1.4 Schrödinger方程

牛顿力学告诉我们，一个质点的运动方程为

$$f = ma \tag{1.71}$$

加速度a由惯性质量和所受外力$f = -\nabla V$决定。比如考虑一个质点的自由落体运动, $f = mg$, 确定其运动状态$x(t), \dot{x}(t)$, 只需要知道$x(t=0)$ 和$\dot{x}(t=0)$.

牛顿力学的一个等效形式是哈密顿力学。引入哈密顿量

$$H = \frac{p^2}{2m} + V, \tag{1.72}$$

运动方程改写为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H}{\partial x}, \qquad \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial p} \tag{1.73}$$

粒子的运动状态由时刻t的动量$p(t)$和位置$x(t)$描述。原则上都可以准确知道，如果初始条件$p(0)$和$x(0)$已知的话. 比如上面提到的质点自由落体运动，$V(x) = -mgx$. 容易验证，可以得到和牛顿力学一样的结果, 其中$p(t) = m\dot{x}(t)$.

现在我们知道微观粒子的运动状态要用波函数来描述, 而运动状态会随时间变化. 那么这一变化遵从什么样的规律呢？ 量子力学的开山鼻祖之一Schrödinger猜出了答案, 这就是下面的Schrödinger 方程:

$$i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi = (\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V})\Psi. \tag{1.74}$$

这一方程适用于坐标和动量波函数, 只要带入算符的相应具体表达就可以了.

在坐标表象下, 该方程的一维形式为

$$i\hbar\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = [\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)]\Psi(x,t). \tag{1.75}$$

在三维空间则为

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} &= [\frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla)\cdot(-i\hbar\nabla) + V(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r},t) \\ &= [\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r},t). \end{aligned} \tag{1.76}$$

这一方程与描述弹性波的方程非常类似, 故也称**波动方程**. 数学上看它是我们熟悉的偏微分方程, 要注意的是 波函数可以是复数.

如果我们知道了$\Psi(x,0)$, (其实也就知道了$\langle x\rangle(0)$, $\langle p\rangle(0)$), 就可以求出$\Psi(x,t)$, 进而求出$\langle x\rangle(t)$和$\langle p\rangle(t)$. 以后我们会看到，这些期望值随时间的演化与经典力学给出的结果是完全一样的。

1.5 Seq的讨论：几率守恒与几率流

我们知道粒子的在空间的几率密度分布$\rho(x,t)$由波函数的模方给出

$$\rho(x,t) = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t) = |\Psi(x,t)|^2. \tag{1.77}$$

假设在零时刻，波函数的满足归一化

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x,0)\mathrm{d}x = 1 \tag{1.78}$$

如果Schrödinger 方程式正确的，那么以后任意时刻的波函数都是确定的，都应该满足归一化.

我们来证明这一点.

考虑

$$\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial t}|\Psi(x,t)|^2 \mathrm{d}x \tag{1.79}$$

利用求导法则

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(x,t)|^2 = \Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\Psi \tag{1.80}$$

根据S-eq (1.75)和其复共轭方程，考虑到$V(x)$是实数，我们得到

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(x,t)|^2 &= \frac{i\hbar}{2m}(\Psi^*\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}\Psi) \\ &= \frac{\partial}{\partial x}[\frac{i\hbar}{2m}(\Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x}\Psi)]\end{aligned} \tag{1.81}$$

因此

$$\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 \mathrm{d}x = \frac{i\hbar}{2m}(\Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x}\Psi)|_{-\infty}^{\infty} \tag{1.82}$$

由于$\Psi(x,t)$在正负无穷远处必须趋于零（否则无法归一化，有物理意义的波函数都是可以归一化的），因此

$$\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 \mathrm{d}x = 0 \tag{1.83}$$

这样我们就证明了积分是常数，也就是Seq的解是归一的.

我们把以上讨论推广到3维空间.

根据Schrödinger 方程和它的复共轭方程（两边同时取复共轭, 并注意到V是实函数）:

$$i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V)\Psi \tag{1.84}$$

和

$$-i\hbar\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = (\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V)\Psi^*. \tag{1.85}$$

得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Psi^*\nabla^2\Psi - \Psi\nabla^2\Psi^*). \tag{1.86}$$

利用公式

$$\nabla\cdot(\Psi^*\nabla\Psi) = \nabla\Psi^*\cdot\nabla\Psi + \Psi^*\nabla^2\Psi, \tag{1.87}$$

我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\cdot(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*), \tag{1.88}$$

也就是

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r},t) = \frac{i\hbar}{2m}\nabla\cdot(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*). \tag{1.89}$$

我们来定义一个矢量

$$\begin{aligned}\mathbf{j}(\mathbf{r},t) &= -\frac{i\hbar}{2m}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) \\ &= \frac{1}{2m}(\Psi^*\hat{\mathbf{p}}\Psi - \Psi\hat{\mathbf{p}}\Psi^*) \\ &= \frac{1}{2}(\Psi^*\hat{\mathbf{v}}\Psi - \Psi\hat{\mathbf{v}}\Psi^*),\end{aligned} \tag{1.90}$$

其中$\hat{\mathbf{v}} \equiv \hat{\mathbf{p}}/m$, 是粒子的速度算符. 于是Eq.(1.89)可以写成

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r},t) = -\nabla\cdot\mathbf{j}. \tag{1.91}$$

我们回忆一下流体的连续性方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_f(\mathbf{r},t) = -\nabla\cdot(\rho_f\mathbf{v}). \tag{1.92}$$

其中ρ_f是流体的(分子)密度, $\rho_f\mathbf{v}$ 是流量密度: 单位时间通过单位面积的流体的 (分子)数目).

注意到流体的密度与粒子的几率密度类似, $\mathbf{j}$的经典对应正是**几率密度与速度的乘积**, 我们发现 Eq.(1.91)描述的正是几率的连续性, 或者说是几率守恒的微观表达式. $\mathbf{j}(\mathbf{r},\mathbf{t})$为单位时间通过单位面积的几率.

如果我们考虑一个封闭空间τ内的几率随时间的变化, 这一物理意义可以看得更清楚. 利用高斯定理,

$$\frac{d}{dt}\int_\tau \rho d\tau = -\oint_S \mathbf{j}\cdot d\mathbf{S}, \tag{1.93}$$

这里S是包围τ的表面, $d\mathbf{S}$ 是矢量面元. 上式表明, 粒子出现在空间τ内的几率的时间变化率 取决于粒子几率流密度在空间表面的积分, 也就是流入流出之差. 这是几率守恒方程的积分形式.

当空间τ趋于无穷大，即整个空间，包围它的表面就在 无穷远处，波函数在无穷远处趋于零，于是Eq.(1.93)变成

$$\frac{d}{dt}\int_\infty \rho d\tau = 0 \tag{1.94}$$

我们得到了跟一维情况一样的结论：Seq 保证归一化不变.

分析一下$\mathbf{j}$的量纲是有益的. 根据几率守恒方程(1.91), 考虑到在d维空间, $[\rho] = 1/L^d$, 容易得到$[\mathbf{j}] = \frac{L}{TL^d} = \frac{1}{TL^{d-1}}$. 由于$L^{d-1}$表示广义的面积, 此量纲正反映了它的物理意义: 单位时间通过单位截面的几率. 对于一维情况, $[\mathbf{j}] = 1/T$, 实际上就是单位时间通过一点(一维空间的截面)的几率.

如果粒子带电荷q, 我们就可以根据几率流密度来计算电流密度. 假设有N个同样的粒子,按同样的波函数运动. 那么根据几率的定义, 单位时间通过单位截面的粒子数就是$N\mathbf{j}$, 电流密度就是$Nq\mathbf{j}$. 可以认为一个粒子带来的电流密度就是 $q\mathbf{j}$.

考虑一个粒子的平均位置$\langle x\rangle$. 由于波函数随时间演化，平均位置也会变化。据此可以**定义速度**

$$v = \frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} = \int x\frac{\partial}{\partial t}\rho dx = \frac{i\hbar}{2m}\int x\frac{\partial}{\partial x}(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x} - \frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi)\mathrm{d}x \tag{1.95}$$

上式利用了(1.88). 分部积分，并考虑的'正常波函数'在无穷远处为零（否则无法归一化），得到

$$v = -\frac{i\hbar}{2m}\int(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x} - \frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi)\mathrm{d}x \tag{1.96}$$

对后一项再作一次分部积分，得

$$v = \frac{-i\hbar}{m}\int(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x})\mathrm{d}x = \frac{\langle p\rangle}{m}. \tag{1.97}$$

我们看到这样定义的速度就是动量期望值除以质量。 这从速度和动量的关系的角度给出了动量算符. (注意：在每个瞬间，都有一个动量期望值， 它给出一个速度).

任意一个波函数$\Psi(\mathbf{r},t)$ 都可以写成

$$|\Psi(\mathbf{r},t)|\exp[i\alpha(\mathbf{r},t)]=\sqrt{\rho(\mathbf{r},t)}\exp[i\alpha(\mathbf{r},t)].$$

其中$\alpha(\mathbf{r},t)$是相位.

我们来计算其几率流密度. 在某一时刻, 波函数在某一位置$\mathbf{r}$的取值可以写成 $\Psi=|\psi|e^{i\alpha(\mathbf{r})}$. 于是

$$\begin{aligned}\mathbf{j}(\mathbf{r})&=-\frac{i\hbar}{2m}\{|\psi|e^{-i\alpha}[(\nabla|\psi|)e^{i\alpha}+i\nabla\alpha e^{i\alpha}|\psi|]-|\psi|e^{i\alpha}[(\nabla|\psi|)e^{-i\alpha}-i\nabla\alpha e^{-i\alpha}|\psi|]\}\\&=|\psi|^2\frac{\hbar}{m}\nabla\alpha.\end{aligned}\tag{1.98}$$

我们看到, 粒子在空间某处的几率流密度是由其波函数相位的梯度决定的! **波函数的相位在量子力学里具有重要的物理意义**.