

水丁格方程式 (Schrödinger' s equation)

陳信雄

清華大學物理系

chen@phys.nthu.edu.tw

古典物理把物質的行為區分為兩種類型，分別以粒子模型與波動模型來描述。在粒子模型中，物質集中在很小的區域內，成為一個粒子。一個物理系統可由許多粒子組成。規範粒子運動的是牛頓第二運動定律。粒子有明確的運動軌跡，描述粒子運動狀態的兩個重要物理量是動量 p 及能量 E 。物體大如行星的運行，小至電子在陰極射線管中的運動都可以用粒子模型來解釋。

在波動模型中，波在空間有相當範圍的分佈，包含許多波峰與波谷。規範波運動的方程式是

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2},$$

稱之為波動方程式。其中 v 是波傳遞的速度，物理量 Ψ 是時間 t 與位置 x 的函數。在繩波中 Ψ 是繩子的橫向位移，在聲波中 Ψ 是氣體的壓力變化。在光波（電磁波）中 Ψ 是電場或磁場。為了簡化，我們只考慮一維的波動。繩波或聲波的波動方程式可由牛頓第二運動定律求得。電場或磁場的波動方程式則可由馬克斯威爾(Maxwell)方程式導出。描述波動的兩個主要物理量是頻率 f 與波長 λ ，而波速 $v = \lambda f$ 。水波、聲波或光波的干涉、繞射現象都可由波動模型得到完美的解釋。

不論是粒子模型或波動模型，在古典的觀念中，一個物理系統的能量是可以連續變化的。在一百年前，蒲朗克(Planck)研究物體熱輻射的光譜能量分佈時，為了要正確解釋實驗結果，他做了一個革命性的假設。熱輻射是物體內原子因熱振盪，而放射出的電磁波。物體一方面輻射電磁波，但也同時吸收電磁波。原子做頻率為 f 的振盪時，蒲朗克假設該振盪每次放出（或吸收）的能量是 hf （ $h = 6.63 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒，叫蒲朗克常數）。即原子振盪時，其能量變化是不連續的。

除了熱輻射外，原子或分子也會吸收（或輻射）某些特定頻率的電磁波，而改變原子的能量。在探討原子光譜的吸收或輻射時，愛因斯坦認為每次電磁輻射的能量，應該是集中在一很小的空間，而不是均勻分布在整個波動的範圍內。也就是說，在原子光譜吸收與輻射時，光是以粒子的形態表現出來。光的粒子形態後來被稱為光子（photon）。每個光子的能量 E 、動量 p 與光波的頻率 f 、波長 λ 的關係為

$$E = hf \quad , \quad p = h / \lambda \quad .$$

在粒子模型中，光是由許多能量為 hf ，動量為 h / λ 的粒子組成。1906 年米立坎(Millikan) 開始一系列的光電現象實驗（光照射在金屬上，把電子打出來），幾年後證實光電現象只能以粒子模型來解釋，無法以波動模型來說明。

光的干涉、繞射現象必須用波動模型來解釋，而光電現象（以及後來發現的康普頓效應），必須用粒子模型來解釋。在不同的實驗觀察，光的行為，有時是波，有時是粒子，這稱為波—粒子的二象性。

光的現象在十九世紀一直被認為是波動，但是到了二十世紀初卻發現，在某些情況會表現出粒子的特徵。傳統認知的粒子，是否也會表現出波的行為呢？1924 年得布羅依(de Broglie)在他的博士論文中，提出了一個全新的觀念。他認為所有的物質都帶有一種波，稱為物質波。一個能量為 E ，動量為 p 的粒子，其物質波的波長為 $\lambda = h / p$ ，頻率為 $f = E / h$ 。粒子在某些場合，會表現出波動的性質，很快獲得證實。實驗發現以電子束（或中子束）打擊金屬晶體時，會產生繞射現象，如同 X 射線的繞射一般，而其波長與得布羅依的理論完全一致。粒子具有波的性質，使得在測量粒子的位置及動量時有了內在的限制。不論儀器多麼準確，我們無法同時準確測得粒子的位置與動量。測得粒子位置的不準度 Δx ，與動量的不準度 Δp 之相乘積，恆大於一常數 $h / 2\pi \equiv \hbar$ ，即 $\Delta x \Delta p > \hbar$ 。這也是古典物理沒有的性質，稱之為測不準原理。

得布羅依的物質波到底是什麼量在波動？物質波遵守什麼運動定律？水丁格(Schrödinger)經由推測，寫下了物質波的波動方程式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad .$$

這個公式叫含時間的(time-dependent) 水丁格方程式，是一個質量為 m 粒子，處於位能 $V(x, t)$ 的空間，物質波 $\Psi(x, t)$ 應遵守的方程式。

在位能 V 為 0 時，水丁格方程式的解，其物質波的波長及頻率，與得布羅依的假設一致。在位能不為 0 時，水丁格方程式正確嗎？我們無法從已知的基本原理，來證明水丁格方程式是否正確。物理理論是否正確必須由實驗來證明。對於各種不同的位能，從水丁格方程式計算得到的結果，與實驗結果都完全吻合。因此我們相信水丁格方程式是正確的。如果位能 V 與時間無關，則 $\Psi(x, t)$ 是二個函數的相乘，一個是只與時間有關的函數另一個是只與位置有關的函數，記為 $\psi(x)$ ，則 $\psi(x)$ 應遵守的方程式為

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi,$$

這是穩定態的(steady-state)水丁格方程式。

對於一個位能函數 $V(x)$ ，解水丁格方程式可以得到其波函數 $\psi(x)$ ，由於 $\psi(x)$ 必須滿足某些條件：如 $\psi(x)$ 及 $\frac{d\psi}{dx}$ 須為連續，須為單一值，不能為無限大等。這些要求常使得只有一些特定的 E 值， $\psi(x)$ 才有解。例如質量為 m 的粒子做角頻率為 ω 的簡諧振盪時，其位能為 $V(x) = m\omega^2 x^2 / 2$ 。此位能只有當粒子能量為 $E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega = (n + \frac{1}{2})hf$ 時，水丁格方程式才有解，這裡 n 是正整數，稱為量子數。這結果正是蒲朗克所假設的，簡諧振盪每次改變的能量是 hf 。又如氫原子， V 為庫倫位能（此時要用三維的水丁格方程式），計算得知，只有當 $E = -13.6/n^2$ 電子伏特時，水丁格方程式才有解。這些穩定態的能量也與實驗結果吻合。

水丁格起初並不瞭解物質波到底是什麼量在波動。波函數的物理意義是由波恩(Born)所提出。波函數(絕對值)的平方代表粒子在某處被發現的機率。由於波函數在空間有相當範圍的分佈，我們觀測時，粒子可能在此範圍內的任何位置被發現。粒子在位置 x 附近出現的機率與 $|\psi(x)|^2$ 成正比。這與古典物理中，粒子有明確位置的觀念完全不同。

一個粒子在位能 V 中運動，我們可以從水丁格方程式，求得粒子的能量 E ，以及在此

能量時的波函數 $\psi(x)$ 。此質點的所有性質可以從 $\psi(x)$ 求得。因此水丁格方程式在量子物理的重要性，如同生頓運動定律在古典物理一般。但水丁格方程式所導出的結果，在古典物理中為何看不到呢？原因在於蒲朗克常數的數值非常非常的小。在日常生活的尺度中能量的不連續量太微小了，而無法察覺其不連續性。一般物體的物質波波長，也極短而無法察覺其波動。測不準原理也不影響一般的測量，因為儀器的精確度遠差於測不準原理的要求。

我們以一個簡單的例子來說明。假設有一個質量為 10^{-7} 公斤的灰塵，被限制在一寬度為 10 公分的盒內運動。由水丁格方程式可以算出此灰塵的能量。此灰塵的能量是不連續的。因此，其速率的變化也是不連續，每次的增加(或減少)量為每秒 3.31×10^{-24} 公尺。這個量實在太小了(一個原子的尺寸約為 10^{-10} 公尺)，我們無法測出這麼小的變化。因此，我們認為此灰塵的速率是連續變化的。假設此灰塵的速率為每秒 10^{-6} 公尺，則其物質波之波長 $\lambda = h/p$ 為 6.63×10^{-21} 公尺。此波長太短了，我們根本無法觀測到波動現象。又假設我們測量此灰塵速率的不準度是 0.01%，則由測不準原理，我們測量此灰塵位置的不準度 Δx 約為 1.06×10^{-17} 公尺。這麼準確的測量，是任何精密儀器無法達到的。

對於一個微小的灰塵，我們無法觀測到波動現象。更大的物體，其物質波波長更短，更是無法觀測到波動現象。因此，在日常生活的尺度中，水丁格方程式並無用武之地。但是，對於組成原子的電子，其質量只有 9.11×10^{-31} 公斤。如果把電子由靜止開始，經過 100 伏特電壓的加速，其速率為每秒 5.93×10^6 公尺，其物質波之波長為 1.23×10^{-10} 公尺。這個波長與晶體內原子間的距離相當，是可以觀測到的。把經過 100 伏特電壓加速的電子束，射向金屬薄膜，可以產生如同 X 光繞射相同的現象。因此，在原子的尺度中，波動現象以及能量的不連續性非常重要，物理現象就靠水丁格方程式來決定了。