle a \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} a_{\alpha}, \quad (3.7.4)$$

其中 P_{α} 为测量值为 a_{α} 的几率，

$$P_{\alpha} = \frac{|\int \phi_{\alpha}^*(x,t)\psi(x,t)dx|^2}{\int |\phi_{\alpha}(x,t)|^2 dx}. \quad (3.7.5)$$

3) 单次测量和多个测量

量子世界是非常脆弱的。通常情况下，每次测量都会改变体系的波函数，除非体系波函数是测量操作的本征函数。对于一个量子系统做单次测量并不会对了解测量前的体系波函数提供任何信息。虽然我们可以得到一个测量值 a_{α} ，但这个“数”只能提供测量后的量子体系的信息，因为波函数已经从 $\psi(x,t)$ 变为 $\phi_{\alpha}(x,t)$ 。为了获得测量前量子体系的波函数 $\psi(x,t)$ ，我们必须对量子体系初态做多次测量。将测量后的系统恢复到测量前的状态不太现实，因为波函数塌缩是不可逆的，在这个过程中我们失去了系统的许多信息。另外一种做法是制备处于相同状态 $\psi(x,t)$ 的大数量的全同、独立的量子体系（系综），对这些系统做相同的测量，从而确定各种测量值和相应的几率分布。这样得到的物理量平均值是对含有相同体系的一个系综中不同体系做同一测量的结果的平均值，而不是对同一个体系的重复测量的平均值。

3.7.2 海森堡不确定关系

前面我们讨论了测量物理量，以及物理量对应算符的厄米性等要求。由于波函数是几率波，所以我们无法预测每一次测量的结果，但我们可以计算多次测量结果的平均值（记作 $\langle O \rangle \equiv \bar{O}$ ）。除此之外，我们还希望知道多次测量值的统计涨落如何——即多次测量值相对于平均值的弥散程度。如果简单计算单次测量相对于平均值的偏差，

$$\langle O - \bar{O} \rangle = \langle O \rangle - \bar{O} = 0, \quad (3.7.6)$$

我们无法得到任何信息。人们通常定义均方差来刻画统计涨落，

$$\begin{aligned} (\Delta O)^2 &\equiv \langle (O - \bar{O})^2 \rangle = \langle O^2 - 2O\bar{O} + (\bar{O})^2 \rangle = \langle O^2 \rangle - 2\langle O \rangle \bar{O} + (\bar{O})^2 \\ &= \langle O^2 \rangle - (\bar{O})^2, \end{aligned} \quad (3.7.7)$$

即

$$\Delta O \equiv \sqrt{\langle O^2 \rangle - (\bar{O})^2} \quad (3.7.8)$$



海森堡不确定关系从本质上是波函数 $\psi(x, t)$ 的范围与它的傅里叶变换 $\varphi(p)$ 的范围不能同时取为任意小的这一数学事实。关于测量 x 和 p 的不确定度的精确定义如下: Δx 和 Δp 是 $|\psi(x, t)|^2$ 和 $|\varphi(p)|^2$ 的方均根偏差 (均方差),

$$\Delta x \equiv \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}, \quad \Delta p \equiv \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2}, \quad (3.7.9)$$

其中 Δx 和 Δp 分别是绕平均值 $\langle x \rangle$ 和 $\langle p \rangle$ 的测量结果的统计涨落。

下面我们验证海森堡的不确定关系:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (3.7.10)$$

考虑如下正定表达式

$$I(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| x\psi(x, t) + \lambda \hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right|^2 dx, \quad (3.7.11)$$

对任意的 λ , $I(\lambda) \geq 0$ 。将上式展开后做分部积分可得,

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= \int_{-\infty}^{+\infty} |x\psi|^2 + \lambda \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} x\psi + x\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx + \lambda^2 \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx - \lambda \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx - \lambda^2 \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx \\ &= \langle x^2 \rangle - \lambda \hbar + \lambda^2 \langle p^2 \rangle, \end{aligned} \quad (3.7.12)$$

其中最后一步假设波函数已经归一化。因为 λ 的二次多项式 $I(\lambda)$ 是正定 (或零) 的, 它的判别式

$$\hbar^2 - 4 \langle p^2 \rangle \langle x^2 \rangle \leq 0, \quad (3.7.13)$$

即

$$\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \hbar^2. \quad (3.7.14)$$

在 $I(\lambda)$ 定义式中作如下替换,

$$x \rightarrow x - \langle x \rangle, \quad \hbar \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \hbar \frac{\partial}{\partial x} - i \langle p \rangle \quad (3.7.15)$$

或

$$\psi \rightarrow \exp\left(-i \frac{\langle p \rangle x}{\hbar}\right) \psi(x + \langle x \rangle), \quad (3.7.16)$$

可得

$$I(\lambda) = (\Delta x)^2 - \lambda \hbar + \lambda^2 (\Delta p)^2 \geq 0. \quad (3.7.17)$$

其正定条件给出海森堡不确定关系

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (3.7.18)$$



3.7.3 双态系统

下面以一个简单的双态系统为例，介绍一下不同能量态之间的混合。双态波函数为

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{E_1}(x) e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}} + \psi_{E_2}(x) e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}} \right), \quad (3.7.19)$$

为简单起见，设 ψ_{E_1} 和 ψ_{E_2} 为实函数，且每个波函数的几率各为一半。我们后面会证明一维束缚系统的波函数总可以写作为实函数。如果 $E_1 \neq E_2$ ， ψ_{E_1} 和 ψ_{E_2} 是正交无干涉的。在这个双态系统中测量能量所得的能量平均值和能量平方平均值为

$$\langle E \rangle = \frac{E_1 + E_2}{2}, \quad \langle E^2 \rangle = \frac{E_1^2 + E_2^2}{2}. \quad (3.7.20)$$

测量能量的不确定度为

$$\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = \frac{|E_1 - E_2|}{2}. \quad (3.7.21)$$

虽然 ψ_{E_1} 和 ψ_{E_2} 分别都是能量的本征态，但它们混合态中能量不再是一个好定义的物理量。混合态的几率密度为

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \psi_{E_1}^2(x) + \psi_{E_2}^2(x) + 2\psi_{E_1}(x)\psi_{E_2}(x) \cos\left(\frac{|E_1 - E_2|}{\hbar} t\right), \quad (3.7.22)$$

其中最后一项是量子干涉项。我们注意到，

1. 量子干涉项只和双态系统的能级差有关，并不依赖于 E_1 和 E_2 的具体数值，这是因为在量子力学中绝对相位是观测不到的，起到核心作用的是相对相位。例如，我们可以在势函数中引入一个任意的常数项，但这种改变不会造成任何物理影响。
2. 当 $E_1 = E_2$ 时，量子干涉项不再呈现“振荡”，波函数和几率密度相应地变为

$$\psi(x, t) = 2\psi_{E_1}(x), \quad \rho(x, t) = 4|\psi_{E_1}(x)|^2. \quad (3.7.23)$$

因为波函数乘以一个常数等价于原波函数，所以这就是单独的定态。定态意味着 $\Delta E = 0$ ，即能量始终保持不变。

3. 定义双态系统的特征周期

$$\tau = 2\pi \frac{\hbar}{|E_1 - E_2|}, \quad (3.7.24)$$

则有

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \frac{|E_1 - E_2|}{2} \tau \approx \pi \hbar. \quad (3.7.25)$$

3.7.4 能量时间不确定性

在量子力学中，时间和坐标的地位是不同的。坐标是可以测量的物理量，而时间并不是动力学变量，因为我们无法测量时间。在 t 时刻我们不知道下一时刻的信息，



也就无法测量时间间隔 Δt 。非相对论量子力学中，时间是一个独立变量，动力学变量是时间的函数。

虽然有一些动力学变量的行为类似于时间参数，例如手表指针的位置。这些力学量线性依赖于时间，但“位置”并不等同于时间参数。这些“类时变量”被称作为角动量，它们表示某种周期运动。但它们与时间参数截然不同。时间参数是从 $-\infty$ 到 ∞ 变化，但类时变量却是周期变化的，

$$(\omega_1, \dots, \omega_n) \rightarrow (\omega_1 + 2\pi, \dots, \omega_n + 2\pi), \quad (3.7.26)$$

上述两者都表示同一状态。

下面我们讨论两个关于能量和时间的问题。第一个问题是：量子力学中能量是否守恒？简单的回答是：“能量守恒定律没有被破坏”。但这个问题并不是这么简单。在量子力学中人们讨论的是几率密度或几率幅，那么“能量守恒”是如何与波函数的几率诠释联系起来的？我们通常会遇到两种情况，

1. 系统处于哈密顿算符的本征态上，不随时间演化，所以其能量保持不变
2. 系统的波函数 ψ 是哈密顿算符的本征函数的线性叠加，其能量平均值是多次对全同量子系统测量能量的统计平均值。平均值的大小不随时间变化，这意味着能量值并非是一个完好定义的物理量，只有能量算符的平均值才是有意义的。因此讨论能量守恒或破坏是没有意义的，特别是初态波函数的能量并非固定。

第二个问题是能量和时间的不确定关系

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (3.7.27)$$

如果要求能量测量精度小于 ΔE ，那么必须要求测量时间大于 Δt ，也即要求测量仪器同所研究体系相互作用时间大于 Δt 。在小于 Δt 的时间间隔内，实验上无法分别一个具有精确能量 E 的定态系统和一组能量在 E 值附近的 ΔE 范围内的定态波函数的叠加系统。因为在小时间间隔 Δt 内，薛定谔方程对时间的积分效应并不能得到足够大的相位变化从而产生实验可测的干涉效应，所以我们无法分辨定态和叠加态之间的差别。这是来自初始条件的不确定性。这是对体系能量的精确测量意味着从叠加态中提取出某个态来，这就是我们经常遇到的叠加态 (resonance)。

