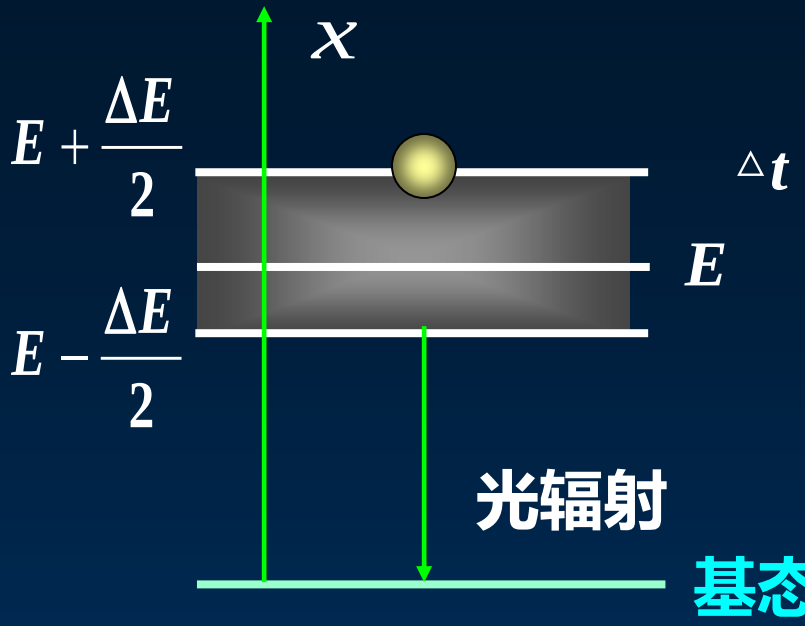
2. 能量～ 时间的不确定关系

一体系处于某一个状态，原子能级宽度$\triangle E$ 和原子在该能级寿命$\triangle t$ 间的不确定关系



$$E^2=\left(mc^2\right)^2=c^2p^2+m_0{}^2c^4$$

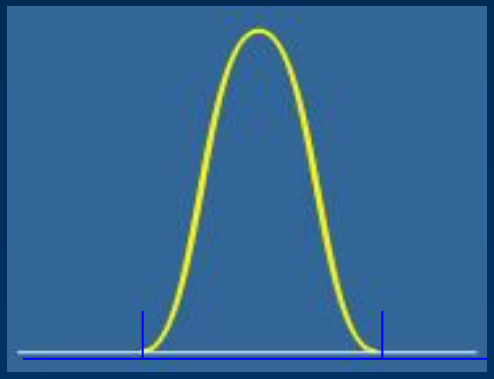
$$\Rightarrow \Delta E=\frac{2c^2p\Delta p}{2\sqrt{c^2p^2+m_0{}^2c^4}}$$

$$=\frac{c^2mv\Delta p}{E}=\frac{c^2mv\Delta p}{mc^2}=\Delta p\cdot\frac{\Delta x}{\Delta t}$$

$$\Rightarrow \Delta E\cdot\Delta t=\Delta p\cdot\Delta x\geq\frac{\hbar}{2}$$

$$\boxed{\Delta E\cdot\Delta t\geq\hbar/2}$$

海森堡关系



$\nu+\frac{\Delta E}{h}$　　$\nu-\frac{\Delta E}{h}$

辐射光谱线固有宽度

激发态 E 平均寿命 $\triangle t \sim 10^{-8}\,s$，能级宽度

$$\Delta E \geq \frac{\hbar}{2\Delta t} = \frac{\hbar}{2\times 10^{-8}} \sim 10^{-8} eV$$

基态平均寿命 $\triangle t \to \infty$，能级宽度 $\triangle E \to 0$。

例：比较电视显像管中的电子和氢原子中电子的运动情况

解：显像管中电子速度 $v = 10^5 m/s$　　若假定 $\Delta v = 10 m/s$

$$p = mv >> \Delta p = m\Delta v \quad \Rightarrow \quad \Delta x \geq \frac{h}{m\Delta v} = 7.4\times 10^{-5} m$$

显像管的尺寸 $L \approx 0.1m$　　$p >> \Delta p, L >> \Delta x$

电子的物质波的波长 $\lambda = h/p = 7.4\times 10^{-9} m << L$

结论：显像管中的电子可当作经典粒子，运动仍可用牛顿力学进行计算。而氢原子中电子不能作为经典粒子处理。

★ Wave – particle dualism

微观粒子 { 量子粒子 / 量子波 }

在量子概念下，电子既不是经典粒子，也不是经典波。

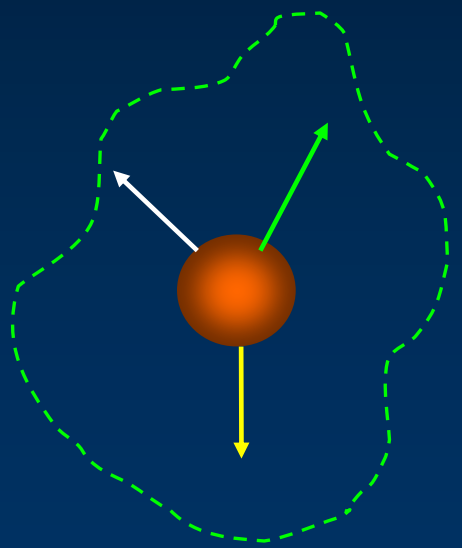
干涉和衍射 —— 波动性　　光电效应和康普顿效应 —— 粒子性

★ 波粒二象性的直接推论：

1. 微观粒子运动，没有轨道可言

2. 微观粒子不可能静止

若 $x >> \Delta x \quad p >> \Delta p$，位置、动量近似确定



设 L 为粒子运动范围，若

$$L >> \Delta x = h/\Delta p \geq h/p = \lambda$$

故 $L >> \lambda$ 为判断微观粒子是否可作经典粒子处理的条件。

3. 不确定关系常用来作数量级的估计。

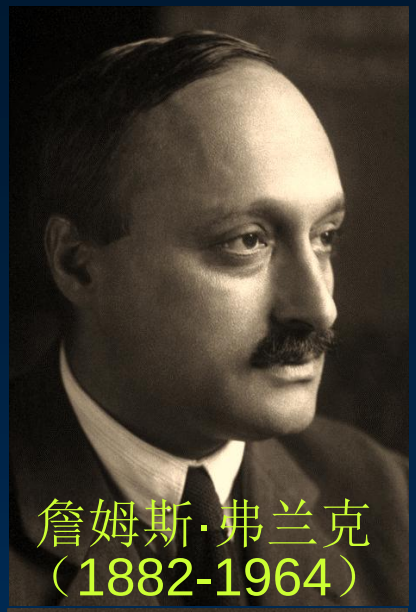
The Nobel Prize in Physics 1929



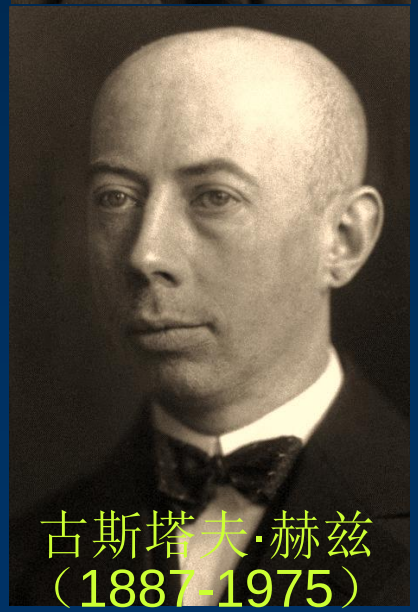
de Broglie

“for his discovery of the wave nature of electrons”

夫兰克-赫兹实验



詹姆斯·弗兰克
（1882-1964）



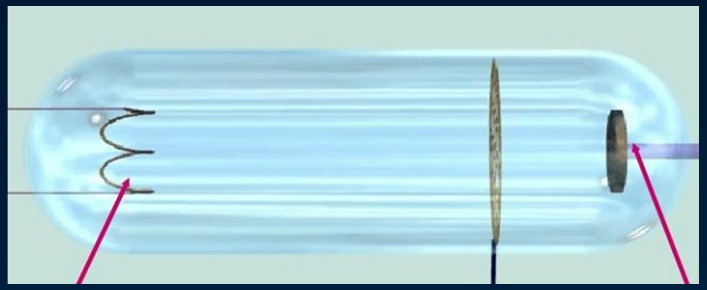
古斯塔夫·赫兹
（1887-1975）

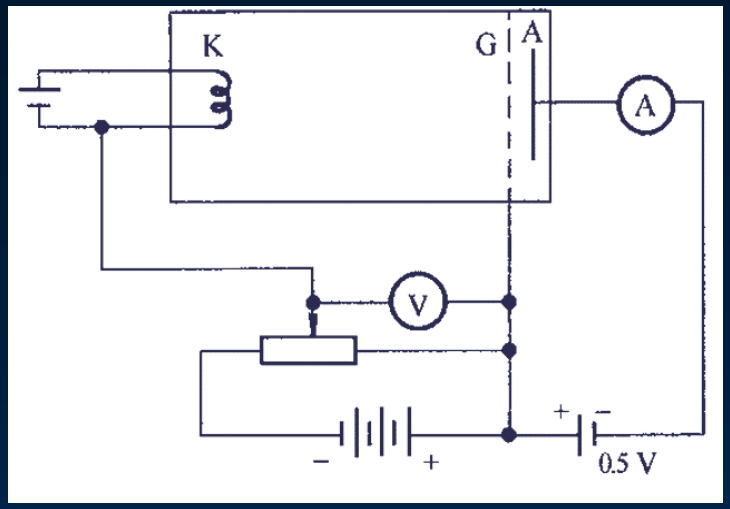
1914年，德国科学家詹姆斯·弗兰克和古斯塔夫·路德维希·赫兹研究气体放电中低能电子与原子相互作用时，发现：透过汞蒸汽的电子流随电子的能量呈现有规律的周期性变化。

实验证实了原子内部的能量是量子化的，是对玻尔原子能量量子化理论的第一个决定性的证据！

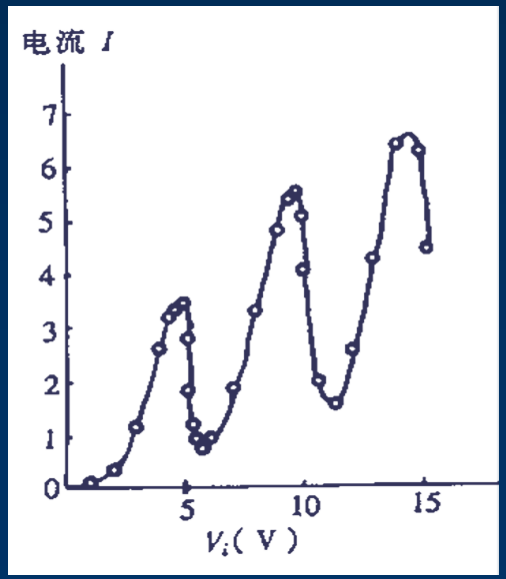
同获1925年诺贝尔物理学奖-"for their discovery of the laws governing the impact of an electron upon an atom."

1. 实验装置及结果



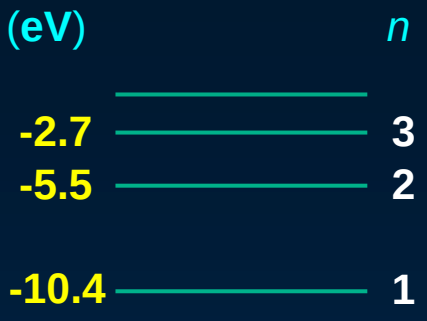


- 水银管中充满低压汞蒸汽
- 电子从加热的灯丝发射，在阴极(K)和栅极(G)间加速电压下被加速，向栅极运动；在栅极和阳极(A)之间加反向电压(0.5V左右)。电子穿过栅极到达阳极，电路中出现电流 I_p。



- 当加速电压很低(<4.9V) 时，随电压增加，抵达阳极的电流单调递增；当电压在4.9V时，**电流猛烈地降低**。
- 继续增加电压，电流又跟随着增加，直到电压达到9.8V，又观察到电流骤降。
- 电压每增加4.9V，电流就会猛烈降低。

2. 实验解释



电流骤降 → 电子和原子发生相互作用，
Hg 原子只吸收特定大小(4.9eV)的能量

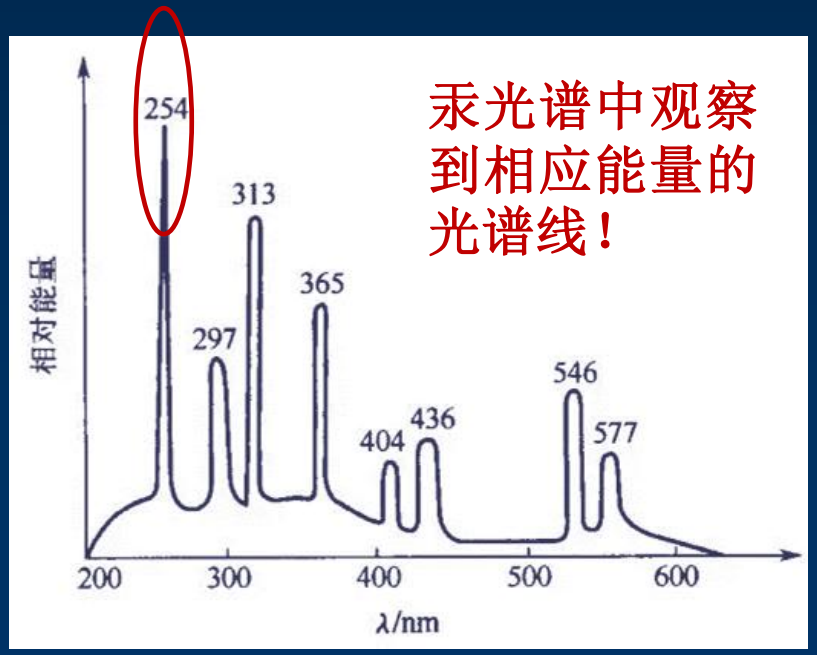
- 当电子能量$E_k < E_2-E_1$，电子不能使汞原子激发，电子与原子间为弹性碰撞，随加速电压的增加电流单调增加。
- 当$E_k \geq E_2-E_1$，可使汞原子从基态跃迁到激发态，电子与原子为非弹性碰撞，电子动能损耗，无法抵达阳极，电流降低。

3. 结论

表明：原子中确实存在离散能级！

$$h\nu = E_2 - E_1$$

$$\xrightarrow{E_2-E_1=4.9\text{eV}} \lambda = \frac{ch}{\Delta E} = 253.5\text{nm}$$



汞光谱中观察到相应能量的光谱线！

16-6 波函数

问题提出： 粒子具有波动性 ⟺ 数学表述？ ⟺ 光子波粒二象性

一、概率波（probability wave）

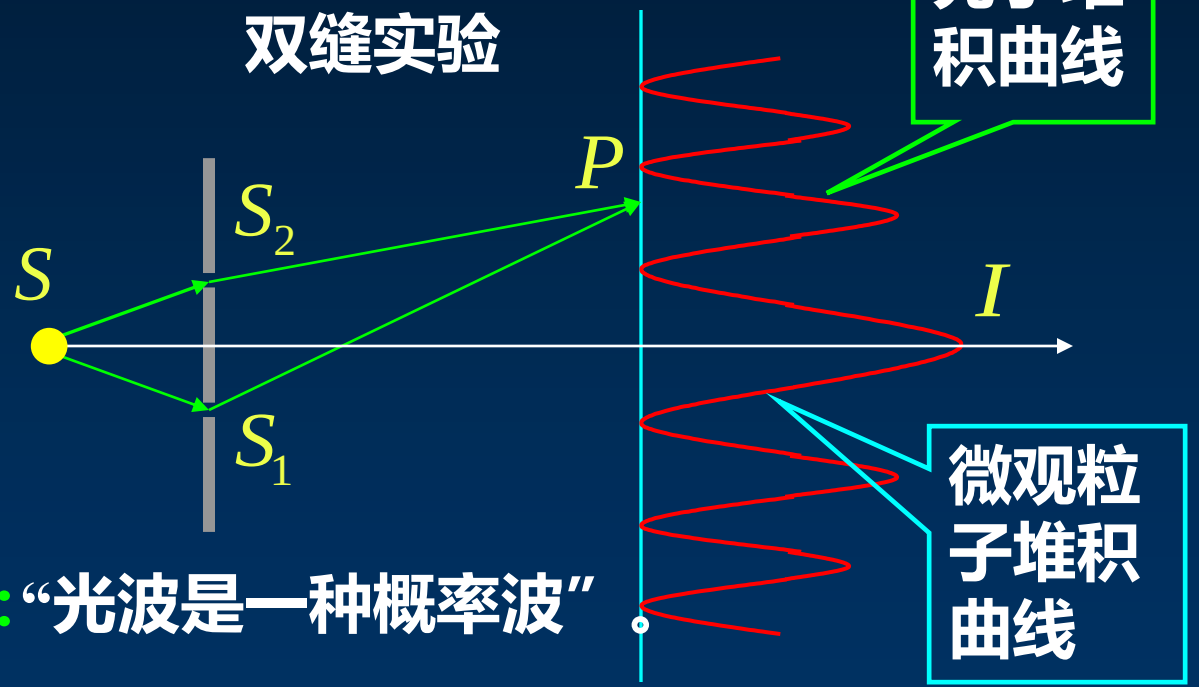
光子概念：$I = nh\nu$

光子概率：

$I \uparrow \Rightarrow$ 概率大

$I \downarrow \Rightarrow$ 概率小

双缝实验



德国物理学家玻恩提出："光波是一种概率波"。

用概率描述光子分布

玻恩假设： 物质波是一种概率波，粒子在空间分布可通过概率确定和描述，其概率与图样强度相关。

The Nobel Prize in Physics 1954



M. Born

“for his fundamental research in quantum mechanics, especially for his statistical interpretation of the Wave-function”

Born and his colleagues also developed the theory of crystal lattice vibrations, and the statistical theory of fluids.

体积元 $dV=(dx,dy,dz)$ 中，有 dN 个粒子，

则粒子在单位体积内的概率密度:

$$\omega \propto dN/NdV \propto I$$

微观粒子具有波动性 ⇒ **用波函数描述微观粒子运动状态**

强度正比于波函数的平方、正比于粒子的概率分布。

设波幅为 $\psi(\vec{r},t)$ ，则强度分布为

$$I \propto \left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 = \psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)$$

概率密度 $$\omega \propto \left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 = \psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)$$

二、物质波（概率波）函数（Probability wave function）

自由粒子 $E=h\nu$，$p=h/\lambda$ ⇒ **能量、动量为常量** ⇒ **物质波为单色平面波**

已知沿X 正方向传播的单色平面波,其波函数为

$$y(x,t)=A\cos[2\pi(\nu t-\frac{x}{\lambda})]$$

若一自由粒子沿X 正方向运动,描述它的波函数为

$$\psi(x,t)=\psi_0\cos[2\pi(\nu t-\frac{x}{\lambda})]$$

$$=\psi_0\cos[2\pi(\frac{Et}{h}-\frac{px}{h})]=\psi_0\cos(\frac{Et-px}{\hbar})$$

粒子波性与粒子性的统一表述

★自由粒子的波函数 —— 反映粒子的波粒二象性

用复数表示，自由粒子的波函数：

$$\psi(x,t)=\psi_0\exp[-i(\frac{Et-px}{\hbar})]$$

自由粒子在沿空间任意方向运动的波函数：

$$\psi(\vec{r},t)=\psi_0\exp[-i(\frac{Et-\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar})]$$

1. 概率波函数统计解释和物理意义

讨论

在 t 时刻，$\vec{r}$ 点处的体积元中找到粒子的概率

$$|\psi(\vec{r},t)|^2 \Delta x\Delta y\Delta z = \psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)\Delta x\Delta y\Delta z$$

2. 标准化条件

☆ 在空间任何有限体积元中，找到粒子概率是有限的

$$\int_V |\psi(\vec{r},t)|^2 dxdydz = \text{有限值} \quad \text{——— 有限性}$$

任意时刻、任意地点，波函数只有单一值 —— 单值性

波函数不能在某处发生突变 —— 连续性

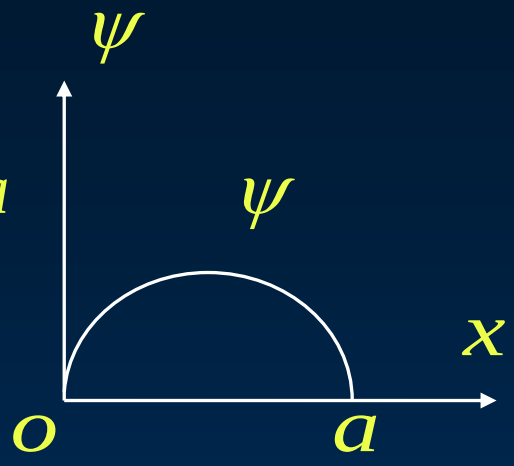
☆ 粒子在空间各点概率总和:

$$\int_{total} |\psi(\vec{r},t)|^2 dxdydz \equiv 1$$

—— 归一化条件
(normalizing condition)

例：有一粒子在一维空间运动，其波函数为

$$\psi(x,t)=\begin{cases}0 & x\le 0, x\ge a\\ A\exp(-i\dfrac{Et}{\hbar})\sin\dfrac{\pi}{a}x & 0<x<a\end{cases}$$



求：波函数的归一化因子和粒子概率密度。

解：1 根据波函数的归一化条件，可得

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2dx=1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty}=\int_{-\infty}^{0}|\psi|^2dx+\int_{0}^{a}|\psi|^2dx+\int_{a}^{\infty}|\psi|^2dx$$

$$\int_0^a A^2\exp(-i\frac{Et}{\hbar})\sin\frac{\pi}{a}x\cdot\exp(i\frac{Et}{\hbar})\sin\frac{\pi}{a}xdx$$

$$=A^2\int_0^a\sin^2(\frac{\pi}{a}x)dx=1 \Rightarrow A=\sqrt{\frac{2}{a}} \Rightarrow$$

使该波函数归一化

$$A=\sqrt{\frac{2}{a}} \longrightarrow \psi(x,t)=\begin{cases} 0 & x\le 0, x\ge a \\ A\exp(-i\frac{Et}{\hbar})\sin\frac{\pi}{a}x & 0<x<a \end{cases}$$

2 根据玻恩统计解释，可得粒子的概率密度

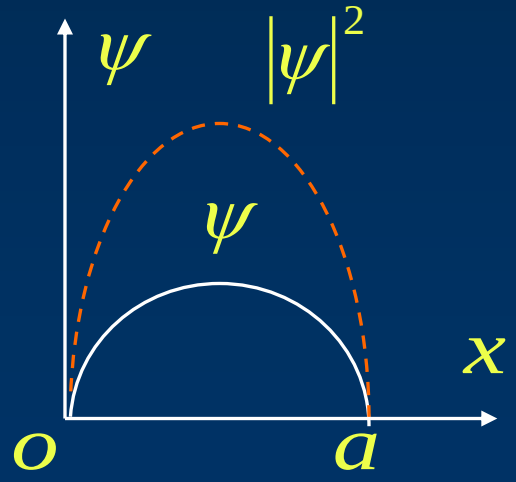
$$\omega=|\psi^2(x)|=\begin{cases} 0 & x\ge a, x\le o \\ \frac{2}{a}\sin^2(\frac{\pi}{a}x) & 0<x<a \end{cases}$$

取波函数概率极值

$$\frac{d}{dx}(\frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi}{a}x)=0$$

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

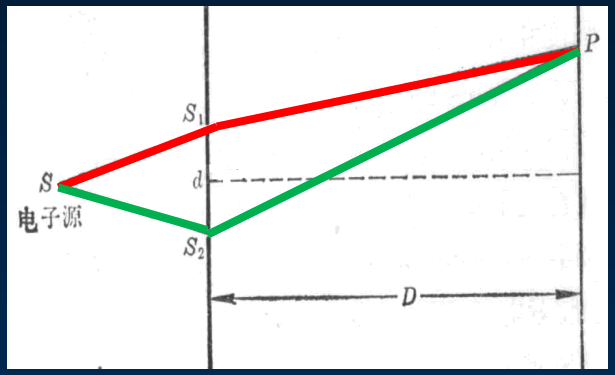
处的粒子概率最大



3. 波函数的叠加原理

波函数描述体系的状态，波函数的叠加原理又称态叠加原理。ψ_1,ψ_2 都是体系的可能状态，那么它们的线性叠加也是这个体系的一个可能状态。

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \left(c_1, c_2 \text{可能是复数}\right)$$



如：缝 S_1 单独打开时 t 时刻电子在屏上P处的波函数 $\psi_1(\vec{r},t)$

缝 S_2 单独打开时 $\psi_2(\vec{r},t)$

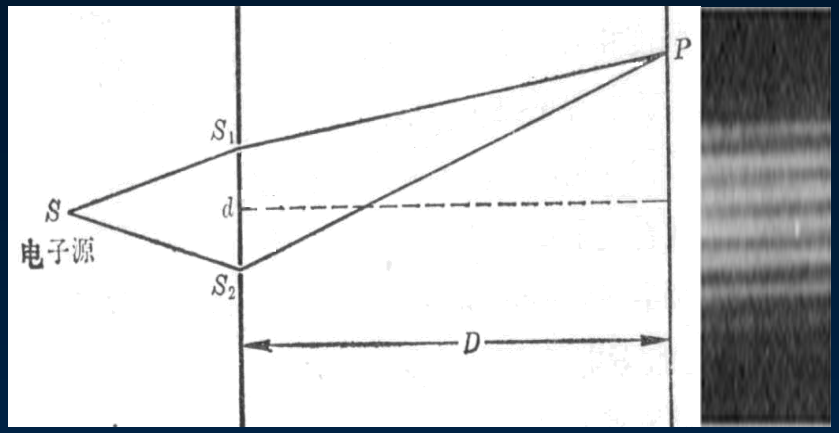
缝S_1，S_2同时打开时：$\psi(\vec{r},t) = \psi_1(\vec{r},t) + \psi_2(\vec{r},t)$

- **说明：**

1. 当体系处于叠加态 $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$，也可以说体系同时处于 ψ_1,ψ_2 的概率分别为 $|c_1|^2, |c_2|^2$

2. 态叠加是指体系状态的叠加，叠加态模方出现交叉项，粒子在不同位置交叉项不同，粒子在不同位置出现的概率不同，微观粒子会出现干涉、衍射现象。

利用波函数叠加原理解叠释干涉条纹



$$\psi(\vec{r},t)=\psi_1(\vec{r},t)+\psi_2(\vec{r},t)$$

$$|\psi(r,t)|^2=|\psi_1(r,t)+\psi_2(r,t)|^2$$

$$=|\psi_1(r,t)|^2+|\psi_2(r,t)|^2$$

$$+\psi_1(r,t)\psi^*{}_2(r,t)+\psi^*{}_1(r,t)\psi_2(r,t)$$

$$\psi_1(r,t)=|\psi_1(r,t)|e^{i\varphi_1},\ \psi_2(r,t)=|\psi_2(r,t)|e^{i\varphi_2}$$

$$|\psi(r,t)|^2=|\psi_1(r,t)|^2+|\psi_2(r,t)|^2+2|\psi_1(r,t)||\psi_2(r,t)|\cos(\varphi_1-\varphi_2)$$

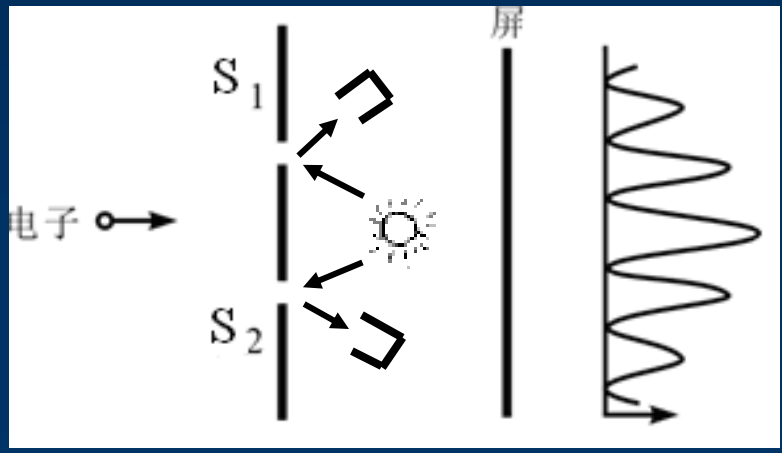
$\varphi_1-\varphi_2=2n\pi$ 电子概率大:明条纹

$\varphi_1-\varphi_2=(2n+1)\pi$ 电子概率小:暗条纹

测量电子路径

未探测从狭缝1或狭缝2通过，屏幕上干涉条纹出现；

探测出电子的路径时，干涉条纹消失。



测量行为会影响测量的结果!

16-7 薛定谔方程

$\psi(x,t)$ ⟹ 运动状态 ⟹ 力学量观测值的概率分布

所遵循规律 ⟵ 粒子的任何一个力学量的平均值 ⟵

一、自由粒子的薛定谔方程

$$\psi(\vec{r},t)=\psi_0\exp[-i(\frac{Et-\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar})]$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+i\frac{2m}{\hbar}\frac{\partial\psi}{\partial t}=0$$

对波函数求**时间微商**和**空间梯度**:

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\psi}{\partial t}=\psi_0\exp[-i(\dfrac{Et-px}{\hbar})](-i\dfrac{E}{\hbar})=-i\dfrac{E\psi}{\hbar}\\[2ex]\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\psi_0\exp[-i(\dfrac{Et-px}{\hbar})](i\dfrac{p}{\hbar})^2=-\dfrac{p^2}{\hbar^2}\psi\end{cases}$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\frac{p^2}{2m}\psi$$

三维情况 $$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}]\psi(\vec{r},t)$$

★ 自由粒子的薛定谔方程：

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

二、保守力场中粒子的薛定谔方程

势场中运动的粒子，能量关系： $E=p^2/2m+U(\vec{r})$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\frac{p^2}{2m}\psi=(E-U)\psi \Leftrightarrow i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=E\psi$$

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

粒子运动状态随时间变化

在势场 $U(\vec{r})$ 中运动粒子的薛定谔方程

三、定态薛定谔方程

一般情况下，$U = U(\vec{r}, t)$

当粒子在不随时间变化的稳定场中运动，此时势能函数为 $U(r)$，粒子能量 E 不随时间变化 —— 粒子处于定态。

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

则薛定谔方程的一种特解为

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

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp(-i\frac{Et}{\hbar})$$

定态薛定谔方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$\psi(\vec{r}, t)$ —— 量子态为定态

系统的能量本征函数

讨论：

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(\vec{r})+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi(\vec{r})=0$$

(1) 求解粒子能量和定态波函数

注意：波函数的连续、单值、有限性和归一化条件

(2) 粒子在一维空间运动，可得一维定态薛定谔方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi(x)=0$$

当粒子处于定态时，粒子出现概率是稳定的

$$\omega(\vec{r},t)=|\psi(\vec{r})|^2$$

(3) 薛定谔方程是量子力学的一个基本假设，是量子力学的动力学方程，**其重要性等同于经典力学的牛顿定律。**其正确性依靠实验检验。

The Nobel Prize in Physics 1933



Schrödinger proposed the widely-used version of quantum mechanics known as "wave mechanics", a development of L. de Broglie's hypothesis.

Schrödinger's equation governs the structure and properties of all atoms, molecules, and macroscopic bodies except where relativistic effects are important; it is the most important equation in 20th century physical science.

四、算符与对易关系

势场中的粒子 $E = \dfrac{p^2}{2m} + U$ ⟹ $\boxed{i\hbar\dfrac{\partial\psi}{\partial t} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + U\psi}$

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \qquad p_x \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

定义动量算符

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \qquad \boxed{\hat{p} = -i\hbar\nabla}$$

能量算符 $\hat{E} = i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$

$$\boxed{\hat{E} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r},t) \equiv \hat{H}}$$

算符的对易关系：

对于任意的波函数，如果把算符看做一种变换，那么一个算符作用于一个波函数，将会得到新的一个波函数。因此，多个算符作用于波函数，很多情况下是不可以调换顺序的。

$$[\hat{A},\hat{B}]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\begin{cases}=0\ \ldots\ldots\hat{A},\hat{B} & \text{对易}\\ \neq 0\ \ldots\ldots\hat{A},\hat{B} & \text{不对易}\end{cases}$$

1. 坐标算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}_x$ 的对易关系 $[\hat{x},\hat{p}_x]=?$

将 $[\hat{x},\hat{p}_x]=\hat{x}\hat{p}_x-\hat{p}_x\hat{x}$ 作用在任意波函数 $\Psi(x)$ 上，即：

$$(\hat{x}\hat{p}_x-\hat{p}_x\hat{x})\Psi(x)=x(-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x)-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(x\Psi(x))$$

$$=\frac{\hbar}{i}x\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x)-\frac{\hbar}{i}x\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x)-\frac{\hbar}{i}\Psi(x)$$

$$=i\hbar\Psi(x)$$

而 $\Psi(x)$ 是任意的， 因此： $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$

该式称为 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}_x$ 的对易关系，等式右边不等于0，即 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}_x$ 不对易。同样可得： $[\hat{y}, \hat{p}_y] = i\hbar$

$$[\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_y] = [\hat{x}, \hat{p}_z] = 0$$

$$[\hat{y}, \hat{p}_z] = [\hat{y}, \hat{p}_x] = 0$$

$$[\hat{z}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_x] = 0$$

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_x, \hat{p}_z] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = 0$$

以上可总结为基本对易关系：

$$\begin{cases} [\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} & i,j = 1,2,3 \\ [\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0 \\ [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \end{cases}$$

即动量分量和它所对应的坐标分量是不对易的，而和不对应的坐标分量是对易的；动量各分量和坐标各分量是对易的。

说明： a. $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ 称为 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 的对易关系，等于 0 称二算符对易；否则称二算符不对易 。

b. 以上 $\hat{x}_i$ 和 $\hat{p}_j$ 的对易关系是量子力学算符的基本对易关系，由它们可以推出其他的一些算符（与经典对应的）对易关系。

➢ 推广：力学量用算符表示

$$\langle F(\vec{r},\vec{p})\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\vec{r})\left[\hat{F}(\vec{r},\vec{p})\psi(\vec{r})\right]d^3\vec{r}$$

不确定原理（Uncertainty principle）的证明

海森堡（Heisenberg 1901 - 1976），德国人，1927年提出微观世界的测不准原理，与玻恩共创矩阵力学，获1932年诺贝尔物理学奖。



若两算符不对易，则一般它们没有共同的本征态，即不可能同时具有确定值。

一个确定（如自由粒子）$\vec{p}$，另一个不确定（如 $\vec{r}$），形成一种按可能值的统计分布；或二者均无定值，都形成按自己的可能值的一种统计分布（如谐振子原子中电子的 $\vec{r},\vec{p}$）。下面确定两个不对易的力学量的统计分布范围之间的一般关系——测不准关系（不确定关系）。

- 力学量 F 的标准差：不确定度

$$\Delta F = \sqrt{\langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle}$$

若算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 是不对易的，可以证明：

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \langle [A,B]/i \rangle^2/4$$

即：$\Delta A \cdot \Delta B \geq |\langle [A,B] \rangle|/2$

以位置算符和动量算符为例：$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$

因此：$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq |\langle [A,B] \rangle|/2 = \hbar/2$

这表明坐标和动量无法同时测准。

而时间与能量也是一对对偶量，它们的对易关系为：

$$[\hat{E}, \hat{t}] = i\hbar$$

所以对于能量和时间也同样具有不确定关系：

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$$