11：薛定谔波动方程

#Quantum_Mechanics

现在我们要做量子力学中的一个主线任务：考察薛定谔绘景下，态矢量在坐标表象下的演化，也就是所谓波函数：

$$\psi(x',t)=\langle x'|\alpha,t_0;t\rangle$$

我们仍然考虑单个粒子的情形，它的哈密顿算符是：

$$H=\frac{P^2}{2m}+V(X)$$

其中 $V(X)$ 也是一个厄米算符。那么 $V(X)$ 在连续基底 x 下的表示是：

$$\langle x''|V(X)|x'\rangle=V(x')\delta(x'-x'')$$

我们写下态矢 $|\alpha\rangle$ 满足的薛定谔方程，并且两侧乘以左矢 $\langle x'|$，得到：

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

利用第一章推导的结论，我们可以将上式写为：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x'|\alpha,t_0;t\rangle=-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla'^2\langle x'|\alpha,t_0;t\rangle+V(x')\langle x'|\alpha,t_0;t\rangle$$

这就是所谓薛定谔波动方程，从它出发构建的力学是所谓波动力学。很多量子力学教材从这个方程开始，然而，从我们的推导中，可以明显看出它只是薛定谔方程的一个特例。

我们来看一个特殊情况：假如系统初始时处在一个能量本征态 $|a'\rangle$，那么在前面已经讨论过，系统的演化是：

$$\langle x'|a',t_0;t\rangle=\langle x'|a'\rangle\exp\left(-\frac{iE_{a'}t}{\hbar}\right)$$

将它代入上面的薛定谔波动方程，就得到：

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla'^2\langle x'|a'\rangle+V(x')\langle x'|a'\rangle=E_{a'}\langle x'|a'\rangle$$

在这种连续谱的情况下，我们一般不强调观测量 A 是什么，因为实质上我们只是要找一个和 H 对易的观测量，我们可以直接将 $A = A(X, P)$ 选为 H 自己。因此，我们一般省略书写 a'，直接将能量本征矢在 $|x\rangle$ 基底上的投影记作本征函数 $u_E(x')$。因此我们就得到了不含时的薛定谔方程，它指出了坐标表象下的能量本征矢（也就是能量本征函数）满足的条件：

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla'^2 u_E(x') + V(x')e_E(x') = Eu_E(x')$$

要想求解这个方程，需要一些边界条件。例如，如果我们想要找一个 $E < \lim_{|x'|\to\infty} V(x')$ 的解（注意：这意味着粒子被约束在一个势阱中），那么需要边界条件：$\lim_{|x'|\to\infty} u_E(x') \to 0$。由于 $u_E(x')$ 其实就是粒子的概率振幅，因此这意味着粒子被约束在有限的区域内。从偏微分方程理论中得知，上面的方程只对特定的、离散的 E 有非平凡解，这就给出了能级的量子化。

接下来我们仔细研究一下波函数。我们定义概率密度：

$$\rho(x', t) = |\psi(x', t)|^2 = |\langle x'|\alpha. t_0; t\rangle|^2$$

使用含时薛定谔方程可以导出概率密度的连续性方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot j = 0$$

其中 $j(x, t)$ 被称为概率通量：

$$j(x, t) = -\left(\frac{i\hbar}{2m}\right)[\psi^\star \nabla\psi - (\nabla\psi^\star)\psi] = \left(\frac{\hbar}{m}\right)\mathrm{Im}(\psi^\star\nabla\psi)$$

可以验证，只有在 $V(x)$ 是实数，或者说 $V(X)$ 是厄米算符的时候，我们才有连续性方程。否则，在复数势下，粒子可能凭空消失。此外，概率通量和粒子动量的均值有关：

$$\int d^3x\; j(x, t) = \frac{\langle p\rangle_t}{m}$$

刚才我们定义 $\rho = \psi^2$，现在我们反过来，将 ψ 使用 ρ 来表达。由于 ψ 是复数，因此我们将其写成：

$$\psi(x, t) = \sqrt{\rho(x, t)}\exp\left(\frac{iS(x, t)}{\hbar}\right)$$

这里的 S 就是一个相位。 注意到：

$$\psi^\star \nabla \psi = \sqrt{\rho}\nabla(\sqrt{\rho}) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)\rho\nabla S$$

与上面 $j(x,t)$ 的表达式对比，可以知道 $j(x,t)$ 能写成：

$$j(x,t) = \frac{\rho\nabla S}{m}$$

因此。相位 S 决定了概率通量。

现在我们考虑薛定谔方程的经典极限：将 $\psi^\star \nabla \psi = \sqrt{\rho}\nabla(\sqrt{\rho}) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)\rho\nabla S$ 插入含时薛定谔方程中，可以得到一个及其复杂的东西：

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left[\nabla^2\sqrt{\rho} + \left(\frac{2i}{\hbar}\right)(\nabla\sqrt{\rho})\cdot(\nabla S) - \left(\frac{1}{\hbar^2}\right)\sqrt{\rho}|\nabla S|^2 + \left(\frac{i}{\hbar}\right)\sqrt{\rho}\,\nabla^2 S\right] + \sqrt{\rho}V$$
$$= i\hbar\left[\frac{\partial\sqrt{\rho}}{\partial t} + \left(\frac{i}{\hbar}\right)\sqrt{\rho}\frac{\partial S}{\partial t}\right]. \qquad (2.200)$$

但是我们现在考虑的是经典极限，于是我们要将普朗克常数趋于 0，这将导致 $\hbar|\nabla^2 S| \ll |\nabla S|^2$，这样，上面的方程就变成了：

$$\frac{1}{2m}|\nabla S(x,t)|^2 + V(x) + \frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = 0$$

回忆一下，经典力学中 $p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}$，因此如果 $S(x,t)$ 是经典作用量，那么上式就是经典力学中的哈密顿-雅可比方程。
能量本征态（稳态）对应一个能量为常值的经典系统，这个时候，系统的作用量是可分的：

$$S = \int 2T(x)dt - \int Edt = W(x) - Et$$

随着时间变长，等作用量面 $S(x,t)$ 的传播就像是光线波阵面的传播一样。粒子的速度方向 $P = \nabla S$ 也就是光线传播的方向（二者都沿着垂直于等作用量面的方向运动），这就是所谓“光力类比”。