

补充内容

§5.2 薛定谔方程

物理量期望值随时间的演化

薛定谔方程的一个重要特例，是 $t=0$ 时刻的态矢为 $\hat{H}$ 的本征态 $|u(t_0=0)\rangle = |E_i\rangle$ ，相应 t 时刻的态矢记为 $|u(t)\rangle = |E_i, t\rangle$ 。利用时间演化算符的表达式显然有

$$|E_i, t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |E_i\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t} |E_i\rangle \quad 5.2.8$$

因此 $|E_i, t\rangle$ 仍然是哈密顿量算符的本征态， $\hat{H} |E_i, t\rangle = E_i |E_i, t\rangle$ ，时间演化的效果只是体现为一个依赖于本征能量的相因子。相应的，任意力学量 $\hat{B}$ 关于态矢 $|u(t)\rangle = |E_i, t\rangle$ 的期望值不随时间变化，

$$\langle \hat{B} \rangle(t) = \langle u(t) | \hat{B} | u(t) \rangle = \langle E_i, t | \hat{B} | E_i, t \rangle = \langle E_i | \hat{B} | E_i \rangle \quad 5.2.9$$

因此能量本征态通常被称为定态 (stationary state)。

为了考虑更一般的情形，可以将时间演化算符方便地用能量本征态展开

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \sum_{i,j} |E_i\rangle \langle E_i | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} | E_j \rangle \langle E_j | = \sum_i |E_i\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t} \langle E_i | \quad 5.2.10$$

对于任意一个态矢 $|u(t)\rangle$ ，若

$$|u(0)\rangle = \sum_i |E_i\rangle \langle E_i | u(0) \rangle = \sum_i c_i |E_i\rangle \quad 5.2.11$$

则 t 时刻

$$|u(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |u(0)\rangle = \sum_i |E_i\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t} \langle E_i | u(0) \rangle = \sum_i c_i e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t} |E_i\rangle \quad 5.2.12$$

我们看到，当用能量本征态作为基矢来展开 $|u(t)\rangle$ 时，相应的展开系数是时间周期振荡的函数，但系数的模保持不变。由概率解释知道，**能量本征态在 $|u(t)\rangle$ 中出现的概率不随时间改变**。这是采用能量本征态作为基矢的展开所具有的特点。

从 5.2.12 式很容易得到任意力学量 $\hat{B}$ 关于态矢 $|u(t)\rangle$ 的期望值随时间的变化，

$$\langle \hat{B} \rangle(t) = \langle u(t) | \hat{B} | u(t) \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j e^{-\frac{i}{\hbar}(E_j - E_i)t} \langle E_i | \hat{B} | E_j \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j B_{ij} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_j - E_i)t} \quad 5.2.13$$

从 5.2.13, 可以进一步得到力学量期望值所满足的运动方程

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{B} \rangle(t) &= \frac{d}{dt} \langle u(t) | \hat{B} | u(t) \rangle = \left\langle \frac{d}{dt} u(t) \right| \hat{B} | u(t) \rangle + \langle u(t) | \hat{B} \left| \frac{d}{dt} u(t) \right\rangle \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \hat{H} u(t) | \hat{B} | u(t) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle u(t) | \hat{B} | \hat{H} u(t) \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle u(t) | [\hat{B}, \hat{H}] | u(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{B}, \hat{H}] \rangle(t) \end{aligned} \quad 5.2.14$$

从上式可以看出, 如果力学量算符 $\hat{B}$ 和哈密度算符对易, 那么, 其关于任意状态 $|u(t)\rangle$ 的期望值都不随时间变化, 这样的物理量被称为**守恒量**。本书第 8 章将更系统地讨论守恒量, 及其与对称性的关系。如果对 5.2.14 式两边再次对时间求导, 可以得到

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{B} \rangle(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \langle u(t) | [[\hat{B}, \hat{H}], \hat{H}] | u(t) \rangle \quad 5.2.15$$

艾伦费斯特定理

从 5.2.15 可以推导出著名的艾伦费斯特定理 (Ehrenfest theorem)。考虑 $\hat{B} = \hat{x}$, 即坐标算符, 则有

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle u(t) | [\hat{x}, \hat{H}] | u(t) \rangle \quad 5.2.16$$

对应于一般形式的哈密顿算符,

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

利用对易关系

$$\begin{aligned} [\hat{x}, F(\hat{p})] &= i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{p}} F(\hat{p}) \\ [\hat{p}, G(\hat{x})] &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{x}} G(\hat{x}) \end{aligned} \quad 5.2.17$$

可得

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle(t) = \langle u(t) | \frac{\hat{p}}{m} | u(t) \rangle \equiv \frac{\langle \hat{p} \rangle(t)}{m} \quad 5.2.18$$

这个公式和经典力学中速度与动量之间的关系式有相同的形式。进一步利用 5.2.15 可以得到

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{x} \rangle(t) &= \frac{1}{(i\hbar)^2} \langle u(t) | \left[\left[\hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right], \hat{H} \right] | u(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle u(t) | \left[\frac{\hat{p}}{m}, \hat{H} \right] | u(t) \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle u(t) | \left[\frac{\hat{p}}{m}, V(\hat{x}) \right] | u(t) \rangle = -\frac{1}{m} \langle u(t) | \frac{\partial V}{\partial \hat{x}} | u(t) \rangle \end{aligned}$$

从而得到

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{x} \rangle(t) = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial \hat{x}} \right\rangle \quad 5.2.19$$

很容易看出，上面的公式与经典力学中的牛顿第二定律有直接的对应关系。这个结果是由荷兰物理学家艾伦费斯特 (P. Ehrenfest) 首先推导出来，因此被称为艾伦费斯特定理。这个定理在理论化学反应动力学中有着非常重要的应用。

【例 5.2.1】电子自旋在均匀磁场中的进动

电子自旋在均匀磁场中的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{e}{m_e c} \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} \quad 5.2.20$$

取均匀磁场方向为 z 方向，则

$$\hat{H} = -\frac{eB}{m_e c} \hat{S}_z \equiv \omega \hat{S}_z \quad 5.2.21$$

其中 $\omega \equiv |e|B/m_e c$ 为电子自旋的进动频率。显然，能量本征态就是 $\hat{S}_z$ 的本征态

$|s_z \pm\rangle \equiv |\pm\rangle$ ，对应的能量本征值为 $E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \hbar \omega$ 。因此，时间演化算符（取 $t_0 = 0$ ）

可以写为

$$\hat{U}(t, 0) = \exp \left(\frac{-i\omega t}{\hbar} \hat{S}_z \right). \quad 5.2.22$$

初始时刻 $t=0$ 时的状态可一般地写为 $|u(0)\rangle = c_+ |+\rangle + c_- |-\rangle$ ，则任意 t 时刻的态矢为

$$|u(t)\rangle = c_+ \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right)|+\rangle + c_- \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right)|-\rangle \quad 5.2.23$$

首先考虑初始状态为 $\hat{s}_z$ 的本征态（也即能量本征态） $|s_z+\rangle$ ，即 $c_+ = 1$ ， $c_- = 0$ ，

显然，任意 t 时刻，体系始终处在 $|s_z+\rangle$ ，只是相位随时间作周期性变化。

进一步考虑初始状态为 $\hat{s}_x$ 的本征态 $|s_x+\rangle$ ，即 $c_{\pm} = 1/\sqrt{2}$ ，这种情况下，任意 t 时刻体系的状态为

$$|u(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right)|+\rangle + \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right)|-\rangle \right] \quad 5.2.24$$

很容易得到 t 时刻体系处在 $\hat{s}_x$ 的本征态 $|s_x\pm\rangle$ 的概率为

$$\begin{aligned} P_{s_x\pm}(t) &= \left| \langle s_x\pm | u(t) \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle + | \pm \langle - |) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left[e^{-\frac{i\omega t}{2}} |+\rangle + e^{\frac{i\omega t}{2}} |-\rangle \right] \right|^2 \\ &= \frac{1}{4} \left| e^{-\frac{i\omega t}{2}} \pm e^{\frac{i\omega t}{2}} \right|^2 = \begin{cases} \cos^2 \frac{\omega t}{2}, & \text{for } |s_x+\rangle \\ \sin^2 \frac{\omega t}{2}, & \text{for } |s_x-\rangle \end{cases}. \end{aligned} \quad 5.2.25$$

进一步很容易得到 t 时刻的期望值

$$\langle S_x \rangle(t) = \frac{\hbar}{2} \cos \omega t, \quad \langle S_y \rangle(t) = \frac{\hbar}{2} \sin \omega t, \quad \langle S_z \rangle(t) = 0. \quad 5.2.26$$

【练习】证明 5.2.26.

能量-时间不确定性关系

除了坐标-动量不确定性关系之外，能量-时间不确定关系也广为人知，但是，这两种不确定关系的根源不尽相同。前者源于坐标和动量算符之间的不对易性，但由于时间并不是一个算符，并不对应于一个动力学量，因此，能量-时间不确定性关系具有不同的含义，这里对此作简要的讨论。

首先定义关联幅度（correlation amplitude）的概念。关联幅度定义为 t 时刻的体系态矢 $|u(t)\rangle$ 与初始时刻体系态矢 $|u(0)\rangle$ 的内积，

$$C(t) = \langle u(0) | u(t) \rangle = \langle u(0) | \hat{U}(t, 0) | u(0) \rangle, \quad 5.2.27$$

显然, $c(t)$ 表征了 t 时刻体系的状态与初始时刻体系状态的关联度, 其模表征了两个时刻体系状态的相似性。

作为一个特例, 如果体系初始状态是体系的某个能量本征态 $|u(0)\rangle = |E_i\rangle$, 这时 t 时刻的关联幅度为 $C(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_i t\right)$, 其模始终为 1, 表明体系始终处在同一物理状态中, 这和能量本征态对应于体系定态的图像是一致的。

考虑更一般的情形, 体系的初始状态对应于很多能量本征态的线性叠加 $|u(0)\rangle = \sum_i c_i |E_i\rangle$, 根据之前的结果, 相应的关联幅度为,

$$C(t) = \sum_i |c_i|^2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_i t\right) \quad 5.2.28$$

上式表明, 对于一般情形, 关联幅度是一系列以不同频率振荡的项的加和(叠加)。当时间 t 很大时, 不同项之间一般来说存在很强互相抵消作用, 使得 $C(t)$ 的模随时间迅速减小。对于很多实际体系, 在所关注的能量范围内可以认为存在很多能量很接近的能量本征态, 形成几乎连续的能量本征谱, 比如凝聚相中分子的振动激发态, 虽然单个分子的振动能级是分立的, 但由于凝聚相中大量分子的存在及其相互作用, 使得整个体系的能量谱几乎是连续的。这种情况下, 对态的加和可以用积分来代替,

$$C(t) = \int dE |g(E)|^2 \rho(E) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad 5.2.29$$

其中 $\rho(E)$ 表示态密度, $g(E)$ 和展开系数 c_i 对应, 并且满足归一化条件

$$\int dE |g(E)|^2 \rho(E) = 1. \quad 5.2.30$$

显然, $|g(E)|^2 \rho(E)$ 具有概率密度的含义, 在实际体系中, 通常表现为以某个能量 E_0 为中心、宽度为 ΔE 的峰状分布; 为了简化起见, 可以用高斯函数来代替

$$|g(E)|^2 \rho(E) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta E}} \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{2(\Delta E)^2}\right] \quad 5.2.31$$

代入 5.2.29, 利用高斯积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a}{2}x^2 + bx} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{2a}} \quad 5.2.32$$

可以得到

$$C(t) = \exp \left(-\frac{(\Delta E)^2 t^2}{2\hbar^2} - \frac{i}{\hbar} E_0 t \right) \quad 5.2.33$$

上式表明，体系从初始状态演化了时间间隔 $\Delta t \cong \frac{\hbar}{\Delta E}$ 之后，关联幅度的模迅速衰减。 Δt 表征了体系能多久保持原来状态的特征时间（相当于寿命），它与体系在能量上不确定性 ΔE 之间存在

$$\Delta E \cdot \Delta t \cong \hbar. \quad 5.2.34$$

这个关系被称为能量-时间不确定性关系。

习题

1. 设 $t=0$ 时，电子处于 $\hat{s}_x$ 的本征态 $|s_x+\rangle$ ，用海森堡表象求解电子在恒定 z 方向磁场 B 中的进动：

$$\hat{H} = -\left(\frac{eB}{mc}\right)\hat{S}_z = \omega \hat{S}_z$$

获得 $\langle \hat{s}_x \rangle, \langle \hat{s}_y \rangle, \langle \hat{s}_z \rangle$ 随时间的变化。

2. 一个粒子的三维运动

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{x}})$$

通过计算 $[\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \hat{H}]$ 获得

$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m} \right\rangle - \langle \hat{\mathbf{x}} \cdot \nabla V \rangle$$

如果方程左侧为零，得到维里定理的量子力学形式。在什么情况下是这样的结果？

3. $t=0$ 时，一维自由粒子的波函数为一个高斯波包

$$\psi(x) = \left(\frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\sigma}\right)^2}$$

在薛定谔表象中求解 t 时刻的波函数，与 (5.6.11) 比较，说明波包随时间越来越弥散。

4. 请用海森堡表象求解一维谐振子体系坐标与动量算符随时间演化的问题。如果初始状态是基态 $\langle x|_0\rangle$ 平移一段距离 s ，坐标与动量的平均值随时间的变化有什么特征？
5. 在海森堡表象中推导艾伦费斯特定理。
6. 证明

$$[\hat{x}, F(\hat{p})] = i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{p}} F(\hat{p})$$

$$[\hat{p}, G(\hat{x})] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{x}} G(\hat{x})$$

7. 对于自旋 1/2 的体系，设其处在由 0.7 概率的 $|s_x +\rangle$ 态和 0.3 概率的 $|s_y -\rangle$ 态所构成的混合态中，请根据 $\hat{s}_z$ 的本征态表示出该混合态对应的密度算符及相应的密度矩阵。