位能下薛丁格方程式的解

定態 Stationary State

能量的本徵函數

當電子不是自由粒子，而是受到一個位能的影響，假設翻譯表還是可以用！

此時動量與能量的關係要修改為：

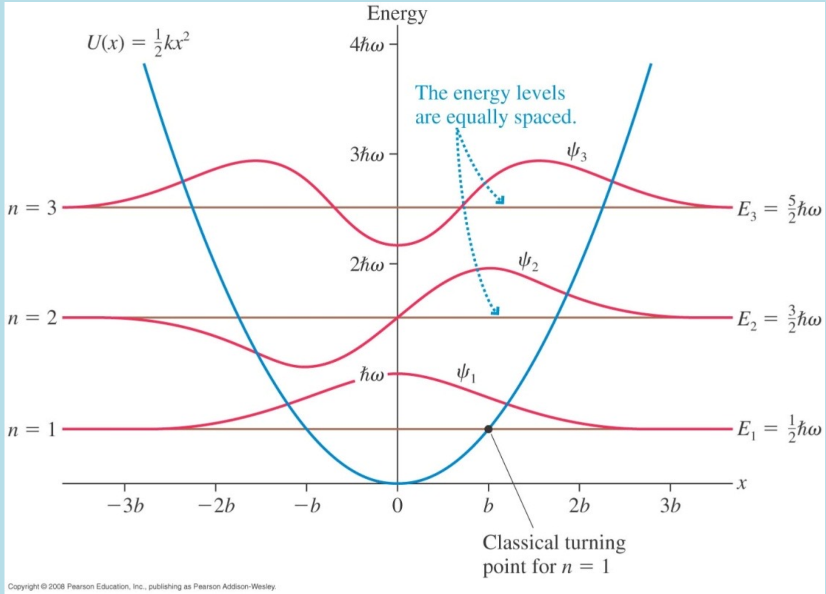
$$\frac{p^2}{2m} + V = E$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \leftrightarrow p$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \leftrightarrow E$$

位能下的薛丁格方程式

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



如何求解這個方程式？我們從一系列特定的解出發。這些解的時間演化很簡單！

這一系列特定的解找到後，一般的解將是這些特別解的疊加。

自由空間薛丁格方程式最普遍的求解方式

已知$t=0$時，$\Psi(x,0)$可以寫成e^{ikx}的疊加，係數$A(k)$為其傅立葉變換：

$$\Psi(x,0)=\int_{-\infty}^{\infty} A(k)\cdot e^{ikx}\cdot dk$$

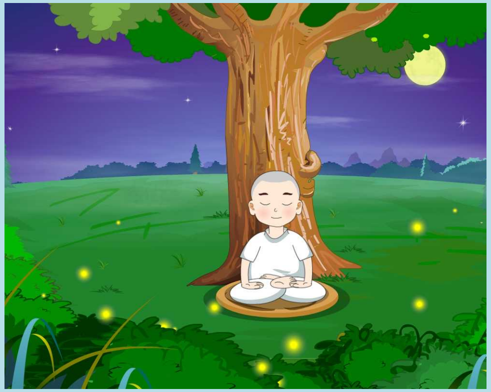
$$\omega=\frac{\hbar}{2m}k^2$$

我們已經確定e^{ikx}的時間演化為$e^{-i\omega(k)t}$。

因此$\Psi(x,0)$隨時間的演化，也就是個別e^{ikx}演化後的疊加：

$$\Psi(x,t)=\int_{-\infty}^{\infty} A(k)\cdot e^{ikx}e^{-i\omega(k)t}\cdot dk$$

自由電子薛丁格方程式的解就是自由電子波函數的疊加！



注意自由電子波有一特徵與一般波完全不同：

$$\Psi \sim e^{i(kx-\omega t)} = \left(e^{ikx}\right) \cdot e^{-i\omega t}$$

波函數的時間演化部分與空間部分可以分離separable。

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot \phi(t)$$

e^{ikx}是時間為零時的瞬間波函數$\Psi(x,0)$，$e^{-i\omega t}$是未來的演化evolution。

表示所有不同位置x的波是用同樣方式一起變化的。

量子波函數若可以分離，稱為定態，它可測量的量都與時間無關。

機率密度 $P = |\Psi|^2 \sim \left|\left(e^{ikx}\right) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\right|^2 = \left|\left(e^{ikx}\right)\right|^2 \left|e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\right|^2 = \left|\left(e^{ikx}\right)\right|^2$ 與時間無關。

其他物理測量的期望值也都與時間無關！

$$\langle f(x,p)\rangle \sim \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \left(e^{-ikx}\right) e^{i\frac{E}{\hbar}t} f\left(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\left(e^{ikx}\right) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

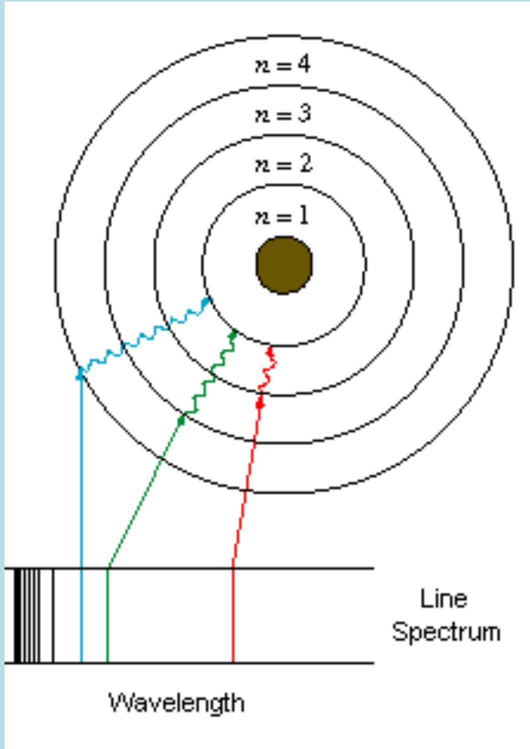
$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \left(e^{-ikx}\right) f\left(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\left(e^{ikx}\right)$$

自由電子波是定態 Stationary State

在定態中，所有對電子的測量結果，都與時間無關！

牛頓力學中，唯一的定態，就是靜止狀態！

但量子力學中，卻有許多定態。



波爾的原子模型中的電子穩定軌道即是定態！

Stationary 駐立 Stable 穩定。

但定態並不一定永遠穩定，電磁場會使原本的定態成為激發態，成為不穩定。

6.1 Stationary States

Stationary states are a class of simple and useful solutions of the Schrödinger equation. They give us intuition and help us build up general solutions of this equation. Stationary states have time dependence, but this dependence is so simple that in such states observables are in fact time independent. For the case of a particle moving in a potential, stationary states exist if the potential is time independent.

定態波函數，時間部分與空間部分可以分離：

$$\Psi(x,t)=\psi(x)\cdot\phi(t)$$

代入薛丁格方程式：

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

得到：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi(t)\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V(x)\psi(x)\phi(t)=i\hbar\psi(x)\frac{d\phi(t)}{dt}$$

左右都除以 $\psi(x)\cdot\phi(t)$ ：

$$\frac{1}{\psi(x)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V(x)\psi(x)\right]=i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{d\phi(t)}{dt}$$

現在左邊只與x有關，右邊只與t有關，兩者是獨立變數！

這不可能，唯一例外是左右兩式與兩者都無關，是一常數。設為E。

$$\frac{1}{\psi(x)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V(x)\psi(x)\right]\boxed{=i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{d\phi(t)}{dt}\equiv E}$$

$$i\hbar\frac{d\phi(t)}{dt}=E\phi(t)\quad\Rightarrow\quad\phi(t)=e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

定態波函數，時間部分不只可以被分離，而且可以被完全決定，

與位能$V(x)$的關係完全濃縮在數E之中！

$$\phi(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

$$\Psi(x,t) = \psi_E(x) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

定態波函數的時間演化就是函數$\psi_E(x)$乘上一個Phase factor：$e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$。

將以上的波函數$\Psi(x,t)$對時間微分，會等於常數E乘上此波函數$\Psi(x,t)$：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = E\Psi(x,t)$$

注意：量子力學的能量翻譯為對時間微分的運算：$i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$

所以對於定態，量子能量算子的運算，如同乘上一個數值E。

這好像回到了古典。

大膽推測：對這些解， E就是能量測量結果，

而且像古典一樣，只有一個確定值。

之後我們將正式證明對於定態，能量的測量的確沒有不確定性！ $\Delta E = 0$

$$\Psi(x,t) = \psi_E(x) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

定態真的是淡定。

機率密度與時間無關。

$$P = |\Psi|^2 = \left|\psi_E(x) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\right|^2 = |\psi_E(x)|^2 \left|e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\right|^2 = |\psi_E(x)|^2$$

其他物理測量的期望值也都與時間無關！

$$\langle f(x,p)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \psi_E^*(x) e^{i\frac{E}{\hbar}t} f\left(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) \psi_E(x) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \psi_E^*(x) f\left(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) \psi_E(x)$$

$$\Psi(x,t) = \psi_E(x) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

時間只改變了$\psi_E(x)$在複數平面的相角 Phase。

物理測量只與$\psi_E(x)$的絕對值有關，獨立的phase變化沒有物理結果。

因此可以說定態的電子一直是處於同一個狀態！就是$\psi_E(x)$所決定的電子狀態。

空間部分函數$\psi_E(x)$沒有隨時間變！只是換了不同版本！這就是可分離性的意義。

While a stationary state wave function $\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x)$ depends on time, it is physically time independent. This is, in fact, the content of observation (1) above; no expectation value shows time dependence. We can see this time independence more conceptually as follows. Consider the stationary state at time t and at time $t + t_0$, with t_0 some arbitrary constant time. We see that

$$\Psi(x, t+t_0) = e^{-iE(t+t_0)/\hbar}\psi(x) = e^{-iEt_0/\hbar}\,\Psi(x,t). \tag{6.1.22}$$

Since the stationary-state wave functions at t and at $t + t_0$ differ by an overall *constant* phase, they are physically equivalent, they are the *same* state. The phase is a constant because it has no t or x dependence. We have

時間部分已解出，現在我們來寫定態解空間位置部分$\psi(x)$滿足的方程式：

定態解的特點是：時間部分與空間部分分離：

$$\boxed{\frac{1}{\psi(x)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V(x)\psi(x)\right]} = i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{d\phi(t)}{dt} \equiv E$$

位置函數$\psi(x)$對應特定的E，因此將E寫在足標：$\psi_E(x)$：

$\psi_E(x)$滿足此常微分方程式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2}+V(x)\cdot\psi_E(x) = E\cdot\psi_E(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi_E(x) = E\cdot\psi_E(x)$$

時間部分已解出，現在我們來寫定態解位置部分$\psi(x)$滿足的方程式：

定態解的特點是：時間部分與空間部分分離：

$$\Psi(x,t)=\psi_E(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

代入薛丁格方程式，偏微分變成常微分！

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot \cancel{e^{-i\frac{E}{\hbar}t}}\cdot\frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2}+V(x)\cdot\psi_E(x)\cancel{e^{-i\frac{E}{\hbar}t}}=E\cdot \cancel{e^{-i\frac{E}{\hbar}t}}\,\psi_E(x)$$

時間的相關函數全部抵消，於是得到一個位置的微分方程式！

位置函數 $\psi(x)$ 滿足此常微分方程式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2}+V(x)\cdot\psi_E(x)=E\cdot\psi_E(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi_E(x)=E\cdot\psi_E(x)$$

Time-Independent Schrodinger Wave Equation

與時間無關之薛丁格方程式。

定態波函數的空間部分所滿足的方程式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2}+V(x)\cdot\psi_E(x)=E\cdot\psi_E(x)$$

解出位置函數$\psi_E(x)$， 整個定態波函數$\Psi(x,t)$就都知道了！

$$\Psi(x,t)=\psi_E(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

單獨的Phase，沒有物理意義，定態的電子一直是處於同一個狀態！

函數$\psi_E(x)$決定了定態的狀態，也就是在時間為零時的波函數$\Psi(x,0)$！

在很多情況下，這個方程式只對某一些能量E，可以得到解。

這些能量E，稱為本徵值 Eigenvalues，

對應的解$\psi_E(x)$稱為漢米爾頓量的本徵函數 Eigenfunction。

本徵值E，若是離散分布，能量就是量子化的！

Quantization as an Eigenvalue Problem 1926

能量的量子化作為（不過就是）一個本徵值問題

3. *Quantisierung als Eigenwertproblem;*
von E. Schrödinger.

(Erste Mitteilung.)

---

§ 1. In dieser Mitteilung möchte ich zunächst an dem einfachsten Fall des (nichtrelativistischen und ungestörten) Wasserstoffatoms zeigen, daß die übliche Quantisierungsvorschrift sich durch eine andere Forderung ersetzen läßt, in der kein Wort von „ganzen Zahlen" mehr vorkommt. Vielmehr ergibt sich die Ganzzahligkeit auf dieselbe natürliche Art, wie etwa die Ganzzahligkeit der *Knotenzahl* einer schwingenden Saite. Die neue Auffassung ist verallgemeinerungsfähig und rührt, wie ich glaube, sehr tief an das wahre Wesen der Quantenvorschriften.

Die übliche Form der letzteren knüpft an die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung an:

$$H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = E\,. \tag{1}$$

Es wird von dieser Gleichung eine Lösung gesucht, welche sich darstellt als *Summe* von Funktionen je einer einzigen der unabhängigen Variablen q.

Wir führen nun für S eine neue unbekannte ψ ein derart, daß ψ als ein *Produkt* von eingriffigen Funktionen der einzelnen Koordinaten erscheinen würde. D. h. wir setzen

$$S = K \lg \psi\,. \tag{2}$$

Die Konstante K muß aus dimensionellen Gründen eingeführt werden, sie hat die Dimension einer *Wirkung*. Damit erhält man

$$H\left(q, \frac{K}{\psi}\frac{\partial \psi}{\partial q}\right) = E\,. \tag{1'}$$

Wir suchen nun *nicht* eine Lösung der Gleichung (1′), sondern

Wir werden für H zunächst die Hamiltonsche Funktion der Keplerbewegung nehmen und zeigen, daß die aufgestellte Forderung für *alle positiven*, aber nur für eine *diskrete Schar von negativen* E-Werten erfüllbar ist. D. h. das genannte Variationsproblem hat ein diskretes und ein kontinuierliches Eigenwertspektrum. Das diskrete Spektrum entspricht den Balmerschen Termen, das kontinuierliche den Energien der Hyperbelbahnen. Damit numerische Übereinstimmung bestehe, muß K den Wert $h/2\pi$ erhalten.

Da für die Aufstellung der Variationsgleichungen die Koordinatenwahl belanglos ist, wählen wir rechtwinkelige kartesische. Dann lautet (1′) in unserem Fall (e, m sind Ladung und Masse des Elektrons):

$$(1'') \qquad \boxed{\begin{gathered}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2-\frac{2m}{K^2}\left(E+\frac{{}^2}{r}\right)\psi^2=0\,.\\ r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}\,.\end{gathered}}$$

Schrodinger Equation

Und unser Variationsproblem lautet

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned}\delta J=\delta\iiint dx\,dy\,dz\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2-\right.\\ \left.-\frac{2m}{K^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\psi^2\right]=0\,,\end{aligned}\right.$$

das Integral erstreckt über den ganzen Raum. Man findet daraus in gewohnter Weise

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned}\tfrac{1}{2}\delta J=\int df\,\delta\psi\frac{\partial\psi}{\partial n}-\iiint dx\,dy\,dz\,\delta\psi\left[\Delta\psi+\right.\\ \left.+\frac{2m}{K^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\psi\right]=0\,.\end{aligned}\right.$$

Es muß also erstens

$$(5)\qquad \Delta\psi+\frac{2m}{K^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\psi=0$$

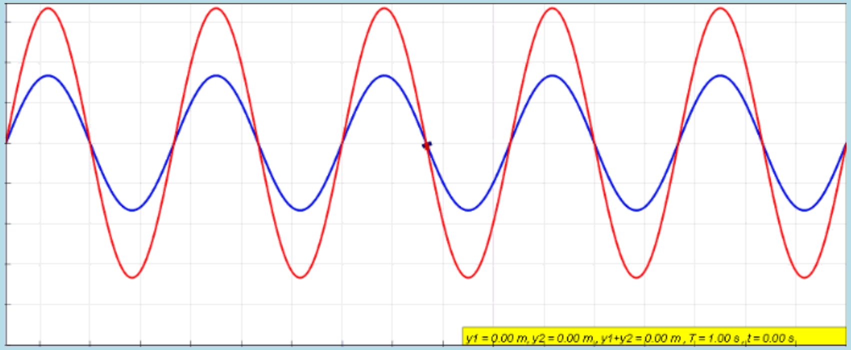
以上定態的概念其實是老朋友了，繩波理論中，我們找到穩定的駐波態就是。

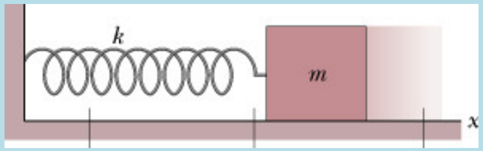
$$y=\left(2y_m\cdot\sin\frac{n\pi}{a}x\right)\cdot\cos\omega t$$

整條弦都被同一個時間函數所控制，整條弦一起震盪，所以波函數是可分離的。

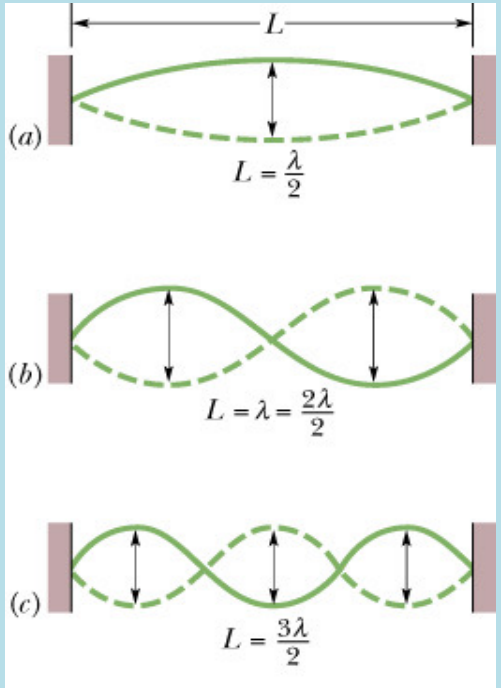
所以駐波是一彈簧簡諧震盪器。

這樣的駐波態有一系列！





$$x=x_m\cdot\cos\omega t$$



如果起始條件是一個駐波態，它就會如彈簧一般振盪演化。

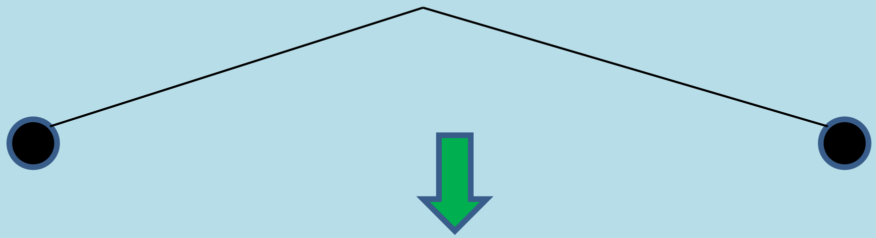
如果起始條件是多個$\sin kx$瞬間駐波態的疊加，各個駐波態會各自演化後再疊加。

可以證明：兩端固定的繩就是以這些駐波，或它們的疊加來演化！

兩端固定的弦的任一起始條件可以用駐波模式的疊加來得到

$$y(x,0)=\sum_n a_n \sin\frac{n\pi}{a}x$$

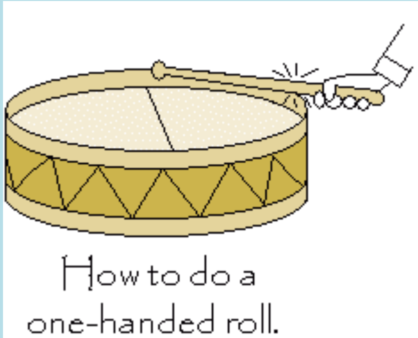
第 n 態的振幅或分量



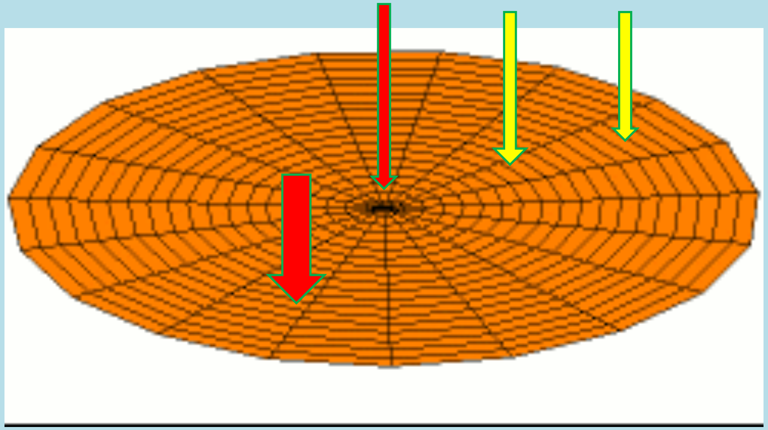
$$y(x,t)=\sum_n a_n \sin\frac{n\pi}{a}x\cos\omega_n t$$

$$y(x,t)\sim\sin\frac{\pi}{a}x\cos\omega_1 t-\frac{1}{9}\sin\frac{3\pi}{a}x\cos\omega_3 t+\cdots$$

各個駐波態會各自演化後再疊加。



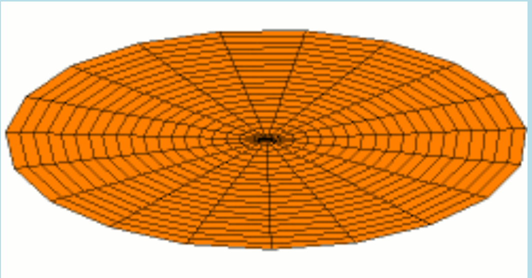
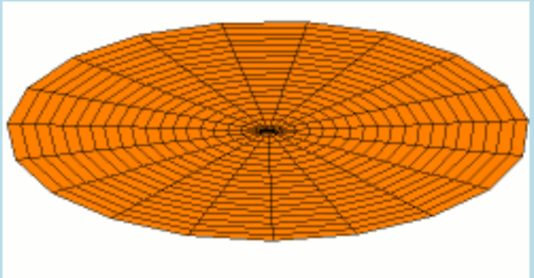
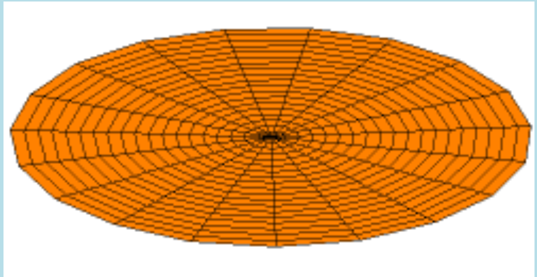
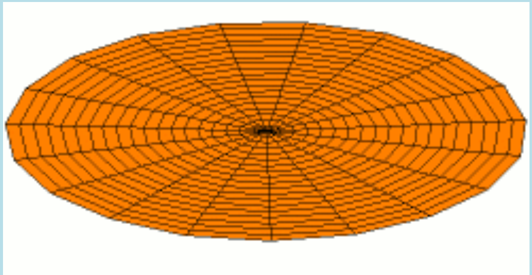
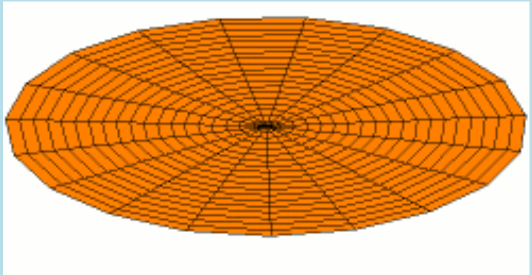
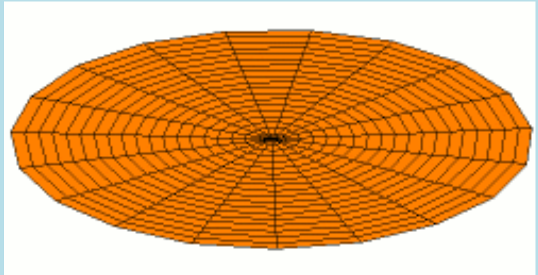
物體變形的模式也是如此！



某些特定變形的模式，其隨時間的運動會如同一個彈簧，

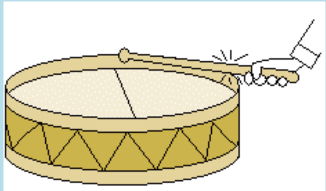
當這些模式被單獨激發時，物體中的每一點都以簡諧運動方式運動：

$y_i(t) = y_{mi} \cdot \cos(\omega t + \phi_i)$ 物體內每一點y_i有一特定的振幅y_{mi}與相常數ϕ_i。

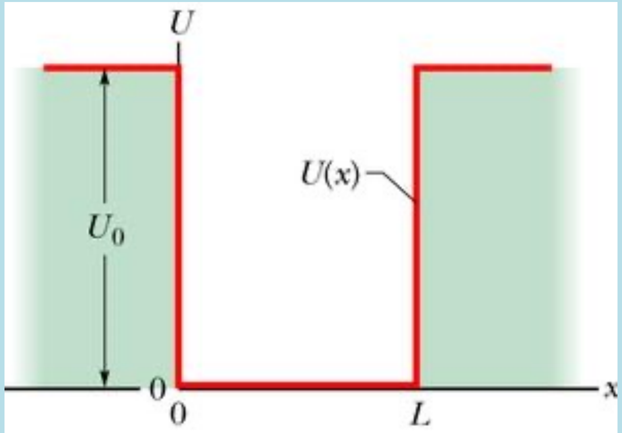
物體的變形模式有無限多個，

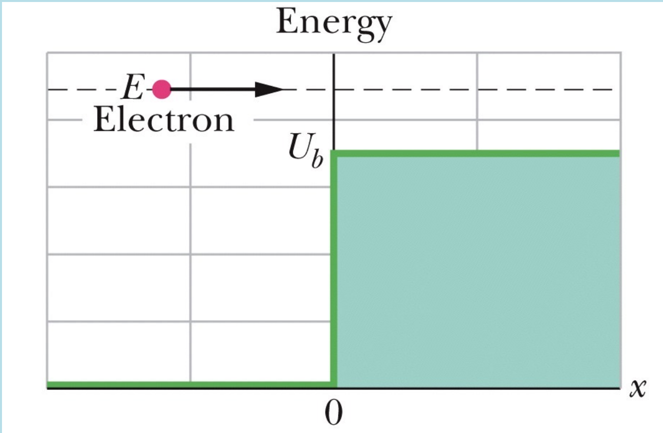
每一個模式的振動頻率不同！

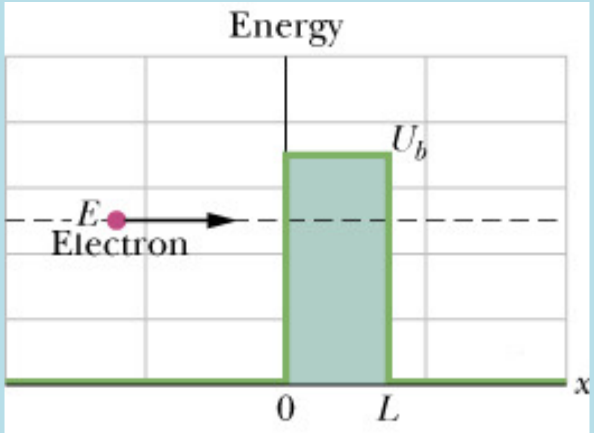


可以證明：物體的所有變形就是以這些模式，或它們的疊加來進行演化！

一維階梯狀位能下的定態







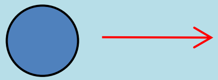
一維位能下的定態大致可以分為束縛態與非束縛態！

在束縛的情況中，定態的能量通常將出現量子化！

在非束縛的情況中，定態解能組成入射波包，可以描述散射問題！

從非束縛態開始。首先是大家已經很熟悉的自由電子波，這是定態！

$$\frac{d^2\psi_E}{dx^2}=\frac{2m}{\hbar^2}[V(x)-E]\psi_E$$



當電子受力為零時，位能V是一常數， $V(x)=V_0$

假設 $E>V_0$ 不直接設為零，是因為所得結果可以在一維位能問題運用。

$$\frac{d^2\psi_E}{dx^2}=\frac{2m}{\hbar^2}[V_0-E]\psi_E\equiv -k^2\psi_E$$

動能

$$k\equiv\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)}$$

很容易猜到這就是角波數。

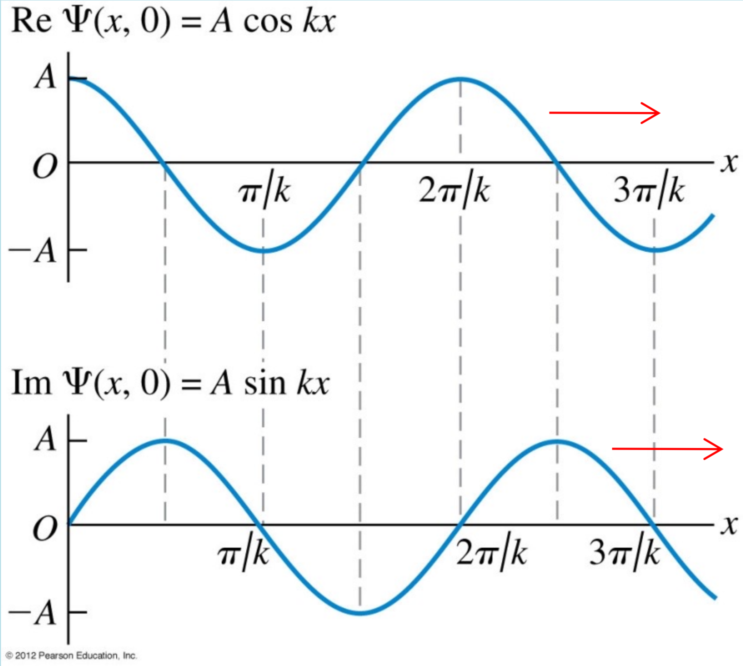
其解很簡單，二次微分後與自己成正比，就是指數函數 $\frac{d^n}{dx^n}e^{ax}=(a)^n\cdot e^{ax}$

$a^2=-k^2$ $a=\pm ik$ a有兩個解！

$$\psi_E=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$$

這是二次微分方程式，上式有兩個未知係數，因此已經是最普遍的解了

自由電子定態



$$\psi_E = Ae^{ik(E)x} + Be^{-ik(E)x}$$

$$k(E) \equiv \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)}$$

完整的波函數：

$$\Psi(x,t) = \psi_E(x) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = Ae^{i\left[k(E)x-\frac{E}{\hbar}t\right]} + Be^{-i\left[k(E)x+\frac{E}{\hbar}t\right]}$$

相位分別向$+x$與$-x$方向運動！這當然就是已經解過的平面正弦自由電子波。

當時以角波數k來標記，k決定$\omega(k)$，現在倒過來以能量E來標記，決定$k(E)$。

注意：任意的E數值，只要大於V_0，定態方程式都有解！

$$\Psi(x,t) = Ae^{i\left[k(E)x - \frac{E}{\hbar}t\right]}$$

單一角波數k的電子波定態，波長確定，動量確定，機率密度為一常數。

$$P = |\Psi|^2 = |A|^2$$

因為沒有任何位置資訊，所以稱它為沿$+x$方向運動並不確實，

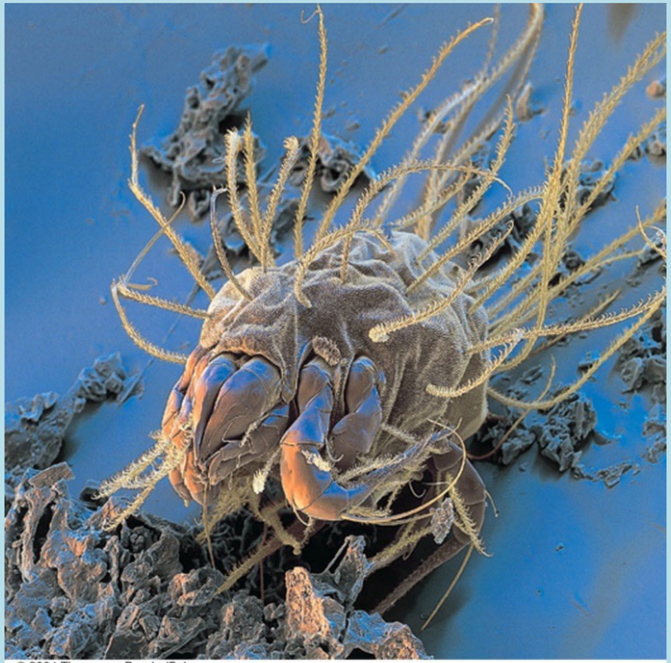
它只是擁有$+x$方向的動量，但並沒有任何東西是在傳播之中。

畢竟這是定態的電子，它的物理當然完全不隨時間變化。

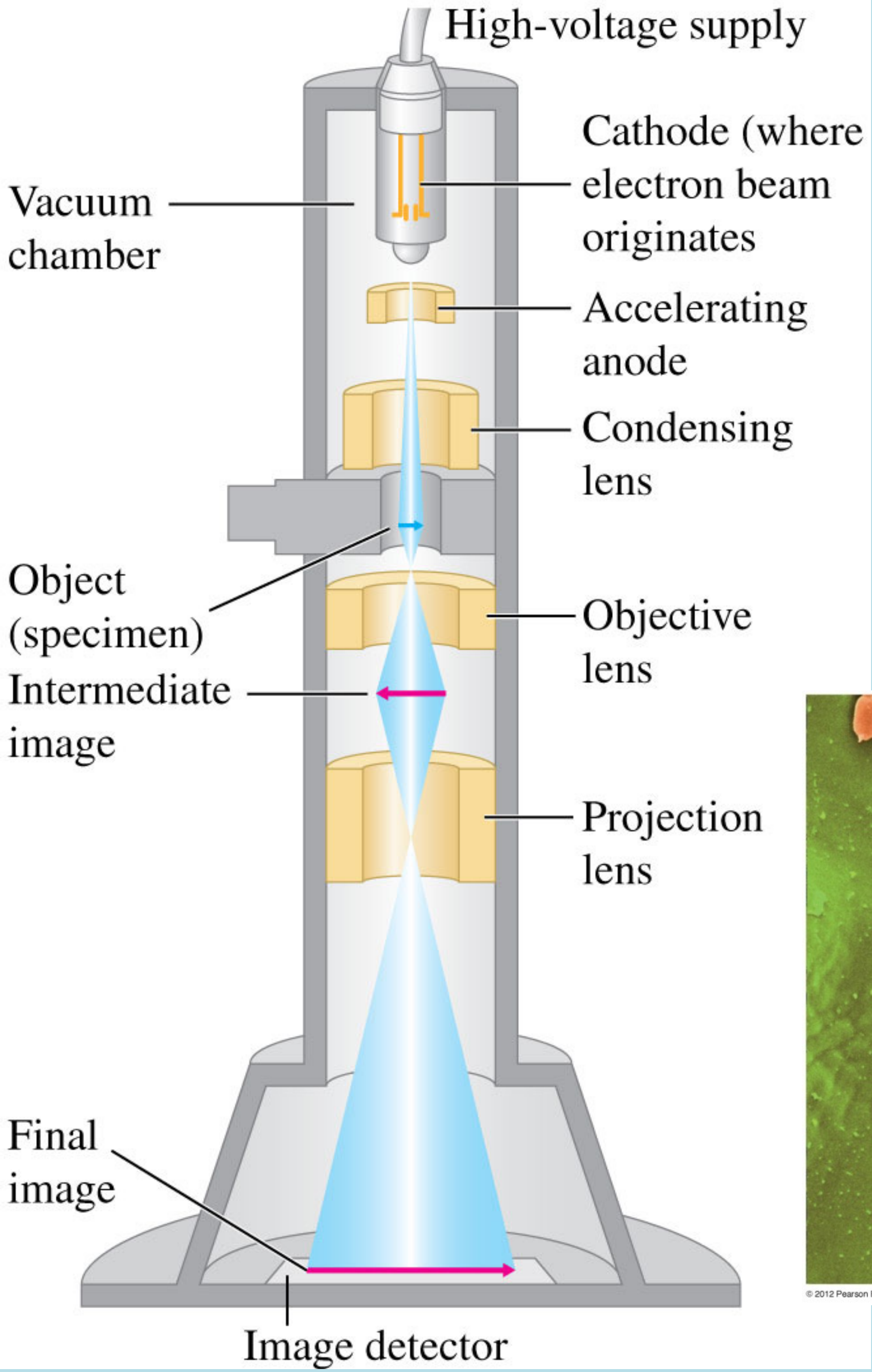
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

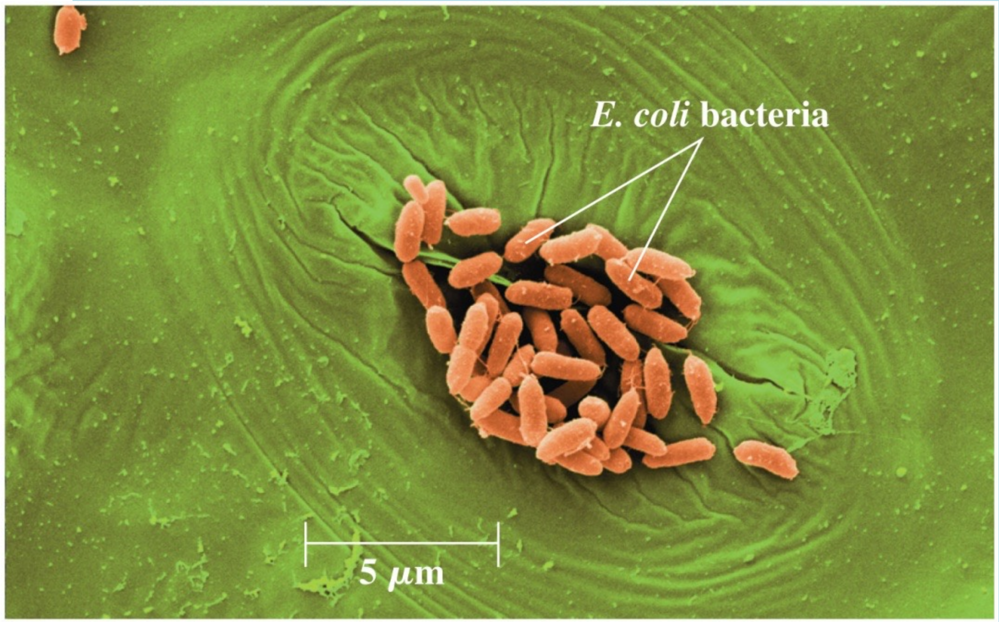
以$0.1c$光速移動的電子 $\lambda \sim 7.28 \times 10^{-11}\,\mathrm{m}$

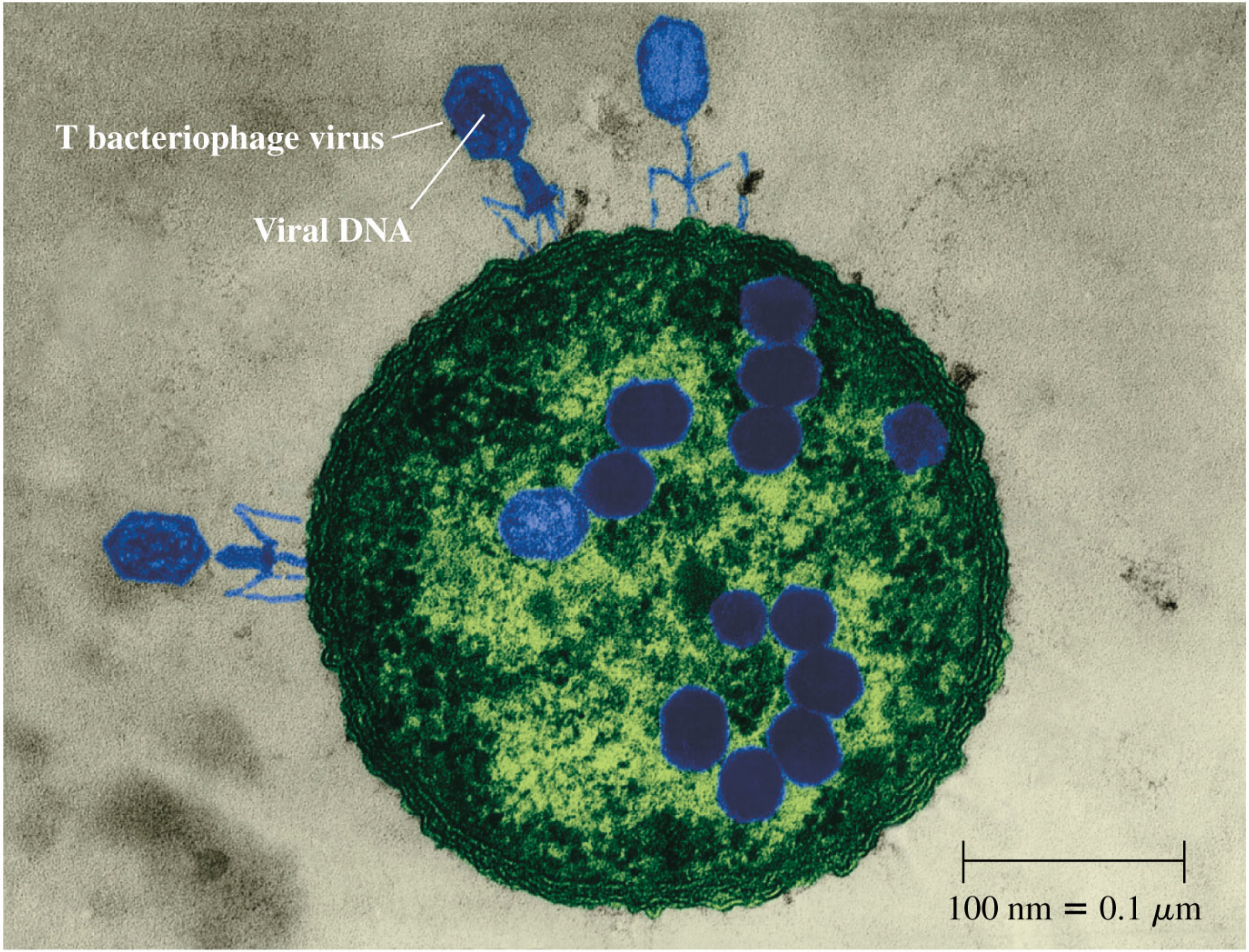
電子波的波長大致是原子尺度，極小，因此在日常生活無法察覺！



極小的波長，使電子波顯微鏡鑑別度極高！


High-voltage supply
Cathode (where electron beam originates
Vacuum chamber
Accelerating anode
Condensing lens
Object (specimen)
Objective lens
Intermediate image
Projection lens
Final image
Image detector

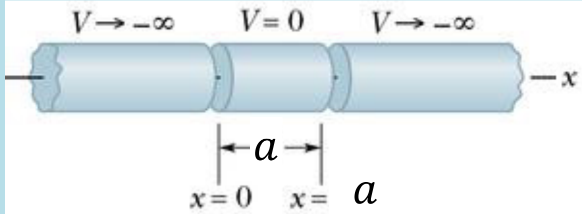

E. coli bacteria
5 μm

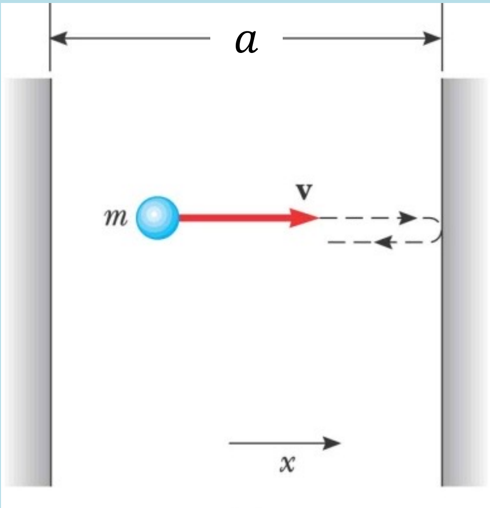

T bacteriophage virus
Viral DNA
100 nm = 0.1 μm

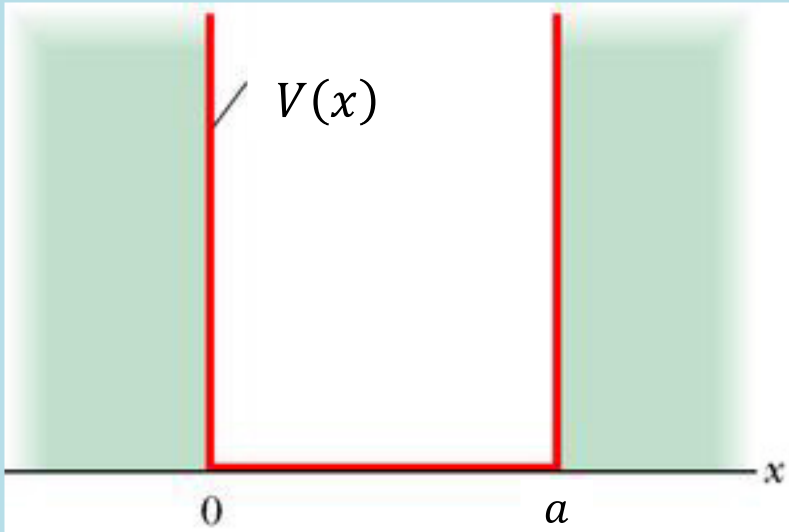
接著討論一個典型束縛態。

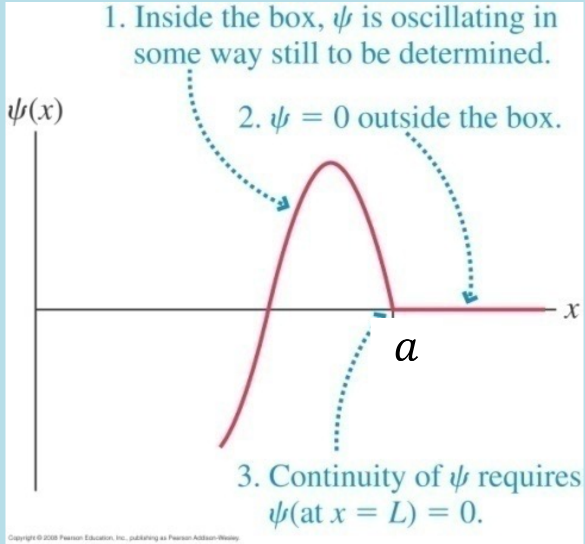
無限位能井，盒子中自由電子的定態。

$$V(x) = \infty \qquad x < 0$$
$$= 0 \qquad 0 < x < a$$
$$= \infty \qquad a < x$$









邊界外的位能是無限大，波函數必須為零。否則位能期望值會是無限大！

邊界內波函數必須在邊界上與邊界外波函數連續，

因此邊界內波函數在邊界上必須為零。

邊界條件，對任何時間： $\Psi(0,t) = \Psi(a,t) = 0$

$\psi_E(0) = 0$ $\quad$ $\psi_E(a) = 0$

金屬中的傳導電子所感受的位能就類似位能井。

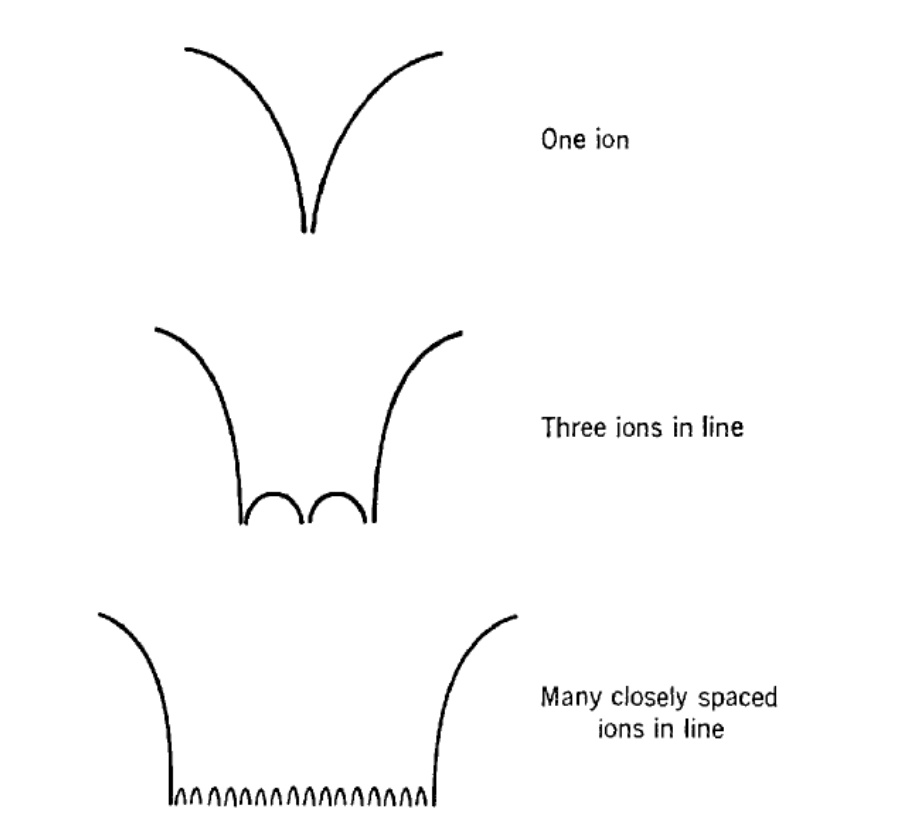
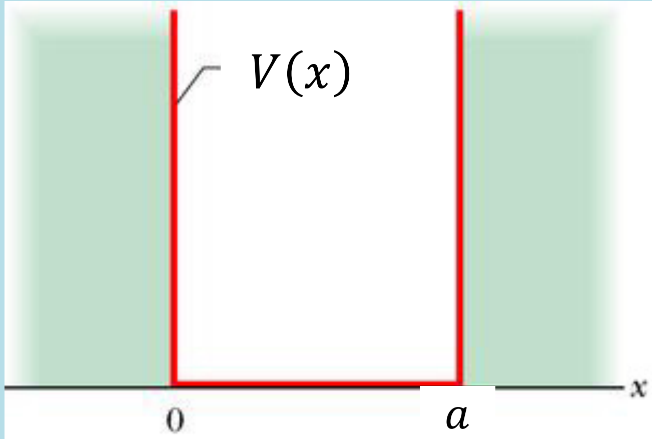


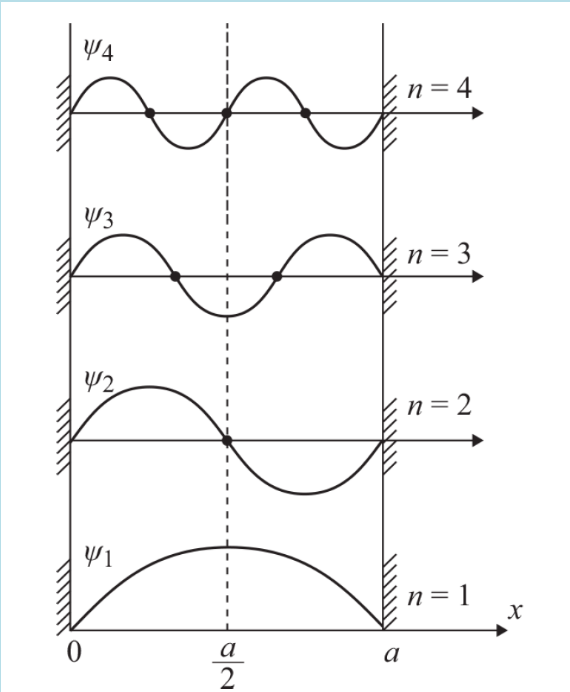
Figure 6-24 A qualitative indication of how an approximation to a square well potential results from superimposing the potentials acting on a conduction electron in a metal. The potentials are due to the closely spaced positive ions in the metal.

有邊界之自由電子



邊界條件：

$\psi_E(0) = 0$ $\psi_E(a) = 0$



在邊界內，如同自由電子，因此可延用自由電子波。

$$\frac{d^2\psi_E}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi_E \equiv -k^2\psi_E \qquad k \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\frac{d^2\psi_E}{dx^2} = -k^2\psi_E$$

$$\psi_E = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

但必須加上邊界條件：

$$\psi_E(0) = 0 \longrightarrow A + B = 0$$

$$\psi_E = Ae^{ikx} - Ae^{-ikx} = 2iA\sin kx$$

$$\psi_E = C\sin kx$$

重新定義常數：$C \equiv 2iA$

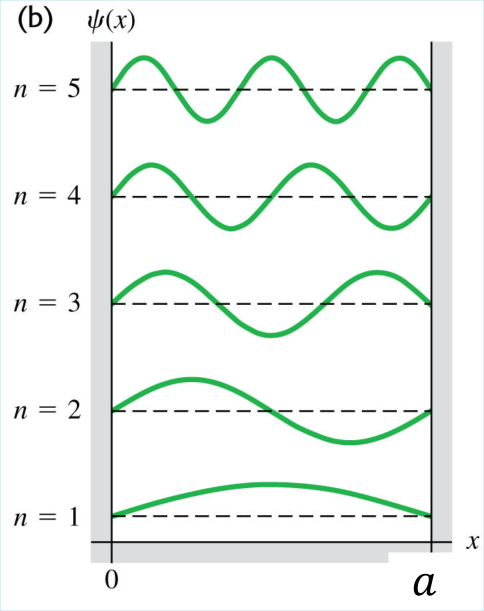
$$\psi_E(a) = 0 \longrightarrow \psi_E(a) = C\sin ka = 0$$

$$\downarrow$$

$ka = n\pi$ n是自然數。

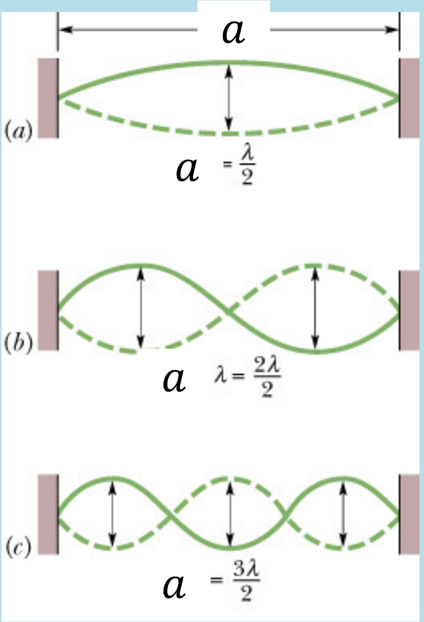
$$\psi_n = C\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \qquad k = \frac{n\pi}{a}$$

結果與弦波駐波的波函數幾乎一模一樣！



$$k=\frac{n\pi}{a}$$

$$\frac{\lambda}{2}=\frac{a}{n}$$



解可以以量子數n編號，給它一個新的符號u_n：

$$\psi_n=u_n(x)=C\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$y=\left(y_m\cdot\sin\frac{n\pi}{a}x\right)\cdot\cos\omega t$$

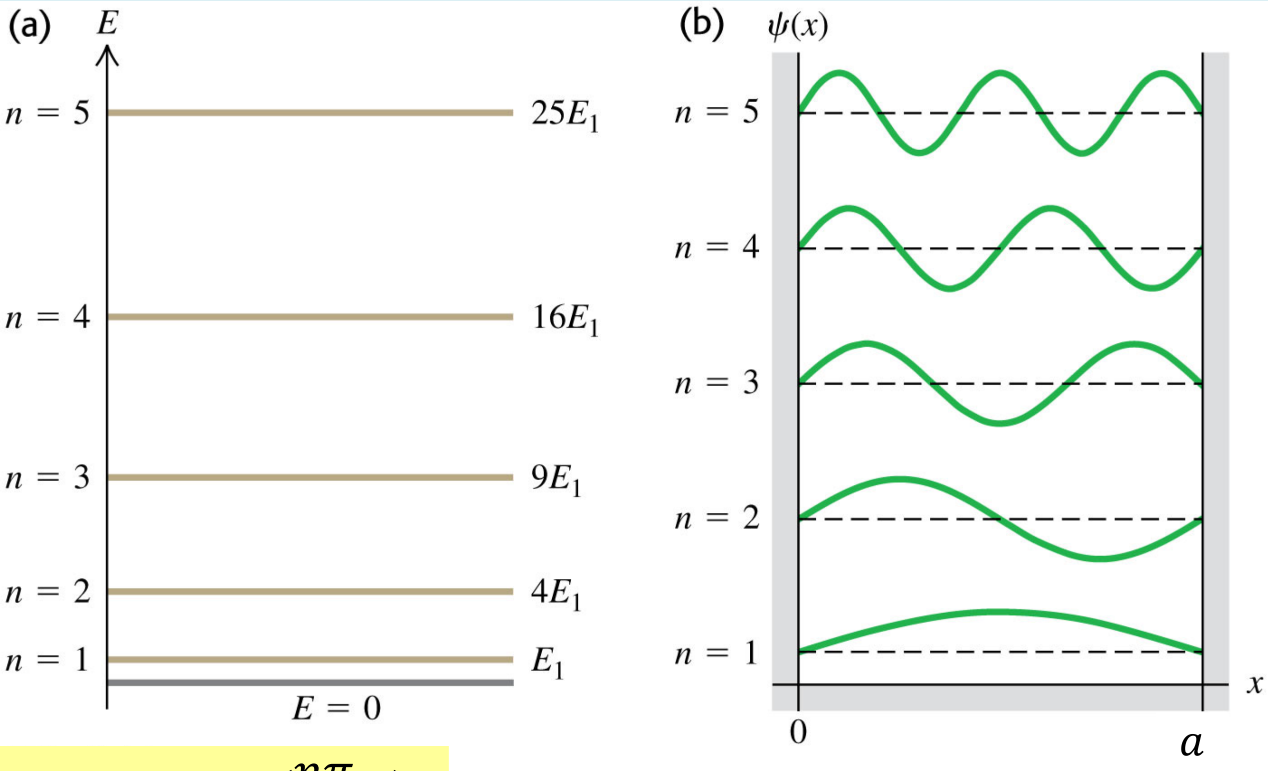
原則上常數C可以是任意複數。

但只有C的絕對值對物理有影響，常常就取C為實數。如此u_n就完全是實數函數，

但波函數Ψ_n還要乘上時間的部分。完整的解並不是實數！

$$\Psi_n(x,t)=C\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\cdot e^{-i\omega t}$$

有邊界之電子束縛態波函數的實數部如同駐波，但它必得有虛數部。



$$u_n = C\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

代回去與時間無關的薛丁格方程式：

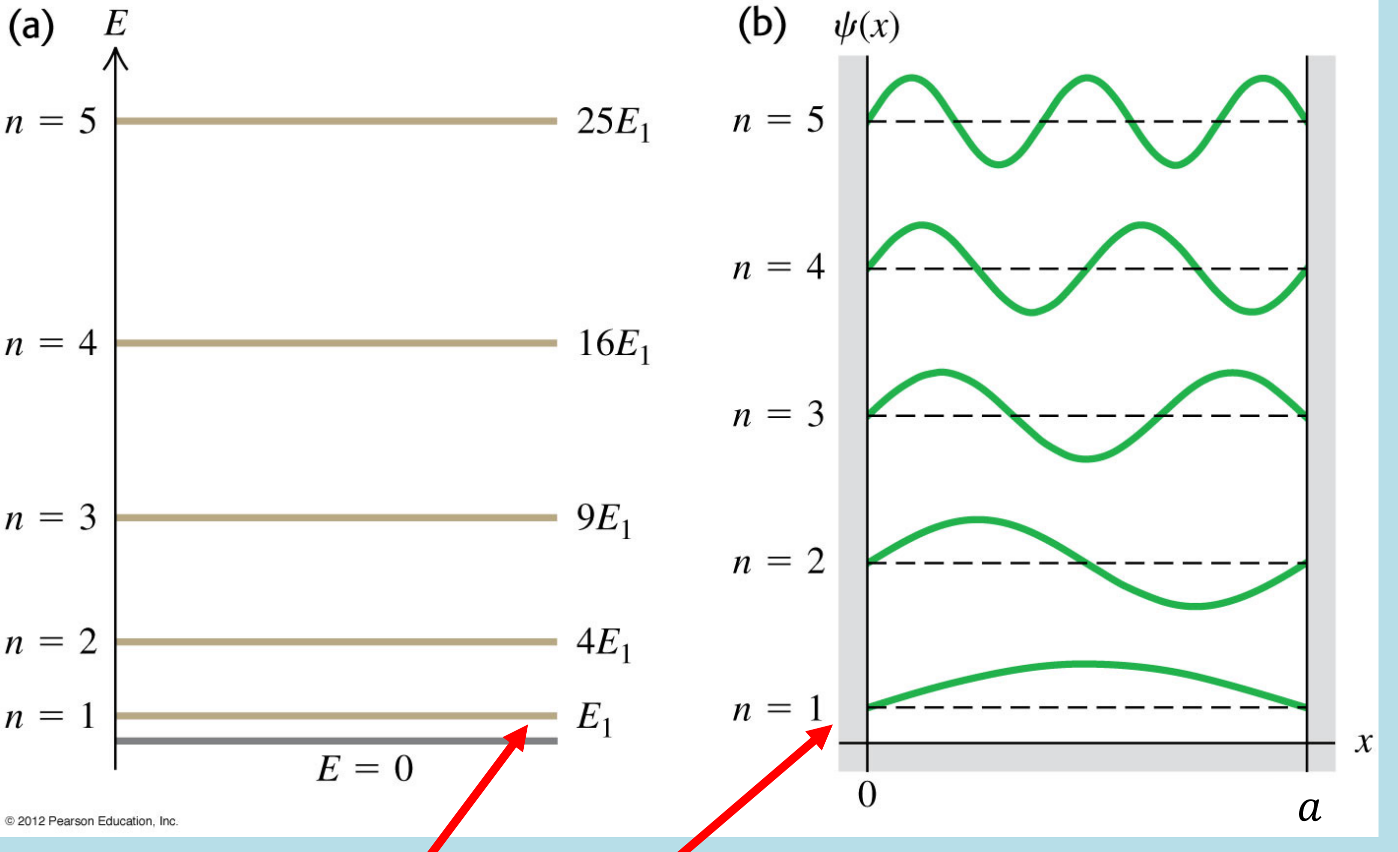
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = E\psi_E(x) = \boxed{\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\pi^2}{a^2}n^2}\psi_E(x)$$

能量E等於：

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\pi^2}{a^2}n^2 = \left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)n^2$$

能量只有在這些值，與時無關薛丁格方程式才有滿足邊界條件的解！

這些定態，能量是量子化的。以後會證明無限位能井的任意解能量測量只會是E_n。



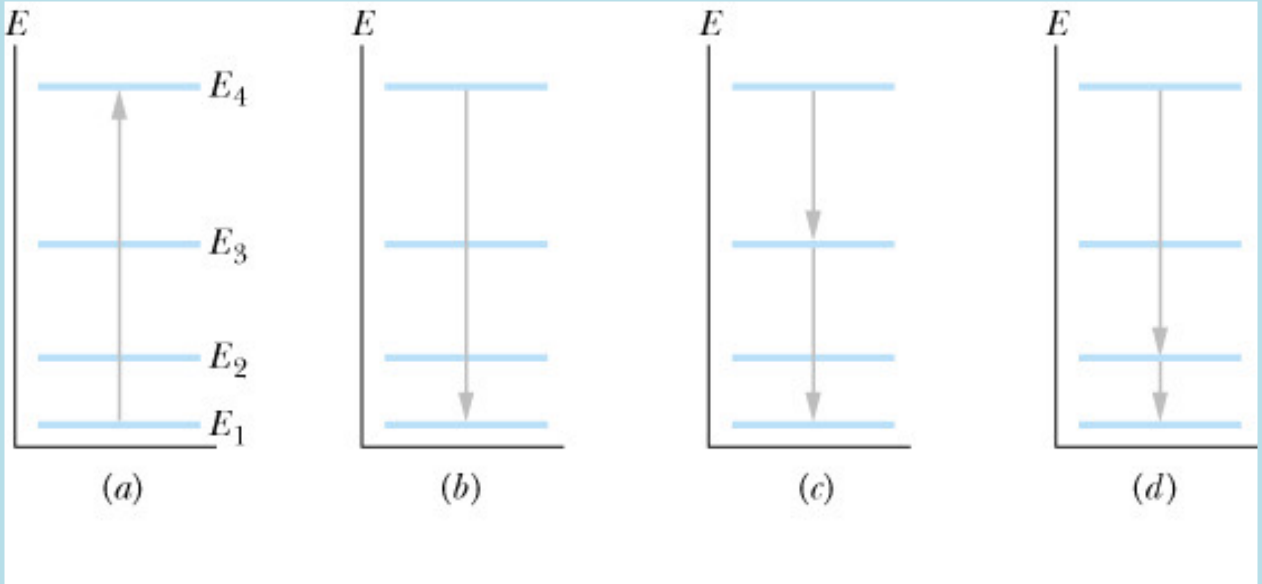
$$E_1 = \left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)$$

有一能量最低的基態，能量不為零！

注意基態的動量不為零。

電子是靜不下來的！

這是測不準原理的結果。



電子可以在能階定態之間以放出與吸收光子的方式躍遷。

$$hf = \Delta E$$

到達基態後，電子是穩定的。

基態的存在是量子力學重要的特徵！

總機率必須等於 1

$$\int_0^a |\Psi_n(x,t)|^2 dx = \int_0^a |u_n(x)|^2 dx = 1$$

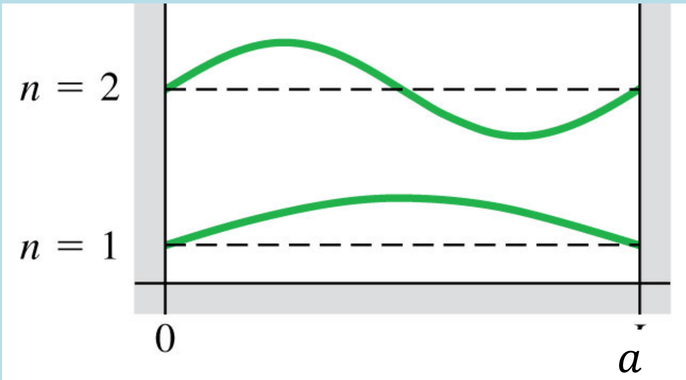
由歸一化條件可以解出係數 C

$$\int_0^a |C|^2 \left[\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right]^2 dx = |C|^2 \int_0^a \left[\frac{1-\cos\left(2\frac{n\pi}{a}x\right)}{2}\right] dx = |C|^2\frac{a}{2} = 1$$

$$|C| = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$u_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

只有C的絕對值對物理有影響。所以常就直接取實數。

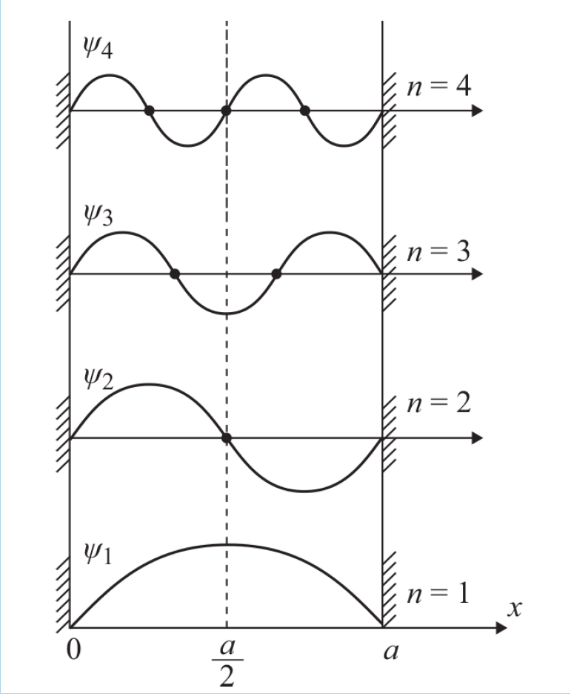


機率密度

$$P = |u_n(x)|^2 = \frac{2}{a}\left[\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right]^2$$

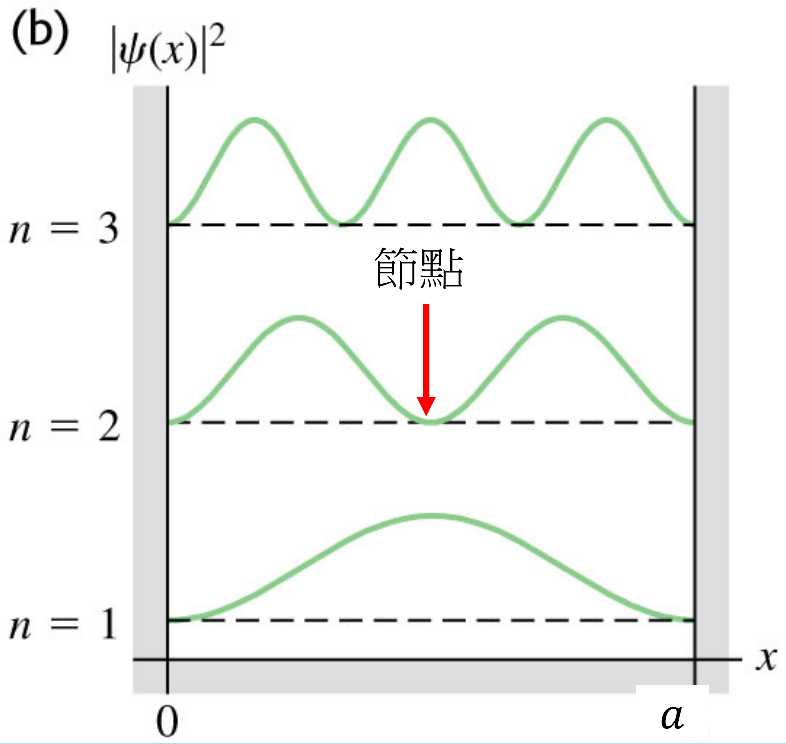
$$P\left(\frac{m}{n}a\right) = 0, m < n$$ 稱為節點。

在節點處，P一直為零，永遠不可能發現該電子！



此電子靜不下來，但在節點卻永遠找不到它！

注意：$n-1$即是節點數目！

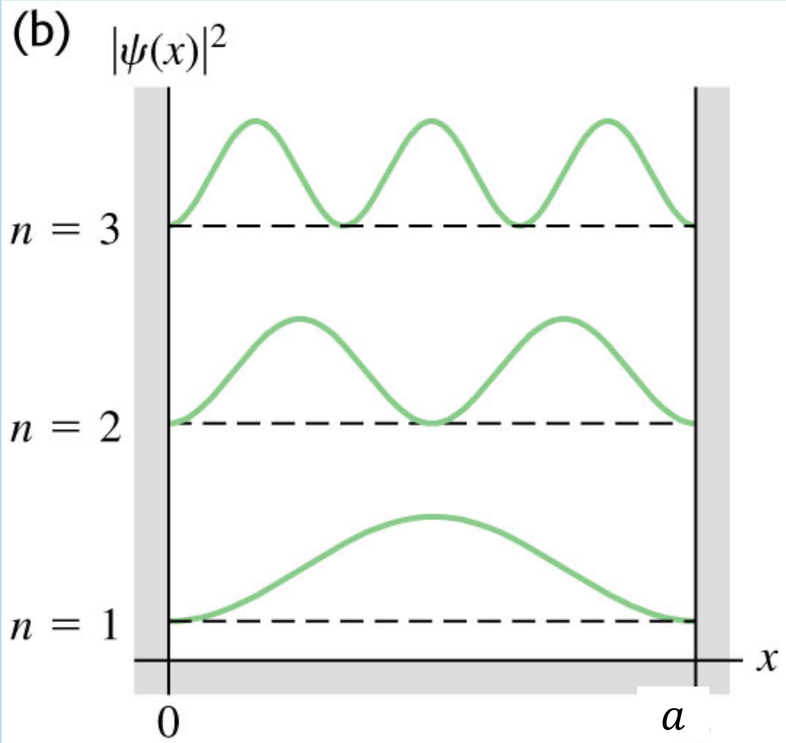


我們很容易就計算這些定態解的各個期望值：

因為對稱的關係：

$$\langle x \rangle = \frac{a}{2}$$

$$\langle x^2 \rangle = ?$$



$$\langle \hat{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \Psi^*(x) \cdot \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi(x)$$

$$= -i\hbar \int_0^a dx \cdot u_n(x)\left(\frac{d}{dx}u_n(x)\right) = \int_0^a dx \cdot \frac{d}{dx}u_n^2$$

$$= \frac{-i\hbar}{2}[u_n^2(a) - u_n^2(0)] = 0$$

$$\langle p \rangle = 0$$

$\langle p^2 \rangle = ?$

$$u_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$\langle \hat{p}^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \Psi^*(x) \cdot \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \Psi(x)$$

$$= -\hbar^2 \int_0^a dx \cdot u_n(x) \left(\frac{d^2}{dx^2} u_n(x) \right) = -\left(\hbar \frac{n\pi}{a}\right)^2 \frac{2}{a} \int_0^a dx \cdot \left[\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right]^2$$

$$= \left(\hbar \frac{n\pi}{a}\right)^2 \frac{2}{a} \int_0^a dx \cdot \left[\frac{1 - \cos\left(2\frac{n\pi}{a}x\right)}{2}\right] = \left(\hbar \frac{n\pi}{a}\right)^2 \frac{2}{a}\frac{a}{2} = \left(\hbar \frac{n\pi}{a}\right)^2$$

我們得到動量測量的不準度：

$$\Delta p \equiv \sqrt{\langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2} = \frac{\hbar \pi n}{a}$$

而且得到動量平方的期望值就是能量$2mE_n$ ！

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{\pi^2}{a^2} n^2$$

$$\langle p^2 \rangle = \left(\hbar \frac{n\pi}{a}\right)^2 = (\hbar k)^2 = 2mE_n$$

這應該表示：

$$E_n = \langle \hat{H} \rangle = \left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle$$

E_n就是$\hat{H}$的期望值！這進一步驗證了期望值計算的方法是正確的。

摘要

定態波函數，時間部分不只可以被分離，而且可以被完全決定，

與位能$V(x)$的關係完全濃縮在數E之中！

$$\phi(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \qquad \Psi(x,t) = \psi_E(x)\cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

定態波函數的時間演化就是函數$\psi_E(x)$乘上一個Phase factor：$e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$。

$$\Psi(x,t) = \psi_E(x)\cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

定態真的是淡定。

機率密度與時間無關。

$$P = |\Psi|^2 = \left|\psi_E(x)\cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\right|^2 = |\psi_E(x)|^2\left|e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\right|^2 = |\psi_E(x)|^2$$

其他物理測量的期望值也都與時間無關！

摘要

Time-Independent Schrodinger Wave Equation

與時間無關之薛丁格方程式。

定態波函數的空間部分所滿足的方程式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2}+V(x)\cdot\psi_E(x)=E\cdot\psi_E(x)$$

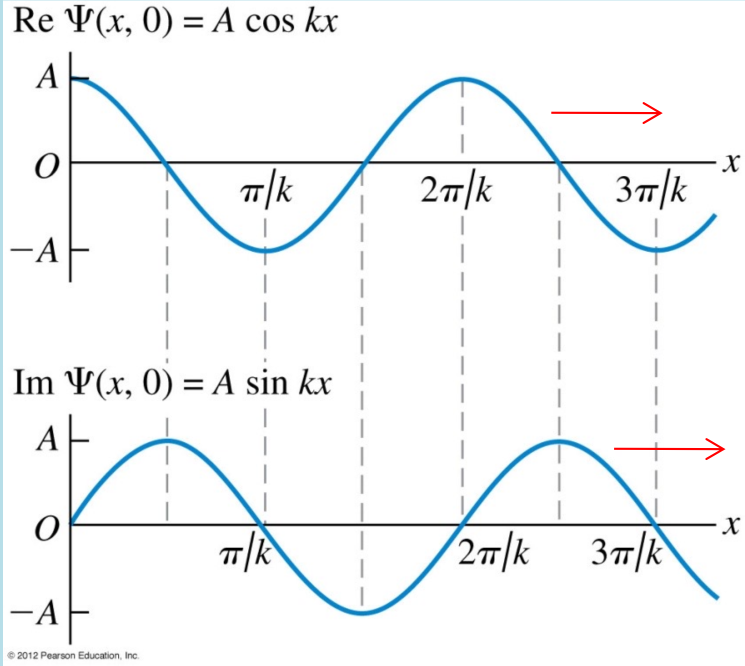
解出位置函數$\psi_E(x)$， 整個定態波函數$\Psi(x,t)$就都知道了！

$$\Psi(x,t)=\psi_E(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

單獨的Phase，沒有物理意義，定態的電子一直是處於同一個狀態！

函數$\psi_E(x)$決定了定態的狀態，也就是在時間為零時的波函數$\Psi(x,0)$！

自由電子定態　　摘要



$$\psi_E = Ae^{ik(E)x} + Be^{-ik(E)x}$$

$$k(E) \equiv \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)}$$

完整的波函數：

$$\Psi(x,t) = \psi_E(x)\cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = Ae^{i\left[k(E)x-\frac{E}{\hbar}t\right]} + Be^{-i\left[k(E)x+\frac{E}{\hbar}t\right]}$$

相位分別向$+x$與$-x$方向運動！這當然就是已經解過的平面正弦自由電子波。

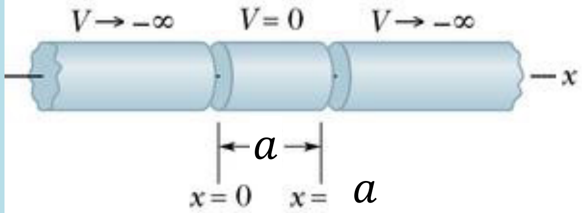
當時以角波數k來標記，k決定$\omega(k)$，現在倒過來以能量E來標記，決定$k(E)$。

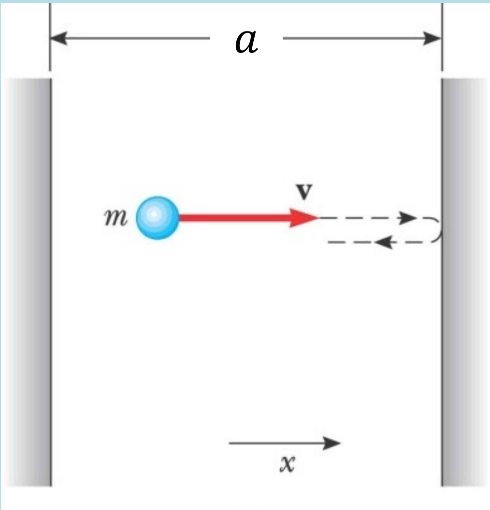
注意：任意的E數值，只要大於V_0，定態方程式都有解！

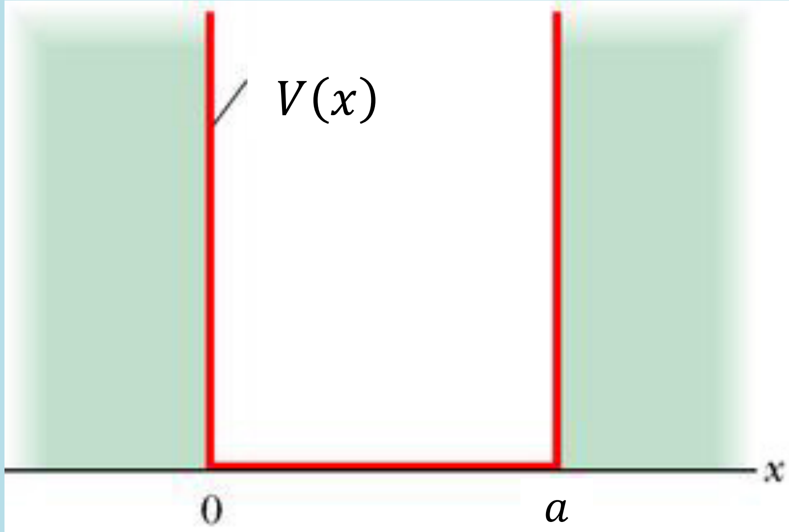
接著討論一個典型束縛態。 摘要

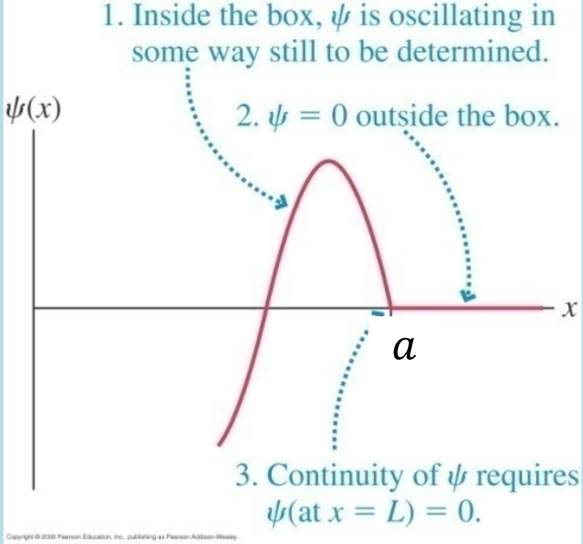
無限位能井，盒子中自由電子的定態。

$$V(x)=\infty \quad x<0$$
$$=0 \quad 0<x<a$$
$$=\infty \quad a<x$$









邊界外的位能是無限大，波函數必須為零。否則位能期望值會是無限大！

邊界內波函數必須在邊界上與邊界外波函數連續，

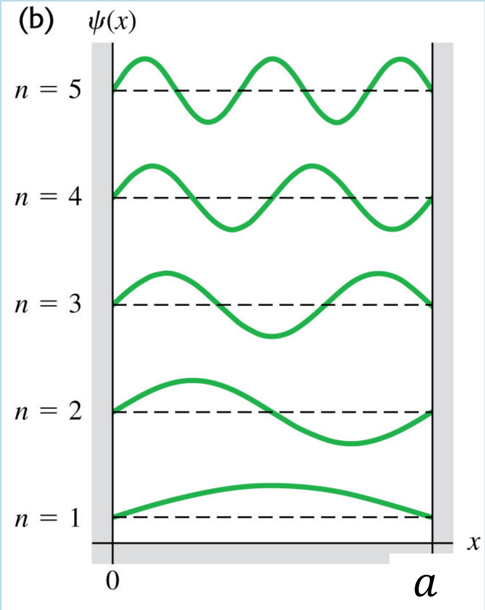
因此邊界內波函數在邊界上必須為零。

邊界條件，對任何時間： $\Psi(0,t)=\Psi(a,t)=0$

$\psi_E(0)=0$ $\psi_E(a)=0$

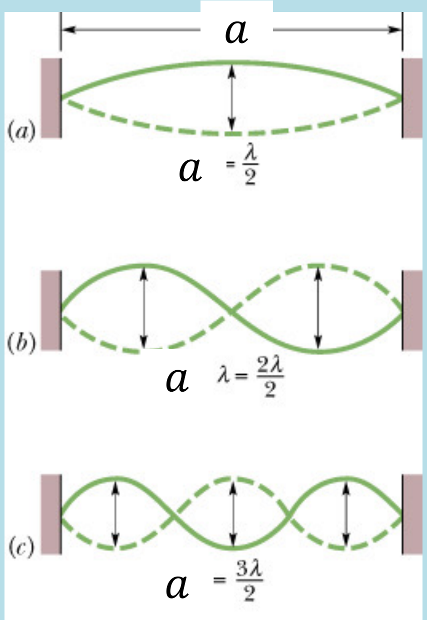
結果與弦波駐波的波函數幾乎一模一樣！

摘要



$$k = \frac{n\pi}{a}$$

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{a}{n}$$



解可以以量子數n編號，給它一個新的符號u_n：

$$\psi_n = u_n(x) = C \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

$$y = \left(y_m \cdot \sin \frac{n\pi}{a} x\right) \cdot \cos \omega t$$

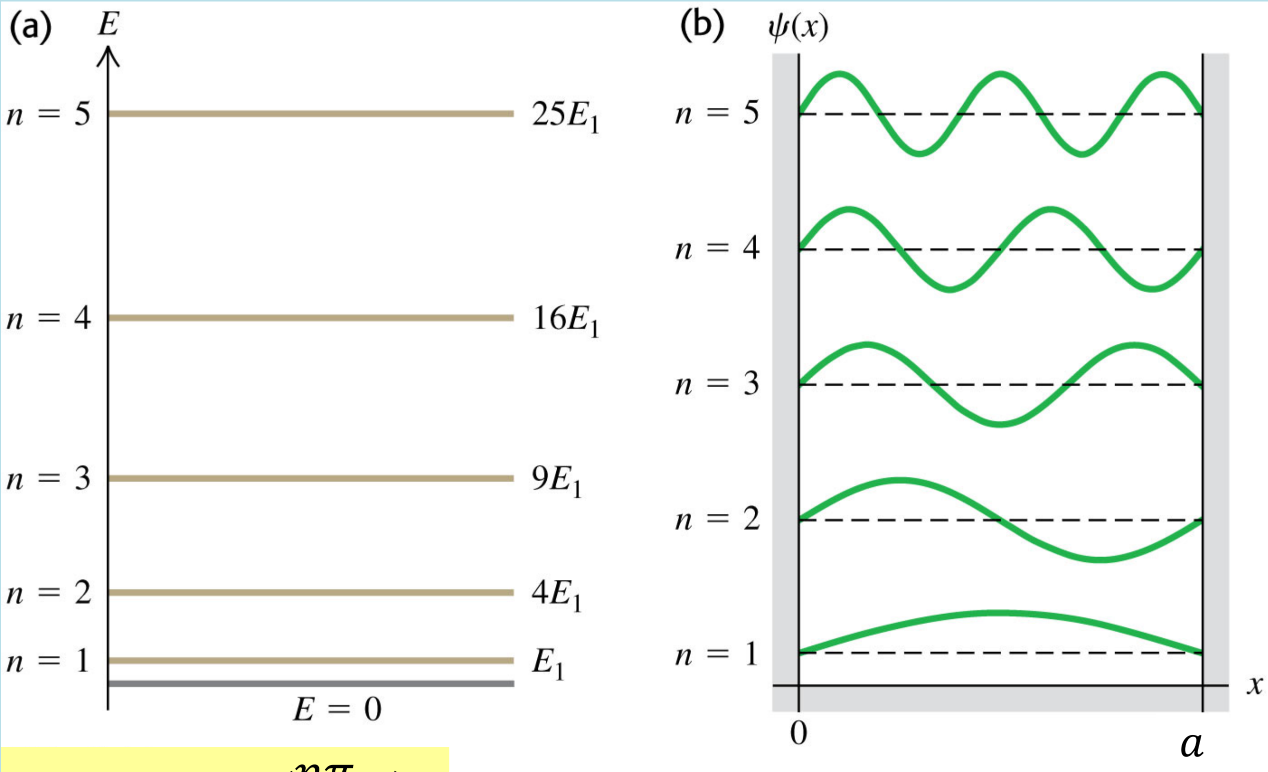
原則上常數C可以是任意複數。

但只有C的絕對值對物理有影響，常常就取C為實數。如此u_n就完全是實數函數，

但波函數Ψ_n還要乘上時間的部分。完整的解並不是實數！

$$\Psi_n(x,t) = C \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \cdot e^{-i\omega t}$$

有邊界之電子束縛態波函數的實數部如同駐波，但它必得有虛數部。



摘要

$$u_n = C\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

代回去與時間無關的薛丁格方程式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = E\psi_E(x) = \boxed{\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\pi^2}{a^2}}n^2\psi_E(x)$$

能量E等於：

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\pi^2}{a^2}n^2 = \left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)n^2$$

能量只有在這些值，與時無關薛丁格方程式才有滿足邊界條件的解！

這些定態，能量是量子化的。以後會證明無限位能井的任意解能量測量只會是E_n。