Modern Physics 现代物理, 2013, 3, 9-17
http://dx.doi.org/10.12677/mp.2013.31002 Published Online February 2013 (http://www.hanspub.org/journal/mp.html)

From the Analogues between Mechanics and Optics to Schrödinger Wave Mechanics

Yongyi Huang

MOE Key Laboratory for Nonequilibrum Synthesis and Modulation of Condensed Matter and Department of Optic Information Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an
Email: yyhuang@mail.xjtu.edu.cn

Received: Dec. 13th, 2012; revised: Jan. 8th, 2013; accepted: Jan. 16th, 2013

Abstract: In order that students have a whole realization of the wave mechanics foundation, we review the two important enlightened steps in details, *i.e.* the analogues between mechanics and optics, de Broglie matter wave. Based on the duality of wave and particle, we report the whole process that Schrödinger founded his wave mechanics. We introduce Schrödinger's interesting and deep method of "deriving" wave equation to quantum mechanics teaching.

Keywords: The Analogues between Mechanics and Optics; De Broglie Matter Wave; Schrödinger Wave Mechanics

从力学与光学的相似性到薛定谔的波动力学

黄永义

西安交通大学，光信息科学与技术系，非平衡物质结构与量子调控教育部重点实验室，西安
Email: yyhuang@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期：2012 年 12 月 13 日；修回日期：2013 年 1 月 8 日；录用日期：2013 年 1 月 16 日

摘　要：为了让学生对波动力学实际的建立过程有一个完整的了解，叙述了波动力学建立过程中两个重要的具有启发性的阶段，即力学与光学的相似性，德布罗意物质波，基于微观粒子波粒二象性崭新概念，叙述了当时薛定谔建立波动力学的整个过程。介绍了量子力学课中薛定谔本人“导出”波动方程的一个较有趣和较深刻的方法。

关键词：光学和力学相似性；德布罗意物质波；薛定谔波动力学

1. 引言

量子力学主要有三种表述形式，分别是 1925 年由海森堡(W. Heisenberg)，玻恩(M. Born)，约旦(P. Jordan)和狄拉克(P. Dirac)建立的矩阵力学[1-4]，1926 年由薛定谔(E. Schrödinger)建立的波动力学[5-8]和 1948 年由费曼(R. Feynman)建立的路径积分形式[9]。三种理论形式中波动力学最为物理学家熟悉，因为波动力学中薛定谔方程是二阶偏微分方程，分立能级的问题表现为一定边界条件下解微分方程的本征值问题。讲述量子力学必然讲到薛定谔方程的导出过程，而国内外几乎所有的量子力学教材在引出薛定谔方程时都是采用这样的方法，借助于德布罗意关系

$$\omega = E/\hbar, \boldsymbol{k} = \boldsymbol{p}/\hbar,$$

写出具有一定能量 E 和动量 $\boldsymbol{p}$ 的粒子相联系的平面单色波

$$\psi(r,t) \sim e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} = e^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar},$$

将上式对时间 t 和位置微分得到

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi, \quad -\hbar^2\nabla^2\psi = p^2\psi$$

再由 $E=\frac{p^2}{2m}$，得到 $E\psi=\frac{p^2}{2m}\psi$，进而得到

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi\ 。$$

如果粒子在势场 $V(\boldsymbol{r})$ 中运动，总能量

$$E=\frac{p^2}{2m}+V(\boldsymbol{r}),$$

于是得到

$$E\psi=\frac{p^2}{2m}\psi+V(\boldsymbol{r})\psi\ ,$$

最终得到了完整的含时薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right)\psi\ 。$$

如上所述，绝大多数量子力学教材就像小朋友玩积木那样七拼八凑导出的薛定谔方程，从教学的角度来说固然十分的简洁，但很容易给人一种误解，认为薛定谔方程就是这样七拼八凑的建立起来的。这样的做法也很符合中国学生的思维模式，先把根本规律弄出来，依此为出发点演绎出更多的物理结果。但这样的思维方式不符合科学发现的客观实际，几乎所有重要的科学发现都不是演绎出来的，而是从海量的实验事实归纳出基本的科学规律。实际上薛定谔建立波动力学时也不是首先就给出了含时薛定谔方程，他最先导出了定态薛定谔方程，而后才导出了含时薛定谔方程。为了让国内的学生对波动力学的建立有一个完整而清晰的认识，我们叙述波动力学建立过程中的两个重要阶段：力学和光学的相似性和德布罗意物质波思想。在此基础上形成微观粒子波粒二像性的新概念之后，进一步我们叙述当时薛定谔建立波动力学的过程。为了便于教师对薛定谔方程建立或导出的讲解，我们介绍了薛定谔本人的一个较为有趣的深刻的“导出”薛定谔方程的方法。

2. 力学与光学的相似性

人们很早就知道了几何光学是波动光学的短波极限，而最早注意到经典力学和几何光学有很好的类比关系的是哈密顿(W. R. Hamilton)。1834 年他发现哈密顿主函数 S 和光的等相面的运动具有相同的数学结构，这意味着经典力学可以看成某种波的短波极限[10]。但当时经典力学处于全盛时期，哈密顿的工作没有引起注意，我们下面看看力学和光学的相似性。

光的标量波动方程

$$\nabla^2\Phi-\frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2}=0 \tag{1}$$

式中 Φ 为电磁场的标势，c 为真空中的光速，n 为介质折射率。方程(1)的解可写为

$$\Phi=\exp\left\{A(\boldsymbol{r})+\mathrm{i}k_0\left[L(\boldsymbol{r})-ct\right]\right\} \tag{2}$$

式中的 $L(\boldsymbol{r})$ 为光程，A 为振幅，$k_0=k/n$ 为真空中的波数。算符 ∇ 对(2)式作用两次得

$$\begin{aligned}&\nabla^2\Phi\\&=\Phi\left[\nabla^2A+\mathrm{i}k_0\nabla^2L+(\nabla A)^2-k_0^2(\nabla L)^2+2\mathrm{i}k_0\nabla A\cdot\nabla L\right]\end{aligned} \tag{3}$$

(2)式对时间的两次导数得

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2}=-\Phi k_0^2c^2 \tag{4}$$

将(3)式和(4)式代入(1)式得

$$\begin{aligned}&\mathrm{i}k_0\left[\nabla^2L+2\nabla A\cdot\nabla L\right]\\&+\left[\nabla^2A+(\nabla A)^2-k_0^2(\nabla L)^2+k_0^2n^2\right]=0\end{aligned}$$

A 和 L 都是实数，上式的实部和虚部都应等于零，

$$\nabla^2A+(\nabla A)^2+k_0^2\left[n^2-(\nabla L)^2\right]=0 \tag{5}$$

$$\nabla^2L+2\nabla A\cdot\nabla L=0$$

当光波的波长跟介质的任何变化线度相比都很小时，折射率不发生大的变化，这正是几何光学的情况，波长小时 $k_0^2=\frac{4\pi^2}{\lambda_0^2}$ 将变得很大，(5)式中的 $\nabla^2A+(\nabla A)^2$ 不再重要，而(5)式也可近似用下式表示

$$(\nabla L)^2=n^2 \tag{6}$$

上式称为光学的程函方程，显然程函方程表述的是波动光学短波极限下几何光学的规律。

我们再来看看经典力学的情形，能量 E 一定时，经典力学的哈密顿－雅科比方程为

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial W}{\partial z}\right)^2\right]+V=E \tag{7}$$

式中的 W 为哈密顿特征函数，上式也可写为

$$(\nabla W)^2 = 2m(E-V) \tag{7'}$$

光学程函方程(6)和哈密顿－雅科比方程(7')式具有完全相同的数学形式，这是 1834 年首先由哈密顿认识到的。既然程函方程是波动光学短波极限的近似，以此类推，人们自然想到了经典力学的哈密顿－雅科比方程也是某种波动的短波近似，对应物质的这种波就是后来发现的德布罗意物质波。

在能量 E 一定的条件下，经典力学的哈密顿－雅科比方程变为

$$\frac{\partial S(q,t)}{\partial t} + E = 0 \tag{8}$$

式中的 $S(q,t)$ 为哈密顿主函数，上式对时间积分得

$$S(q,t) = W(q) - Et \tag{9}$$

式中 W 为满足(7)式的 Hamilton 特征函数，q 是位移坐标，t 是时间坐标。上式表明等 S 曲面和光的波前类似，等 S 面随着时间的推移将向前运动。比较光学中(2)式中的指数部分和经典力学结果的(9)式，时间 t 前面的系数应差一常数

$$E = \frac{h'}{2\pi} k_0 c$$

上式中的 2π 为了方便加进去的，稍作运算写得

$$E = \frac{h'}{2\pi} k_0 c = \frac{h'}{2\pi} c \frac{k}{n} = \frac{h'}{2\pi} \upsilon \frac{2\pi}{\lambda} = h' \frac{\upsilon}{\lambda} = h'\nu \tag{10}$$

即光学和力学的相似性意味着粒子能量与粒子的波的频率相差一常数 h'。

为了更深刻地探讨力学和光学间的类比关系，我们还要将更基本的力学的莫培督变分原理(哈密顿最小作用量原理的另一种形式)和光学的费马定理进行对比。质点 m 在一势能为 $V(x,y,z)$ 保守力场中运动时，设从定点 A 以一定的速度和给定的能量 E 开始运动，让它沿一个明确的方向开始运动，它就可以到达任意选定的点 B，如图 1 示。从经典力学看，已定能量的质点，总有一条确定的动力学轨道从点 A 到点 B，这条轨道满足莫培督变分原理，

$$\delta \int_A^B 2T \mathrm{d}t = 0 \tag{11}$$

T 是动能，令 $\upsilon = \dfrac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}$ 为质点速度，动能项如下表示

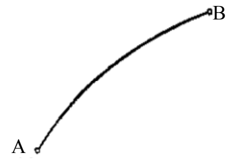

Figure 1. Particle motion curve
图 1. 质点运动轨迹

$$2T = m\upsilon^2 = \upsilon m \upsilon = \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}\sqrt{2m(E-V)}$$

方程(11)变为

$$\delta \int_A^B \sqrt{2m(E-V)}\mathrm{d}s = 0 \tag{12}$$

这个形式的优点在于变分原理应用在一个纯粹的几何积分上，不包含时间变量，还能自动照顾到能量守恒的条件。

现在从力学情形转到光的运动，设图 1 相关联的是一个任意不均匀的光学介质，在点 A 有一盏探照灯，射出一束轮廓分明的光束，只要探照灯适当的瞄准，一般就能够照亮任意选定的点 B。光线从点 A 到点 B 的轨迹遵循费马原理，即在不均匀的光学介质中，实际的光线(能量传播的轨迹)由最小时间决定，

$$\delta \int_A^B \frac{\mathrm{d}s}{u} = 0 \tag{13}$$

这里的 u 表示光在介质中的速度，是坐标 x,y,z 的函数。由经典力学和几何光学的相似性，它们应具有相同的数学结构，令

$$u = \frac{K}{\sqrt{2m(E-V)}} \tag{14}$$

(14)式的常数 K 不是 x,y,z 的函数，但可以是能量 E 的函数，光速 u 不仅是坐标 x,y,z 的函数，还依赖于能量 E。综合(12)式、(13)式和(14)式，经典力学的莫培督原理与几何光学的费马原理就完全等同，质点和光学的一个统一的图像建立起来了，即可能的光线簇和在 $V(x,y,z)$ 力场中以已定能量 E 和质量 m 的运动质点动力学轨道簇就重合起来了，这个不均匀的色散的介质用它的光线提供了一幅关于粒子的一切动力学轨迹的图像。

(14)式中包含一个能量函数的常量 K，如何确定它呢？质点的速度为

$$\upsilon = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{m} \tag{15}$$

光信号传输能量以所谓的群速度运动，以群速度的定义 $g=\dfrac{d\omega}{dk}$ 得

$$\frac{1}{g}=\frac{d}{d\nu}\left(\frac{\nu}{u}\right)$$

考虑到(10)式，群速度 g 从下式求出

$$\frac{1}{g}=\frac{d}{dE}\left(\frac{E}{u}\right) \tag{16}$$

既然质点和光线已构成一个统一的图景，那么传输能量的质点的速度和光线的群速度应该相等，令 $g=\upsilon$ 便可以得到(14)式里面的常数 K，由 $1/\upsilon=1/g$ 得

$$\frac{m}{\sqrt{2m(E-V)}}=\frac{d}{dE}\left(\frac{E}{u}\right)=\frac{d}{dE}\left(\frac{E\sqrt{2m(E-V)}}{K}\right)$$

上式左侧写为对 E 微分的形式得到

$$\frac{d}{dE}\left(\sqrt{2m(E-V)}\right)=\frac{d}{dE}\left(\frac{E\sqrt{2m(E-V)}}{K}\right)$$

既然 V 含有坐标，K 又必须是 E 的函数，最简单的关系是 $K=E$，由此我们得到了质点对应的波的速度

$$u=\frac{E}{\sqrt{2m(E-V)}} \tag{17}$$

由(10)式和(17)式，得到经典力学对应的这种波的波长

$$\lambda=\frac{u}{\nu}=\frac{h'}{\sqrt{2m(E-V)}}=\frac{h'}{p} \tag{18}$$

(10)式和(18)式中的常数 h'，是考虑到力学和光学的相似性得到的，它联系着质点能量，动量和质点的波的频率与波长，但是仅仅依靠力学和光学的相似性无法得到常数 h' 的任何数值估计。确定 h' 的数值和意义是德布罗意在 1923 年的关于物质波的工作，下面我们就来看看德布罗意对物质波的论述。

3. 德布罗意物质波

1905 年爱因斯坦提出了光量子理论，认为光不但具有波动性，还具有粒子性，可以把光看成一束粒子流，每个光子的能量和其频率通过普朗克常数联系起来 $E=h\nu$，于是光电效应的实验结果得到了很好的解释。1917 年爱因斯坦在《辐射的量子理论》一文中有明确指出物质在辐射基元过程中交换能量 $h\nu$ 的同时必然伴随冲量 $h\nu/c$ 的传递。1923 年康普顿的 X 射线散射实验证明了电磁辐射的量子在参与基元过程中，就像物质粒子一样贡献能量 $h\nu$ 和动量 $h\nu/c$，从而保证整个散射过程的能量和动量守恒，至此光的粒子性被确认，光的波粒二象性新观念得到了大家的一致认同。

1923 年德布罗意试着把光的波粒二象性推广到像电子那样的微观粒子，提出“任何运动着的物体都会有一种波动伴随着，不可能将物体的运动和波的传播拆开”。他提出物质波的理由是，一方面并不能认为光的量子论令人满意，因为 $E=h\nu$ 定义了光子能量，这个方程包含着频率 ν。在一个单纯的粒子理论中，没有什么东西可以使人们定义频率，单单这一点就迫使人们在光的情形中必须同时引入粒子概念和周期性概念。另一个方面，在玻尔原子理论中电子稳定运动的确立，引入了整数，在物理学中涉及整数的现象只有干涉和振动的简正模式。这些事实使德布罗意产生了如下想法，不能把电子简单的看成粒子，必须同时赋予它一个周期性，应把它们视为一种振动。我们来看看德布罗意的论证过程[11]。

一个对粒子静止参考系 S_0，粒子具有静止能量 $E_0=m_0c^2$，粒子的能量也可以用普朗克能量子表示 $E_0=h\nu_0$，粒子可以看成按频率为 ν_0 的振动，振幅为 $\cos\dfrac{2\pi}{h}E_0t$，站在相对 S_0 以速度为 υ 相对运动的参考系 S 观测，由 Lorentz 变换 $t'=\left(t-\dfrac{\upsilon}{c^2}x\right)\Big/\sqrt{1-\upsilon^2/c^2}$，此时 S_0 中的振动变成了一种波，这个波的振幅为

$$\cos\left[\frac{2\pi}{h}E_0\left(t-\frac{\upsilon}{c^2}x\right)\Big/\sqrt{1-\upsilon^2/c^2}\right] \tag{19}$$

从(19)可以得到这种波动的频率(时间 t 前面的系数)

$$\nu=\frac{E_0\Big/\sqrt{1-\upsilon^2/c^2}}{h} \tag{20}$$

而在 S 参考系中粒子的能量为

$$E=mc^2=\frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\upsilon^2/c^2}}=\frac{E_0}{\sqrt{1-\upsilon^2/c^2}} \tag{21}$$

将(21)式代入(20)式得德布罗意的相位波频率

$$\nu=\frac{E}{h} \tag{22}$$

从(19)式我们看到相位波相速度 $u=\frac{x}{t}=\frac{c^2}{\upsilon}$，由于相速度大于光速，物质的波不表示能量的传输，而是代表粒子相位的空间分布，德布罗意称这种波称为相位波(现在常称为物质波)。由相速度的 $u=\nu\lambda$ 得相位波的波长

$$\lambda=\frac{u}{\nu}=\frac{c^2}{\nu\upsilon}=\frac{hc^2}{\upsilon h\nu}=\frac{h}{\upsilon E/c^2}=\frac{h}{m_0\upsilon\Big/\sqrt{1-\upsilon^2/c^2}}=\frac{h}{p} \tag{23}$$

(22)和(23)式称为德布罗意关系，相位波波幅为

$$\cos\left[\frac{2\pi}{h}\left(Et-px\right)\right]。$$

将(22)，(23)和(10)，(18)比较，我们终于清楚了与质点对应的波实际上就是德布罗意的相位波即随时伴随运动质点的波。通过德布罗意物质波的概念，我们确定公式(10)和(18)中的常数 h' 就等于普朗克常数 h。

德布罗意从物质波概念可以导出玻尔原子理论中的角动量量子化，原子能级这两个最主要的结论，第一次给玻尔原子理论一个比较合理的物理解释。1927 年戴维森(C. Davisson)和革末(L. Germer)完成了电子在镍单晶上的衍射实验，理论预言的(23)式和实验结果的一致从而定量地证实了物质波的存在。德布罗意物质波理论也使得人们对微观粒子有了更深刻的认识，那就是微观粒子和光子一样，不但具有粒子性也具有波动性。微观粒子的波粒二象性是一个普遍的真理，微观粒子某些条件下表现出粒子性(如光与物质作用时表现粒子性)，另一些条件下表现出波动性(光在空间传播时表现波动性)。粒子性和波动性决不会在同一观测中同时出现，不会在同一实验中直接冲突，波动性和粒子性在描述微观现象时是互相排斥的，这个事实很明显，因为粒子是限制在很小体积内的实体而波是扩展到一个大空间的场。两种概念在描述微观现象、解释实验时又都是不可缺少的，企图放弃哪一个都不行，在这个意义上说它们又是互补的，玻尔称之为并协的，波动性和粒子性实际就是微观粒子一体两面。图 2 形象的表现出了两种视角相互排斥但又是互补的情形，当关注画中人的背面时，浮现在我们脑海的是美丽的少女，当关注画中人的侧面时，一个面目怪异的老妇跃然纸上，我们决不可能同时看到的既是少女又是少妇，这个是少女视角和老妇视角的排斥性；另一方面对于同一幅画，如果我们只说这个就只有美丽的少女或者只有丑陋的老妇，显然我们获得这幅画的知识是片面的不完整的，当我们将这幅画的少女形象和老妇形象合起来时，我们才获得了这幅画完整的知识，少女视角和老妇视角的互补性或者并协性表现出来了。这幅奇怪的画，我们可以说画中人既是少女又是老妇，我们也可以说画中人既不是少女也不是老妇，那么画的到底是什么，画的就是一堆线条，不过这些线条的组合给出了相互排斥而又互补的少女和老妇的形象。对于微观粒子(光子，电子，质子等)我们也可以同样这样说，微观粒子既是粒子又是波，或者说既不是粒子也不是波，微观粒子是什么？微观粒子就是一客观实在，具有相互排斥又有互补的粒子性和波动性。

Figure 2. Girl or old woman
图 2. 少女，老妇？

4. 波动力学的建立

我们知道几何光学是波动光学的短波极限，德布罗意发现了微观粒子的波动性，很自然地人们想到通常的经典力学也是德布罗意波长趋于零时的短波极限。这样的类比具有重要的意义，由此可立即掌握经典力学完全失效的量级。由玻尔角动量量子化条件 $L=rp=n\frac{h}{2\pi}\left(r为玻尔半径\right)$ 和德布罗意关系式 $\lambda=\frac{h}{p}$ 得，

$$\frac{\lambda}{r}=\frac{2\pi}{n}$$

当量子数 $n\gg1$ 时，$\lambda\to0$，质点的波动性表现不出了，经典力学很可靠的，但是当 n 变得越来越小时，λ 对 r 的比率越来越不利，物质波动性越来越明显，经典

力学不再是那么的可靠了。可以预料对于 n 具有一定数量级的区域，即原子半径的量级 10^{-10} 米，经典力学将遭到完全的失败。物体运动尺寸达到原子半径量级时，经典力学无法处理，经典力学代之以波动的力学(简称波动力学)。建立起波动力学的方程就成为必然的工作，非相对论波动方程是薛定谔在 1926 年首先提出的，我们来看一看薛定谔的波动方程是如何建立起来的。

1926 年薛定谔第一篇波动力学的文章中使用了经典力学的哈密顿理论，建立定态的波动方程，给出了氢原子的玻尔能级公式，并力图掩盖与德布罗意物质波的联系。氢原子的哈密顿量为

$$H=\frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

经典力学的哈密顿－雅科比方程可写为

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial W}{\partial z}\right)^2\right]-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=E \quad (24)$$

式中的 $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$ ，$W=W\left(x,y,z\right)$ 为哈密顿作用函数，薛定谔对 W 做了个变换

$$W=\hbar\ln\psi \quad (25)$$

将(25)代入(24)整理后可得

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2-\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi^2=0 \quad (26)$$

薛定谔认为电子为非经典粒子，具有波粒二象性，粒子性体现在由哈密顿－雅科比方程和变换(25)导出的(26)，波动性体现在将(26)的左边视为电子波的拉格朗日密度，类似于电磁波的拉格朗日密度，因此氢原子中电子的动力学方程应从下面的变分得来

$$\delta I=\delta\iiint\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2-\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi^2\right]\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z=0 \quad (27)$$

上式变分的过程如下

$$\begin{aligned}\delta I&=\delta\iiint\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2-\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi^2\right]\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\\&=\iiint\left[2\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)+2\frac{\partial\psi}{\partial y}\delta\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)+2\frac{\partial\psi}{\partial z}\delta\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)-\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)2\psi\delta\psi\right]\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\\&=\iiint\left[2\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\mathrm{d}\left(\delta\psi\right)}{\mathrm{d}x}+2\frac{\partial\psi}{\partial y}\frac{\mathrm{d}\left(\delta\psi\right)}{\mathrm{d}y}+2\frac{\partial\psi}{\partial z}\frac{\mathrm{d}\left(\delta\psi\right)}{\mathrm{d}z}-\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)2\psi\delta\psi\right]\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\\&=\iiint 2\frac{\partial\psi}{\partial x}\mathrm{d}\left(\delta\psi\right)\mathrm{d}y\mathrm{d}z+2\frac{\partial\psi}{\partial y}\mathrm{d}\left(\delta\psi\right)\mathrm{d}x\mathrm{d}z+2\frac{\partial\psi}{\partial z}\mathrm{d}\left(\delta\psi\right)\mathrm{d}x\mathrm{d}y-\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)2\psi\delta\psi\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\end{aligned} \quad (28)$$

我们对式中第一项作分部积分

$$\int\frac{\partial\psi}{\partial x}\mathrm{d}\left(\delta\psi\right)=\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta\psi\Big|_1^2-\int\delta\psi\,\mathrm{d}\frac{\partial\psi}{\partial x}=\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta\psi\Big|_{-\infty}^{+\infty}-\int\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\delta\psi\mathrm{d}x$$

对(28)式中的前三项都作分部积分得

$$\begin{aligned}\delta I&=\iiint 2\left[\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta\psi\mathrm{d}y\mathrm{d}z+\frac{\partial\psi}{\partial y}\delta\psi\mathrm{d}x\mathrm{d}z+\frac{\partial\psi}{\partial z}\delta\psi\mathrm{d}x\mathrm{d}y\right]\\&\quad+\iiint\left[-2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)-2\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi\right]\delta\psi\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\\&=2\oiint\frac{\partial\psi}{\partial n}\delta\psi\mathrm{d}f-2\iiint\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi\right]\delta\psi\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\end{aligned} \quad (29)$$

上式第一项为包围氢原子的一个封闭曲面的面积分，n 为曲面的法线方向，当 f 取得足够大时，$\psi = 0,\ \dfrac{\partial\psi}{\partial n} = 0$，所以第一项面积分等于零。由于 $\delta\psi$ 是任意的变分，因此第二项中的被积函数等于零，即

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = 0$$

整理一下得

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right]-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi \tag{30}$$

(30)式正是氢原子的定态薛定谔方程，由该方程薛定谔解出了氢原子的能级就是玻尔在 1913 年得到的能级公式，此公式在稍早几天已由泡利(W. Pauli)从矩阵力学中得到。

薛定谔从他的波动方程理论中很自然地得到氢原子能级公式，他不把量子化作为基本假设，他认为量子化的本质是微分方程的本征值问题。引导从哈密顿-雅科比理论建立定态薛定谔方程的变换(25)，薛定谔本人没有作任何解释，只是在第二篇文章中提到“把开普勒问题作为力学问题的哈密顿－雅科比方程和波动方程之间存在着普遍的对应关系……我们用本身难以理解的变换(25)式和同样难以理解的把等于零的表达式(26)变为该表示式(27)的空间积分应保持稳定的假设，来描述这一对应关系”，他还表示“对于变换式(25)将不再作进一步的讨论”。对于(25)和(27)的来源，他本人不作解释，只好让读者去猜想和理解了。

薛定谔波动力学的第二篇文章利用德布罗意物质波的观点，导出了薛定谔方程。薛定谔用他的方程研究了具有固定轴的刚性转子、自由转子问题，还研究了双原子分子的振动和转动。薛定谔在“第三次通告”中发展了波动力学的微扰论，他考虑了一些不很容易处理的力学系统，假定哈密顿量具有如下形式

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)}$$

相应地薛定谔方程的解的形式为

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \cdots$$

这样就可以通过迭代法求解系统的薛定谔方程。由微扰论薛定谔得到和实验结果吻合的氢原子的斯塔克效应，得到了选择定则及光谱线强度。

定态薛定谔方程仅仅提供振幅在空间的分布，在薛定谔关于波动力学的第四篇文章中指出波函数 ψ 对时间的依赖总是由下式决定

$$\psi \sim \mathrm{e}^{\mp\frac{2\pi \mathrm{i}Et}{h}} \tag{31}$$

频率 E 在方程中出现，事实定态薛定谔方程是一组方程，每个方程只对一个特殊本征频率(能量)成立。如何找到像标准波动方程 $\nabla^2 y - \dfrac{1}{u^2}\ddot{y} = 0$ 那样的含时方程呢？做法很简单，只要消除掉定态薛定谔方程中的能量 E 即可，由(31)式得

$$\dot{\psi} = \mp\frac{2\pi\mathrm{i}E}{h}\psi \Rightarrow E\psi = \pm\frac{h}{2\pi}\mathrm{i}\dot{\psi}$$

将上式代入定态薛定谔方程(30)消去 E 得

$$\nabla^2\psi - \frac{8\pi^2 mV}{h^2}\psi \pm \frac{4\pi m\mathrm{i}}{h}\dot{\psi} = 0$$

稍微改写一下得

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = \pm\mathrm{i}\hbar\dot{\psi}$$

为了和经典力学的哈密顿－雅科比方程和连续性方程一致，上式右侧取正号

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi \tag{32}$$

薛定谔将含时薛定谔方程(32)作为具有变化频率(能量)的波的基本方程，他用这个方程处理了与时间有关势能的系统，并由此建立了散射理论。薛定谔还将他的方程作了相对论推广，推广后的方程习惯上被称为克莱因－高登方程。薛定谔的四篇文章，构成了整个波动力学的全部内容，狄拉克的名著《量子力学原理》将量子力学的波动形式和矩阵形式统一起来，此后便不再区分波动力学和矩阵力学了，仅使用量子力学这个术语。

5. 薛定谔本人导出波动方程的另一种方法

在实际的量子力学课中，不可能期望遵循薛定谔初次导出波动方程的方法重复薛定谔的导出过程，因为其中涉及了较抽象的经典力学知识和电子波粒二象性的表述。若按照传统教材像小朋友玩积木七拼八凑导出薛定谔方程，这样的做法不具有很强的说服力

由很容易误导学生，好像薛定谔方程就是这么糊弄出来的。幸运的是薛定谔在创立波动力学的第二篇文章中给出了一种十分有趣又十分深刻的导出波动方程的方法，这种方法不仅形象的体现了电子的波粒二象性，而且较为的严格，故而非常适合在量子力学课中使用。我们下面就重复给出薛定谔本人导出波动方程的过程。

我们知道，标准的波动方程的形式如下

$$\nabla^2 p - \frac{1}{u^2}\ddot{p} = 0 \tag{33}$$

其物理过程如电磁波在不均匀的光学介质中的传播时矢势或标势满足的规律，或一个装在已定外壳中的弹性流体的压力满足的规律，或简单的机械振动在不均匀的介质中振幅满足的规律等，方程(33)中的 u 表示波度。求解(33)的标准方法就是分离变量，令

$$p(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu t}$$

德布罗意物质波也必须有某个量 p 满足像(33)那样的标准的波动方程。由德布罗意关系 $\lambda = h/p = h\big/\sqrt{2m(E-V)}$ 和 $\nu = E/h$ 得物质波的波速 $u = \nu\lambda = \dfrac{E}{\sqrt{2m(E-V)}}$，显然 u 依赖于坐标 x,y,z 同时也依赖能量 E 或者频率 $(\nu = E/h)$，因此 p 对时间的依赖关系只能是

$$p \sim \mathrm{e}^{\frac{2\pi\mathrm{i}Et}{h}} \Rightarrow \ddot{p} = -\frac{4\pi^2E^2}{h^2}p \tag{34}$$

将 u 表达式和(34)式代入波动方程(33)式得

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0 \tag{35}$$

或者稍微改写一下

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \tag{36}$$

方程(36)被称为定态薛定谔方程，乍一看无法理解，没有边界条件怎么会出现本征频率呢，其实不然，恰恰是由于势能 $V(x,y,z)$ 这个系数的出现起到了通常边界条件所起的作用即对能量确定值的选择作用，因此求解定态薛定谔方程也会出现本征频率和本征函数。而含时薛定谔方程的导出则和前面的叙述一样。

从“导出”薛定谔方程的过程，我们清楚的看到薛定谔方程起源于标准的波动方程(33)，这是波动力学的波动二字的由来。由于德布罗意发现的微观粒子具有波动性的事实必然要求新力学中的方程能够描述微观粒子的波动性，因此薛定谔从标准波动方程出发寻找波动力学中的粒子遵循的方程就是一个非常自然而合理的做法了。当然在导出薛定谔方程的过程中，德布罗意关系是必不可少的前提条件。

6. 小结

我们综述了薛定谔波动力学建立的整个过程，包括波动力学建立之前的两个重要的富有启发意义的发展阶段即经典力学和几何光学的相似性和德布罗意物质波思想。基于物质波的思想发展起来的微观粒子波粒二象性成为建立波动力学的最有力的知识拼图，而薛定谔完成了历史赋予他的任务，建立了完整的波动力学，其短波极限就是由牛顿、拉格朗日、哈密顿等人建立起来的经典力学。薛定谔在第二篇文章中从标准的波动方程出发，借助于德布罗意关系，导出薛定谔方程的方法也是大学教师讲述量子力学薛定谔方程导出的最好的方法，因为薛定谔原本的方法让人们清晰的看到量子力学中薛定谔方程的物理本质-波动。用薛定谔的推导薛定谔方程的方法代替传统量子力学教材中通过平面单色波微分凑出的薛定谔方程，会给学生以更大的启迪，也更符合科学本身的发展过程。

参考文献 (References)

[1] W. Heisenberg. Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. Zeitschrift für Physik, 1925, 33: 879-893.
[2] M. Born, P. Jordan. Zur Quantenmechanik. Zeitschrift für Physik, 1925, 34: 858-888.
[3] M. Born, W. Heisenberg and P. Jordan. Zur Quantenmechanik II. Zeitschrift für Physik, 1926, 35: 557-615.
[4] P. A. M. Dirac. The fundamental equations of quantum mechanics. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1926, 109(752): 642-653.
[5] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. Annalen der Physik, 1926, 79: 361-376.
[6] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. Annalen der Physik, 1926, 79: 489-527.
[7] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. Annalen der Physik, 1926, 80: 437-490.
[8] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. Annalen der Physik, 1926, 81: 109-139.
[9] R. Feynman. Space-time approach to non-relativistic quantum mechanics. Reviews of Modern Physics, 1948, 20: 367-387.

[10] W. R. Hamilton. On a general method in dynamics. Philosophical Transactions of the Royal Society Part II, 1834: 247-308.
[11] L. de Broglie. On the theory of quanta. Annales de Physique, 10e série, t. III (Janvier-Février), 1925. Translated by A. F. Kracklauer, 2004.

