时间演化

呜哩天才琪露诺

华中科技大学物理学院

日期：2025 年 1 月 21 日

1 时间演化算符和 Schrödinger 方程

设 t_0 时刻，系统的初态为 $|\alpha, t_0; t_0\rangle = |\alpha\rangle$，经过演化，$t$ 时刻系统的状态为 $|\alpha, t_0; t\rangle$. 两个态矢量通过时间演化算符联系起来

$$|\alpha, t_0; t\rangle = \mathcal{U}(t, t_0)\,|\alpha\rangle \tag{1}$$

下面我们讨论概率演化算符应具有的性质.

首先，概率守恒

$$\langle\alpha, t_0; t|\alpha, t_0; t\rangle = \langle\alpha|\alpha\rangle = 1$$

要求 $\mathcal{U}(t, t_0)$ 为幺正算符

$$\mathcal{U}^\dagger(t, t_0)\mathcal{U}(t, t_0) = 1 \tag{2}$$

其次，时间演化算符应该有结合性，即对于 $t_2 > t_1 > t_0$，有

$$\mathcal{U}(t_2, t_0) = \mathcal{U}(t_2, t_1)\mathcal{U}(t_1, t_0) \tag{3}$$

考虑无穷小时间演化算符 $\mathcal{U}(t_0 + \mathrm{d}t, t_0)$，则当 $\mathrm{d}t \to 0$ 时算符变为单位算符

$$\lim_{\mathrm{d}t\to 0}\mathcal{U}(t_0 + \mathrm{d}t, t_0) = 1 \tag{4}$$

我们可以取无穷小时间演化算符为如下形式

$$\mathcal{U}(t_0 + \mathrm{d}t, t_0) = 1 - \frac{\mathrm{i}H_{t_0}\mathrm{d}t}{\hbar} \tag{5}$$

其中厄米算符 H_{t_0} 为 Hamilton 算符，它正是 Hamilton 量对应的算符.

应用时间演化算符的结合性可得

$$\mathcal{U}(t + \mathrm{d}t, t_0) = \mathcal{U}(t + \mathrm{d}t, t)\mathcal{U}(t, t_0) = \left(1 - \frac{\mathrm{i}H_t\mathrm{d}t}{\hbar}\right)\mathcal{U}(t, t_0) \tag{6}$$

则

$$\mathcal{U}(t + \mathrm{d}t, t_0) - \mathcal{U}(t, t_0) = -\mathrm{i}\frac{H_t}{\hbar}\mathcal{U}(t, t_0)\mathrm{d}t \tag{7}$$

即得 Schrödinger 方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{U}(t, t_0) = H_t\,\mathcal{U}(t, t_0) \tag{8}$$

在两边同时右乘 $|\alpha, t_0\rangle$ 得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,|\alpha, t_0; t\rangle = H_t\,|\alpha, t_0; t\rangle \tag{9}$$

下面考虑 Schrödinger 方程的解，分三种情况.

首先，若 H 与时间无关，则 Schrödinger 方程的解为

$$\mathcal{U}(t,t_0)=\exp\left[-\frac{\mathrm{i}H(t-t_0)}{\hbar}\right] \tag{10}$$

其次，若 H 与时间有关，而不同时刻的 H 互相对易，则 Schrödinger 方程的解为

$$\mathcal{U}(t,t_0)=\exp\left[-\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t' H(t')\right] \tag{11}$$

最后，若 H 与时间有关，不同时刻的 H 也不对易，则薛定谔方程的解为 Dyson 级数

$$\mathcal{U}(t,t_0)=1+\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t_0}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_n H(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n) \tag{12}$$

以后，我们讨论的 Hamilton 算符 H 都是与时间无关的.

2 能量本征矢

假设一个力学量 A 与哈密顿量 H 对易，则它们有完备的共同本征矢，我们称之为能量本征矢，其本征值记为 $E_{a'}$

$$H\left|a'\right\rangle=E_{a'}\left|a'\right\rangle \tag{13}$$

则我们可以用 $\left|a'\right\rangle\left\langle a'\right|$ 展开时间演化算符

$$\begin{aligned}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}Ht}{\hbar}\right)&=\sum_{a'}\sum_{a''}\left|a''\right\rangle\left\langle a''\right|\exp\left(-\frac{\mathrm{i}Ht}{\hbar}\right)\left|a'\right\rangle\left\langle a'\right|\\&=\sum_{a'}\sum_{a''}\left|a''\right\rangle\left\langle a''\right|\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_{a'}t}{\hbar}\right)\left|a'\right\rangle\left\langle a'\right|\\&=\sum_{a'}\sum_{a''}\delta_{a'a''}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_{a'}t}{\hbar}\right)\left|a''\right\rangle\left\langle a'\right|\\&=\sum_{a'}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_{a'}t}{\hbar}\right)\left|a'\right\rangle\left\langle a'\right|\end{aligned} \tag{14}$$

将系统的初始状态按 $\left|a'\right\rangle$ 展开

$$\left|\alpha\right\rangle=\sum_{a'}\left|a'\right\rangle\left\langle a'|\alpha\right\rangle \tag{15}$$

于是

$$\left|\alpha,t_0;t\right\rangle=\exp\left(\frac{-\mathrm{i}Ht}{\hbar}\right)\left|\alpha\right\rangle=\sum_{a'}\left\langle a'|\alpha\right\rangle\exp\left(\frac{-\mathrm{i}E_{a'}t}{\hbar}\right)\left|a'\right\rangle \tag{16}$$

可见，系统的含时演化可以分解为不同能量本征态的演化，各个能量本征态的模长不变，只有相位变化.

设初始时刻系统处在能量本征态 $\left|a'\right\rangle$，若我们在 t 时刻对系统的任意力学量 B 进行测量，则期望

$$\begin{aligned}\langle B\rangle&=\left\langle a'\right|\mathcal{U}^\dagger(t,0)B\,\mathcal{U}(t,0)\left|a'\right\rangle\\&=\left\langle a'\right|\exp\left(\frac{\mathrm{i}E_{a'}t}{\hbar}\right)B\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_{a'}t}{\hbar}\right)\left|a'\right\rangle\\&=\left\langle a'\right|B\left|a'\right\rangle\end{aligned} \tag{17}$$

可见，对于处在能量本征态的系统，其任意力学量的期望值都不随时间变化，故我们也称能量本征态为定态. 若初始时刻系统不处于定态，而是处在 $\left|\alpha\right\rangle$ 表征的态，则 t 时刻测量 B 的期望值为

$$\langle B\rangle=\sum_{a'}\sum_{a''}\langle a''|\alpha\rangle^*\langle a'|\alpha\rangle\langle a|B|a''\rangle\exp\left[\frac{-\mathrm{i}(E_{a'}-E_{a''})t}{\hbar}\right] \tag{18}$$

3 Heisenberg 绘景

之前的讨论中，我们认为系统的态矢量随时间演化，而力学量算符是恒定不变的，这称作 Schrödinger 绘景. 但是，我们也可以认为，是力学量本身在随时间演化，而系统的态矢量是恒定不变的，这称作 Heisenberg 绘景.Heisenberg 绘景中的力学量算符为

$$A^{(H)}(t) \equiv \mathcal{U}^{\dagger}(t,t_0)A^{(S)}\mathcal{U}(t,t_0) \tag{19}$$

上标 H 和 S 分别表示 Heisenberg 和 Schrödinger. 容易验证两种绘景下力学量 A 的期望是一致的

$$\begin{aligned} {}_S\langle\alpha,t_0;t|A^{(S)}|\alpha,t_0;t\rangle_S &= \langle\alpha,t_0;t_0|\mathcal{U}^{\dagger}A^{(S)}\mathcal{U}|\alpha,t_0;t_0\rangle \\ &={}_H \langle\alpha,t_0,t|A^{(H)}|\alpha,t_0;t\rangle_H \end{aligned} \tag{20}$$

下面我们来导出 Heisenberg 方程.

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}A^{(H)}}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial\mathcal{U}^{\dagger}}{\partial t}A^{(S)}\mathcal{U} + \mathcal{U}^{\dagger}A^{(S)}\frac{\partial\mathcal{U}}{\partial t} \\ &= -\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\mathcal{U}^{\dagger}H\mathcal{U}\mathcal{U}^{\dagger}A^{(S)}\mathcal{U} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\mathcal{U}^{\dagger}A^{(S)}\mathcal{U}\mathcal{U}^{\dagger}H\mathcal{U} \\ &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[A^{(H)},\mathcal{U}^{\dagger}H\mathcal{U}] \\ &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[A^{(H)},H] \end{aligned} \tag{21}$$

最后一步是因为 H 显然与 $\mathcal{U}$ 对易. 这个方程与经典力学中的

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \{A,H\} \tag{22}$$

是一致的.

4 Schödinger 波动方程

对随时间演化的系统，波函数是位置和时间的函数

$$\psi(\mathbf{x}',t) \equiv \langle\mathbf{x}'|\alpha,t_0;t\rangle \tag{23}$$

因为 ${}_S\langle\mathbf{x}'|$ 不含时，我们可以在 Schödinger 方程两端同乘 ${}_S\langle\mathbf{x}'|$，得到

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{x}'|\alpha,t_0;t\rangle = \langle\mathbf{x}'|H|\alpha,t_0;t\rangle \tag{24}$$

根据

$$\langle\mathbf{x}'|p^2|\alpha\rangle = -\hbar^2\nabla^2\langle\mathbf{x}'|\alpha\rangle \tag{25}$$

可得

$$\left\langle\mathbf{x}'\middle|\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\middle|\alpha,t_0;t\right\rangle = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla'^2\langle\mathbf{x}'|\alpha,t_0;t\rangle \tag{26}$$

而

$$\langle\mathbf{x}'|V(\mathbf{x})|\alpha,t_0;t\rangle = V(\mathbf{x}')\langle\mathbf{x}'|\alpha,t_0;t\rangle \tag{27}$$

于是，推出 Schödinger 波动方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}',t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla'^2\psi(\mathbf{x}',t) + V(\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}',t) \tag{28}$$

若初始时刻系统处在定态 $|a'\rangle$，则

$$\psi(\mathbf{x}',t) = \langle\mathbf{x}'|a',t_0;t\rangle = \langle\mathbf{x}'|a'\rangle\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_{a'}t}{\hbar}\right) \equiv \psi(\mathbf{x}')\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_{a'}t}{\hbar}\right) \tag{29}$$

Schödinger 波动方程变成

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla'^2\psi(\mathbf{x}')+V(\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}')=E\psi(\mathbf{x}') \tag{30}$$

称为定态 Schödinger 波动方程.

5 概率密度与概率流

设描述粒子状态的波函数是 $\psi(\mathbf{x}',t)$，则 t 时刻在 $\mathbf{x}'$ 附近单位体积内观测到粒子的概率为

$$\omega(\mathbf{x}',t)=\psi^*(\mathbf{x}',t)\psi(\mathbf{x}',t) \tag{31}$$

概率密度随时间的变化率为

$$\frac{\partial\omega}{\partial t}=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi \tag{32}$$

由 Schödinger 方程和它的复共轭方程可得

$$\frac{\partial\omega}{\partial t}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*) \tag{33}$$

定义概率流密度

$$\mathbf{J}\equiv\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^* \tag{34}$$

则

$$\frac{\partial\omega}{\partial t}+\nabla\cdot\mathbf{J}=0 \tag{35}$$

这和电荷守恒定律的形式是一致的. 把它写成积分形式

$$\int_V\frac{\partial\omega}{\partial t}\mathrm{d}V+\oint_S\mathbf{J}\cdot\mathrm{d}\mathbf{S}=0 \tag{36}$$

等式左边第一项表示单位时间内某粒子出现在体积 V 内概率的增加，第二项表示单位时间内粒子流过边界 S 的概率.

6 一维定态问题

6.1 一维无限深方势阱

设粒子被束缚在如图(1)所示的一维无限深方势阱中，则其 Schödinger 方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V\right)\psi(x)=E\psi(x)$$

其中势能

$$V(x)=\begin{cases}0 & 0<x<a\\ +\infty & \text{else}\end{cases}$$

结合边界条件，解之可得，势阱中粒子的能级是分立的

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2},n=1,2,\cdots \tag{37}$$

波函数的解就是我们常见的驻波解

$$\psi(x)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & 0<x<a\\ 0 & \text{else}\end{cases} \tag{38}$$

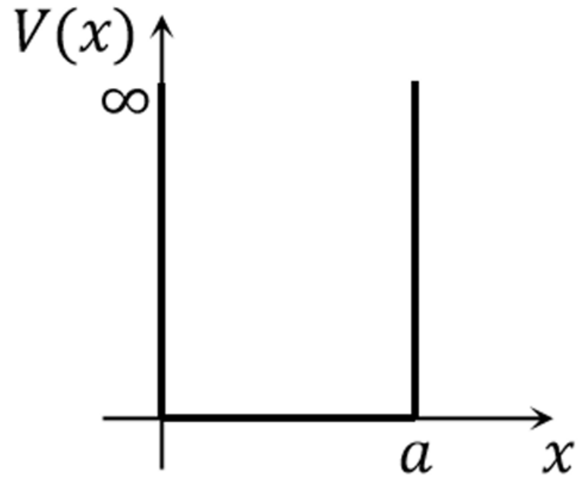

图 1: 一维无限深方势阱

6.2 方势垒，量子隧穿

一粒子自负半轴经过如图(2)所示的方势垒. 在自由区域，定态 Schödinger 方程为

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi(x)=0$$

$x<0$ 区域存在入射波和反射波，方程的解取为

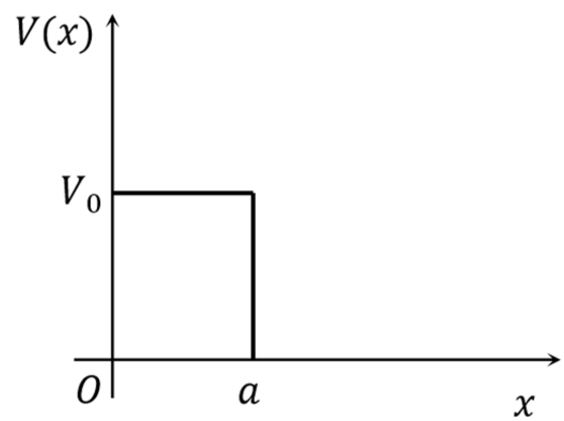

图 2: 方势垒

$$\psi(x)=e^{\mathrm{i}k_1x}+Re^{-\mathrm{i}k_1x} \tag{39}$$

$x>a$ 区域只存在透射波，方程的解取为

$$\psi(x)=Te^{\mathrm{i}k_1x} \tag{40}$$

其中 $k_1=\dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

在势垒区，定态 Schödinger 方程为

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}\right]\psi(x)=0$$

当 $E > V$ 时，解具有平面波的形式

$$\psi(x) = Ae^{\mathrm{i}k_2x} + Be^{-\mathrm{i}k_2x} \tag{41}$$

其中 $k_2 = \dfrac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar}$ 由边界条件可计算反射系数与透射系数

$$r \equiv |R|^2 = \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2a}{4k_1^2k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2a} \tag{42}$$

$$t \equiv |T|^2 = \frac{4k_1^2k_2^2}{4k_1^2k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2a} \tag{43}$$

当 $k_2a = n\pi$ 时，透射率 $T = 1$，粒子完全透过势垒，这与光学中的法布里珀罗干涉仪极其相似. 这些峰对应的能级为

$$E_n = V + \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \tag{44}$$

当 $E < V$ 时，解具有衰减的形式

$$\psi(x) = Ae^{k_2x} + Be^{-k_2x} \tag{45}$$

其中 $k_2 = \dfrac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}$ 由边界条件可计算反射系数与透射系数

$$r \equiv |R|^2 = \frac{(k_1^2 + k_2^2)^2 \sinh^2 k_2a}{4k_1^2k_2^2 + (k_1^2 + k_2^2)^2 \sinh^2 k_2a} \tag{46}$$

$$t \equiv |T|^2 = \frac{4k_1^2k_2^2}{4k_1^2k_2^2 + (k_1^2 + k_2^2)^2 \sinh^2 k_2a} \tag{47}$$

可见，在量子世界中，粒子对比自身能量高的势垒，将有 $\dfrac{1}{k_2}$ 的穿透深度. 这种现象叫做量子隧穿.

6.3 谐振子

一维谐振子的 Hamilton 量是

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2x}{2} \tag{48}$$

定义湮灭算符和产生算符

$$a \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{\mathrm{i}p}{m\omega}\right), a^\dagger \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x - \frac{\mathrm{i}p}{m\omega}\right) \tag{49}$$

计算可得 $[a, a^\dagger] = 1$ 以及 $a^\dagger a = \dfrac{H}{\hbar\omega} - \dfrac{1}{2}$. 定义 $N \equiv a^\dagger a$，则 $H = \hbar\omega\left(N + \dfrac{1}{2}\right)$，$H$ 和 N 有完备的共同本征矢，设 $|n\rangle$ 是 N 的对应本征值 n 的本征矢，则 $|n\rangle$ 是 H 的本征矢，对应的能量本征值为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{50}$$

可以证明 $[N, a] = -a$ 以及 $[N, a^\dagger] = a^\dagger$，从而 $Na^\dagger|n\rangle = (n+1)a^\dagger|n\rangle$ 且 $Na|n\rangle = (n-1)a|n\rangle$. 故 $a^\dagger|n\rangle$ 也是 N 的本征矢，对应本征值为 $n+1$，于是它也是 H 的本征矢，对应的能量本征值为 $E_n + \hbar\omega$，$a^\dagger$ 的物理意义便十分明显了：它的的作用就是在体系中产生一个频率为 ω 的能量子. 同样地，$a|n\rangle$ 是 H 的本征矢，对应的能量本征值为 $E_n - \hbar\omega$，它的作用就是在体系中湮灭一个频率为 ω 能量子.

因为 $a|n\rangle$ 的本征值为 $n-1$，且 N 无简并，所以 $a|n\rangle = c|n-1\rangle$，其中 c 为待定常数. 点乘可得 $n = \langle n|N|n\rangle = \langle n|a^\dagger a|n\rangle = |c|^2$，其中假定 $|n\rangle$ 已归一化，故 $c = \sqrt{n}$，故 $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$. 同理 $a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$.

正定性要求本征值 $n \geq 0$. 其次，不能有 $0 < n < 1$，否则将 a 作用于 $|n\rangle$ 会得到 $|n-1\rangle$，它的本征值小于 0. 于是 n 只能取非负整数.n 的最小允许值为 0，对应零点能

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{51}$$

$n = 0$ 对应的本征方程为 $a\,|0\rangle = 0$，我们代入湮灭算符的具体形式，可以解得

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \tag{52}$$

通过将产生算符连续地作用于基态，可以得到第 n 能级的波函数.

我们当然也可以通过直接解定态 Schödinger 方程得到谐振子的波函数，其结果如下

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \tag{53}$$

其中

$$H_n(x) \equiv (-1)^n e^{x^2} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} e^{-x^2} \tag{54}$$

为 Hermit 多项式.