

量子力学第三讲：波函数和薛定谔方程

刘宁

2026 年 9 月 11 日

本讲从经典波的双缝干涉出发，先说明经典波动状态的描述方式，再引入电子双缝干涉与量子波函数，提出波函数的叠加原理。随后给出薛定谔方程，验证单色平面波解，并通过马德龙变换得到概率流守恒方程和量子哈密顿-雅可比方程，说明经典极限下如何回到牛顿力学。最后导出定态薛定谔方程，引出本征态、本征函数。

1 从经典波到量子波函数

1.1 经典波的状态描述

对于一维经典简谐波，最基本的描述参量包括：振幅 A 、角频率 ω 、波数 k 、波长 $\lambda = 2\pi/k$ 、频率 $\nu = \omega/2\pi$ 、初相位 ϕ_0 以及传播方向。其波函数可写为

$$u(x, t) = A \cos(kx - \omega t + \phi_0). \quad (1)$$

在三维情形中，相位由 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t$ 给出，其中 $\mathbf{k}$ 为波矢，方向表示传播方向。为了方便计算，也常用复指数形式

$$\tilde{u}(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_0)}, \quad (2)$$

实际物理量取其实部。波的强度 I 通常正比于振幅平方 A^2 ，即 $I \propto A^2$ 。

1.2 经典双缝干涉

1801 年，托马斯·杨 (Thomas Young) 发现了光的双缝干涉现象，是证明光具有波动性的关键实验之一。不过，双缝干涉并不是光独有的现象，水波、声波等经典波都会表现出类似的干涉行为。下面我们以经典波为例，说明双缝干涉的基本原理。

实验装置大致如下：一个波源发出的波先经过一个单缝，形成一个相干的次级波源；随后波照射到一块带有两条平行狭缝的障碍板上；两条狭缝之间的距离为 d ，每一条缝都相当于一个新的次级波源；从两条缝出射的波在右侧的屏幕上叠加，形成明暗相间的条纹。

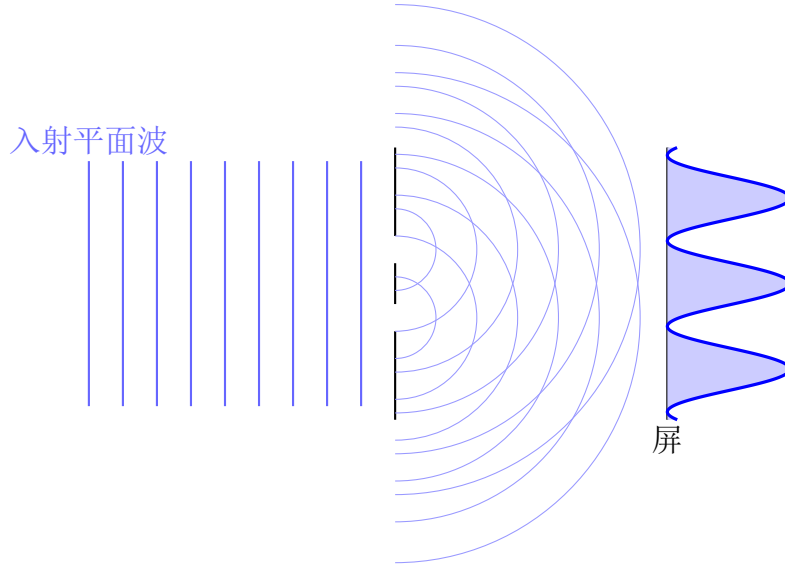


图 1: 经典波的双缝干涉示意图。入射平面波到达双缝后, 每个缝成为次级波源, 右侧屏上形成明暗相间的干涉条纹; 右侧蓝色曲线表示屏上的干涉强度分布 $I(y)$, 亮纹对应 I 的极大值, 暗纹对应 I 的极小值。

当只打开一条缝时, 屏上出现一个较宽的单峰分布; 当同时打开两条缝时, 屏上不再是两个单峰的简单相加, 而是出现一系列明暗相间的条纹。这说明两列波在屏上发生了干涉。

为了定量描述干涉条纹的位置, 我们考虑屏上某一点 P 。设该点到两条缝的距离分别为 r_1 和 r_2 , 则两列波到达 P 点的光程差为

$$\Delta r = r_2 - r_1. \quad (3)$$

设两缝间距为 d , 屏上 P 点对应的散射角为 θ (即从双缝中点到 P 点的连线与水平方向的夹角)。当屏离双缝足够远时, 可以近似认为两条出射光线平行, 此时光程差为

$$\Delta r = d \sin \theta. \quad (4)$$

两列波到达 P 点时的相位差为

$$\Delta \phi = k \Delta r = \frac{2\pi}{\lambda} d \sin \theta, \quad (5)$$

其中 $k = 2\pi/\lambda$ 是波数, λ 是波长。当两列波在 P 点同相时, 即

$$\Delta \phi = 2\pi n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6)$$

干涉相长, 强度取极大值。代入相位差公式 (5), 得

$$d \sin \theta = n\lambda. \quad (7)$$

这就是**亮纹条件**。当两列波在 P 点反相时, 即

$$\Delta \phi = (2n + 1)\pi, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (8)$$

干涉相消，强度取极小值。代入相位差公式，得

$$d \sin \theta = \left(n + \frac{1}{2}\right) \lambda. \quad (9)$$

这就是**暗纹条件**。

根据波的叠加原理， P 点的总振幅为两列波振幅的矢量和。设两列波在 P 点的振幅分别为 A_1 和 A_2 ，相位分别为 φ_1 和 φ_2 ，则总强度为

$$I = |A_1 e^{i\varphi_1} + A_2 e^{i\varphi_2}|^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1 A_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1). \quad (10)$$

最后一项 $2A_1 A_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1)$ 就是**干涉项**。当两列波振幅相等，即 $A_1 = A_2 = A$ 时，

$$I = 2A^2[1 + \cos(\varphi_2 - \varphi_1)] = 4A^2 \cos^2 \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}. \quad (11)$$

由此可见，屏上强度随相位差 $\Delta\phi = \varphi_2 - \varphi_1$ 周期性变化。

因此，屏上出现一系列亮纹和暗纹，其位置由光程差决定：光程差为波长整数倍时出现亮纹，为半波长奇数倍时出现暗纹。这正是经典波动光学对双缝干涉的基本描述。

1.3 电子的双缝干涉

电子双缝干涉实验是量子力学中最具代表性的实验之一。1961 年，约恩松（C. Jönsson）首次实现了电子的双缝干涉。实验的基本设置是：左侧有一个电子源，中间是一块带有两条狭缝的障碍板，右侧是探测屏。电子被一个个地发射，每个电子到达探测屏时只产生一个局域的点；但大量电子累积后，屏上却出现了类似经典波的干涉条纹。下面我们按照实验的展开顺序来理解这一量子行为。

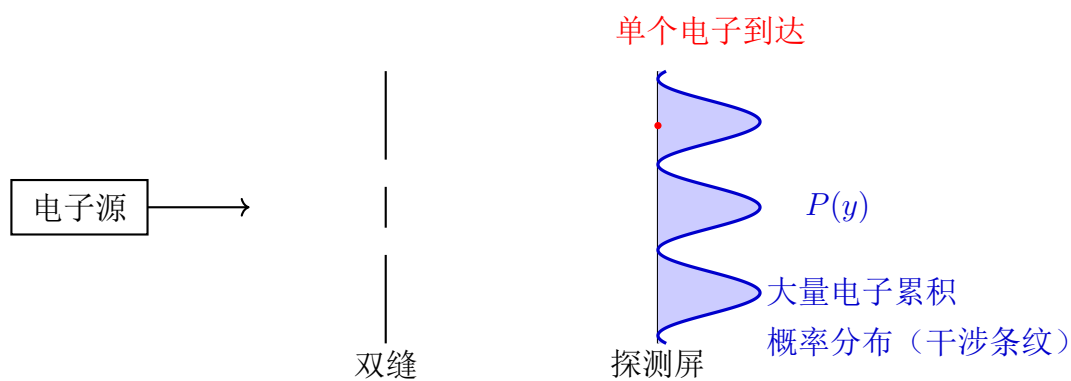


图 2: 电子双缝干涉示意图。单个电子到达探测屏时表现为一个点；大量电子累积后，屏上呈现概率密度分布 $P(y)$ ，其峰值和谷值对应干涉条纹的明暗变化。

现在把同样的双缝装置用于电子。实验事实非常奇特：

1. 如果只开一个缝，电子在屏上的分布类似于经典粒子；
2. 如果同时打开两个缝，屏上逐渐出现干涉条纹；（图 2）

3. 单个电子到达屏时，表现为一个局域的点；
4. 大量电子累积后，却显示出与经典波类似的干涉图样；
5. 如果试图测量电子究竟通过哪一个缝，干涉条纹就会消失。（图 3）

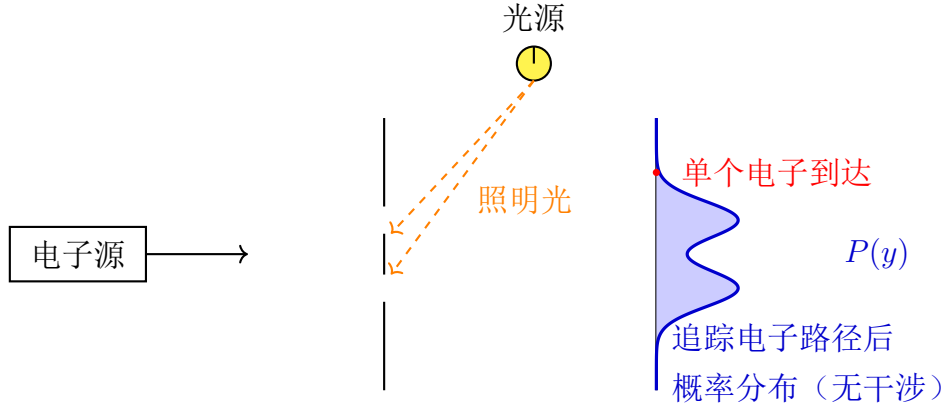


图 3: 电子双缝干涉示意图。单个电子到达探测屏时表现为一个点；当用光源照明双缝以确定电子路径时，干涉消失，大量电子累积后屏上呈现两个单峰分布，对应电子通过上缝或下缝的概率之和，体现粒子性。

这表明电子既不能简单看作经典粒子，因为经典粒子不会出现干涉现象；也不能简单看作经典波，因为电子是可以一个个到达探测屏。那么究竟该如何理解电子的奇特行为？

1.4 量子波函数与叠加原理

为了理解上面的电子双缝干涉实验，我们需要介绍玻恩在 1926 年提出的波函数的概率解释。当时薛定谔刚刚建立波动力学，但波函数 ψ 本身究竟代表什么，并不清楚。薛定谔最初希望把电子看作一个真实的物质波包，但波包会随时间扩散，无法解释电子在屏上表现为一个局域的点。玻恩在研究电子与原子的碰撞问题时发现，如果把 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 解释为在位置 $\mathbf{r}$ 处找到粒子的概率密度，那么所有实验现象都可以得到合理解释。这一解释后来被称为**玻恩概率解释**。

按照玻恩概率解释，量子力学中描述状态的基本对象是**波函数** $\psi(\mathbf{r}, t)$ 。一般它是复值函数，其模平方给出概率密度：

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (12)$$

粒子在体积元 d^3r 中被发现的概率为

$$dP = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r. \quad (13)$$

于是波函数 ψ 被称为**概率幅**。因此波函数必须满足归一化条件

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1. \quad (14)$$

若某个波函数 $\phi(\mathbf{r}, t)$ 尚未归一化，我们可以乘上一个常数 N ，令

$$\psi(\mathbf{r}, t) = N\phi(\mathbf{r}, t), \quad (15)$$

使其满足归一化条件。由

$$\int |\psi|^2 d^3r = |N|^2 \int |\phi|^2 d^3r = 1, \quad (16)$$

可得归一化系数

$$N = \frac{1}{\sqrt{\int |\phi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r}}, \quad (17)$$

其中整体相位因子可以任意选取，通常取 N 为正实数。

例 1.1 (正弦波函数的归一化). 考虑定义在区间 $0 < x < a$ 上的一维波函数

$$\phi(x) = \begin{cases} \sin(kx), & 0 < x < a, \\ 0, & \text{其他,} \end{cases} \quad (18)$$

其中 $k = n\pi/a$, $n = 1, 2, 3, \dots$ 。求其归一化系数，并写出归一化波函数。

先计算模平方的积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(x)|^2 dx = \int_0^a \sin^2(kx) dx. \quad (19)$$

利用三角恒等式

$$\sin^2(kx) = \frac{1 - \cos(2kx)}{2}, \quad (20)$$

得

$$\int_0^a \sin^2(kx) dx = \frac{1}{2} \int_0^a dx - \frac{1}{2} \int_0^a \cos(2kx) dx. \quad (21)$$

因为 $k = n\pi/a$ ，所以

$$\int_0^a \cos(2kx) dx = \left[\frac{\sin(2kx)}{2k} \right]_0^a = \frac{\sin(2n\pi)}{2k} = 0. \quad (22)$$

因此

$$\int_0^a \sin^2(kx) dx = \frac{a}{2}. \quad (23)$$

归一化系数为

$$N = \frac{1}{\sqrt{\int_0^a \sin^2(kx) dx}} = \sqrt{\frac{2}{a}}. \quad (24)$$

于是归一化波函数为

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), & 0 < x < a, \\ 0, & \text{其他.} \end{cases} \quad (25)$$

其概率密度为

$$|\psi(x)|^2 = \begin{cases} \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right), & 0 < x < a, \\ 0, & \text{其他,} \end{cases} \quad (26)$$

满足

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1. \quad (27)$$

1.4.1 态叠加原理

量子力学中最核心、最独特的原理之一是**态叠加原理**。它指出：若 $\psi_1, \psi_2, \dots$ 是系统可能的状态，则它们的任意线性组合

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots \quad (28)$$

也是系统可能的状态。这里 $c_1, c_2, \dots$ 是复数，称为叠加系数。这个原理看起来简单，却包含了量子力学与经典物理最深刻的区别。

首先，叠加的是**概率幅**，而不是概率。为了看清这一点，设电子通过缝 1 的波函数为 ψ_1 ，通过缝 2 的波函数为 ψ_2 ，则双缝同时打开时总波函数为

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2. \quad (29)$$

$$P = |\psi|^2 = |c_1\psi_1 + c_2\psi_2|^2 = |c_1|^2|\psi_1|^2 + |c_2|^2|\psi_2|^2 + c_1^*c_2\psi_1^*\psi_2 + c_1c_2^*\psi_1\psi_2^*. \quad (30)$$

前两项是各自独立的概率贡献，后两项则是**干涉项**。正是这些干涉项导致了电子双缝实验中明暗相间的条纹。设

$$\psi_1 = \psi_{10}e^{i\theta_1}, \quad \psi_2 = \psi_{20}e^{i\theta_2}, \quad (31)$$

其中 ψ_{10}, ψ_{20} 为实数振幅， θ_1, θ_2 为相位。则干涉项为

$$c_1^*c_2\psi_1^*\psi_2 + c_1c_2^*\psi_1\psi_2^* = 2|c_1c_2|\psi_{10}\psi_{20}\cos(\theta_2 - \theta_1 + \delta), \quad (32)$$

其中 δ 是叠加系数带来的附加相位。由此可见，干涉条纹的位置取决于两列概率幅的**相对相位** $\theta_2 - \theta_1$ 。如果相对相位随空间位置变化，就会出现明暗交替的条纹；如果测量电子路径使得两条路径变得可区分，相对相位失去意义，干涉项消失，概率退化为

$$P = |c_1|^2|\psi_1|^2 + |c_2|^2|\psi_2|^2. \quad (33)$$

这正是我们在电子双缝实验中看到的：一旦用光照确定电子走哪条缝，干涉条纹就消失了。费曼对此的经典表述是：**不要问电子究竟走了哪条缝；当两条路径不可区分时，到达屏上的概率幅是两条路径概率幅之和。**

接下来我们看叠加系数 c_1, c_2 满足什么条件。对于不追踪电子路径的双缝实验，电子要么通过上缝，要么通过下缝，因此总概率必须为 1。叠加系数满足

$$\boxed{|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1.} \quad (34)$$

这正是双缝实验中“电子要么通过上缝，要么通过下缝”这一物理事实在数学上的体现：测量电子通过上缝的概率为 $|c_1|^2$ ，通过下缝的概率为 $|c_2|^2$ ，两者之和必须为 1。当只开一个缝时，例如只开上缝，则 $c_1 = 1, c_2 = 0$ ；当两个缝都打开时， c_1 和 c_2 都不为零，电子处于两个路径的叠加态，干涉项出现。这正是态叠加原理在双缝实验中的具体表现。

上面的叠加原理写成了离散求和的形式。但量子力学中也存在连续的状态，例如自由粒子的平面波为

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}, \quad (35)$$

其中 $\mathbf{p}$ 可以取任意实数值。任意平方可积的波函数都可以按这些平面波展开：

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \phi(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3p. \quad (36)$$

这正是傅里叶变换，其中 $\phi(\mathbf{p})$ 称为动量空间波函数。由傅里叶逆变换，

$$\phi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3r. \quad (37)$$

根据玻恩概率解释， $|\psi(\mathbf{r})|^2$ 是位置概率密度， $|\phi(\mathbf{p})|^2$ 则是动量概率密度。即

$$dP(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r, \quad dP(\mathbf{p}) = |\phi(\mathbf{p})|^2 d^3p. \quad (38)$$

两个归一化条件同时成立：

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1, \quad \int |\phi(\mathbf{p})|^2 d^3p = 1. \quad (39)$$

这体现了傅里叶变换保持范数不变的性质，也说明位置空间和动量空间是同一量子态的两种等价描述，而这一结论对任意量子态都成立，并不限于自由粒子。

例 1.2 (高斯波包的动量空间波函数). 考虑一维高斯波包

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} e^{-x^2/4\sigma^2}. \quad (40)$$

这是一个中心在 $x = 0$ 、宽度为 $\Delta x = \sigma$ 的高斯分布。其动量空间波函数为

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx. \quad (41)$$

求 $\phi(p)$ ，并计算动量不确定度 Δp 。

先列出标准高斯积分公式。对任意复数 a 满足 $\text{Re}(a) > 0$ ，以及任意复数 b ，有

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2+bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{b^2/4a}.} \quad (42)$$

于是可得

$$\phi(p) = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi\hbar^2} \right)^{1/4} e^{-\sigma^2 p^2 / \hbar^2}. \quad (43)$$

可见动量空间波函数也是一个高斯函数，中心在 $p = 0$ 。因此动量概率密度为

$$|\phi(p)|^2 = \sqrt{\frac{2\sigma^2}{\pi\hbar^2}} e^{-2\sigma^2 p^2 / \hbar^2}. \quad (44)$$

这也是一个中心在 $p = 0$ 的高斯分布。根据高斯分布的宽度，可得动量不确定度为

$$\Delta p = \frac{\hbar}{2\sigma}. \quad (45)$$

而位置不确定度为

$$\Delta x = \sigma. \quad (46)$$

因此

$$\Delta x \Delta p = \sigma \cdot \frac{\hbar}{2\sigma} = \frac{\hbar}{2}, \quad (47)$$

正好取到不确定性原理的最小值。这说明位置空间和动量空间的波函数通过傅里叶变换相互联系：位置空间越窄（ σ 越小），动量空间就越宽（ Δp 越大），反之亦然。

由此可以看到，态叠加原理不仅适用于离散本征态，也适用于连续本征态。傅里叶变换正是连续叠加原理在动量本征态上的具体实现：**位置空间的波函数 $\psi(x)$ 和动量空间的波函数 $\phi(p)$ 是同一量子态的两种表示，它们之间由傅里叶变换联系。**

叠加原理与经典波的叠加有相似之处，也有本质区别。经典波叠加时，叠加的是真实的物理量（如水面高度、电场强度），其平方给出能量或强度。量子力学中叠加的是复值概率幅，其模平方给出概率密度。因此，量子干涉不是能量的干涉，而是概率幅的干涉。此外，经典波可以连续地分成任意小份，而量子波函数描述的是单个粒子的概率幅，不能简单理解为粒子被“分成两半”。

2 薛定谔方程

2.1 薛定谔方程的形式

量子力学中，波函数随时间的演化由薛定谔方程描述：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t). \quad (48)$$

这是量子力学的基本方程之一。它是线性方程，因此自然满足态叠加原理：若 ψ_1 和 ψ_2 都是解，则 $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ 也是解。这种线性性保证了对量子态进行线性组合后仍然是合法的量子态，从而使叠加原理成为量子力学的基本结构。薛定谔方程只含时间一阶导数，

因此给定初始波函数 $\psi(\mathbf{r}, 0)$ 后，原则上可以确定以后任意时刻的波函数。用算符语言，可写为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi, \quad (49)$$

其中 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ ，称为哈密顿算符，为动能算符和势能之和

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, \quad \hat{V} = V(\mathbf{r}, t). \quad (50)$$

2.2 单色平面波验证

考虑自由粒子的单色平面波

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (51)$$

由德布罗意关系，

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad E = \hbar \omega. \quad (52)$$

代入自由薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi, \quad (53)$$

左边为

$$i\hbar(-i\omega)\psi = \hbar\omega\psi = E\psi, \quad (54)$$

右边为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(-k^2)\psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi = \frac{p^2}{2m}\psi. \quad (55)$$

因此方程要求

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (56)$$

这正是非相对论自由粒子的能量-动量关系。

例 2.1 (平面波验证薛定谔方程). 将 $\psi = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ 代入薛定谔方程，若存在势能 V ，得到

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V.$$

利用 $E = \hbar\omega$ 、 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ ，即得

$$E = \frac{p^2}{2m} + V.$$

因此，单色平面波是自由粒子薛定谔方程的解，且其色散关系与经典非相对论能量关系一致。

2.3 概率流守恒和量子哈密顿-雅可比方程

把波函数写成幅度和相位的形式：

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A(\mathbf{r}, t)e^{iS(\mathbf{r}, t)/\hbar}, \quad (57)$$

其中 A 和 S 为实函数。这种写法称为**马德龙（Madelung）变换**。将其代入薛定谔方程，分离实部和虚部。首先计算各阶导数：

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{iA}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \right) e^{iS/\hbar}, \quad (58)$$

$$\nabla \psi = \left(\nabla A + \frac{iA}{\hbar} \nabla S \right) e^{iS/\hbar}, \quad (59)$$

$$\nabla^2 \psi = \left[\nabla^2 A + \frac{2i}{\hbar} \nabla A \cdot \nabla S + \frac{iA}{\hbar} \nabla^2 S - \frac{A}{\hbar^2} (\nabla S)^2 \right] e^{iS/\hbar}. \quad (60)$$

代入薛定谔方程并分离实部与虚部。

2.3.1 虚部：概率流守恒

虚部给出

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla A \cdot \nabla S + \frac{A}{2m} \nabla^2 S = 0. \quad (61)$$

乘以 $2A$ ，得

$$\frac{\partial A^2}{\partial t} + \nabla \cdot \left(A^2 \frac{\nabla S}{m} \right) = 0. \quad (62)$$

定义概率密度

$$\rho = A^2 = |\psi|^2, \quad (63)$$

并定义速度场

$$\mathbf{v} = \frac{\nabla S}{m}, \quad (64)$$

则得到概率流守恒方程

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0}, \quad (65)$$

其中

$$\mathbf{J} = \rho \mathbf{v} = \frac{\rho}{m} \nabla S. \quad (66)$$

这与标准概率流密度公式一致：

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \quad (67)$$

为了看清这一方程的物理意义，我们对它作体积分。取空间中的任意固定体积 V ，其边界面为 S 。将连续性方程 (65) 在 V 上积分：

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d^3r + \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} d^3r = 0. \quad (68)$$

由于 V 不随时间变化，时间导数可以提到积分号外：

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho d^3r + \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} d^3r = 0. \quad (69)$$

对第二项应用**高斯定理**，把体积分化为面积分：

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{J} d^3r = \oint_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S}, \quad (70)$$

其中 $d\mathbf{S}$ 为边界面 S 上的面积元，方向取外法线方向。于是

$$\boxed{\frac{d}{dt} \int_V \rho d^3r = - \oint_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S}.} \quad (71)$$

这个积分形式的物理意义非常明确：左边是体积 V 内总概率随时间的变化率；右边是单位时间通过边界面 S 净流入体积 V 的概率。也就是说，体积 V 内概率的增加，只能来自概率从外部流入；体积 V 内概率的减少，只能来自概率流出到外部。概率不会在体积 V 内凭空产生，也不会凭空消失。这正是“守恒”二字的含义。

如果我们取体积 V 为全空间，并假设波函数在无穷远处足够快地趋于零（束缚态或平方可积态均满足），则边界面上的概率流密度 $\mathbf{J}$ 在无穷远处为零，面积分为零，于是

$$\frac{d}{dt} \int_{\text{全空间}} \rho d^3r = 0, \quad (72)$$

即

$$\frac{d}{dt} \int_{\text{全空间}} |\psi|^2 d^3r = 0. \quad (73)$$

这表明总概率不随时间变化。若初始时刻波函数已经归一化，则任意时刻都保持归一化：

$$\int |\psi(\mathbf{r}, 0)|^2 d^3r = \int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1, \quad (74)$$

因此，薛定谔方程自动保证概率守恒。

2.3.2 实部：量子哈密顿-雅可比方程

实部给出

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} + V - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 A}{A} = 0. \quad (75)$$

定义**量子势**

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 A}{A} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}}, \quad (76)$$

则

$$\boxed{\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} + V + Q = 0.} \quad (77)$$

这就是量子哈密顿-雅可比方程。与经典哈密顿-雅可比方程相比，多了一个量子势 Q ，它包含了量子干涉和量子涨落的效应。

例 2.2 (从量子方程到牛顿方程). 量子哈密顿-雅可比方程为

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} + V + Q = 0.$$

当 $\hbar \rightarrow 0$ 时, $Q \rightarrow 0$, 方程退化为经典哈密顿-雅可比方程。令 $\mathbf{v} = \nabla S/m$, 取梯度, 即得

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla V.$$

因此, 牛顿力学不是与量子力学无关的独立理论, 而是量子力学在经典极限下的近似。

2.4 定态薛定谔方程与本征态

当势能 $V(\mathbf{r})$ 不显含时间, 即 $V = V(\mathbf{r})$ 时, 薛定谔方程可以通过分离变量法求解。设波函数可以写成空间部分和时间部分的乘积:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r})f(t). \quad (78)$$

其中 $\phi(\mathbf{r})$ 只依赖于空间坐标, $f(t)$ 只依赖于时间。将这一形式代入薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t), \quad (79)$$

得

$$i\hbar \phi(\mathbf{r}) \frac{df}{dt} = f(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \right]. \quad (80)$$

两边同时除以 $\phi(\mathbf{r})f(t)$:

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df}{dt} = \frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \right]. \quad (81)$$

这个等式的左边只依赖于 t , 右边只依赖于 $\mathbf{r}$ 。要使它对所有 $\mathbf{r}$ 和 t 都成立, 两边必须等于同一个常数。将这个常数记为 E , 则

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df}{dt} = E, \quad (82)$$

$$\frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \right] = E. \quad (83)$$

先看时间方程 (82):

$$i\hbar \frac{df}{dt} = Ef(t). \quad (84)$$

这是一个一阶常微分方程, 其解为

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar}, \quad (85)$$

其中整体常数已经吸收到 $\phi(\mathbf{r})$ 中。

再看空间方程 (83)，将其整理为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}). \quad (86)$$

用哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (87)$$

表示，即为

$$\boxed{\hat{H}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})}. \quad (88)$$

这就是定态薛定谔方程。它是一个关于空间坐标 $\mathbf{r}$ 的微分方程，不显含时间。将 (85) 代回分离变量假设 (78)，得到定态波函数

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}. \quad (89)$$

对应的概率密度为

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) = \phi^*(\mathbf{r})e^{iEt/\hbar}\phi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar} = |\phi(\mathbf{r})|^2. \quad (90)$$

可见概率密度不随时间变化，因此这种状态称为“定态”。

从数学结构看，方程 (88) 是一个本征值问题：哈密顿算符 $\hat{H}$ 作用在函数 $\phi(\mathbf{r})$ 上，不改变函数的形状，只是乘以一个常数 E 。这样的方程称为本征方程，其中 $\phi(\mathbf{r})$ 称为算符 $\hat{H}$ 的本征函数， E 称为对应的本征值。在量子力学中， $\hat{H}$ 的本征值 E 就是系统允许的能量值，本征函数 $\phi(\mathbf{r})$ 就是对应的定态波函数。

一般情况下，哈密顿算符的本征方程有一系列解，记为

$$\hat{H}\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r}), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (91)$$

其中 E_n 是第 n 个能量本征值， $\phi_n(\mathbf{r})$ 是对应的本征函数。系统的任意定态都可以写成这些本征态之一，而任意非定态则可以写成这些定态的叠加：

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (92)$$

这里叠加系数 c_n 由初始波函数 $\psi(\mathbf{r}, 0)$ 确定。

例 2.3 (一维无限深势阱的定态). 考虑一维无限深势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, \\ \infty, & \text{其他.} \end{cases} \quad (93)$$

在势阱内部 $0 < x < a$ ，定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} = E\phi. \quad (94)$$

令 $k^2 = 2mE/\hbar^2$, 方程化为

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + k^2\phi = 0. \quad (95)$$

通解为

$$\phi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx). \quad (96)$$

由边界条件 $\phi(0) = 0$ 得 $B = 0$ 。由 $\phi(a) = 0$ 得

$$\sin(ka) = 0 \implies ka = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (97)$$

因此能级为

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (98)$$

归一化后, 本征函数为

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right). \quad (99)$$

对应的定态波函数为

$$\psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (100)$$

其概率密度

$$|\psi_n(x, t)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (101)$$

不随时间变化, 确实是定态。

习题

待定