

Chapter 1

波函数和薛定谔方程

1.1 概率初步

1.1.1 随机事件的概率

世界上充满了随机事件：一定条件下，一个事件可能发生也可能不发生。例如：掷骰子掷出6，投篮投中，掷硬币出国徽，六合彩中大奖，摸牌摸到大王……这并不等于说没有规律，我们可以用概率（或几率）来描述随机事件。

概率的定义：

经验表明，在一次试验中，一个随机事件是否发生不好说。如果 N 次相同的试验($N \rightarrow \infty$)中，某一事件(A 事件)发生的次数 N_A 与 N 之比趋于稳定的极限值

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N} = P(A) \quad (1.1)$$

则 $P(A)$ 被称作事件 A 发生的概率。

对于有 M 个同样可能性事件的情况(通常根据对称性可以判断)，每个事件发生的概率自然为 $1/M$ 。比如掷骰子的情况，出现1点到6点是6个不同的随机事件。每个事件以同样的可能性发生，其概率自然是 $\lim_{N \rightarrow \infty} N_A/N = 1/6$ 。

互斥事件(mutually exclusive)的加法定理

如果两个随机事件在一次观测中不可能同时发生，这两个事件称为互斥事件。例如在掷骰子时，出现1点与出现3点是互斥事件。

若 A 、 B 互斥，问事件 A 或事件 B 出现(记为 $A + B$)的概率是多少？设想作 N 次观测，事件 A 出现 N_A 次， B 出现 N_B 次，则 A 或 B 出现的概率为

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A + N_B}{N} = P(A) + P(B) \equiv P(A + B) \quad (1.2)$$

加法定理可以推广到多个互斥事件的情形

$$P(A_1) + P(A_2) + P(A_3) + \cdots + P(A_m) = P(A_1 + A_2 + \cdots + A_m) \quad (1.3)$$

显然全部互斥事件出现的概率为1，即全部互斥事件中总有一个要发生。

$$\sum_i P(i) = 1 \quad (1.4)$$

这称为归一化条件。

独立事件(independent events)同时出现的乘法定理

互不相干的随机事件, 例如扔两个骰子, 各自得各自的点数, 称为独立事件.

设 A, B 为两个独立事件. 它们同时发生记为 $A \cdot B$. 比如, 同时扔 N 次两个骰子. A 事件是第一个骰子得4, B 事件是第二个骰子得4. 以 N_A 表示第一个骰子得4点的次数 (不管第二个骰子是几点), 因此 N_A 中某些次第二个骰子也是4, 这个次数记为 $N_{A \cdot B}$, 也就是 A, B 同时发生的次数.

根据定义, 第一个骰子得4, 且第二个骰子得4这个事件发生的概率就等于

$$P(A \cdot B) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_{A \cdot B}}{N} \quad (1.5)$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N} \times \frac{N_{A \cdot B}}{N_A} \quad (1.6)$$

$$= P(A)P(B) \quad (1.7)$$

从另一个角度看, 掷两个骰子共有36种可能的结果 (元素). 只看第一个骰子的点数, 可能的结果是6种. 如果给定 A (第一个骰子的点数), 看第二个骰子的点数, 还是只有6种可能的结果. 因此第一个骰子得4, 第二个骰子也是4的概率是 $1/6 \times 1/6 = 1/36$. 正好对应36种同样可能性的结果之一.

上式称作独立事件的乘法定理: 两个独立事件发生的概率等于两个事件各自发生的概率的乘积.

1.1.2 分布函数(distribution function)

定义**随机变量(stochastic/random variable)**, 它的值由一个实验的结果所决定的 (按一定概率取各种可能值).

设有一个随机变量 X , 它可以取 $x_1, \dots, x_i, \dots, x_n$; $P_1, \dots, P_i, \dots, P_n$ 是取相应值的概率. 我们称 X 为离散型随机变量, $\{P_i\}$ 为随机变量 X 的概率 (几率) 分布.

比如掷一个骰子, X 为点数, 可以取 $1, 2, 3, 4, 5, 6$; 相应几率 $P(1) = P(2) = \dots = P(6) = 1/6$.

再比如两个骰子, X 为两个点中的大数, 仍然可以取 $1, 2, 3, 4, 5, 6$, 但是相应的几率分布就不是 $1/6$ 了. (那么是怎么分布的呢?)

显然, 概率分布满足条件:

$$P(x_i) \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots \quad (1.8)$$

$$\sum_i P(x_i) = 1 \quad (1.9)$$

如果 X 的取值连续, 那么一个区间对应于一个事件. 随机变量 X 取值在 x 与 $x + dx$ 之间的概率为 $dP(x) = \rho(x)dx$, 其中 $\rho(x)$ 为概率密度. 假设 X 在 a, b 之间取值, 那么

$$\rho(x) \geq 0 \quad (1.10)$$

$$\int_a^b \rho(x)dx = 1 \quad (1.11)$$

如图Fig. 1.1 所示.

1.1.3 统计平均和标准偏差

考虑离散型随机变量 X , 其可以取 x_1, x_2, \dots, x_n . 设在 N 次实验中测得上述数值的次数为 N_1, N_2, \dots, N_n . 当观测次数趋于无穷时, X 的算术平均趋于一定的极限, 称作 X 的统计平均值(average), 在量子力学里也称期望值(expectation value):

$$\bar{X} \equiv \langle X \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1 x_1 + N_2 x_2 + \dots}{N} = x_1 P_1 + x_2 P_2 + \dots = \sum_i P_i x_i. \quad (1.12)$$

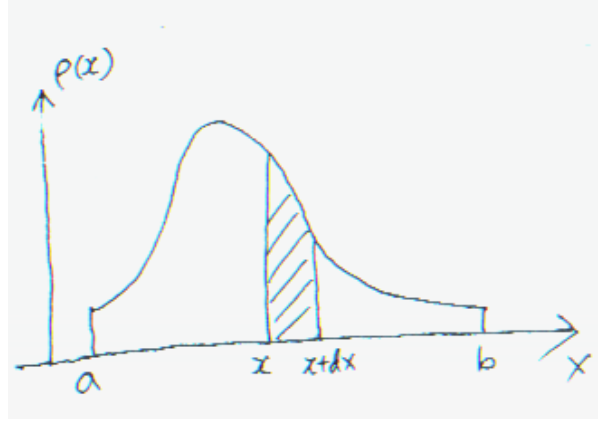


Figure 1.1: 连续随机变量的概率分布示意图.

对于连续型随机变量 X , 取 x 到 $x + dx$ 的几率为 $\rho(x)dx$, 其统计平均值为

$$\bar{X} \equiv \langle X \rangle = \int_a^b x \rho(x) dx, \quad (1.13)$$

a, b 表示 X 的取值范围.

现在我们想描述 X 的值在 \bar{X} 上下涨落的幅度, 怎么办? 如果考虑

$$\overline{\Delta X} \equiv \overline{X - \bar{X}} = \sum_i (x_i - \bar{X}) P_i = \sum_i x_i P_i - \bar{X} \sum_i P_i = 0 \quad (1.14)$$

对任意分布都是零, 不能达到目的.

我们引入

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta X)^2} &\equiv \overline{(X - \bar{X})^2} = \sum_i (x_i - \bar{X})^2 P_i \\ &= \sum_i (x_i^2 - 2(\bar{X})x_i + (\bar{X})^2) P_i \\ &= \bar{X}^2 - (\bar{X})^2, \end{aligned} \quad (1.15)$$

称为 X 的涨落 或者 均方偏差(方差, variance). 开方就是 X 的标准偏差(standard deviation), 在量子力学里也称不确定度(uncertainty):

$$\sigma_X \equiv \overline{(\Delta X)^2}^{1/2} = (\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2)^{1/2}. \quad (1.16)$$

以上定义可以很容易推广到连续变量. 注意: σ_X 小, 意味着 $P(x)$ 在 \bar{X} 附近有尖锐峰.

练习:

1. 生日问题. 一个班12个人, 问其中存在两个人以上生日相同的概率多大? (不考虑闰年, 假设一个人在一年中任意一天出生的概率相同).

提示: 1. 世界上任意两个人生日相同的概率为 $1/365$. 2. 任意两个人他们生日不同的概率为 $364/365$. 3. 三个人呢?

2. 在间隔为 l 的平行线上扔长度为 l 的火柴棒. 问棒与线相交的几率?

提示: 相交的条件是什么?

• 本节内容参考: 汪志诚, 《热力学·统计物理》, 高等教育出版社, 第四版.

1.2 波函数及其几率解释

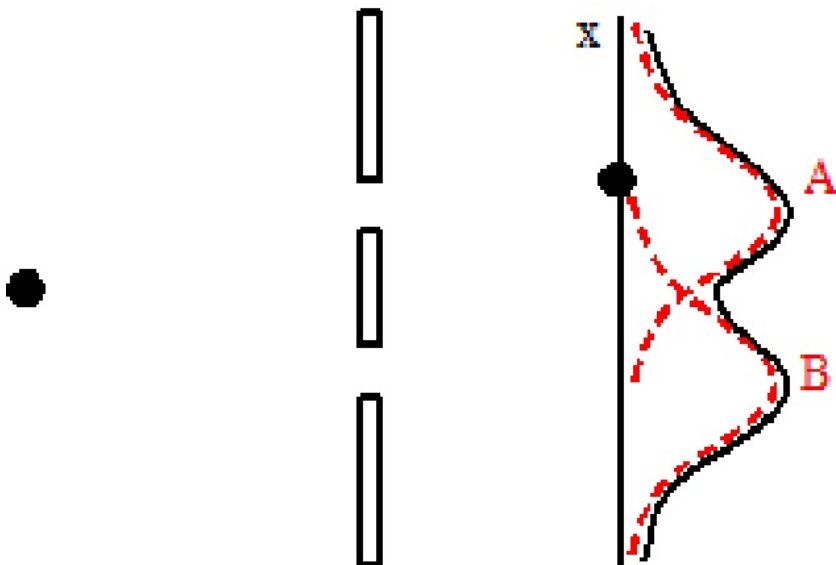


Figure 1.2: 子弹通过A,B两口射向墙壁

我们先来考虑几个假想实验.

首先考虑子弹通过A,B两口射向墙壁(见图1.2). 如果关闭B口, 子弹通过A口落在墙壁上的概率分布为 $\rho'_A(x)$; 如果关闭A口, 子弹通过B口落在墙壁上的概率分布为 $\rho'_B(x)$. 若同时打开A口和B口, 子弹落在墙壁 x 附近的概率会是怎样的呢?

假设我们共发射了 $2N$ 发子弹. 其中 $N_A(x)$ 发穿过A口落在墙上 x 附近 dx 范围内. 类似的 $N_B(x)$ 是穿过B口落在 x 附近 dx 范围的数目.

显然我们可以这样计算落在 x 附近的概率密度

$$\begin{aligned} \rho_{A+B}(x)dx &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A(x) + N_B(x)}{2N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N}{2N} \frac{N_A(x) + N_B(x)}{N} \\ &= \frac{1}{2}(\rho'_A(x) + \rho'_B(x))dx = [\rho_A(x) + \rho_B(x)]dx \end{aligned} \quad (1.17)$$

其中 $\rho_A(x) \equiv \rho'_A(x)/2$ 是两口全开情况下, 子弹通过A口落在墙壁 x 附近的概率密度; $\rho_B(x) \equiv \rho'_B(x)/2$ 是通过B口落在墙壁 x 附近的概率密度. $1/2$ 反映了子弹选择一个口的概率. 由于子弹要么通过A口, 要么通过B口落在 x , 所以这是两个互斥的随机事件, 所以通过A或B落在 x 的概率就是两者之和. 这是符合我们的经验的.

现在来考虑电子枪发射的电子通过A,B两缝射向屏幕的实验(见图1.3).

类似子弹实验, 如果关闭B口, 我们看到电子通过A缝落在屏幕上的概率分布为 $\rho'_A(x)$. 关闭A口, 电子通过B口落在屏幕上的概率分布为 $\rho'_B(x)$. 若同时打开A口和B口, 很自然地, 我们期望得到如方程(1.17)描述的概率分布.

然而真实的实验告诉我们, 情况并非如此. 电子落在屏幕的概率分布似乎不满足互斥事件的加法定理!

$$\rho_{A+B}(x) \neq \rho_A(x) + \rho_B(x). \quad (1.18)$$

表明我们不能简单地把落在 x 处的电子分成从A口来的和从B口来的. 实际上电子在屏幕上的概率分布非常类似于水波通过双缝后在远处的干涉图样.

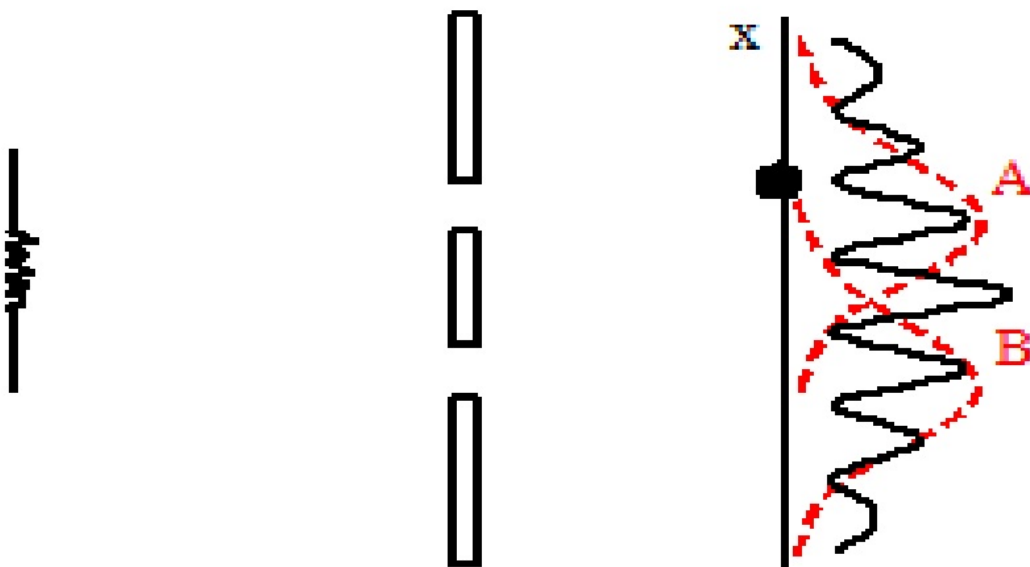


Figure 1.3: 电子通过A,B两缝射向屏幕

对于水波(见图1.4), 如果只开一个A缝, 在远处测量到的水波强度 $I_A(x)$ 分布类似于 $\rho'_A(x)$; 类似的情况适用于只开B缝, 分布 $I_B(x)$. 具体地, 强度由传播到 x 的波的复振幅的模方决定:

$$I_A(x) = |h(x)e^{i\frac{2\pi l_A}{\lambda}}|^2 \quad (1.19)$$

$$I_B(x) = |h(x)e^{i\frac{2\pi l_B}{\lambda}}|^2 \quad (1.20)$$

其中 λ 是波长, l_A, l_B 是波传播路程. $h(x)$ 是水波在 x 处的振幅大小。

当双缝都打开的时候, 在 x 处测量到的波强度应该由叠加后振幅的模方决定, 而不是正比于强度的相加:

$$I_{A+B}(x) = |h(x)e^{i\frac{2\pi l_A}{\lambda}} + h(x)e^{i\frac{2\pi l_B}{\lambda}}|^2 = I_A(x) + I_B(x) + 2h^2 \cos k(l_A - l_B) \quad (1.21)$$

这样我们就在远处看到了水波的干涉图样.

我们可以得到这样的结论: **要描述电子这样的微观粒子的运动状态, 单纯的几率是不够的, 要用波函数. 波函数的模方才是几率(准确说是几率密度, 因为这里变量是连续的. 以后我们还会遇到变量是离散的情况, 那么相应波函数的模方就是几率了).** 一个电子的波函数可以同时从两个缝中通过, 当到达 x 处时发生相干叠加, 叠加后的波函数的模方是在该处发现电子的概率密度. 这被称为**波函数的几率解释**, 由Born最早提出.

波函数一般写作 $\Psi(x, t)$, 是时间和空间的函数. 通常满足归一化条件 (不满足的情况以后讨论):

$$\int |\Psi(x, t)|^2 dx = 1, \quad (1.22)$$

积分是对全空间进行. 对任意时刻都成立. (本课程不涉及电子的产生与湮灭).

如果有多个粒子, 波函数可以写成 $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n; t)$, 其模方表示在空间位置 x_1 处发现第一个粒子, 同时在 x_2 处发现第二个粒子, ..., 在 x_n 处发现第 n 个粒子的几率密度. 其归一化的形式为:

$$\int |\Psi|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n = 1 \quad (1.23)$$

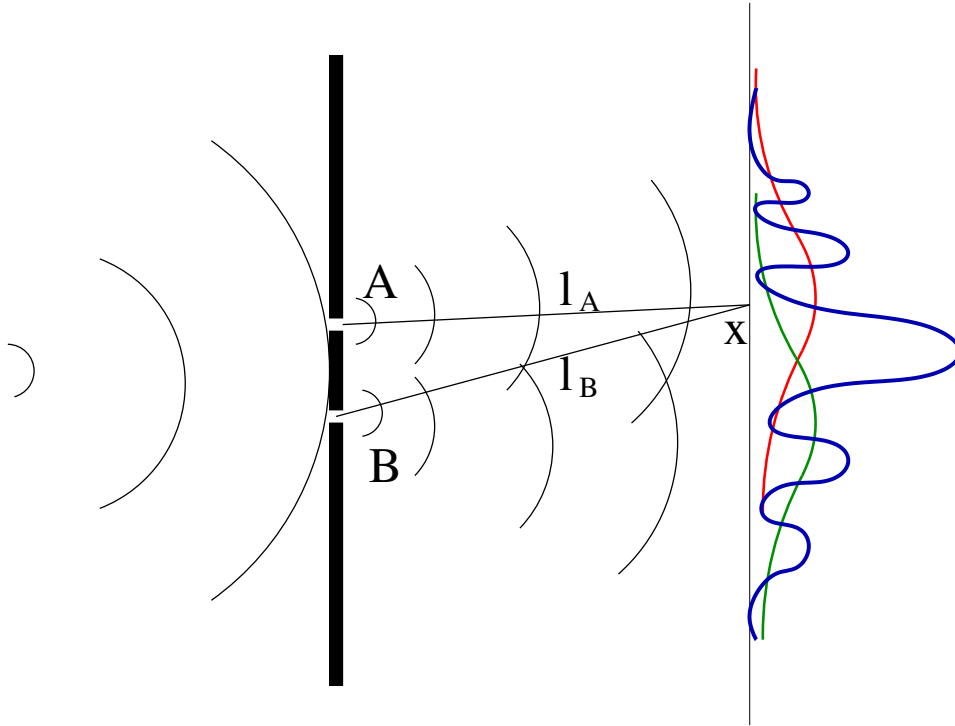


Figure 1.4: 水波的双缝干涉.

数学上看, 波函数总可以看做是平面波的叠加. 我们把某一时刻的波函数 $\Psi(x, t)$ 写为 $\psi(x)$, 由傅里叶分解

$$\begin{cases} \psi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \int \tilde{\varphi}(k) e^{ikx} dk \\ \tilde{\varphi}(k) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \int \psi(x) e^{-ikx} dx \end{cases} \quad (1.24)$$

其中, k 为平面波的波矢.

根据德布罗意关系, 具有波矢 k 的平面波具有一定动量 p ,

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad (1.25)$$

式1.24可以改写成:

$$\begin{cases} \varphi(p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}} \int \psi(x) e^{-i\frac{p}{\hbar}x} dx \\ \psi(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}} \int \varphi(p) e^{i\frac{p}{\hbar}x} dp \end{cases} \quad (1.26)$$

其中 $\varphi(p) = \tilde{\varphi}(k)/\hbar^{1/2}$, 也是波函数, 我们称为**动量空间(或动量表象下)的波函数**, 其物理意义为: 它的模方为粒子动量为 p 的几率密度. 分析量纲, 可以很清楚验证这一点. 而 $\psi(x)$ 准确地说是坐标空间(坐标表象)的波函数.

上面的公式可以写成三维形式:

$$\begin{cases} \varphi(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \psi(\vec{r}) e^{-i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}} d\vec{r} \\ \psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \varphi(\vec{p}) e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}} d\vec{p} \end{cases} \quad (1.27)$$

利用

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = \delta(x), \quad (1.28)$$

可以证明, 如果

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1$$

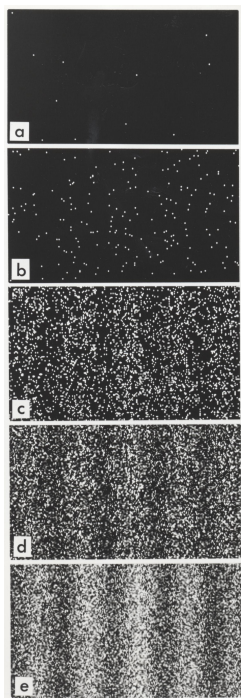


Figure 1.5: (来自Wiki百科) 单电子双缝实验图样. 屏幕上有(a) 11, (b) 200, (c) 6000, (d)40000, (e) 140000个电子

则

$$\int |\varphi(\vec{p})|^2 d\vec{p} = 1$$

我们来看一个例子. 假设某一时刻 t_0 , 一个粒子的(坐标表象)波函数为

$$\psi(x) = Ae^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}},$$

其中 α 为一个实数, A 为一个复常数. 则其动量表象波函数为

$$\varphi(p) = \frac{A}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}} \int e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2} - i\frac{p}{\hbar}x} dx \quad (1.29)$$

$$= \frac{A}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}} \int e^{-\frac{\alpha^2}{2}(x^2 + i\frac{2p}{\alpha^2\hbar}x + \frac{i^2 p^2}{\alpha^4\hbar^2}) - \frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2}} dx \quad (1.30)$$

$$= \frac{A}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}} \frac{\sqrt{2\pi}}{\alpha} e^{-\frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2}}. \quad (1.31)$$

这里我们用到高斯积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}. \quad (1.32)$$

由波函数的归一化条件得 $|A|^2 = \alpha/\sqrt{\pi}$, 因此 $|A| = (\alpha/\sqrt{\pi})^{1/2}$. 注意我们并不能完全确定 A , 因为其幅角并不知道. 在量子力学里面一个波函数的“整体幅角”可以是任意约定的, 因为它并不影响波函数的几率解释. 但是一旦确定这个幅角 (也称相位), 波函数的取值就是单值的(不允许一个位置有两个不同的函数值). 这里我们取 A 为实数.

于是

$$\varphi(p) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}(\hbar\alpha)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2}}. \quad (1.33)$$

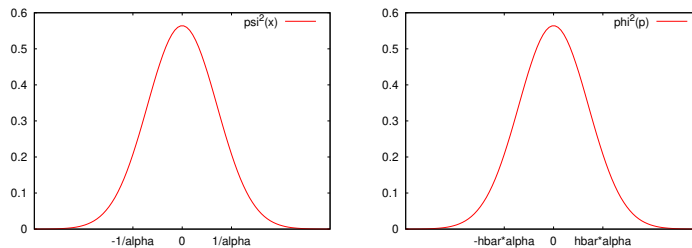


Figure 1.6: (a)粒子的空间位置几率分布。(b)粒子的动量几率分布

根据 $\psi(x)$ 和 $\varphi(p)$ 的模方（都是高斯函数），我们可以看到粒子主要出现在0附近 $\pm 1/\alpha$ 的范围内，而其动量分布在0附近 $\pm \hbar\alpha$ 的范围里。如图1.2。

我们来具体计算位置 x 和动量 p 的不确定度：

$$\langle x \rangle = \int x \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 x^2} dx = 0 \quad (1.34)$$

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2} \quad (1.35)$$

$$\Delta x = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{2\alpha^2}} \quad (1.36)$$

$$\langle p \rangle = \int p \frac{1}{\sqrt{\pi \hbar \alpha}} e^{-\frac{p^2}{\alpha^2 \hbar^2}} dp = 0 \quad (1.37)$$

$$\langle p^2 \rangle = \int p^2 \frac{1}{\sqrt{\pi \hbar \alpha}} e^{-\frac{p^2}{\alpha^2 \hbar^2}} dp = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2} \quad (1.38)$$

$$\Delta p = (\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2)^{1/2} = \sqrt{\hbar^2 \alpha^2 / 2} \quad (1.39)$$

于是，

$$\Delta p \Delta x = \hbar / 2 \quad (1.40)$$

符合海森堡不确定关系。（这里按量子力学学习惯用法，不确定度用 Δ 表示）。

以上计算用到积分公式

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-x^2) dx = \frac{1}{2}. \quad (1.41)$$

通常正态分布或者高斯分布可以写为

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.42)$$

满足归一化

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1, \quad (1.43)$$

并具有性质

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \rho(x) dx = \sigma^2. \quad (1.44)$$

σ 是分布的宽度， x 的标准差， σ^2 是方差。