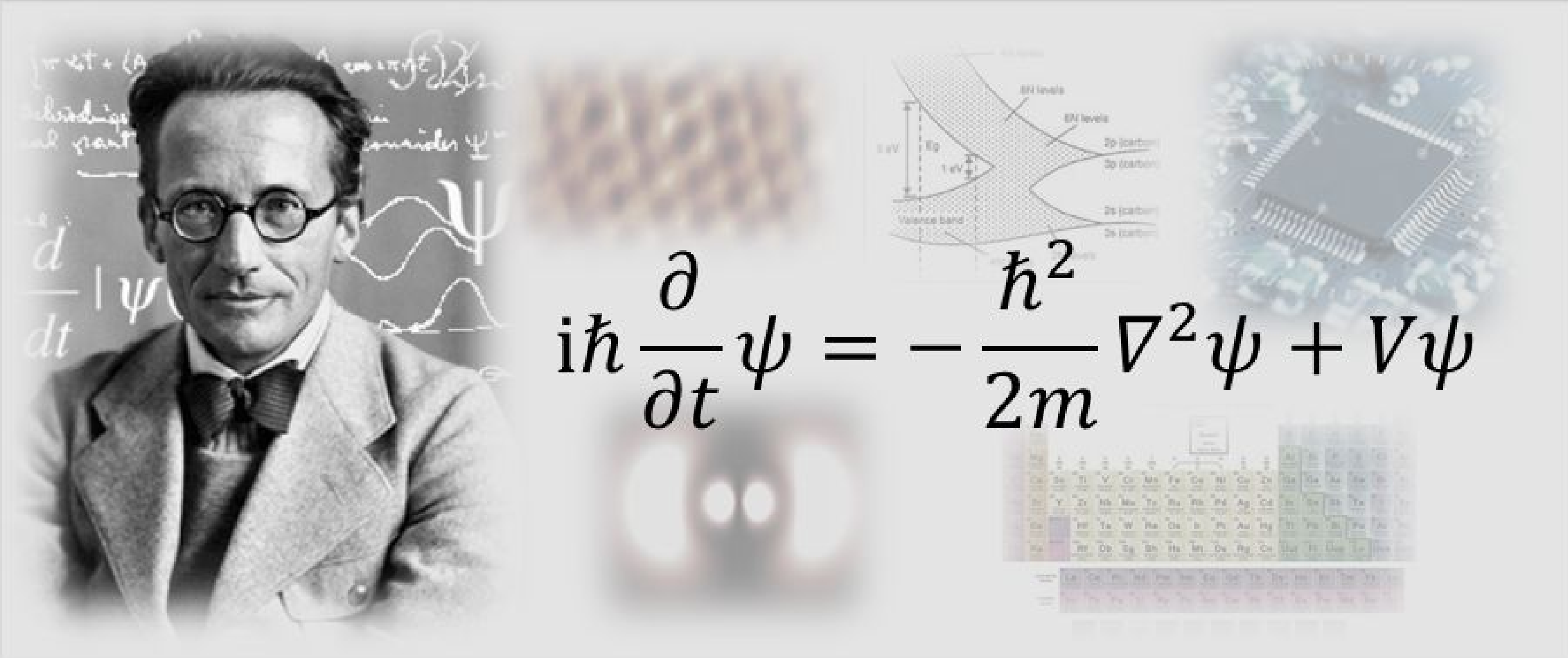


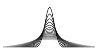
身边的微分方程(7)：一文读懂薛定谔方程

PeiLingX
上海交通大学 机械设计及理论硕士

本文为“身边的微分方程”系列第7篇。难度提示：★★★★★

若想了解本系列及本专栏其他文章，请收藏目录：

PeiLingX：专栏文章总目录
665 赞同 · 36 评论 文章



或按下文方法关注本专栏：

新版知乎中如何关注专栏？
36 赞同 · 31 评论 文章

---

0) 开篇语

本文中，我们将迎来本系列的一位VIP，它是主宰微观世界运行规律的基本法典、更是开创二十世纪灿烂物质文明的第一推动。

即使不抬头看本文标题，我们也能猜到，本文要出场的这位VIP，就是**薛定谔方程**：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi$$

关于它如何为现代文明带来的一个个神迹，我们将在后续的几篇文章里慢慢体会。

在此之前，我们需要先来参悟一下方程本身的意义。

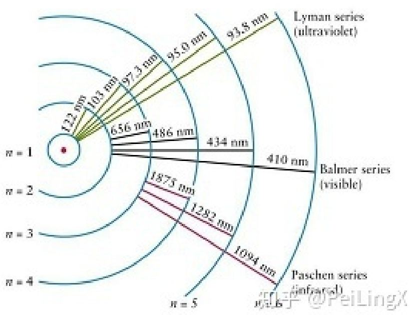
不然，等我们自虐般地解完一堆不同束缚态的薛定谔方程之后，可能仍然不知道自己在干啥。

而为了达到循序渐进的效果，我们将薛定谔方程的参悟的过程，由具象到抽象、拆成两个问题来回答：

- **实用主义之问：求解薛定谔方程能得到什么有用信息**？
- **好奇宝宝之问：薛定谔方程本身的含义是什么**？

1）求解薛定谔方程能得到什么？

在中学物理中，我们就知道，一个原子核的核外电子的能量往往不能连续取值，而只能处在一些分立的能量值上面，这些分立的能量值叫作电子的**能级(Energy Level)**。



当我们在化学课中讨论一个元素化学性质的第一性原理时，或者当我们在半导体物理中讨论导带、禁带等决定半导体材料性能的关键因素时，其实本质上就是在直接或间接讨论原子核外电子的能级分布。

而这些能级分布的信息，正是薛定谔方程给出来的。

换句话说，求解薛定谔方程能得到的最重要的信息，就是**一个体系中允许存在的能级**。

如果先放下整个方程的物理意义不谈，仅仅满足于“得到能级信息”这个实用主义的目的，那么这个求解过程理解起来并不难，我们马上就能体验一番。

先来瞥一眼薛定谔方程：

此处：

i 即虚数单位；

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ，称为约化普朗克常数；

$\boldsymbol{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$ ，即梯度算子；

$V = V(x, y, z)$ ，是体系中的势能分布，取决于具体的物理情形；

$\psi = \psi(x, y, z, t)$ ，即名声在外的**波函数**(**Wave Function**)。

而为了方便讨论，我们不妨先将方程简化为一维情形，此时梯度算子退化为对 x 坐标的偏导数，方程简化为：

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

根据我们在前面几课中对线性偏微分方程的认识，我们知道，要求解这样一个方程，标准做法是先分离变量，得到关于坐标和关于时间的两个独立方程，记为：

$$\psi(x, t) = \phi(x)T(t)$$

这样，方程就化为：

$$\mathrm{i}\hbar\phi T' = -\frac{\hbar^2}{2m}T\phi'' + V\phi T$$

两边同时除以 ϕT ，得：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{T'}{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\phi''}{\phi} + V$$

我们不妨令方程两边同时等于某个常数：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{T'}{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\phi''}{\phi} + V = E$$

这样就能将两个分别求解了。

而根据以前求解弦振动和热传导方程的经验，我们需要重点关注的，通常是坐标的方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\phi''}{\phi} + V = E$$

为了方便后面的讨论，我们将两边同时乘以 ϕ ，这样方程化为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi'' + V\phi = E\phi$$

这个方程叫作**定态薛定谔方程**(它也是我们讨论薛定谔方程意义的关键)。

回顾本系列以前的文章中求解弦振动方程和热传导方程的经验，我们可以猜到：

如果限定了边界条件，那么我们通常会得到这个方程的一组特解序列 $\phi_n(x),\ n \in \mathbb{Z}$ ，而每个

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi_n'' + V\phi_n = E_n\phi_n$$

这里得到的常数序列 $\{E_n\}$ ，就是粒子能量允许出现的取值，也就是能级。

这里顺便说一句，一个体系里允许的能级 E_n ，在量子力学中被称作**能量的本征值**(**Eigen Value**)，请记住这个词，待会儿我们还会讨论它。

到这里，用薛定谔方程寻找能级的过程就说完了。

看起来是不是很简单？我们仅仅调用一下已经在前面的课程中练过手的分离变量法，就能解出允许出现的能级取值，这完全体验不到烧脑的感觉啊……

但是别忘了，我们在这里仅仅是对求解步骤做了一个简单介绍，而并没有真实地经历在具体的势能条件下求解 E_n 的过程。

相信我，等后面我们给出了具体的势能函数 $V(x)$ ，真正动手求解的时候，就会发现岁月静好都是假象。真实情况是，哪怕面对的是所有元素中最简单的氢原子体系，求解过程都会让我们痛苦到怀疑人生。

但不管怎么样，如果我们不去纠结“**为什么薛定谔方程解出来的 E_n 就是我们要找的能级**”之类的深层次问题，仅仅就功利主义的目的而言，理解到这一步，就可以进入具体的物理场景中求解薛定谔方程(虽然很痛苦)、去见识那些改变人类历史进程的神迹了。

不过，作者相信，本文的读者不会甘心就此打住，因为未解的疑点实在太多：

比如波函数 ψ 以及特解序列 ϕ_n 的物理意义是什么？又比如为什么体系允许的能级 E_n 必须通过求解薛定谔方程来得到？

这两个问题的背后，其实也就是我们将要回答的第二个问题：

- **好奇宝宝之问：薛定谔方程本身的含义是什么**？

而回答这个问题之前，我们还得追溯到一个更根本的问题：

进入量子力学世界的正确姿势是怎样的？

可能……是这样的?

---

2) 进入量子力学的正确姿势

我们知道，在经典力学中，描述一个物理对象的状态时，我们用的是具体的、可以测量的力学量(如位置、速度、动量、能量等)。

而在量子力学中，一个物理对象或体系的状态，只需要用一个抽象的东西来描述，它叫做“**态矢量(State Vector)**”，也就是我们通常说的“量子态”。

(比如薛定谔的猫那种既生又死的状态就是态矢量的一个虚构的、但是很直观的版本……)

而这个抽象的态矢量有一种定量化的、可用于计算的表述方式，这正是波函数 $\psi(x,t)$ 。

当然，有同学会很好奇：一个函数怎么和一个被称作“矢量”的玩意儿联系起来?

这个我们后面再来**体会。**

现在我们来关注一个更重要的问题：

在量子力学中，我们熟悉的经典力学量信息被扔到哪里去了?

毕竟，宏观世界与微观世界不是割裂的，所以，经典力学中能得到的信息，量子力学中也必须包含。

这个问题的答案也不难猜到：

不过，这种说法还不够准确，更准确的说法是：

经典力学量的信息都**以概率形式**被包含在波函数当中。

换句话说，波函数不是一个具体的物理量，但它包含了所有经典力学量的概率信息。

这样一来，从字面上来说，波函数 ψ 的物理意义就清楚了：

它是一个包含了所有经典力学量概率信息的抽象物理量“态矢量”的具体化身。

(更准确地说，是在“坐标表象”下的具体化身，但这里我们不用去关注什么是“坐标表象”，有兴趣知道的同学可以关注本专栏另一个深度科普系列：从线性代数到量子力学)

那么具体怎么包含这些概率信息呢?

相信本文的读者都听说过薛定谔的猫吧，我们先用它来做一个不严谨的说明。

我们知道，在这个思想实验中，有一个盒子里装了三样东西：

一颗可能发生衰变的粒子、一台可以被粒子的衰变触发的杀猫神器、和一只万年网红猫。

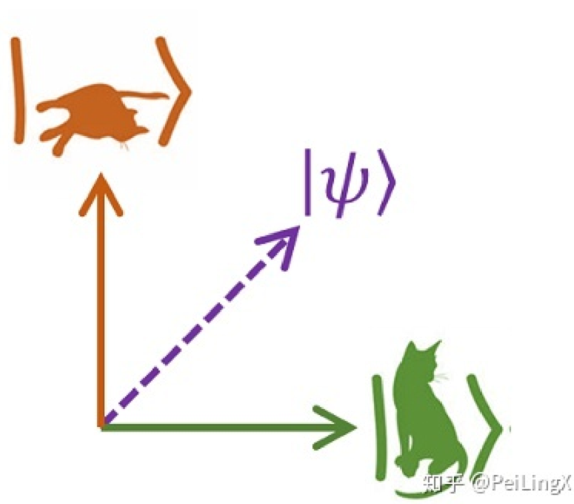
当我们不打开盒子时，对于盒子外面的观察者而言，粒子的衰变状况就是一个不确定的状态，相应地、猫就处于一种“既生又死”的**叠加态。**

这种叠加态，就是一个典型的(虽然是虚构的)态矢量，事实上，我们可以像向量的线性组合一样，将它表示成向量叠加的形式：

$$|\psi\rangle = a_L\,|L\rangle + a_D\,|D\rangle$$

这里我们采用的是一种叫做“狄拉克符号”的记法，其中 $|\psi\rangle$ 就是描述“既生又死叠加态”的态矢量，而 $|L\rangle$ 表示观察到活猫的“活猫态”， $|D\rangle$ 表示观察到死猫的“死猫态”。

将它表示成几何直观，就是这个样子：



也就是说，当我们不去观察猫时，猫实际所处的状态，是“活猫态” $|L\rangle$ 和“死猫态” $|D\rangle$ 的线性叠加，这在经典物理中不可能存在的状态，恰恰是量子力学的最大特征。

现在我们来说说概率信息：

刚才我们看到，猫的态矢量的线性叠加关系中，有两个叠加系数 a_L, a_D ，这两个系数就包含了概率信息。

具体说来，就是当我们打开盒子观察猫的死活时，猫的状态会随机坍缩到“活猫态”和“死猫态”

这就是态矢量包含概率信息的原理。

我们来看两个真实的例子。

---

3) 概率信息与本征态

第一个例子，是我们在很多量子力学科普书上都看到过的，波函数的统计诠释：

> **一个粒子的波函数的模方 $|\psi(x,y,z,t)|^2$ ，表示 t 时刻在 (x,y,z) 处找到这个粒子的概率密度。**

这句话就描述了波函数如何包含粒子位置的概率信息，后面的课程中，我们会看到它给我们带来的好处。

不过，位置毕竟只是众多力学量中的一个，我们还要关注其他的力学量。

虽然其他力学量的概率信息不再像位置的概率信息那么明显，但我们仍然能找到它们。

比如我们接下来要说的第二个例子，也是我们最关注的**能量**。

在前面对薛定谔方程求解过程的描述中，我们知道，通过分离变量，求解关于坐标的那个定态薛定谔方程，我们能得到特解序列 $\phi_n(x)$ 以及相应的能级序列 E_n 。

而粒子处于某个能级的概率，就是通过特解序列 $\phi_n(x)$ 来计算的，我们马上来看。

类比弦振动方程和热传导方程，我们知道，如果给定了薛定谔方程的初始条件 $\psi(x,0)$ ，那么 $\psi(x,0)$ 可以表示成 $\phi_n(x)$ 的级数和形式，即：

$$\psi(x,0)=\sum_n c_n\phi_n$$

而这里的系数 c_n 的模方 $|c_n|^2$ 就代表了能量的概率信息，说得具体一点，就是：

对于一个初始状态处于 $\psi(x,0)$ 的粒子，当我们去测量它的能量时，测得它处在能级 E_n 上的概率为 $|c_n|^2$ 。

也就是说，在寻找能量的概率信息时，特解序列 $\phi_n(x)$ 扮演了一个**非常关键的角色**。

前面我们提到过，一个体系允许出现的能级 E_n 称作能量的**本征值**(**Eigen Value**)。

现在，我们也相应地将这个扮演关键角色的特解序列 $\phi_n(x)$ 称作能量的**本征函数**(**Eigen Function**)、或者叫做能量的**本征态**(**Eigen State**)。

这里对本征态的物理意义稍微多聊两句：

以能量本征态为例：一个粒子的波函数，通常是能量本征态的线性叠加(即前面给出的级数和)，这也是所谓“叠加态”，此时能量是不确定的。但一旦我们去测量它的能量时，波函数就会随机坍缩到其中一个本征态上，此时能量就是确定的了。

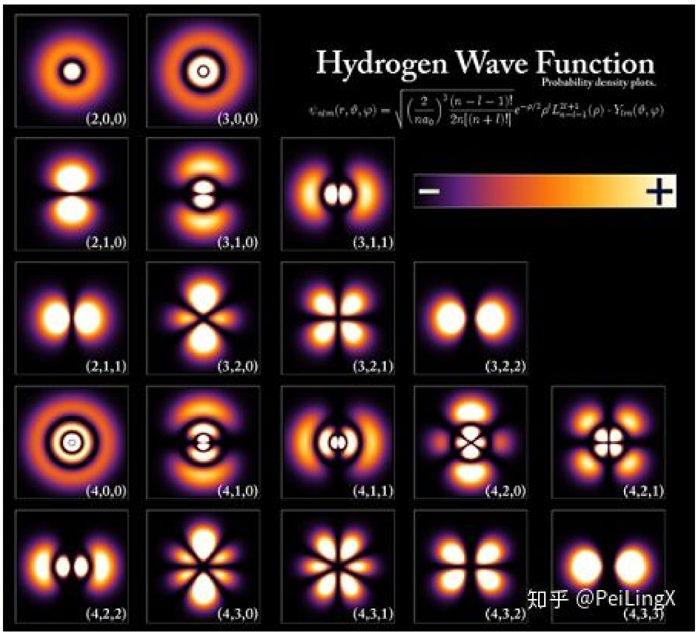
所以，本征态的物理意义就是：对一个物理对象测量某个力学量，得到某个确定本征值的时候，粒子所处的量子态。

虽然这是
话之前，

猫的状态就是两个本征态的叠加，但一旦打开盒子看了猫之后，猫的状态就确定了，此时它必然随机坍缩到某个本征态上，不是死就是活，绝对不会又死又活。

不过需要注意的是，当粒子处于能量的某个本征态 $\phi_n(x)$ 、即具有确定的能量值 E_n 时，位置仍然是不确定的，此时位置的概率分布仍然由 $|\phi_n(x)|^2$ 计算。

而这个概率分布的一个直观的例子，就是原子核外各种形态的电子云，每一种电子云形态其实就对应了能量的一个本征态(准确说是三维情形下的 $\phi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$)，这个我们以后再解释：



而这个本征态的概念可以推广到任意力学量：

对于一个具体的物理对象，任意一个力学量 F 都会对应一组允许取值的本征值 F_n (也就是经典力学中可以被测量到的值)和相应的本征态 f_n ，当我们将 ψ 表示成这些本征态的级数和 $\psi=\sum_n k_n f_n$ 时，相应的系数的模方 $|k_n|^2$ 就是测得该粒子 $F=F_n$ 的概率。

由此，我们就看到了波函数如何包含经典力学量的概率信息。

而在量子力学中，某个力学量的本征值和本征态信息，其实也完整描述了这个力学量本身，从这个意义上说，本征值和本征态就是“一个力学量的ID”。

那么，怎样才能找到一个力学量的本征值和本征态呢？

这将通过求解所谓的“本征方程”来实现。

接下来的问题自然就是：本征方程长什么样？

前面我们提到“本征值”时，在括号里备注了它的英文： Eigen Value，而这个词的另一个中文翻译，是线性代数中的“特征值”，这不禁让我们浮想联翩：

也许本征方程和线性代数中的特征值理论有关？

我们这就回到线性代数中看看。

4) 叙旧：特征值与特征向量

在线性代数中，一个矩阵与向量相乘的过程，可以看成是对向量的某种操作。

从结果上来说，一个“普通的”矩阵碰上一个“普通的”向量时，通常会使这个向量同时发生旋转和伸缩，而且在不同的向量上会造成不同的旋转角度和伸缩系数。

不过，对于一个矩阵而言，我们总是能找到一组“不普通的”向量，使得这个矩阵作用在上面时，**只产生伸缩的效果，而不会使其旋转。**

这样的向量，就是这个矩阵的**特征向量**，而它伸缩的比例，就是相应的**特征值。**

写成矩阵相乘的形式，就是：

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{\alpha}=\lambda\boldsymbol{\alpha}$$

其中 $\boldsymbol{\alpha}$ 是矩阵 $\boldsymbol{A}$ 的特征向量， λ 是相应的特征值。

现在我们回到量子力学，来看看这个关系式的一个失散多年的孪生兄弟。

---

5) 本征方程

温馨提示：以下内容可能因为过于抽象而引起不适，如阅读中出现精神异常，请及时就医。

量子力学中，一个力学量也会对应一个类似于矩阵的东西，我们将它称作“算符”，通常是在该力学量的符号上加一个小尖帽 ˆ 。

比如，一个粒子的 x 坐标有“ x 坐标算符”，记作 $\hat{x}$ ；动量有动量算符，记作 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 。

而我们最关注的能量，也有能量算符，又叫**哈密顿算符(Hamiltonian Operator**，这是因为经典力学中能量又被称作哈密顿量)，记作 $\hat{H}$ 。

是不是很头疼？这好端端的，怎么又冒出一堆新玩意儿来。

但不管怎么样，来都来了，我们还是问问这堆算符的物理意义是什么吧。

单独讨论算符的物理意义是比较困难的，但我们可以像矩阵作用在特征向量上面一样，将一个算符、比如哈密顿算符 $\hat{H}$ 作用在它的某个本征态 ϕ_n 上面，形式上写成： $\hat{H}\phi_n$ ，这个时候就可以讨论物理意义了。

不严格地说，这个式子的物理意义可以理解为，对一个处于状态 ϕ_n 的粒子测量它的能量。

而根据前面提到的本征态的物理意义，我们知道，此时我们会百分之百得到一个确定的能量值 E_n ，测量结束之后，粒子的状态仍然处于 ϕ_n 。

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n$$

不严格地说，这个公式的左边可以理解为测量行为，右边可以理解为测量结果。

而能量算符与能量本征态的这个关系，对于一般的力学量也成立，任意一个力学量 F 与它的本征态 f_n 之间也满足：

$$\hat{F}f_n = F_n f_n$$

(其中 F_n 是本征态 f_n 对应的本征值)

看，这个式子是不是和矩阵的特征向量关系式 $\boldsymbol{A\alpha} = \boldsymbol{\lambda\alpha}$ 形式上很像?

没错，这就是我们要找的本征方程的抽象形式。

(可以看到，力学量算符作用在波函数上，形式上和矩阵作用在向量上一样，这就是为什么我们将波函数又称作“态矢量”的原因)

不过，这个抽象形式看起来虽然很有道理的样子，但还是不能当饭吃。毕竟，我们拿着本征方程是要找出本征值和本征态的。

所以接下来，我们要来关注本征方程的具体计算。

实际上，如果知道了力学量算符的某种具体的、可以计算的形式，那么从理论上说，本征值和本征态就可以通过本征方程被解出来。

那么，这些算符的具体的形式长什么样呢?

在线性代数中，我们知道，它们就是一个个具体的矩阵。

而在量子力学中，算符的花样会比较多：它们有时候表现成一个(无穷维的)矩阵，有时候又是一个函数，甚至有时候还会变成其他骨骼清奇的怪物......

我们还是以我们最关注的能量算符、也就是哈密顿算符 $\hat{H}$ 为例来具体看一看。

---

6) 能量的本征方程

我们先从形式上写出能量的本征方程：

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n$$

由于能量本征值 E_n 即本征态 ϕ_n 都已经有了具体的值或函数形式，因此接下来的任务，就是要找出哈密顿算符的具体形式(坐标表象下)。

这需要我们从牛顿力学中寻找一些启示。

在牛顿力学中，我们知道，一个体系的总能量(单指机械能)是动能与势能之和，即：

$$E = E_k + E_p$$

而动能： $E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$

于是： $E=\frac{p^2}{2m}+E_p$

这个关系式可以直接照搬到算符上面来，我们将动量算符记为 $\hat{p}$ 、势能算符记为 $\hat{E}_p$ ，那么我们可以形式上写出哈密顿算符(能量算符)与动量、势能算符之间的关系：

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\hat{E}_p$$

之所以要写成这样的形式，是因为动量和势能两个算符的具体形式(坐标表象下)是我们可以直接给出来的。

先说简单的：势能算符 $\hat{E}_p$ ，可以直接表示成势能关于坐标的函数 $V(x)$

而动量算符 $\hat{p}$ （只讨论一维情形)，就是我们前面说的“骨骼清奇的怪物”的一个例子，它是一个微分算子： $\hat{p}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

(这个关系式的由来说来话长，这里不展开，还是在那个深度科普系列 从线性代数到量子力学 中，有一个不严谨但相对易于理解的说明)

将这两个式子代入哈密顿算符关系式中，得：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)$$

再将哈密顿算符代入能量本征方程中，我们就得到：

$$\hat{H}\phi_n=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\phi_n}{\partial x^2}+V\phi_n=E_n\phi_n$$

由于本征函数 ϕ_n 只是 x 的函数，因此上式中对坐标的偏导可以写成 ϕ_n'' ，于是方程化为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi_n''+V\phi_n=E_n\phi_n$$

还认识它吗？它就是我们前面分离变量得到的定态薛定谔方程！

---

7) 薛定谔方程的含义

到这里，我们终于可以来理一理薛定谔方程的含义了。

首先，刚才我们已经看到，分离变量后得到的定态薛定谔方程，本质上就是能量本征方程的一个具体形式，它描述的是能量的哈密顿算符与能量本征值、本征态之间的关系。

这样一来，“求解薛定谔方程可以得到能量的本征值”这个结论从逻辑上说就没有什么违和感了。

现在我们再简单说说薛定谔方程本尊，虽然它对我们这个系列来说其实并不那么重要。

根据我们前面给出的哈密顿算符的关系式，我们可以将薛定谔方程写成抽象形式：

从这个式子可以看出，它其实描述的是**态矢量的时间演化规律与体系能量之间的关系**，或者说得更通俗一点，描述的是量子态的动力学规律。

这也就是为什么我们常常将薛定谔方程比作“量子力学中的牛二定律”。

顺便提一句，这个演化规律背后，还涉及到一些更深层次的物理意义，不过这需要涉及到分析力学、李群等离我们这个系列有些遥远的知识，我们就不继续深究了。

毕竟，仅仅从实用主义的角度来说，我们其实只需要关注定态薛定谔方程就足够了。

---

8) 结语与预告

能将这篇烧脑文坚持读到最后的同学，你们真的不容易。

说实话，其实文章写到最后，作者也不敢确定，是否真的能对零基础的同学讲清楚薛定谔方程的含义，毕竟篇幅那么短、信息量那么多、而量子力学又那么抽象。

如果没有完全读懂文中内容，又想了解更多，可以看看文中一直安利的另一个深度科普系列：

目录：深度科普|从线性代数到量子力学
665 赞同 · 36 评论 文章

那个系列更侧重于讲述量子力学背后精妙的数学体系，节奏也比这篇文章慢得多，有兴趣的同学可以去瞧瞧。

但不管有没有完全理解薛定谔方程，对于理解它的应用而言，我们只需要知道一点就够了：

薛定谔方程能给出体系能量的本征态和本征值(也就是能级)的信息，这是我们从第一性原理上理解化学元素的周期律和化学性质、理解材料的一些宏观物性、以及理解半导体原理的关键。

正是这个关键信息，带来了二十世纪灿烂的物质文明。

接下来的几篇中，我们将见识到这一点。

编辑于 01-14

微分方程 薛定谔方程 量子力学