

第二章 波函数和薛定谔方程

第一节 波函数的统计解释

一、微观粒子的波粒二象性

1. 经典物理学对波粒二象性解释的失败

德布罗意物质波假设的实质是，所有运动的实物粒子都既具有粒子性又具有波动性，即实物粒子具有波粒二象性。但当时人们的思想还是深受经典物理学的影响，在其非此即彼思想的束缚下，曾经出现如下两种对波粒二象性的解释，最终均以失败而告终。

一种观点认为，运动电子是某种物质波形成的波包，即由许多不同频率的波构成的一个复波，它可以局限在电子大小的空间（ $2.8 \times 10^{-15} \text{m}$ ）中。计算表明，该波包的寿命大约只有 $1.6 \times 10^{-26} \text{s}$ ，也就是说在非常短的时间内，电子就变成非定域的了，此即所谓波包发散的困难。这种观点只片面地强调了电子波动性，而忽略了它的粒子性。

另一种观点认为，运动电子的波动性对应于由大量电子分布于空间而形成的疏密波，它类似于空气振动出现的纵波，即分子的疏密相间而形成的一种分布。这种看法也与实验矛盾。实际上，在电子的衍射实验中，不但让多个电子同时通过仪器可以得到衍射图案，即使让电子一个一个地通过仪器，只要实验的时间足够长，仍然可以在底片上得到电子的衍射图案。这说明运动电子的波动性并不一定是在许多电子同时存在于空间中才会出现，更确切地说，单个电子就具有波动性。

2. 波粒二象性的正确解释

首先，让我们来回顾一下经典物理学是如何理解粒子的概念的：

(1) 经典粒子具有确定的大小、质量和电荷，在空间中占据某个确定的位置。它们在其他物体相互作用时，是整体地发生作用。

(2) 经典粒子运动时，服从牛顿力学定律，具有一条确定的轨道。

(3) 经典粒子的状态用相应物理量（能量、动量等）的值来表征，这些物理量可以连续取值。

其次，再来看看经典物理学中波动的概念：

(1) 经典的波动是在整个空间中传播的周期性扰动。

(2) 表征经典波动的物理量是频率 ν 和波矢 \vec{k} 。运动的规律服从相应的波动方程，例如，电磁波遵循麦克斯韦方程组。

(3) 经典波动满足叠加原理，可以得到干涉和衍射花样。

最后，让我们来回答运动粒子（如电子）到底是什么：

著名物理学家费曼（Feynman）指出，电子既不是粒子，也不是波。更确切地说，运动电

子既不是经典意义下的粒子，也不是经典意义下的波。它具有经典粒子的第一条属性和经典波动的第三条属性，但摒弃了经典粒子与波动的其他属性。粒子与波只是电子的两种不同的属性，是粒子与波动这一对矛盾的综合体。

二、玻恩 (Born) 对波函数物理意义的统计解释

1926年，薛定谔 (Schrödinger) 建立了一个非相对论的波动方程，即著名的薛定谔方程。它是一个波函数关于时间的一阶微分方程。但当时只知道方程中的波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 是坐标 \vec{r} 和时间 t 的一个复函数，对于它的物理内涵到底是什么，并没有给出一个恰当的解释。不久，玻恩通过对散射过程的研究提出了概率波的概念，才使人们的思想彻底从经典理论的束缚下解放出来。玻恩认为，不论是德布罗意的物质波，还是薛定谔的波函数都不是什么实在的物理量的波动，只不过是描述粒子在空间概率分布的概率波而已。此即玻恩对波函数的概率波解释。

为了容易理解概率波的实质，我们借助一组简单的双缝实验来说明。

如图 2-1 所示，分别用四种不同的入射对象（子弹、水波、光子和电子）来研究双缝实验。每种入射对象的实验都分三步进行。首先，关闭狭缝 2 只留狭缝 1，在靶上得到弹着点的分布 $\rho_1(x)$ 或强度分布 $I_1(x)$ ；其次，关闭狭缝 1 只留狭缝 2，在靶上得到弹着点的分布 $\rho_2(x)$ 或强度分布 $I_2(x)$ ；最后，两个狭缝全部开放，在靶上得到弹着点的分布 $\rho(x)$ 或强度分布 $I(x)$ 。

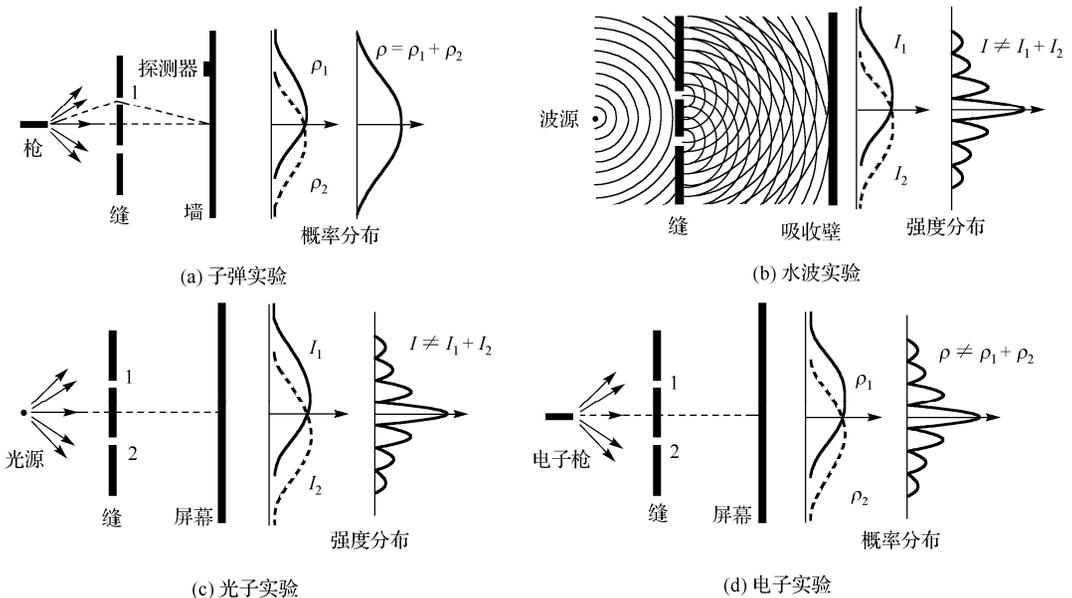


图 2-1

1. 子弹实验

如图 2-1(a)所示，枪的右边是一个刻有双缝的子弹不能穿透的屏，双缝的右边有一很厚的墙壁。通过测量墙壁上的弹着点来说明子弹的分布情况。经过一段时间会发现墙上子弹的分布 ρ 等于单独打开缝 1 和缝 2 时的分布 ρ_1 和 ρ_2 之和，即 $\rho_{12} = \rho_1 + \rho_2$ 。它反映了经典粒子相遇时所满足的叠加法则。

2. 水波实验

如图 2-1(b)所示，用水波做双缝的实验。在吸收壁上各个地方装有探测器，用来探测水面

波的强度。实验发现吸收壁上波的强度 $I(x)$ 不等于单独打开缝 1 和缝 2 时的波的强度 I_1 和 I_2 之和，即 $I_{12} \neq I_1 + I_2$ 。这是我们熟知的干涉的结果，它反映了经典波相遇时满足的叠加法则。

3. 光子实验

如图 2-1(c)所示，用单色光做双缝干涉实验，结果为 $I \neq I_1 + I_2$ 。该实验结果在波动光学中已见过，可以用两束光线干涉时出现明暗条纹来加以解释。由于光也具有粒子性，所以可以把一束光线看成很多光子的集体运动，每个光子携带相同的能量。所以，光强反映了光子数目的多少，因此，干涉条纹的明暗程度实际上取决于光子打到屏上数目的多少，图中的光强分布是“光子堆积”的结果。由于光子的能量很小，所以实验中看到的条纹涉及非常多的光子。

4. 电子实验

如图 2-1(d)所示，用大量电子做同样的干涉实验，结果与光子实验类似，即在屏幕上会出现电子形成的明暗条纹。这里的明纹也涉及非常多的电子，我们当然也可以从波的干涉的观点来解释这个结果。

现在提出这样的问题：如果电子枪发射的电子是间断的、一个一个地发射的，每个电子是如何运动的呢？很明显，电子是一个独立的单元，它只能通过双缝中的某一缝到达屏幕。实验初期，由于到达屏幕上电子数目较少，只能看到一些毫无规律的点。随着电子数目的不断增加，它们在屏上的分布就逐渐过渡成了双缝干涉的分布图样，如图 2-2 所示。那么，一个电子通过缝 1 或 2 到底落在屏上什么地方呢？按照玻恩的想法，我们只能说：不能确定。但由于屏上各处明暗不同，电子落在各处的可能性不同，即落点有一定的概率分布。这一概率分布就是由波的干涉和衍射所确定的强度分布，即电子衍射的强度确定了电子到达各处的概率。因此，电子波是概率波。

电子衍射为什么会形成衍射图像？为解决这个问题，必须引入波函数（概率幅）概念。电子通过缝 1 到达屏幕上的波函数为 ψ_1 ，通过缝 2 到达屏幕上的波函数为 ψ_2 ，类似于经典波的强度正比于振幅的平方，

设电子的概率分布可以表示成波函数（概率幅）的模方，则通过缝 1 和缝 2 在屏幕上某点引起的概率分布分别为

$$\rho_1 \propto |\psi_1|^2 \quad \rho_2 \propto |\psi_2|^2 \quad (2-1)$$

该处总的波函数等于电子分别通过双缝到达该处的波函数之和，即

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 \quad (2-2)$$

所以，总的概率分布为

$$\rho \propto |\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1^* \psi_2 + \psi_2^* \psi_1 \quad (2-3)$$

即

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \text{干涉项} \quad (2-4)$$

由于出现了干涉项，所以形成了衍射图像。

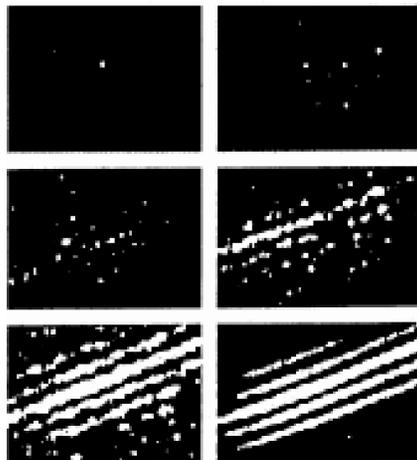


图 2-2

由以上讨论可知, 粒子在空间运动时可以用波函数描述其状态, 粒子出现的概率与波函数的模方成正比。如图 2-3 所示, 设 t 时刻在空间位置 \vec{r} 处周围的小体元 $d\tau$ 内找到粒子的概率为

$$dW(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau \quad (2-5)$$

则概率密度为

$$w(\vec{r}, t) = \frac{dW(\vec{r}, t)}{d\tau} = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (2-6)$$

式 (2-6) 中左边是粒子性表示, 右边是波动性表示, 该式是实物粒子波粒二象性的又一种表示。

实物粒子是一颗一颗的粒子, 具有单粒子特性, 但它们的运动不遵从经典力学的规律, 而遵从某种波动规律, 即遵从将要建立的波动力学——量子力学的规律。波函数在空间某点的强度 $|\psi|^2$ 与在该点的单位体积内找到粒子的概率成正比, 这就是玻恩对波函数的统计解释。它是量子力学的第一个基本原理。

由于玻恩在量子力学所做的基础研究, 特别是波函数的统计解释, 而与博特共享了 1954 年的诺贝尔物理学奖。

三、波函数的归一化

由于 $|\psi|^2$ 为概率密度, 在整个空间找到粒子的总概率应为

$$\int_{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (2-7)$$

上式称为归一化条件 (Normalizing Condition), 满足上式的波函数称为归一化的波函数。

若 $\psi' = c\psi$ 没有归一化, 则

$$\int_{\infty} |\psi'|^2 d\tau = |c|^2 \int_{\infty} |\psi|^2 d\tau = |c|^2$$

可取

$$c = \sqrt{\int_{\infty} |\psi'|^2 d\tau}$$

所以, 归一化后波函数为

$$\psi = \frac{\psi'}{c} = \frac{\psi'}{\sqrt{\int_{\infty} |\psi'|^2 d\tau}} \quad (2-8)$$

式 (2-8) 中的 $1/c = 1/\sqrt{\int_{\infty} |\psi'|^2 d\tau}$ 称为归一化因子。 ψ' 对应的概率密度

$$w = |\psi|^2 = \frac{|\psi'|^2}{\int_{\infty} |\psi'|^2 d\tau} \quad (2-9)$$

四、波函数的性质

(1) 波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 一般是复数 (以后证明), 不表示任何真实物理量。但 $|\psi|^2$ 表示 t 时刻粒子出现在 \vec{r} 处的概率密度。

(2) $\psi_2(\bar{r}, t) = A\psi_1(\bar{r}, t)$ (A 是常数) 与 $\psi_1(\bar{r}, t)$ 描写同一状态。

如果 $\psi_1(\bar{r}, t)$ 和 $\psi_2(\bar{r}, t)$ 都没有归一化, 则

$$\begin{aligned} w_2(\bar{r}, t) &= \frac{|\psi_2(\bar{r}, t)|^2}{\int |\psi_2(\bar{r}, t)|^2 d\tau} = \frac{|A|^2 |\psi_1(\bar{r}, t)|^2}{|A|^2 \int |\psi_1(\bar{r}, t)|^2 d\tau} = \frac{|\psi_1(\bar{r}, t)|^2}{\int |\psi_1(\bar{r}, t)|^2 d\tau} \\ &= w_1(\bar{r}, t) \end{aligned}$$

显然, 两者给出的坐标 \bar{r} 的取值概率密度是完全相同的。这就是说, 两个相差一个复常数的波函数描述的是同一个状态, 这是波函数特有的一个性质。

(3) 归一化后的 ψ 可以有不确定相因子 $e^{i\delta}$, $\psi e^{i\delta}$ 与 ψ 描写同一状态, 且 $\psi e^{i\delta}$ 也是归一化波函数。这是因为

$$\int |\psi e^{i\delta}|^2 d\tau = \int \psi^* e^{-i\delta} \psi e^{i\delta} d\tau = \int |\psi|^2 d\tau = 1$$

即归一化的波函数可以含有一任意的相因子。

另外, 有的波函数不能归一化, 如平面波 $\psi_p(\bar{r}, t) = A e^{i(\bar{p}\bar{r} - Et)/\hbar}$ 。关于此类波函数的归一化, 以后再讲述。

例 2-1 设一粒子的状态用归一化波函数 $\psi(x)$ 描述, 问在 $x > 0$ 的区域找到此粒子的概率。

解: 因为此粒子出现在 $(x, x + dx)$ 处的概率为 $|\psi(x)|^2 dx$, 所以在 $x > 0$ 区间出现的概率为 $\int_0^{\infty} |\psi(x)|^2 dx$ 。

例 2-2 设球面坐标系中粒子的状态用归一化波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 描述, 问在 $(r, r + dr)$ 球壳内找到粒子的概率。

解: 因为粒子出现在点 (r, θ, φ) 的领域 $d\tau$ 内的概率为

$$|\psi(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau = |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

把上式对角度积分即得在 $(r, r + dr)$ 球壳内找到粒子的概率

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

例 2-3 做一维运动的粒子被束缚在 $0 < x < a$ 的范围内, 已知其波函数为

$$\psi(x) = A \sin \frac{\pi x}{a}$$

求: (1) 归一化常数 A ; (2) 粒子在 0 到 $a/2$ 区域内出现的概率; (3) 粒子在何处出现的概率最大?

解: (1) 由归一化条件, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = |A|^2 \int_0^a \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx = |A|^2 \frac{a}{2} = 1$$

取

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

即归一化常数。

(2) 粒子出现在 x 处的概率密度为

$$w = |\psi|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi x}{a}$$

所以, 粒子在 0 到 $a/2$ 区域内出现的概率为

$$\int_0^{a/2} |\psi|^2 dx = \frac{2}{a} \int_0^{a/2} \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx = \frac{1}{2}$$

(3) 令 $\frac{dw}{dx} = 0$, 即

$$\frac{d}{dx} |\psi|^2 = \frac{2\pi}{a^2} \sin \frac{2\pi x}{a} = 0$$

则

$$\frac{2\pi x}{a} = n\pi$$

$$x = \frac{a}{2} n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

由于 $0 < x < a$, 所以

$$x = \frac{a}{2}$$

而 $\left. \frac{d^2 |\psi|^2}{dx^2} \right|_{x=a/2} < 0$, 所以 $x = \frac{a}{2}$ 时, 粒子出现的概率最大。

第二节 态叠加原理

经典物理中的波相遇时满足叠加原理, 如水波、声波、光波的干涉、衍射现象, 就是叠加原理的体现。量子力学中, 实物粒子的波遵从量子力学的态叠加原理。

一、态叠加原理

若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 是体系的可能状态, 它们的线性叠加

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (2-10)$$

(c_n 一般是复常数) 也是体系的一个可能状态。

或者说, 当体系处于态 ψ 时, 部分的 (概率分布) 处于态 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 中。

二、态叠加原理实例

1. 粒子束的双缝干涉实验

对粒子的双缝干涉实验, 假设粒子经过缝 1 后的状态为 ψ_1 , 经过缝 2 后的状态为 ψ_2 , 则由态叠加原理可知缝后屏幕上电子状态为

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (2-11)$$

式中, c_1 、 c_2 一般为复数, 则

$$|\psi|^2 = |c_1|^2 |\psi_1|^2 + |c_2|^2 |\psi_2|^2 + c_1^* c_2 \psi_1^* \psi_2 + c_2^* c_1 \psi_2^* \psi_1 \quad (2-12)$$

显然, 双缝干涉花样不是单缝衍射花样的简单相加。上式右侧后面两项是干涉项, 正是由于干涉项, 使得屏上有些地方干涉加强, 有些地方干涉相消。粒子的波动性就体现在干涉项中。

2. 电子在晶体表面的衍射

电子被晶体表面反射后, 可能以各种不同的动量 \bar{p} 运动。以一个确定的动量 \bar{p} 运动的粒子状态用波函数

$$\psi_{\bar{p}}(\bar{r}, t) = A e^{i(\bar{p}\bar{r} - Et)/\hbar} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i(\bar{p}\bar{r} - Et)/\hbar} \quad (2-13)$$

描写, 其中 $A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$ 是归一化因子 (在第三章中介绍)。

由态叠加原理可知, 在晶体表面反射后, 粒子的状态 $\psi(\bar{r}, t)$ 可以表示为 \bar{p} 取各种可能值的平面波的线性叠加, 即

$$\psi(\bar{r}, t) = \sum_{\bar{p}} c(\bar{p}) \psi_{\bar{p}}(\bar{r}, t) \quad (2-14)$$

由于 \bar{p} 连续变化, 改上式中的求和为积分, 则该状态可表述为

$$\psi(\bar{r}, t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} c(\bar{p}) \psi_{\bar{p}}(\bar{r}, t) d p_x d p_y d p_z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} c(\bar{p}, t) e^{i\bar{p}\bar{r}/\hbar} d p_x d p_y d p_z \quad (2-15)$$

其中, 叠加系数 $c(\bar{p}, t)$ 为

$$c(\bar{p}, t) = \iiint \psi(\bar{r}, t) \psi_{\bar{p}}^*(\bar{r}) d\tau = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint \psi(\bar{r}, t) e^{-i\bar{p}\bar{r}/\hbar} d x d y d z \quad (2-16)$$

说明:

(1) 式 (2-15) 和式 (2-16) 互为傅里叶变换式。

(2) 对于一维情况, 式 (2-15) 和式 (2-16) 简化为

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} c(p, t) e^{ipx/\hbar} dp \quad (2-17)$$

$$c(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} dx \quad (2-18)$$

下面证明式 (2-18)。

把式 (2-17) 两边同乘以 $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip'x/\hbar}$, 并对空间 x 积分, 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{-ip'x/\hbar} dx &= \int_{-\infty}^{\infty} c(p, t) \left[\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p-p')x/\hbar} dx \right] dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} c(p, t) \delta(p-p') dp = c(p', t) \end{aligned}$$

把式中的 p' 改为 p , 即式 (2-18)。

3. 一束偏振光通过偏振片

如图 2-4 所示,用偏振光垂直照射偏振片。设光偏振方向与偏振片的偏振化方向夹角为 α , 则 $I = I_0 \cos^2 \alpha$ 。

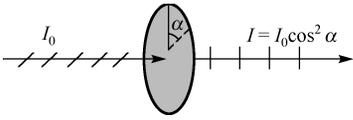


图 2-4

若只让一个光子通过偏振片:

当 $\alpha = 0$ 时,光子通过,并且光子能量和偏振方向在通过偏振片前后不变。

当 $\alpha = \pi/2$,光子被吸收。

当夹角 α 取其他值时,通过偏振片后,既有可能观测到光子,也有可能观测不到光子。观测到光子的概率为 $\cos^2 \alpha$,观测不到光子的概率为 $\sin^2 \alpha$ 。当然,观测到的光子总是一个完整的光子,而不是 $\cos^2 \alpha$ 个。

将描述 $\alpha = 0$ 时光子的波函数记为 $\psi_{//}$, $\alpha = \pi/2$ 时光子的波函数记为 ψ_{\perp} , 则当夹角为 α 时,描述光子状态的波函数是

$$\psi_{\alpha} = \cos \alpha \psi_{//} + \sin \alpha \psi_{\perp} \quad (2-19)$$

ψ_{α} 部分处在 $\psi_{//}$ 态,部分处在 ψ_{\perp} 态,相应的概率分别为 $\cos^2 \alpha$ 和 $\sin^2 \alpha$ 。这正是态叠加原理的体现。单个粒子波函数满足态叠加原理,说明单个光子波函数本身就有相干现象。相干现象并非多个光子的集合才具有的性质。这正是概率波与经典波之间的重要区别。

三、对态叠加原理的说明

1. 叠加原理指函数的叠加

叠加原理指的是波函数 ψ 的叠加,而不是概率密度函数 w 的叠加。如取式 (2-6) 的模方,则

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi = \sum_n c_n^* \psi_n^* \sum_m c_m \psi_m = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m = \sum_n |c_n|^2 |\psi_n|^2 + \sum_{n \neq m} c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m \quad (2-20)$$

其中 $|\psi_n|^2$ 表示各态的概率密度, $n \neq m$ 的项是干涉项。

2. 叠加系数的意义

在第 1 个例子中, ψ_1 表示粒子经过缝 1 的态, ψ_2 表示粒子经过缝 2 的态,叠加态 ψ 表示有些粒子通过缝 1,有些粒子通过缝 2, c_1 、 c_2 表示二态在叠加态中占的权重, $|c_1|^2$ 与 $|c_2|^2$ 之比表示通过缝 1 的粒子数与通过缝 2 的粒子数之比。对一个粒子来说,表示粒子通过缝 1 的概率与通过缝 2 的概率之比,或说粒子通过缝 1 的概率与 $|c_1|^2$ 成正比,粒子通过缝 2 的概率与 $|c_2|^2$ 成正比。

在第 2 个例子中, $\psi(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{p}} c(\vec{p}, t) \psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 表示粒子处于 $\psi_{\vec{p}}$ 态的概率(即粒子动量取值为 \vec{p} 的概率)正比于 $|c(\vec{p}, t)|^2$ 。

说明:在该例中, $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 代表粒子在 t 时刻 \vec{r} 附近单位体积内出现的概率, $|c(\vec{p}, t)|^2$ 代表粒子在 t 时刻动量在 \vec{p} 附近单位动量区间内的概率。 $\psi(\vec{r}, t)$ 给定后, $c(\vec{p}, t)$ 由傅里叶变换完全确定;同样, $c(\vec{p}, t)$ 给定后, $\psi(\vec{r}, t)$ 也可完全确定。由此可见, $\psi(\vec{r}, t)$ 和 $c(\vec{p}, t)$ 是同一状态的两种不同描述:一个是以坐标为自变量的函数,另一个是以动量为自变量的函数。

在第 3 个例子中, $\psi_\alpha = \cos\alpha\psi_{//} + \sin\alpha\psi_\perp$, 表示透射光子处在 $\psi_{//}$ 态的概率为 $\cos^2\alpha$, 处在 ψ_\perp 态的概率为 $\sin^2\alpha$ 。

3. 量子态叠加原理与经典态叠加原理的区别

(1) 经典波场的叠加是真实的场相加, 波振幅有直接的物理意义, 代表场的强弱; 量子力学中波函数 ψ 的叠加是波函数相加, 不具有直接的物理意义。

(2) 因 $c\psi$ 与 ψ 表示同一态, 故所有叠加系数 c_n 同乘以一个常数 (复数) 叠加态不变; 而经典场, 如电场, $c\bar{E}$ 与 \bar{E} 表示的是强度不同的场。例如, 2ψ 与 ψ 描述同一量子态, 而 $2\bar{E}$ 与 \bar{E} 表示强弱不同的场。

第三节 薛定谔方程

经典力学中, 质点的状态由 \vec{r} 、 \vec{p} 描写, 它们遵从牛顿定律; 量子体系的状态由 ψ 描写, 应找出与牛顿定律相当的运动方程, 作为量子力学的基本方程, 它决定 ψ 随时间的变化规律。

1926 年, 薛定谔在德布罗意关系和态叠加原理的基础上, 提出了薛定谔方程作为量子力学的又一个基本假设来描述微观粒子的运动规律。

一、自由粒子的薛定谔方程的建立

自由粒子的波函数是平面波, 其波函数为

$$\psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)/\hbar} \quad (2-21)$$

它也是所要建立方程的解。

因为

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} EAe^{i(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)/\hbar} = -\frac{i}{\hbar} E\psi$$

所以

$$E\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

又

$$\begin{aligned} \frac{\partial\psi}{\partial x} &= \frac{ip_x}{\hbar} Ae^{i(p_x x + p_y y + p_z z - Et)/\hbar} = \frac{ip_x}{\hbar} \psi \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} &= -\frac{p_x^2}{\hbar^2} Ae^{i(p_x x + p_y y + p_z z - Et)/\hbar} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \psi \end{aligned}$$

同理

$$\begin{aligned} \frac{\partial\psi}{\partial y} &= \frac{ip_y}{\hbar} \psi & \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} &= -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \psi \\ \frac{\partial\psi}{\partial z} &= \frac{ip_z}{\hbar} \psi & \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} &= -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \psi \end{aligned}$$

利用

$$\nabla = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

得

$$\nabla\psi = \frac{i}{\hbar}\bar{p}\psi \quad \nabla^2\psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi$$

所以

$$\bar{p}\psi = -i\hbar\nabla\psi \quad p^2\psi = -\hbar^2\nabla^2\psi$$

利用自由粒子的能量-动量关系式 $E = \frac{p^2}{2\mu}$ ，有

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi = \frac{p^2}{2\mu}\psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi$$

即

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi \quad (2-22)$$

这就是自由粒子的薛定谔方程。

从 $E\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi$ 和 $\bar{p}\psi = -i\hbar\nabla\psi$ 可以看出，粒子能量 E 和动量 \bar{p} 分别与下列作用在波函数上的数学符号相当，即

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

它们分别称为能量算符与动量算符，表示为

$$\hat{H} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad (2-23)$$

$$\hat{\bar{p}} = -i\hbar\nabla \quad (2-24)$$

可见，如果把 $E = \frac{p^2}{2\mu}$ 两边同乘以 ψ 再做代换 $E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 、 $\bar{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$ 即可得自由粒子的波动方程 (2-22)。

二、一般力场的薛定谔方程

如果粒子在一般力场中运动，即 $U(\bar{r}, t) \neq 0$ ，则 $E = \frac{p^2}{2\mu} + U(\bar{r}, t)$ ，两边同乘以 ψ ，有

$$E\psi = \frac{p^2}{2\mu}\psi + U(\bar{r}, t)\psi$$

做代换 $E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 、 $\bar{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$ ，得

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U(\bar{r}, t)\psi \quad (2-25)$$

此方程就是薛定谔方程或微观粒子的波动方程。

说明：薛定谔方程不是推导出来的，它是量子力学的基本假设之一，它的正确性要靠实验来证实。该方程在量子力学中的地位相当于经典力学中的牛顿定律。知道了 $U(\bar{r}, t)$ 及

$\psi(\vec{r}, t_0)$ ，即可从方程(2-25)中求得以后任何时刻的 $\psi(\vec{r}, t)$ ，从而求得 $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 及一切力学量的分布。

三、多粒子体系的薛定谔方程

多粒子体系的能量

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2\mu_i} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (2-26)$$

其中， $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ 包括体系在外场中的能量和粒子间的相互作用能。两边同乘 ψ ，并做代换： $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 、 $\vec{p}_i \rightarrow -i\hbar \nabla_i$ ，得多粒子体系的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 \psi + U\psi \quad (2-27)$$

第四节 粒子流密度和粒子数守恒定律

一、概率分布随时间的变化及连续性方程

1. 概率分布随时间的变化

$\psi(\vec{r}, t)$ 描写态， $|\psi|^2$ 描写概率分布。若按 $|\psi|^2$ 的相对强度在空间涂黑，即形象如一团云，俗称概率云。

假设有很大数目的 N 个相同的但独立的粒子，同处于 ψ 态，则 $N|\psi|^2$ 表示粒子数在空间的分布。 ψ 不断随 t 变化，分布 $|\psi|^2$ 及 $N|\psi|^2$ 也不断变化，求解薛定谔方程即可得到它们的变化规律。

因总概率守恒，即 $\int_{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1$ ，则 $\int_{\infty} N|\psi|^2 d\tau = N$ 。如果有的区域 $N|\psi|^2$ 增加，必然有的区域 $N|\psi|^2$ 减少，说明有一定数目的粒子从一个区域转移到了另一区域。寻求一个概率流密度矢量来表示单位时间内穿过单位面积的概率（概率流动），则会使图像更明确。

2. 概率分布的连续性方程

在 t 时刻 \vec{r} 处附近单位体积内粒子出现的概率（即概率密度）为

$$w(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) \quad (\text{假设 } \psi \text{ 归一化}) \quad (2-28)$$

概率密度随时间的变化率为

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \quad (2-29)$$

写出薛定谔方程及其共轭复数方程（注意 $U(\vec{r})$ 为实函数）

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r})\psi \quad (2-30)$$

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi^* - \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r}) \psi^* \quad (2-31)$$

将式 (2-30)、式 (2-31) 代入式 (2-29), 有

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= \psi^* \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r}) \psi^* \psi - \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi^* \psi - \frac{1}{i\hbar} U(\vec{r}) \psi \psi^* \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \end{aligned}$$

令

$$\vec{J} \equiv \frac{i\hbar}{2\mu} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \quad (2-32)$$

则得概率分布的连续性方程

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (2-33)$$

如图 2-5 所示, 把式 (2-32) 对空间任意一个体积 V 求积分, 得

$$\int_V \frac{\partial w}{\partial t} d\tau = - \int_V \nabla \cdot \vec{J} d\tau \quad (2-34)$$

利用高斯定理 (取外法向为正), 得

$$\frac{d}{dt} \int_V w d\tau = - \oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} = - \oint_S J_n dS \quad (2-35)$$

图 2-5

其中 J_n 为 \vec{J} 界面 S 上的法向分量。

式 (2-35) 左边是粒子在体积 V 内的概率随时间的变化率; 那么右边代表什么呢? 显然是单位时间内流进或流出体积 V 的概率。正因为如此, \vec{J} 称为概率流密度矢量。

讨论:

如果波函数在无穷远处为零, 将积分区域 V 扩展到整个空间, 则

$$\oint_{S \rightarrow \infty} \vec{J} \cdot d\vec{S} = \oint_{S \rightarrow \infty} J_n dS = 0$$

所以

$$\frac{d}{dt} \int_{\infty} w d\tau = \frac{d}{dt} \int_{\infty} \psi^* \psi d\tau = 0 \quad (2-36)$$

即在整个空间内找到粒子的概率与 t 无关, 总概率守恒。

若 $\int_{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1$, 则归一化性质不随时间改变。

二、粒子数、质量、电荷守恒定律

以粒子数 N (很大) 乘上 w 和 \vec{J} , 则

$$w_N = Nw = N |\psi(\vec{r}, t)|^2$$

表示在 t 时刻 \vec{r} 处的粒子数密度;

$$\vec{J}_N = N\vec{J} = \frac{i\hbar}{2\mu} N (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$$

表示粒子流密度。显然，有

$$\frac{\partial w_N}{\partial t} + \nabla \cdot \bar{J}_N = 0 \quad (2-37)$$

称为粒子数守恒定律。

同样，若以粒子质量 μ 或粒子电荷 q 乘以 w 和 \bar{J} 后，得到

$$w_\mu = \mu w \text{—质量密度} \quad w_q = qw \text{—电荷密度}$$

$$\bar{J}_\mu = \mu \bar{J} \text{—质量流密度} \quad \bar{J}_q = q \bar{J} \text{—电流密度}$$

则

$$\frac{\partial w_\mu}{\partial t} + \nabla \cdot \bar{J}_\mu = 0 \quad (2-38)$$

$$\frac{\partial w_q}{\partial t} + \nabla \cdot \bar{J}_q = 0 \quad (2-39)$$

分别为量子力学中的质量、电荷守恒定律。

三、波函数的标准条件

ψ 描写体系的物理状态，它必须满足符合物理意义的条件，这些条件称为标准化条件。解薛定谔方程时一定要选满足标准条件的解。

(1) 单值性：因概率密度 $|\psi|^2$ 、概率流密度矢量 \bar{J} 有唯一确定的值，所以 ψ 是 \bar{r} 、 t 的单值函数。

(2) 有限性：概率密度 $|\psi|^2$ 不会无穷大，所以 ψ 也是有限的。

(3) 连续性：概率密度的连续性要求波函数 ψ 是连续的，而概率流密度的连续性则要求波函数的一阶导数 ψ' 是连续的。

简而言之，波函数应该是单值、有限和连续的，这就是波函数应满足的标准条件。

四、波函数一般是复数

(1) 薛定谔方程中一边含有虚数“ i ”，要求 ψ 不可能是纯实数或虚数。

设 $\psi = u + iv$ ， u 、 v 为二实量，代入薛定谔方程 (2-25) 中，得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(u + iv) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(u + iv) + U(\bar{r})(u + iv)$$

等号两边的实部、虚部分别相等，则

$$\hbar \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 v + U(\bar{r})v \quad -\hbar \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 u + U(\bar{r})u$$

可见 u 、 v 彼此相联，不论哪一个都不是薛定谔方程的解，只有复数才是解。

(2) 概率流密度 \bar{J} 要求 ψ 也不可能是纯实量或虚量。

$$\bar{J} \equiv \frac{i\hbar}{2\mu} [(u + iv)\nabla(u - iv) - (u - iv)\nabla(u + iv)]$$

如果 u 、 v 有一个恒为 0，则 $\bar{J} \equiv 0$ ，不能描写体系的运动，故波函数一般应为复数。

注：但在定态波函数中 $\psi(\bar{r})$ 为实数，描写驻波是可以的。

例 2-4 由下列波函数计算概率流密度：

$$(1) \psi_1 = \frac{1}{r} e^{ikr}; \quad (2) \psi_2 = \frac{1}{r} e^{-ikr}$$

从所得结果说明 ψ_1 表示向外传播的球面波， ψ_2 表示向内（即向原点）传播的球面波。

解：由球坐标中 $\nabla = \bar{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \bar{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \bar{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ ，所以

(1) 对 $\psi_1(r)$ ，有

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\psi_1(r) \bar{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \psi_1^*(r) - \psi_1^*(r) \bar{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \psi_1(r) \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\frac{e^{ikr}}{r} \left(-\frac{e^{-ikr}}{r^2} + \frac{-ik}{r} e^{-ikr} \right) - \frac{e^{-ikr}}{r} \left(-\frac{e^{ikr}}{r^2} + \frac{ik}{r} e^{ikr} \right) \right] \bar{e}_r \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left(-\frac{2ik}{r^2} \right) \bar{e}_r = \frac{\hbar k}{\mu r^2} \bar{e}_r \end{aligned}$$

说明 \bar{J} 是沿径向向外传播的，即为向外的球面波。

(2) 对 $\psi_2(r)$ ，有

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\psi_2(r) \bar{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \psi_2^*(r) - \psi_2^*(r) \bar{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \psi_2(r) \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\frac{e^{-ikr}}{r} \left(-\frac{e^{ikr}}{r^2} + \frac{ik}{r} e^{ikr} \right) - \frac{e^{ikr}}{r} \left(-\frac{e^{-ikr}}{r^2} + \frac{-ik}{r} e^{-ikr} \right) \right] \bar{e}_r \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left(\frac{2ik}{r^2} \right) \bar{e}_r = -\frac{\hbar k}{\mu r^2} \bar{e}_r \end{aligned}$$

说明 \bar{J} 是沿径向向内传播的，即为向内的球面波。

第五节 定态薛定谔方程

本节讨论一种常见的、而且极其重要的情况，即势场 U 不显含时间 t 。在经典力学中，处在一种势场中的粒子机械能守恒。

一、不含时薛定谔方程

当 $U = U(\bar{r})$ 时，薛定谔方程存在可以分离变量的特解

$$\psi(\bar{r}, t) = \psi(\bar{r}) f(t) \quad (2-40)$$

将它代到薛定谔方程 (2-25)，得

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} \psi(\bar{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\bar{r}) + U(\bar{r}) \psi(\bar{r}) \right] f(t)$$

整理，有

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(\bar{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\bar{r}) + U(\bar{r}) \psi(\bar{r}) \right] \quad (2-41)$$

方程(2-41)左边只与时间有关,而右边是空间坐标的函数。由于空间坐标与时间是相互独立的变量,所以只有当两边都等于同一个常量时,该等式才成立。以 E 表示该常量,则 E 既不依赖于 t ,也不依赖于 \bar{r} 。于是

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = Ef(t) \quad (2-42)$$

其解为

$$f(t) = Ce^{-iEt/\hbar} \quad (2-43)$$

因此特解为

$$\psi(\bar{r}, t) = \psi(\bar{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (2-44)$$

$\psi(\bar{r})$ 满足

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\bar{r}) + U(\bar{r})\psi(\bar{r}) = E\psi(\bar{r}) \quad (2-45)$$

该式即不含时薛定谔方程,或称为定态薛定谔方程。

二、能量本征值和能量本征值方程

从数学上来说,对于任何 E 值,定态薛定谔方程都有解。但并非对于一切 E 值所得出的解 $\psi(\bar{r})$ 都满足物理上的要求。这些要求中,有根据波函数的统计解释而提出的要求(如单值、有限、连续),也有根据体系的具体物理情况提出的要求(如束缚态满足无穷远处波函数为零),这样,往往只有某些 E 值所对应的解,才满足物理上的要求。这些 E 值称为体系的能量本征值,相应的波函数 $\psi(\bar{r})$ 称为能量本征函数,定态薛定谔方程称为体系的能量本征值方程。

不含时的薛定谔方程可以分成式(2-42)和式(2-45),两式两边分别乘以 $\psi(\bar{r})$ 和 $e^{-iEt/\hbar}$,得

$$i\hbar \frac{d\psi(\bar{r}, t)}{dt} = E\psi(\bar{r}, t) \quad (2-46)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\bar{r}) \right] \psi(\bar{r}, t) = E\psi(\bar{r}, t) \quad (2-47)$$

式(2-46)和式(2-47)都是以算符作用在 $\psi(\bar{r}, t)$ 上,得 $E\psi(\bar{r}, t)$,所以算符 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 和 $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\bar{r})$

作用相当,都称为能量算符。

由于 $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\bar{r})$ 是将经典力学中的哈密顿函数 $E = \frac{p^2}{2\mu} + U$ 做代换 $\bar{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$ 而得,所以称为哈密顿算符,记为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\bar{r}) \quad (2-48)$$

于是,定态薛定谔方程简写为

$$\hat{H}\psi(\bar{r}) = E\psi(\bar{r}) \quad (2-49)$$

一个算符作用在一个函数上等于一个常量乘以该函数,这样的方程称为算符的本征值方程,该函数叫算符的本征函数,该常量叫算符的本征值。比如,力学量 \hat{F} 的本征值方程为

$$\hat{F}\psi_n(\vec{r}) = f_n\psi_n(\vec{r}) \quad (2-50)$$

式中, f_n 是 \hat{F} 的第 n 个本征值, $\psi_n(\vec{r})$ 是对应本征值 f_n 的本征函数。当体系处于算符 \hat{F} 的本征态 $\psi_n(\vec{r})$ 时, \hat{F} 具有确定值 f_n 。如果本征值 f_n 对应 i 个不同的本征函数 $\psi_{nv}(\vec{r})(v=1,2,\dots,i)$, 称为该本征值 i 重(度)简并。

三、定态及其特点

如果粒子初始时刻 ($t=0$) 处于某一个能量本征态

$$\psi_n(\vec{r}, 0) = \psi_n(\vec{r})$$

$\psi_n(\vec{r})$ 满足 $\hat{H}\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r})$, 且 U 不显含时间, 则

$$\psi_n(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r})e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2-51)$$

也满足 $\hat{H}\psi_n(\vec{r}, t) = E_n\psi_n(\vec{r}, t)$, 即 $\psi_n(\vec{r}, t)$ 仍然保持为体系能量的本征态(能量本征值为 E_n), 所以波函数 $\psi_n(\vec{r}, t)$ 所描述的态称为定态。

定态的特点:

(1) 定态下粒子在空间的概率密度 w 不随时间改变。

由式(2-51)得

$$w = |\psi_n(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_n(\vec{r})|^2$$

与 t 无关, 概率分布稳定。

(2) 定态下粒子的概率流密度不随时间改变。

把式(2-51)代入到式(2-32)得

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \frac{i\hbar}{2\mu} \left[\psi_n(\vec{r})e^{-iE_n t/\hbar} \nabla \psi_n^*(\vec{r})e^{iE_n t/\hbar} - \psi_n^*(\vec{r})e^{iE_n t/\hbar} \nabla \psi_n(\vec{r})e^{-iE_n t/\hbar} \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} [\psi_n(\vec{r})\nabla \psi_n^*(\vec{r}) - \psi_n^*(\vec{r})\nabla \psi_n(\vec{r})] \end{aligned}$$

与 t 无关, 形成稳定流动。且

$$\nabla \cdot \bar{J} = -\frac{\partial w}{\partial t} = 0$$

四、含时薛定谔方程的一般解

定态仅是薛定谔方程的一特解, 一般束缚态问题中会有许多个定态解 $\psi_n(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r})e^{-iE_n t/\hbar}$, 故一般解为这些定态波函数的线性叠加, 即

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2-52)$$

可见, 一般解不再是定态, E 没有单一确定值, 测得 E 取 E_n 值的概率为 $|c_n|^2$, w 、 \bar{J} 与时间有关。

例 2-5 设 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 是体系的哈密顿量 \hat{H} 的两个本征函数, 对应本征值分别为 E_1 和 E_2 , 问: 它们的线性叠加态

$$\psi(x, t) = c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar}$$

是否为定态?

解: 由题设知

$$\hat{H}\psi_1(x) = E_1\psi_1(x) \quad \hat{H}\psi_2(x) = E_2\psi_2(x)$$

$\psi_1(x)e^{-iE_1 t/\hbar}$ 是能量为 E_1 的定态, $\psi_2(x)e^{-iE_2 t/\hbar}$ 是能量为 E_2 的定态, 但它们的叠加态不是定态。这是因为

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(x, t) &= E_1 c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + E_2 c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \\ &\neq E \left[c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \right] = E\psi(x, t) \end{aligned}$$

即在 $\psi(x, t)$ 态下, 能量无确定值。

第六节 一维定态的一般性质

设粒子质量为 μ , 沿 x 轴运动, 势能为 $U(x)$, 则粒子满足的一维定态薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (2-53)$$

即

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(x)]\psi(x) = 0 \quad (2-54)$$

定理 1: 设 $\psi(x)$ 是一维定态薛定谔方程的解, 则它的复共轭 $\psi^*(x)$ 也是该方程的一个解, 且与 $\psi(x)$ 对应同一能量本征值。

证明: 因为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U\psi = E\psi$$

上式两边取复共轭, 且考虑到 $U^* = U$, $E^* = E$, 则

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi^*}{dx^2} + U\psi^* = E\psi^*$$

即 $\psi^*(x)$ 也是方程的解, 且能量本征值为 E 。

定理 2: 处于一维定态的粒子, 如果 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 是对应于同一个能量本征值 E 的两个独立的解, 则有

$$\psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_2(x)\psi_1'(x) = c \quad (\text{与 } x \text{ 无关的常数})$$

证明: 因为

$$\psi_1'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(x)]\psi_1 = 0 \quad \psi_2'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(x)]\psi_2 = 0$$

上面两式分别乘以 ψ_2 和 ψ_1 , 然后相减, 得

$$\psi_1''\psi_2 - \psi_2''\psi_1 = 0$$

因此

$$\frac{d}{dx}[\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1'] = 0$$

故

$$\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = c$$

定理 3: 处于一维定态下的粒子, 其任何能级的简并度最大为 2。

证明: 设对于同一能量本征值 E , 存在三个独立的波函数 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 , 则由定理 2 得

$$\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = c_1 \quad \psi_1\psi_3' - \psi_3\psi_1' = c_2$$

所以

$$\begin{aligned} c_2(\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1') - c_1(\psi_1\psi_3' - \psi_3\psi_1') &= 0 \\ \psi_1(c_2\psi_2' - c_1\psi_3') - (c_2\psi_2 - c_1\psi_3)\psi_1' &= 0 \end{aligned}$$

令 $\varphi = c_2\psi_2 - c_1\psi_3$, 则

$$\psi_1\varphi' - \varphi\psi_1' = 0 \quad \frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{\psi_1'}{\psi_1}$$

所以

$$\varphi = c_3\psi_1$$

即

$$c_3\psi_1 = c_2\psi_2 - c_1\psi_3$$

$$\psi_1 = \frac{c_2}{c_3}\psi_2 - \frac{c_1}{c_3}\psi_3$$

ψ_1 是 ψ_2 和 ψ_3 的线性组合, 与假设矛盾。

定理 4: 处于一维束缚定态的粒子, 其所有能级都不简并。

证明: 设对同一能量本征值 E , 存在两个独立的波函数 ψ_1 和 ψ_2 , 则

$$\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = c$$

对于束缚态, $x \rightarrow \infty$ 时, $\psi_1 \rightarrow 0$, $\psi_2 \rightarrow 0$, 所以 $c \rightarrow 0$, 因此

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2} \quad \ln \psi_1 = \ln \psi_2 + \ln c_1 = \ln c_1\psi_2$$

$$\psi_1 = c_1\psi_2$$

所以 ψ_1 和 ψ_2 代表同一个量子态, 能级不简并。

定理 5: 处于一维束缚定态的粒子, 其能量本征函数可以是实数。

证明: 由定理 1 得, 对体系的某一个能量本征值 E , ψ 和 ψ^* 都是薛定谔方程的解。由定理 4 得, 对束缚定态能级不简并, 则 ψ 和 ψ^* 代表同一量子态, 它们最多相差一个常数因子, 即

$$\psi^* = c\psi$$

取复共轭, 得

$$\psi = c^*\psi^* = c^*c\psi = |c|^2\psi$$

所以

$$|c|^2 = 1$$