

## 量子力學的原則完整版

可疊加，組成一無限維向量空間！

某瞬間時刻的狀態  $\longrightarrow$  狀態函數  $\psi(x)$  滿足歸一化條件。

可測量的物理量  $\longrightarrow$  運算子  $\hat{A}$

例如位置算子為乘上位置座標，動量算子為對座標微分： $\hat{x} \equiv x, \hat{p} \equiv -i\hbar \frac{d}{dx}$

有古典對應的物理量，就直接將位置算子及動量算子代入同樣的數學形式：

$f(x, p) \rightarrow \hat{f}\left(x, -i\hbar \frac{d}{dx}\right) \equiv f(\hat{x}, \hat{p})$  就得到量子力學中對應的算子。

$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \psi^*(x) \cdot \hat{A}\psi(x)$  把對應的算子放入此式，就可得到測量期望值。

對一物理量 $A$ 測量，結果完全確定的狀態： $\hat{A}\psi_a(x) = a\psi_a(x)$

就是該物理量對應算子 $\hat{A}$ 的本徵函數 $\psi_a(x)$ ，本徵值 $a$ 就是測量結果。

瞬間狀態 $\psi(x)$ 隨時間 $t$ 演化  $\longrightarrow$  波函數  $\Psi(x, t)$

$\hat{H}\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$  狀態函數隨時間的演化由漢米爾頓量來負責！  
薛丁格方程式

運用以上的原則：

薛丁格方程式的可分離separable解，滿足與時間無關的薛丁格方程式：

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

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

這些是描述Stationary State定態的解 $\psi_E$ 。定態解的所有測量期望值與時間無關。定態的波函數的時間演化就是函數 $\psi_E(x)$ 乘上一個Phase factor： $e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ 。

左邊就是量子力學中對應的Hamilton運算子，此式可以寫成：

$$\left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \right] \psi_E = E\psi_E$$

也就是：

$$\hat{H}\psi_E = E\psi_E$$

Many important problems in physics can be cast as equations of the generic form

$$A\psi = \lambda\psi, \quad (6.1)$$

where  $A$  is a linear operator whose domain and range is a Hilbert space,  $\psi$  is a function in the space, and  $\lambda$  is a constant. The operator  $A$  is known, but both  $\psi$  and  $\lambda$  are unknown,

數學上這個關係稱為運算子 $\hat{H}$ 的本徵函數問題！

原來，與時間無關的薛丁格方程式並不是波方程式，而是 $\hat{H}$ 的本徵函數方程式！

定態的 $\psi_E$ 是 $\hat{H}$ 的本徵函數 Eigenfunction！對應的本徵值 Eigenvalue 為  $E$ 。

這樣的能量的本徵函數通常有一系列： $u_n, n = 1, 2, \dots$ ！

我們發現任一狀態函數 $\psi$ 可以以一系列能量的本徵函數 $u_n$ 展開！

$$\psi(x) = \sum_a c_n \cdot u_n(x)$$

$$\hat{H}u_n(x) = E_n u_n(x)$$

$$c_n = \int_0^a dx \cdot u_n^*(x) \psi(x)$$

能量的期望值等於：

$$\langle H \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \psi^*(x) \cdot \hat{H} \psi(x) = \sum_n E_n \cdot |c_n|^2$$

測量結果 機率

展開分量 $c_n$ 的絕對值平方，就是對 $\hat{H}$ 測量得到結果是 $E_n$ 的機率。

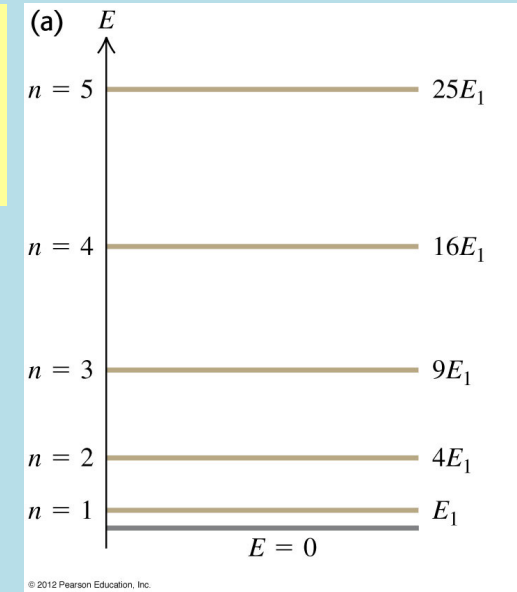
這強烈暗示測量能量時，得到結果只能是 $E_n$ 其中之一！不會測到其他的值。

如果真是如此，機率總和必須等於1！

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \psi^*(x) \psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \psi^*(x) \cdot \sum_n [c_n u_n(x)]$$

$$= \sum_n c_n \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \psi^*(x) u_n(x) = \sum_n c_n c_n^* = \sum_n |c_n|^2$$

$$\sum_n |c_n|^2 = 1$$



To interpret  $|A_n|^2$ , we note that an energy measurement can only yield one of the eigenvalues. This statement was implicit in the starting point of Bohr's description of the stationary states of the atom. We shall take it to be a postulate of quantum mechanics that a measurement of the energy must be one of the eigenvalues of the energy operator. Under

沒有遺漏，可見對能量的測量結果只能是本徵值 $E_n$ 其中之一，不能是其他的值。

如果還會測到其他值，總機率就要超過1了！

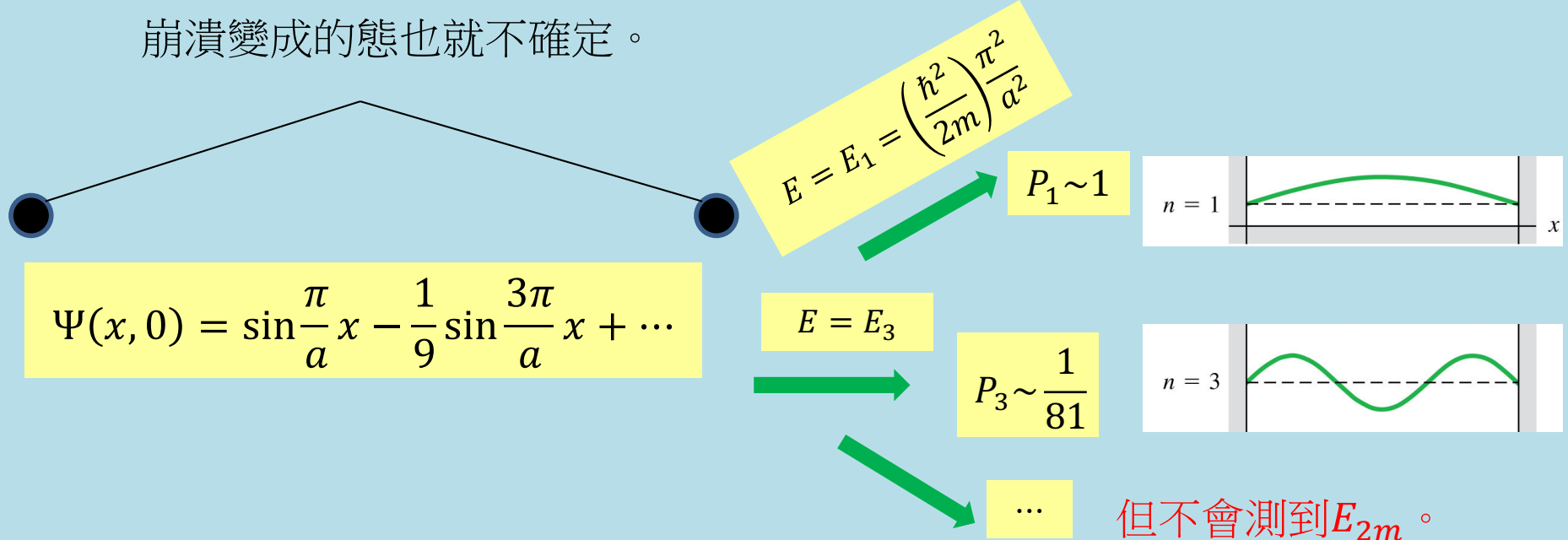
Measurement Theorem 測量定理

對任一狀態 $\psi(x)$ 作能量的測量，若所得到的結果是某一 $E_n$ ，  
剛測量完時，立刻再作一次能量的測量，結果一定確定還是 $E_n$ ，  
測量第一次完畢後，狀態已經不會再是結果不確定的狀態 $\psi(x)$ ，  
而是結果完全確定的本徵函數 $u_n(x)$ 。

所以第一次的測量使粒子的狀態由 $\psi(x)$ 瞬間崩潰變成了 $u_n(x)$ 。

$$\psi(x) \xrightarrow{\hat{H} \rightarrow E_n} u_n(x)$$

在特定狀態，每一個初次測量結果不會是確定的！  
崩潰變成的態也就不確定。



這個結果不只適用於能量，對任何測量物理量如位置、動量、角動量都成立。

1926.

№ 6.

**ANNALEN DER PHYSIK.**  
**VIERTE FOLGE. BAND 79.**

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

(Zweite Mitteilung.)<sup>1)</sup>

1. Der Plancksche Oszillator. Die Entartungsfrage.

Wir behandeln zunächst den eindimensionalen Oszillator. Die Koordinate  $q$  sei die Elongation multipliziert mit der Quadratwurzel aus der Masse. Die beiden Formen der kinetischen Energie sind dann

$$(20) \quad \bar{T} = \frac{1}{2} \dot{q}^2, \quad T = \frac{1}{2} p^2.$$

Die potentielle Energie sei

$$(21) \quad V(q) = 2\pi^2 \nu_0^2 q^2,$$

wo  $\nu_0$  die Eigenfrequenz im Sinne der Mechanik. Dann lautet Gleichung (18) für diesen Fall:

$$(22) \quad \frac{d^2 \psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - 2\pi^2 \nu_0^2 q^2) \psi = 0.$$



Scanned at the American Institute of Physics

$$\psi_E(x) \equiv u(x)$$

$$\frac{d^2 \psi_E}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{1}{2} kx^2 - E \right) \psi_E$$



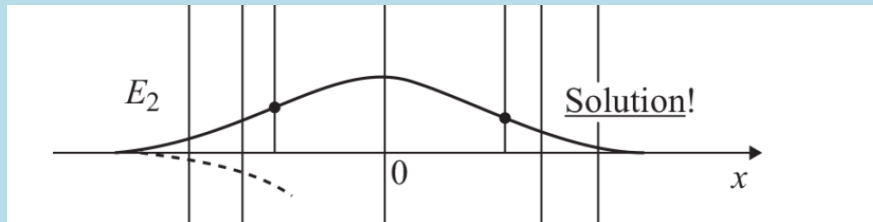
$$\frac{d^2 u}{dx^2} = \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} x^2 u - \frac{2mE}{\hbar^2} u$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

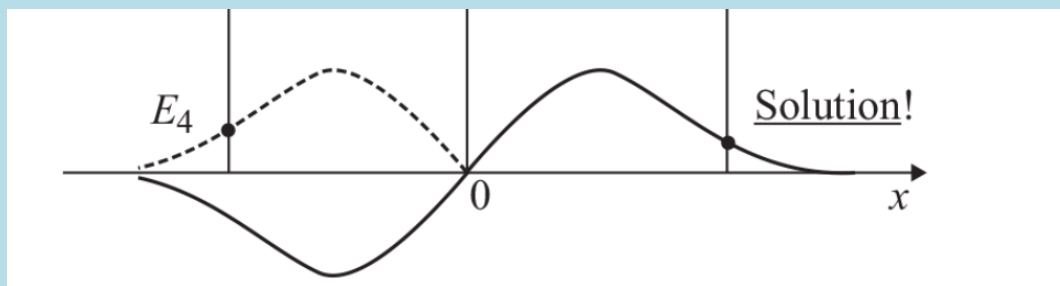
讓我們先感覺一下這個函數 $u(y)$ 的特性：

$$u(y) = e^{-\frac{y^2}{2}} \times (\text{一個特別的多項式})$$

若式中(特別的多項式)是常數，此函數就是一個單純的高斯分佈：  
在 $\infty$ 趨近指數遞減，在原點附近維持緩慢變化：

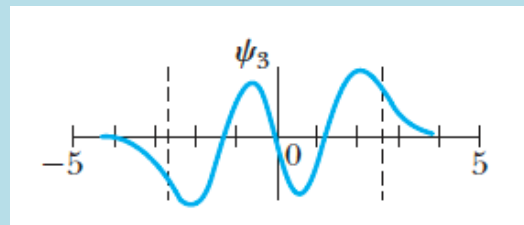
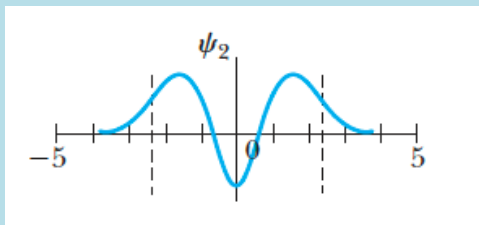


若(特別的多項式)是一次方 $x$ ，此函數在遠處是高斯分佈：  
在 $\infty$ 趨近指數遞減，在原點附近穿過 $x$ 軸，在此函數需為零：



**大膽猜想：在趨近 $\infty$ 處此解由高斯分佈控制，在原點附近則由多項式控制！**

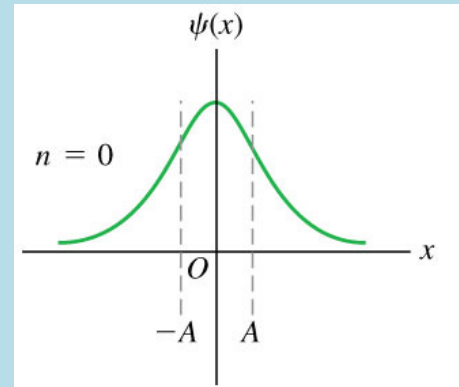
該多項式若是 $n$ 次，則會穿過 $x$ 軸 $n$ 次， $n$ 越大能量越大。



$$u(y) = e^{-\frac{y^2}{2}} \cdot y \text{ 的 } n \text{ 次多項式 } h_n$$

$$a_{i+2} = \frac{2i - 2n}{(i+2)(i+1)} a_i$$

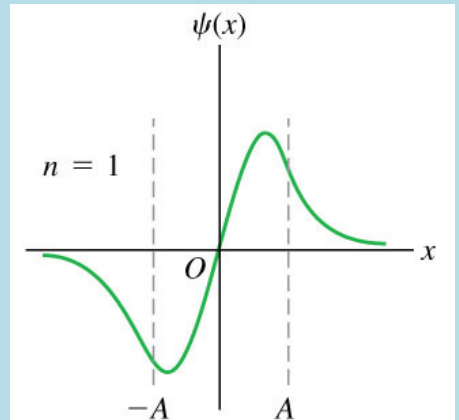
$$h_n(y) = \sum_{j=1}^n a_j y^j$$



前三個定態！

$$n = 0$$

$$h_0(y) = a_0, \quad u_0(y) = a_0 e^{-\frac{y^2}{2}}$$



$$x = y \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

Ground state

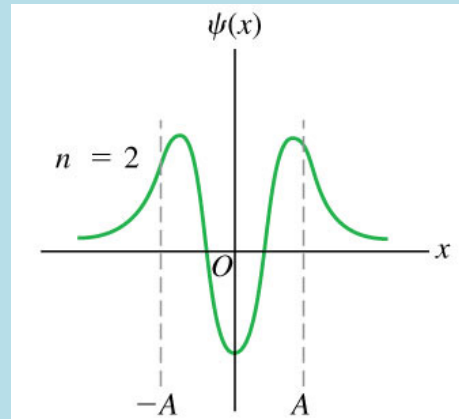
$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

常數則由歸一化條件給定：

$$n = 1$$

1st excited state

$$h_1(y) = a_1 y, \quad u_1(y) = a_1 y e^{-\frac{y^2}{2}}$$



$$n = 2$$

2nd excited state

$$a_2 = \frac{-4}{(2)(1)} a_0$$

$$h_2(y) = (a_0 - 2a_0 y^2), \quad u_2(y) \sim (a_0 - 2a_0 y^2) e^{-\frac{y^2}{2}}$$



Bra及Ket這些符號看起來很抽象，但別忘了其實就是狀態函數，及其複數共軛。

$$\psi(x) \longrightarrow |\psi\rangle$$

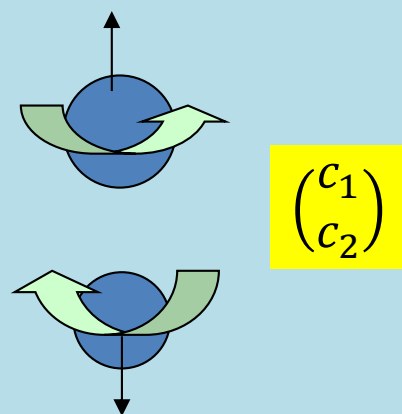
$$\phi(x)^* \longrightarrow \langle\phi| \quad \text{所以bra基本上就是狀態函數取複數共軛}\phi(x)^*。$$

就如同一個向量 $\vec{a}$ ，在計算上其實就是分量 $a_i$ 的組合。

抽象的內積，其實是函數乘積的積分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \phi(x)^* \cdot \psi(x) \equiv \langle\phi|\psi\rangle$$

未來會介紹古典沒有的電子自旋，它的狀態就不是位置波函數，而真是向量。



物理量  $\rightarrow$  算子  $\hat{A}$

算子 $\hat{A}$ 是向量空間上的線性變換，將向量映射到向量。

算子作用於一狀態，就得到向量空間上的另一狀態向量。

$\hat{A}\psi(x) \rightarrow \hat{A}|\psi\rangle \equiv |\hat{A}\psi\rangle$  例如： $\hat{p}\psi \equiv -i\hbar \frac{d\psi}{dx}(x)$

如此測量期望值可以寫成：

$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \psi^*(x) \cdot \hat{A}\psi(x) \rightarrow |\hat{A}\psi\rangle$  與  $\langle \psi|$  的內積  $\langle \psi|\hat{A}\psi\rangle$

$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi|\hat{A}\psi\rangle$  新的內積符號使期望值表示式非常簡潔！

此定義可以推廣到不同態之間，而且寫成：

$\langle \phi|\hat{A}\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \phi^*(x) \cdot \hat{A}\psi(x) \equiv \langle \phi|\hat{A}|\psi\rangle$

矩陣  $\rightarrow$   $\hat{T}\vec{A}$

## 量子力學原則以狄拉克符號表示的完整版

某一個時刻的狀態  $\longrightarrow$  狀態單位向量  $|\psi\rangle$

隨時間變化的狀態  $\longrightarrow$  隨時間演化的向量  $|\psi(t)\rangle$

物理量測量  $\longrightarrow$  Hermitian算子  $\hat{A}$

有古典對應的物理量，就直接將位置算子及動量算子代入同樣的數學形式：

$$f(x, p) \rightarrow \hat{f}\left(x, -i\hbar\frac{d}{dx}\right) \equiv f(\hat{x}, \hat{p}) \quad \text{就得到量子力學對應的算子。}$$

$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$  把對應算子放入此式就可得到測量期望值。

$$\hat{A}|\psi_a\rangle = a|\psi_a\rangle$$

對一物理量 $\hat{A}$ 測量，結果完全確定的狀態，  
就是該物理量對應算子 $\hat{A}$ 的本徵函數 $|\psi_a\rangle$ ，本徵值 $a$ 就是測量結果。

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t}$$

狀態向量隨時間的演化由漢米爾頓量算子來負責！

算子與數最大不同是沒有交換性。

位置與動量就不能對易 Commute !  $\hat{x} \cdot \hat{p} \neq \hat{p} \cdot \hat{x}$

計算  $\hat{x} \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \hat{x}$ ，把此算子作用在某函數上會比較好想像：

$$(\hat{x} \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \hat{x})\psi(x) = -i\hbar x \frac{d\psi}{dx} - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)[x \cdot \psi(x)] = i\hbar\psi$$

這個結果對任意狀態  $\psi(x)$  都對。因此是一個算子的等式！

定義 Commutator 對易子  $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A}$

$\hat{x} \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \hat{x} \equiv [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$  位置與動量的對易算子是常數算子。這很特別。

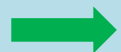
$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$  量子化條件，Quantization Condition 標誌古典與量子化的不同！

你也可以由此量子化條件出發，推導出動量算子，等同位置微分：  
兩者邏輯上等價。

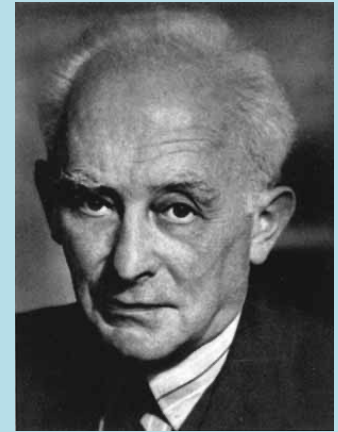
是否可以用量子化條件的方式，直接探討算子的關係？

意思就是可否以量子化條件取代動量是空間微分，來進行推導？

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

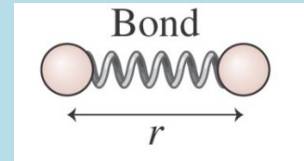


$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$



現在我們用算子的代數關係，計算Quantum SHO的能量本徵值！

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$



能量看起來像兩個獨立的平方項！

但兩個平方項的和，一般可以分解Factor成一個複數與其共軛的乘積：

$$u^2 + v^2 = (v + iu)(v - iu)$$

預期能量若分解後，複數是位置與動量的線性組合：

$$v + iu \sim x + ip$$

然而 $x, p$ 並不像一般的數可以對易。但似乎可以往這個方向試一試。

$$\omega \equiv \sqrt{\frac{k}{m}}$$

引入位置與動量的線性組合：新的算子 $a$ ，及他的共軛 $a^\dagger$ ：

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x^\dagger - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p$$

常數的選擇是為了使 $a$ 及他的共軛 $a^\dagger$ 無單位。

將 Hamiltonian 以 $a$ 算子及他的共軛 $a^\dagger$ 來表示：

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$$

$$= -\left(\frac{m\omega\hbar}{2}\right) \frac{(a - a^\dagger)^2}{2m} + \frac{k}{2} \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right) (a + a^\dagger)^2$$



$$(aa + a^\dagger a^\dagger + a^\dagger a + aa^\dagger)$$

算子 $a$ 及 $a^\dagger$ 可能不對易don't commute.

$$= \frac{1}{4} \hbar\omega \left[ -(a - a^\dagger)^2 + (a + a^\dagger)^2 \right] = \frac{1}{2} \hbar\omega (a^\dagger a + aa^\dagger) = \frac{1}{2} \hbar\omega (a^\dagger a + a^\dagger a + [a, a^\dagger])$$

$$H = \hbar\omega a^\dagger a + \frac{1}{2} \hbar\omega [a, a^\dagger]$$

幾乎分解成了一個複數與其共軛的乘積。

我們需要算子 $a$ 及共軛 $a^\dagger$ 的對易關係 Commutation Relation。

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger)$$

$$p = i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (a - a^\dagger)$$

代入即可：

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p$$

量子化條件會給出算子 $a$ 及共軛 $a^\dagger$ 的對易關係 Commutation Relation :

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2\hbar} \left[ \sqrt{m\omega} x + i \sqrt{\frac{1}{m\omega}} p, \sqrt{m\omega} x - i \sqrt{\frac{1}{m\omega}} p \right] =$$

Commutator如乘法一樣，滿足分配率。

$$[A + B, C] = [A, C] + [B, C]$$

$$= \frac{1}{2\hbar} \left\{ m\omega[x, x] + i[p, x] - i[x, p] + \frac{1}{m\omega} [p, p] \right\} = \frac{1}{2\hbar} 2\hbar = 1$$

$$[a, a^\dagger] = 1$$

因此我們的分解幾乎成立，只差一個常數。

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 = \hbar\omega \cdot a^\dagger a + \frac{1}{2} \hbar\omega \cdot [a, a^\dagger] = \hbar\omega \cdot a^\dagger a + \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$[a, a^\dagger] = 1$$

由此 $a$ 及 $a^\dagger$ 的對易關係可以得出算子 $H$ 與 $a$ 及 $a^\dagger$ 的對易關係。

$$[H, a^\dagger] = \hbar\omega[a^\dagger a, a^\dagger]$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

$$[AB, C] = ABC - CAB = ABC - ACB + ACB - CAB = A[B, C] + [A, C]B$$

數與算子對易。

$$[H, a^\dagger] = \hbar\omega[a^\dagger a, a^\dagger] = \hbar\omega\{a^\dagger[a, a^\dagger] + [a^\dagger, a^\dagger]a\} = \hbar\omega \cdot a^\dagger$$



$$[H, a^\dagger] = \hbar\omega \cdot a^\dagger$$

$$[H, a] = -\hbar\omega \cdot a$$

這個結果非常有用。



$$[H, a^\dagger] = Ha^\dagger - a^\dagger H = \hbar\omega \cdot a^\dagger$$

$$[H, a] = -\hbar\omega \cdot a$$

現在將共軛算子 $a^\dagger$ 作用在算子 $H$ 的一個本徵態上： $a^\dagger|E\rangle$ 。

$$H|E\rangle = E|E\rangle$$

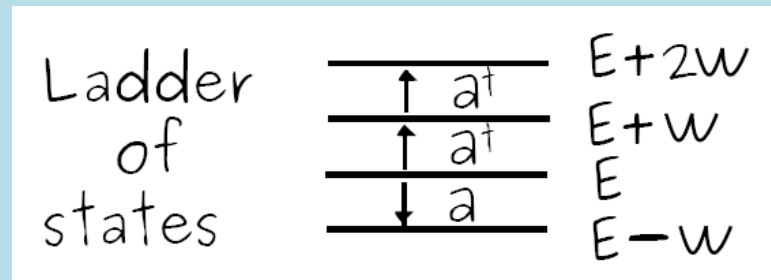
將算子 $H$ 作用在這個狀態上 $a^\dagger|E\rangle$ ：

$$Ha^\dagger|E\rangle = a^\dagger H|E\rangle + [H, a^\dagger]|E\rangle = Ea^\dagger|E\rangle + \hbar\omega \cdot a^\dagger|E\rangle = (E + \hbar\omega) \cdot a^\dagger|E\rangle$$

$$H \cdot a^\dagger|E\rangle = (E + \hbar\omega) \cdot a^\dagger|E\rangle$$

因此 $a^\dagger|E\rangle$ 也是算子 $H$ 的一個本徵態，其本徵值是 $E + \hbar\omega$ 。

$a^\dagger$ 算子可以提高本徵態的能量 by  $\hbar\omega$ .



如果是算子 $a$ 作用在算子 $H$ 的一個本徵態 $|E\rangle$

$$H a|E\rangle = (E - \hbar\omega) \cdot a|E\rangle$$

因此 $a|E\rangle$ 也是算子 $H$ 的一個本徵態，其本徵值是 $E - \hbar\omega$ 。

$a$  算子可以降低本徵態的能量 by  $\hbar\omega$ .

$a^\dagger$  is called Raising Operator while  $a$  Lowering Operator.



$a^+$  is called Raising Operator while  $a$  Lowering Operator.

我們可以製造出一個各個能量差為 $\hbar\omega$ 的一系列狀態。

量子彈簧能量是量子化的！

Figure 2.5: The “ladder” of states for the harmonic oscillator.

## Summary

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x^\dagger - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p$$

$$[a, a^\dagger] = 1$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 = \hbar\omega a^\dagger a + \frac{1}{2} \hbar\omega \cdot [a, a^\dagger] = \hbar\omega a^\dagger a + \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$[H, a^\dagger] = \hbar\omega \cdot a^\dagger$$

$$[H, a] = -\hbar\omega \cdot a$$

$$H a^\dagger |E\rangle = a^\dagger H |E\rangle + [H, a^\dagger] |E\rangle = E a^\dagger |E\rangle + \hbar\omega \cdot a^\dagger |E\rangle = (E + \hbar\omega) \cdot a^\dagger |E\rangle$$

$$H \cdot a^\dagger |E\rangle = (E + \hbar\omega) \cdot a^\dagger |E\rangle$$

因此  $a^\dagger |E\rangle$  也是算子  $H$  的一個本徵態，其本徵值是  $E + \hbar\omega$ 。

$a^\dagger$  算子可以提高本徵態的能量 by  $\hbar\omega$ 。

$$H a |E\rangle = (E - \hbar\omega) \cdot a |E\rangle$$

因此  $a |E\rangle$  也是算子  $H$  的一個本徵態，其本徵值是  $E - \hbar\omega$ 。

$a$  算子可以降低本徵態的能量 by  $\hbar\omega$ 。

從任一能量本徵態 $|E\rangle$ 出發，連續使用 $a$ 降低能量： $a|E\rangle$ ，  
最後須有停止之處，能量不能再降，將此態記 $|0\rangle$ ：

此態 $|0\rangle$ 顯然需滿足條件： $\hat{a}|0\rangle = 0$

此態 $|0\rangle$ 的能量： $H|0\rangle = \left(\hbar\omega a^\dagger a + \frac{\hbar\omega}{2}\right)|0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|0\rangle$

這個本徵值為 $\frac{\hbar\omega}{2}$ 的能量本徵態，能量最低，就稱為基態 Ground State！

得到基態後，倒過來將 $a^\dagger$ 連續作用在基態 $|0\rangle$ 上，就得到一系列本徵態：

$a^\dagger$ 算子可以提高本徵態的能量 by  $\hbar\omega$ .

$a^\dagger|0\rangle \sim |1\rangle$

$$E_1 = \hbar\omega \left(1 + \frac{1}{2}\right)$$

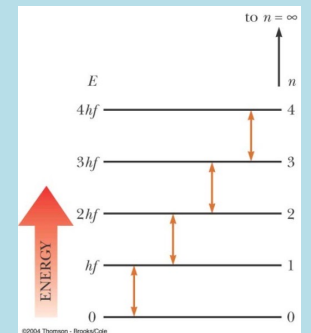
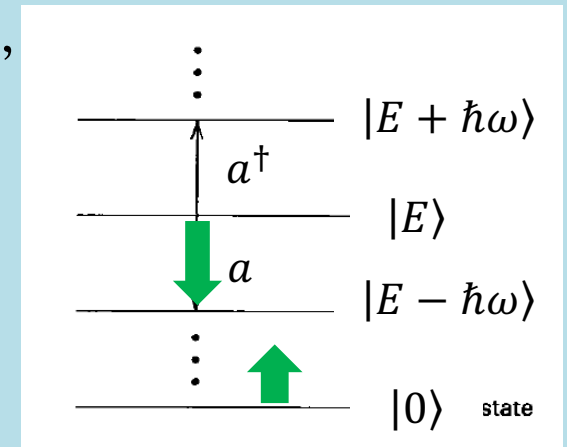
$a^\dagger|n\rangle \sim |n+1\rangle$  能態依 $a^\dagger$ 作用次數 $n$ 編號， $n$ 也是能量量子數目：

$$H|n\rangle = \left(\hbar\omega a^\dagger a + \frac{\hbar\omega}{2}\right)|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \cdot |n\rangle$$

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

很明顯的， $a^\dagger a$ 就是能量量子數目： $a^\dagger a \cdot |n\rangle = n|n\rangle$

我們幾乎已得到本徵值與本徵態了，但還沒有完全。



$a^\dagger|n\rangle \sim |n+1\rangle$  但這個態  $a^\dagger|n\rangle$ ，不滿足歸一化條件，向量長不為一。

取左邊的ket  $|a^\dagger n\rangle$ 與它對應的bra  $\langle a^\dagger n|$ 的內積：

$$\langle a^\dagger n|a^\dagger n\rangle = \langle n|a \cdot |a^\dagger n\rangle = \langle n|a \cdot a^\dagger|n\rangle = \langle n|a^\dagger a|n\rangle + \langle n|n\rangle = n + 1$$

若要得到歸一化的  $|n+1\rangle$ ，必須將除以向量長  $\sqrt{n+1}$ 。

$$|n+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} a^\dagger|n\rangle$$

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \cdot |n+1\rangle$$

利用類似的方法：

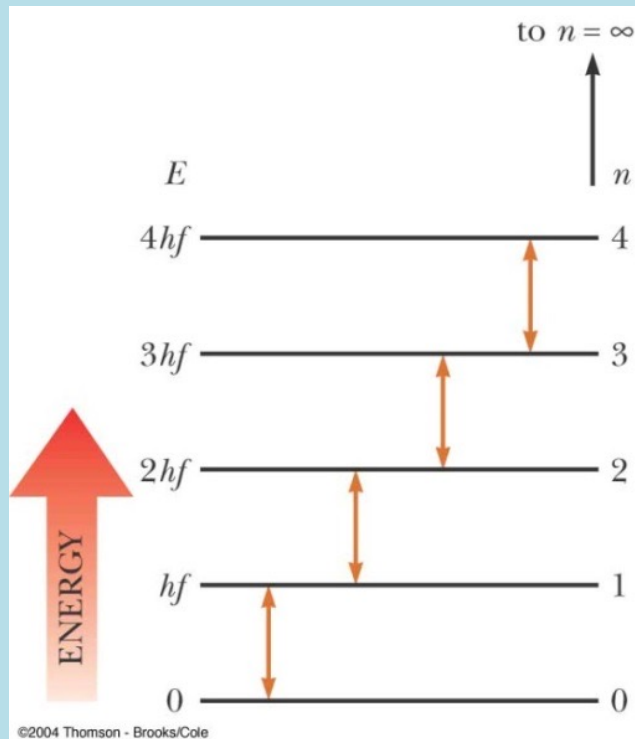
$$|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a|n\rangle$$

$$a|n\rangle = \sqrt{n} \cdot |n-1\rangle$$

$$\langle \phi|\hat{A}|\psi\rangle = (\langle \hat{A}^\dagger \phi|) \cdot |\psi\rangle = \langle \phi|\hat{A}\psi\rangle$$

$$[a, a^\dagger] = aa^\dagger - a^\dagger a = 1$$

$$a^\dagger a \cdot |n\rangle = n|n\rangle$$



$$|n + 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n + 1}} a^\dagger |n\rangle$$

第一激發態可以由基態以  $a^\dagger$  製造出來！

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1}} a^\dagger |0\rangle$$

第二激發態又由第一激發態以  $a^\dagger$  製造出來！

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} a^\dagger |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}} a^\dagger a^\dagger |0\rangle$$

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle$$

SHM的整個量子空間就被定義為以這些能量本徵態為基底所展開的空間！

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

Exercise :計算在能量本徵態 $|n\rangle$ ，位置 $q$ 及動量 $\pi$ 的期望值。

$$\langle n|x|n\rangle$$

$$\text{提示 : } a|n\rangle = \sqrt{n} \cdot |n-1\rangle$$

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \cdot |n+1\rangle$$

$$\langle n|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n|(a + a^\dagger)|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n}\langle n|n-1\rangle + \sqrt{n+1}\langle n|n+1\rangle) = 0$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger)$$

$$p = i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (a - a^\dagger)$$

Exercise :計算  $\langle n|x^2|n\rangle$

提示： $a|n\rangle = \sqrt{n} \cdot |n-1\rangle$      $a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \cdot |n+1\rangle$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger)$$

$$\langle n|x^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n|(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)|n\rangle$$

$$= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n|(aa + aa^\dagger + a^\dagger a + a^\dagger a^\dagger)|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n|(aa^\dagger + a^\dagger a)|n\rangle$$

$$\langle n|aa|n\rangle \sim \langle n|n-2\rangle = 0$$

利用：

$$\langle n|a \cdot a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \langle n|a|n+1\rangle = \sqrt{n+1} \sqrt{n+1} \langle n|n\rangle$$

$$\langle n|a^\dagger \cdot a|n\rangle = \sqrt{n} \langle n|a|n-1\rangle = \sqrt{n} \sqrt{n-1+1} \langle n|n\rangle$$

可以得到：

$$\langle n|x^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \sqrt{n+1} \sqrt{n+1} \langle n|n\rangle + \frac{\hbar}{2m\omega} \sqrt{n} \sqrt{n} \langle n|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (2n+1)$$

$$\langle n|x^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (2n+1)$$



Exercise : 計算在能量本徵態 $|n\rangle$ ，位能 $\frac{1}{2}kx^2$ 及動能 $\frac{1}{2m}p^2$ 的期望值。

$$\left\langle n \left| \frac{1}{2} kx^2 \right| n \right\rangle$$

$$\left\langle n \left| \frac{1}{2} kx^2 \right| n \right\rangle = \frac{k}{2} \langle n | x^2 | n \rangle$$

$$= \frac{\hbar\omega}{4} (2n + 1)$$

注意最低能態的基態，位能與動能的期望值都不為零。

古典的基態是靜止於平衡點。能量為零。

$$\left\langle 0 \left| \frac{1}{2} kx^2 \right| 0 \right\rangle = \frac{1}{4} \hbar\omega$$

$$\left\langle n \left| \left( \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{2m} p^2 \right) \right| n \right\rangle = E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\left\langle n \left| \frac{p^2}{2m} \right| n \right\rangle = \frac{\hbar\omega}{4} (2n + 1)$$

連續使用 $a$ 降低能量，必須有停止之處 $|0\rangle$ ，滿足以下條件：

$$a|0\rangle = 0$$

符合此條件的態只能有一個。真的嗎？

求解基態的波函數  $u_0(x)$ ：

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p$$

$$a|0\rangle = 0$$

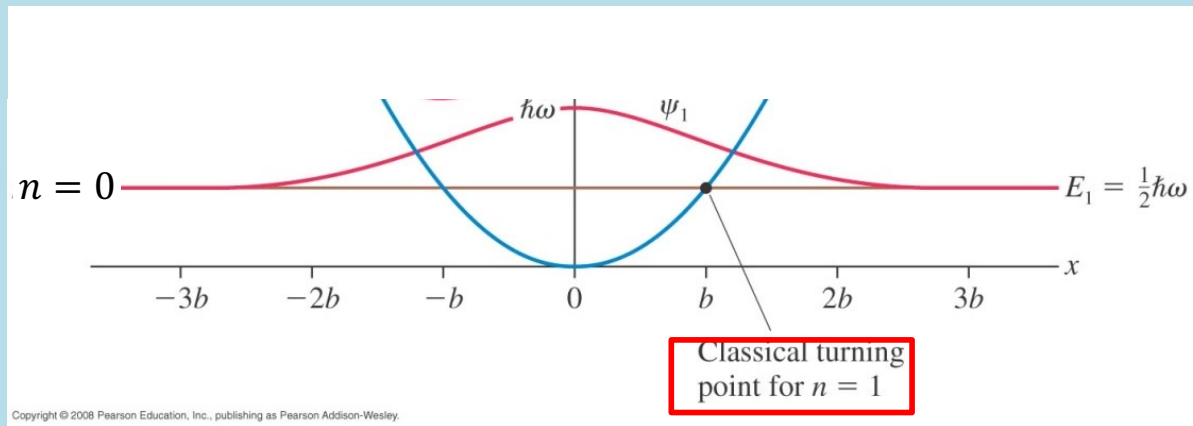
$$\left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p \right) |0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \cdot x|0\rangle + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} \cdot p|0\rangle = 0$$

$$m\omega \cdot x u_0(x) + \hbar \frac{d}{dx} u_0(x) = 0$$

基態的波函數 $u_0(x)$ 滿足：

$$\frac{d}{dx}u_0(x) = -\frac{m\omega}{\hbar}x \cdot u_0(x)$$

$u_0(x) = Ce^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$  基態波函數是高斯分佈，

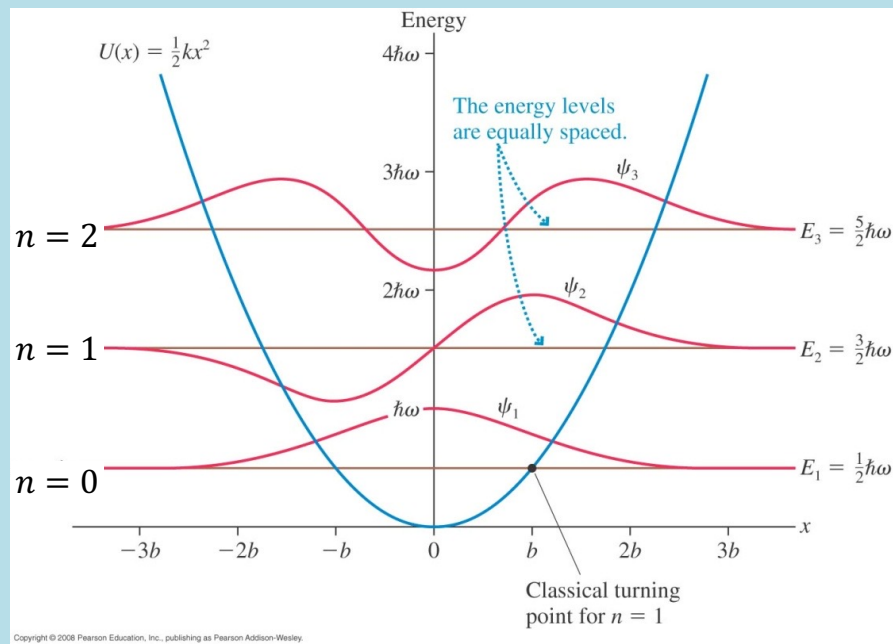


注意波函數超過了古典的Turning Point。

我們還可以由此寫下其他本徵態的狀態函數  $\psi_n(x)$ ：

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{1!}} a^\dagger |0\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left( \sqrt{m\omega}x - \hbar \sqrt{\frac{1}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x)$$



$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left( \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \right)^n \left( \sqrt{m\omega}x - \hbar \sqrt{\frac{1}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right)^n \psi_0(x)$$

兩個物理量是否對易 commute，關係重大！

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$

動量與位置就不能同時精準測量！

測量要得到完全確定結果，要在本徵態！

因此，動量與位置沒有共同的本徵態！

兩個物理量能否同時精確測量，真的就由它們是否對易決定！

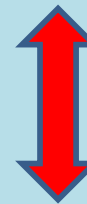
$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$$



這兩物理量不能同時精準測量。

它們沒有共同的本徵態。

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$



這兩物理量能同時精準測量。

它們有共同的本徵態！

$$\left[ \frac{p^2}{2m}, p \right] = 0$$

動能與動量可以同時精準測量。

$$[y, p_x] = 0$$

$y$ 與 $x$ 方向動量可以同時精準測量。

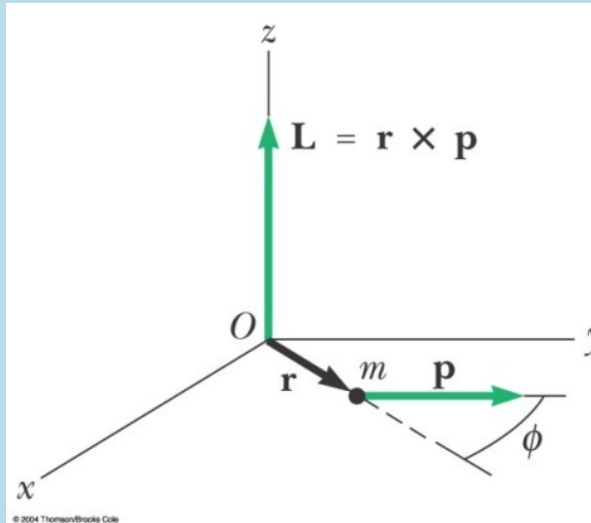
## 角動量算子

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$



$$[x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar$$

其餘都對易！

計算角動量分量彼此的對易子：

只有 $[x, p_x] = i\hbar$ ，其餘都對易！

$$[L_y, L_z] = [(zp_x - xp_z), (xp_y - yp_x)] = [zp_x, xp_y] + [xp_z, yp_x]$$

$$= [zp_x, x]p_y + y[xp_z, p_x] = z[p_x, x]p_y + y[x, p_x]p_z = i\hbar(-zp_y + yp_z) = i\hbar L_x$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x$$

這兩物理量 $L_y, L_z$ 不能同時測量。

同時：

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y$$

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

角動量任兩個分量都不能同時測量。

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

角動量任兩個分量都不對易。

但沒想到角動量任一個分量都與角動量大小 $L^2$ 對易。

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y$$

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

$$[L^2, L_z] = [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_z] = 0$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

$$[L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_z] = [L_x^2, L_z] + [L_y^2, L_z]$$

$$= L_x[L_x, L_z] + [L_x, L_z]L_x + L_y[L_y, L_z] + [L_y, L_z]L_y$$

$$= -i\hbar L_x L_y - i\hbar L_y L_x + i\hbar L_y L_x + i\hbar L_x L_y = 0$$

$$[L^2, L_z] = 0 = [L^2, L_x] = [L^2, L_y]$$

因此 $L^2$ 可以與任一分量、但僅一個分量有共同的本徵函數。

選擇 $L^2$ 及 $L_z$ 共同的本徵態，記為： $|a, m\rangle$ ， $a\hbar^2$ 及 $m\hbar$ 為其本徵值。

$$L^2|a, m\rangle = a\hbar^2 \cdot |a, m\rangle$$

$$L_z|a, m\rangle = m\hbar \cdot |a, m\rangle$$

Spherical Harmonics  $|a, m\rangle \sim Y_{am}(\theta, \phi)$

別忘了 $|a, m\rangle$ 就是一個位置波函數，最好以極座標 $\theta, \phi$ 表示。記為 $Y_{am}$ 。

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y$$

+

$$[L_z, L_y] = -i\hbar L_x$$

$\times i$



$$[L_z, L_x + iL_y] = \hbar(L_x + iL_y)$$

$$[L_z, L_x - iL_y] = -\hbar(L_x - iL_y)$$

定義算子： $L_+ \equiv L_x + iL_y$

$L_- \equiv L_+^\dagger = L_x - iL_y$

上式可以簡化為：

$$[L_z, L_+] = \hbar \cdot L_+$$

$$[L_z, L_-] = -\hbar \cdot L_-$$

這兩式與量子彈簧中  $H$  與  $a^\dagger$  的對易關係完全相同！

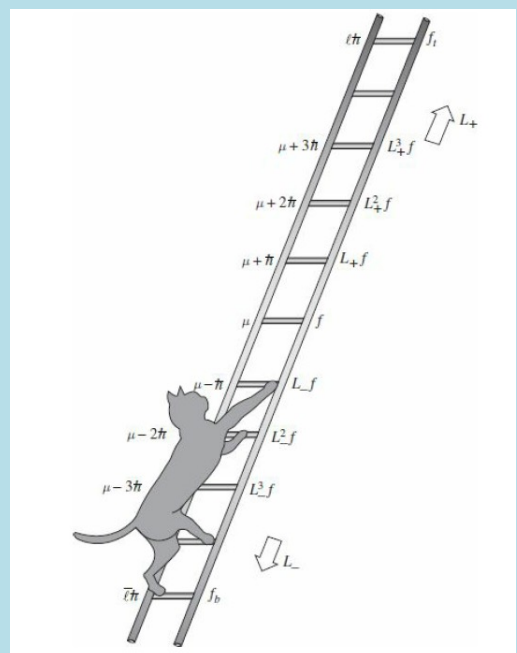
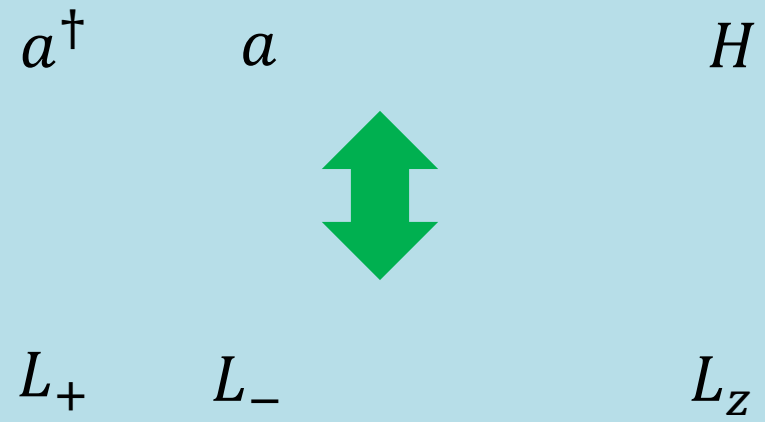


Figure 4.11: The "ladder" of angular momentum states.

$$[H, a^\dagger] = \hbar\omega \cdot a^\dagger$$

$$[H, a] = -\hbar\omega \cdot a$$





$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = 0$$

$$L_{\pm} \equiv L_x \pm iL_y$$

因此： $[L^2, L_{\pm}] = 0$

$L_+|a, m\rangle$ ，也是 $L^2$ 本徵態：

$$L^2 L_+|a, m\rangle = L_+ L^2|a, m\rangle = a\hbar^2 \cdot L_+|a, m\rangle$$

本徵值不變，依舊是 $a\hbar^2$ 。

$L_+|a, m\rangle$ 同時是 $L^2$ 及 $L_z$ 的本徵態， $L_z$ 的本徵值 $m + 1$ ， $L^2$ 本徵值 $a\hbar^2$ ：

$$L_+|a, m\rangle \sim |a, m + 1\rangle$$

同理： $L_-|a, m\rangle \sim |a, m - 1\rangle$

$L_{\pm}$ 可以增加及減少 $L_z$ 的本徵值一個量子 $\hbar$ 。維持 $L^2$ 本徵值不變！

$L_z$ 的本徵值是量子化的。一個量子是 $\hbar$ 。

特定の $a$

$$L_+ |a, m\rangle \sim |a, m + 1\rangle$$

$$L_- |a, m\rangle \sim |a, m - 1\rangle$$

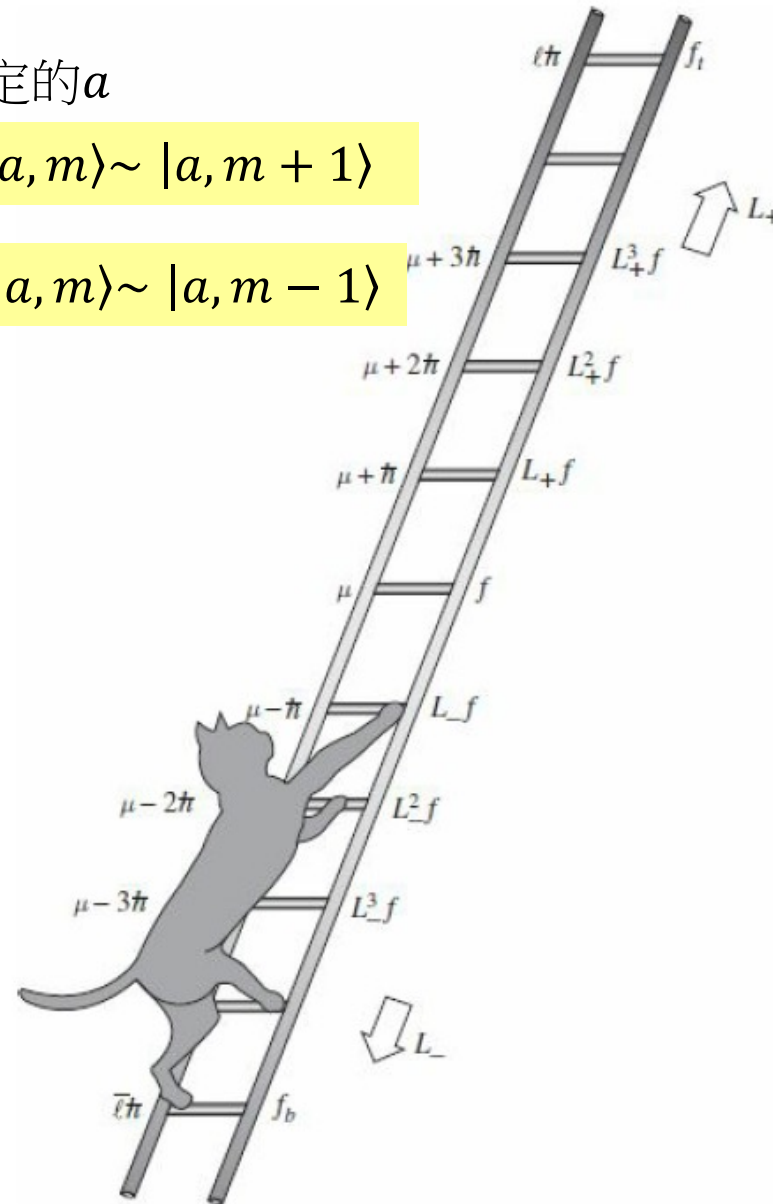


Figure 4.11: The "ladder" of angular momentum states.

$L^2$ 及 $L_z$ 共同的本徵函數可以以量子數 $l$ 來歸類： $|l(l+1), m\rangle \rightarrow |l, m\rangle$

$$L^2 |l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 \cdot |l, m\rangle$$

$$L_z |l, m\rangle = m\hbar \cdot |l, m\rangle$$

$2l$ 必須是整數，因此 $l$ 是自然數，

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

或 $l$ 是半自然數：

$$l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

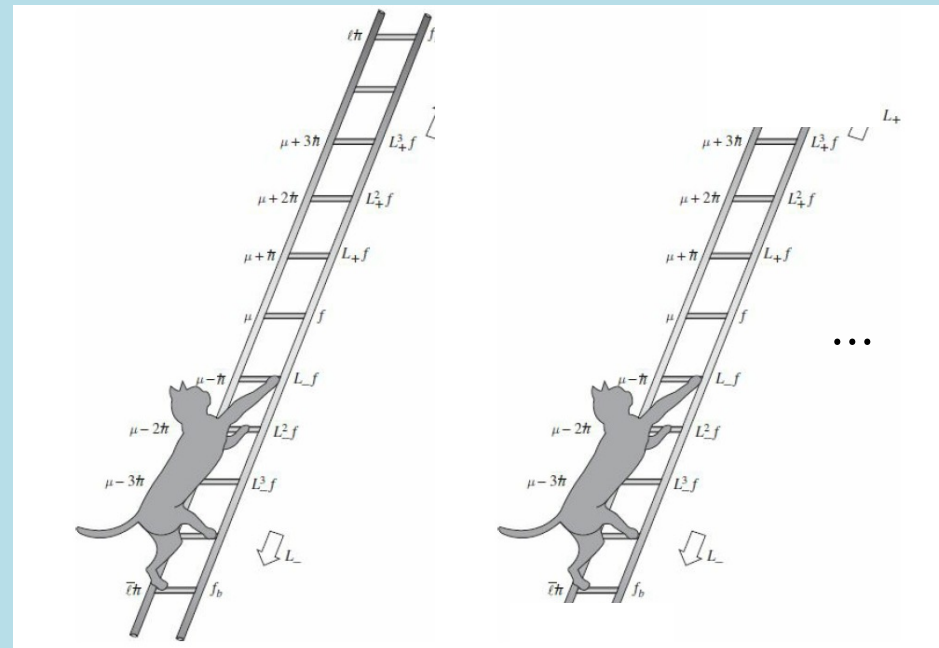
$$m = -l, -l+1, \dots, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, l-1, l$$

$$|l, m\rangle \sim Y_{lm}(\theta, \phi)$$

一個 $l$ 就有一個階梯！

階梯有最高階、也有最低階！

階梯數目等於 $2l+1$ ！



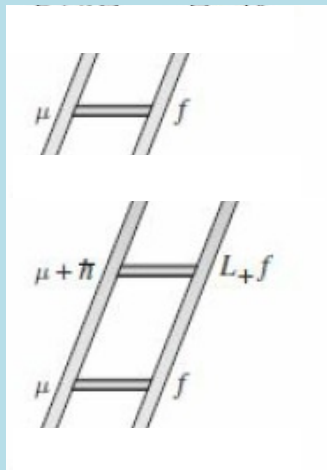
$m$ 沒有0的可能，繞 $z$ 軸不能不轉！

接下來會發現粒子位置變化產生的角動量 $L_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$ ， $l$ 不能是半整數。

但若有其他不是位置變化產生的角動量，也滿足一樣的對易關係 $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$ ， $l$ 就可能是半自然數。

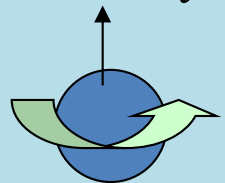
角動量大小經常是守恆的，收集特定 $l$ 的角動量本徵態 $|l, m\rangle$ ，並以它們為基底組成線性空間，會是非常有用的。

$|0,0\rangle$

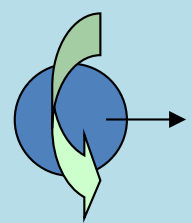


$l = 0$

$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$



$l = \frac{1}{2}$  對應自旋



沒有 $L_z = 0$ 這個狀態

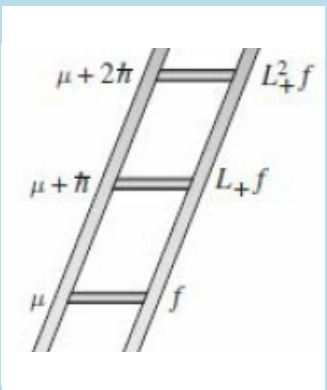
$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$

$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$

$|1, 1\rangle$

$|1, 0\rangle$

$|1, -1\rangle$



$l = 1$

整數 $l$ 的本徵態有奇數個。

$\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$

$\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$

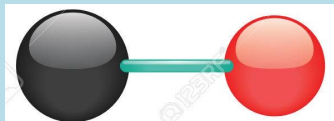
$\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$

$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$

$l = \frac{3}{2}$

半整數 $l$ 的本徵態有偶數個。

考慮雙原子分子，例如CO：



以鍵結方向為z軸：

轉動動能可以以轉動慣量 $I_{x,y,z}$ 及角動量表示：

$$H = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}$$

已知  $I_x = I_y = I$

$$H = \frac{L_x^2 + L_y^2}{2I} + \frac{L_z^2}{2I_z}$$

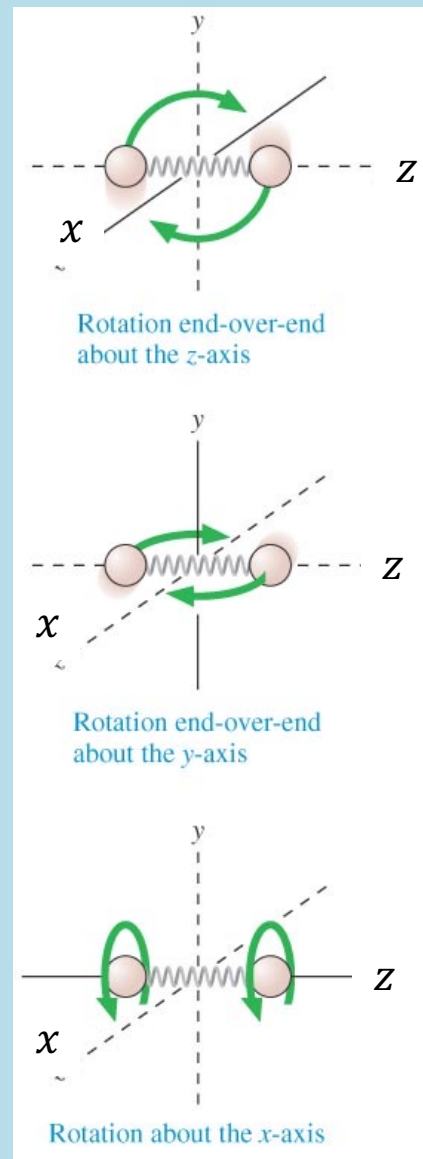
$L_x^2 + L_y^2$  可以以  $L^2 - L_z^2$  表示：

$$L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2$$

$$H = \frac{L^2}{2I} + \left( \frac{1}{2I_z} - \frac{1}{2I} \right) L_z^2$$

因此 $L^2, L_z$ 的本徵態： $|l, m\rangle$ ，也是能量 $H$ 的本徵態，  
能量 $H$ 的本徵值就是將對應的 $L^2, L_z$ 的本徵值代入即可：

$$E_{lm} = \hbar^2 \frac{l(l+1)}{2I} + \hbar^2 m^2 \left( \frac{1}{2I_z} - \frac{1}{2I} \right)$$



### 7.1.1 Rotation spectra of diatomic molecules

Knowledge of the spectrum of the angular-momentum operators enables us to understand an important part of the dynamics of a diatomic molecule such as carbon monoxide. For some purposes a CO molecule can be considered to consist of two point masses, the nuclei of the oxygen and carbon atoms, joined by a 'light rod' provided by the electrons. In this model the molecule's moment of inertia around the axis that joins the nuclei is negligible, while the same moment of inertia  $I$  applies to any perpendicular axis.

In classical mechanics the rotational energy of a rigid body is

$$E = \frac{1}{2} \left( \frac{\mathcal{J}_x^2}{I_x} + \frac{\mathcal{J}_y^2}{I_y} + \frac{\mathcal{J}_z^2}{I_z} \right), \quad (7.17)$$

where the  $I_i$  are the moments of inertia about the body's three principal axes and  $\mathcal{J}$  is the angular-momentum vector due to the body's spin. We conjecture that the equivalent formula links the Hamiltonian and the angular-momentum operators in quantum mechanics:

$$H = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{J_x^2}{I_x} + \frac{J_y^2}{I_y} + \frac{J_z^2}{I_z} \right). \quad (7.18)$$

The best justification for adopting this formula is that it leads us to results that are confirmed by experiments.

In the case of an axisymmetric body, we orient our body such that the symmetry axis is parallel to the  $z$ -axis. Then  $I \equiv I_x = I_y$  and the Hamiltonian can be written

$$H = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{J^2}{I} + J_z^2 \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I} \right) \right\}. \quad (7.19)$$

From this formula and our knowledge of the eigenvalues of  $J^2$  and  $J_z$ , we can immediately write down the energies that form the spectrum of  $H$ :

$$E_{jm} = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{j(j+1)}{I} + m^2 \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I} \right) \right\}, \quad (7.20)$$

如圖所示， $I_z \sim 0$ 。

若  $m^2 \neq 0$ ， $\hbar^2 m^2 \left( \frac{1}{2I_z} - \frac{1}{2I} \right) \rightarrow \infty$

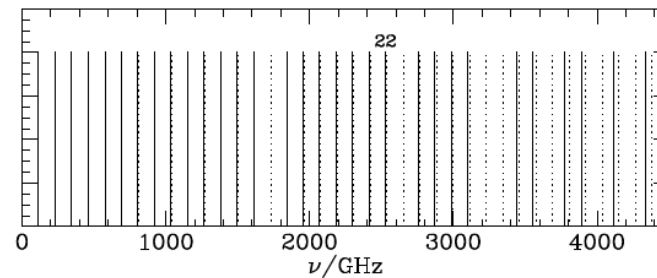
這些能階將永遠無法激發！

只有  $m^2 = 0$  的能階留下！能量由  $l$  決定：

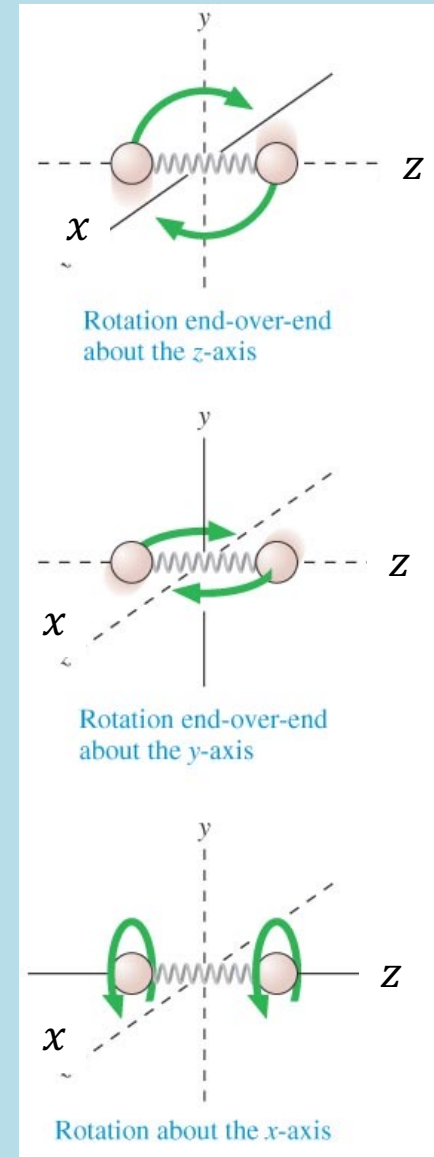
$$E_l = \hbar^2 \frac{l(l+1)}{2I}$$

光譜線對應  $l+1 \rightarrow l$  的能差為

$$E_{l+1} - E_l = \frac{\hbar^2}{I} l$$



**Figure 7.2** The rotation spectrum of CO. The full lines show the measured frequencies for transitions up to  $j = 38 \rightarrow 37$ , while the dotted lines show integer multiples of the lowest measured frequency. Up to the line for  $j = 22 \rightarrow 21$  the dotted lines are obscured by the full lines except at one frequency for which measurements are not available. For  $j \geq 22$  the separation between the dotted and full lines increases steadily as a consequence of the centrifugal stretching of the bond between the molecule's atoms. Measurements are lacking for several of the higher-frequency lines.





where  $j$  is the total angular-momentum quantum number and  $|m| < j$ . In the case of a diatomic molecule such as CO,  $I_z \ll I$  so the coefficient of  $m^2$  is very much larger than the coefficient of  $j(j+1)$  and states with  $|m| > 0$  will occur only far above the ground state. Consequently, the states of interest have energies of the form

$$E_l = \hbar^2 \frac{l(l+1)}{2I} \quad (7.21)$$

For reasons that will emerge in §7.2.1, only integer values of  $j$  are allowed.

CO is a significantly dipolar molecule. The carbon atom has a smaller share of the binding electrons than the oxygen atom, with the result that it is positively charged and the oxygen atom is negatively charged. A rotating electric dipole would be expected to emit electromagnetic radiation. Because we are in the quantum regime, the radiation emerges as photons which, as we shall see, can add or carry away only one unit  $\hbar$  of angular momentum. It follows that the energies of the photons that can be emitted or absorbed by a rotating dipolar molecule are

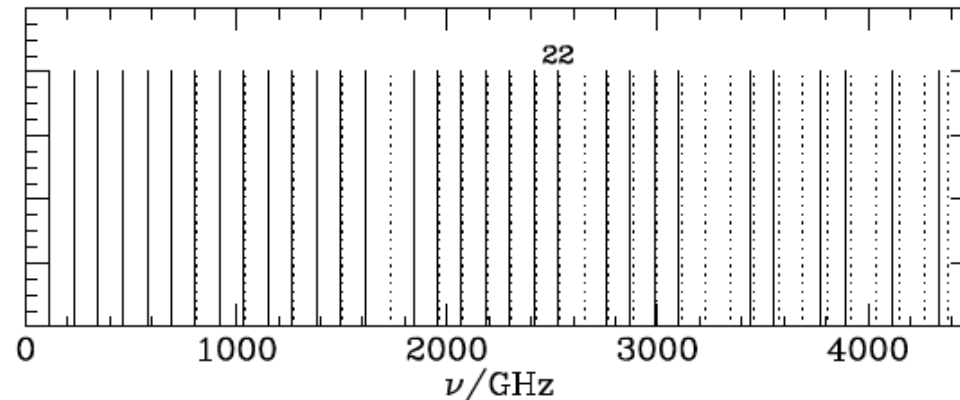
$$E_p = \pm (E_j - E_{j-1}) = \pm j \frac{\hbar^2}{I}. \quad (7.22)$$

Using the relation  $E = h\nu$  between the energy of a photon and the frequency  $\nu$  of its radiation, the frequencies in the rotation spectrum of the molecule are

$$\nu_j = j \frac{\hbar}{2\pi I}. \quad (7.23)$$

In the case of  $^{12}\text{CO}$ , the coefficient of  $j$  evaluates to 113.1724 GHz and spectral lines occur at multiples of this frequency (Figure 7.2).

In the classical limit of large  $j$ ,  $\mathcal{J} = j\hbar$  is the molecule's angular momentum, and this is related to the angular frequency  $\omega$  at which the molecule rotates by  $\mathcal{J} = I\omega$ . When in equation (7.23) we replace  $j\hbar$  by  $I\omega$ , we discover that the frequency of the emitted radiation  $\nu$  is simply the frequency  $\omega/2\pi$  at which the molecule rotates around its axis. This conclusion makes perfect sense physically. Now, because of the form of the Hamiltonian, the energy eigenstates are also the eigenstates of  $J_z$  and  $J^2$ . Therefore in any energy eigenstate,  $\langle J^2 \rangle = j(j+1)$ , and for low-lying states with  $m = 0$  and  $j \sim \mathcal{O}(1)$ ,  $j(j+1)$  is significantly larger than  $j^2$ . Therefore  $\nu_j$  in (7.23) is smaller than the frequency at which the molecule rotates when it is in the upper state of the transition. On the other hand,  $\nu_j$  is larger than the rotation frequency  $\sqrt{(j-1)j} \frac{\hbar}{2\pi I}$  of the lower state. Hence the frequency at which radiation emerges lies between the rotation frequencies of the upper and lower states. Again this makes sense physically. As we approach the classical regime,  $j$  becomes large so  $j(j+1) \simeq j^2 \simeq (j-1)j$  and the rotation frequencies of the upper and lower states converge, from above and below, on the frequency of the emitted radiation.



**Figure 7.2** The rotation spectrum of CO. The full lines show the measured frequencies for transitions up to  $j = 38 \rightarrow 37$ , while the dotted lines show integer multiples of the lowest measured frequency. Up to the line for  $j = 22 \rightarrow 21$  the dotted lines are obscured by the full lines except at one frequency for which measurements are not available. For  $j \geq 22$  the separation between the dotted and full lines increases steadily as a consequence of the centrifugal stretching of the bond between the molecule's atoms. Measurements are lacking for several of the higher-frequency lines.

Measurements of radiation from 113 GHz and the first few multiples of this frequency provide one of the two most important probes of interstellar gas.<sup>1</sup> In denser, cooler regions, hydrogen atoms combine to form  $\text{H}_2$  molecules, which are bisymmetric and do not have an electric dipole moment when they are simply rotating. Consequently, these molecules, which together with similarly uncommunicative helium atoms make up the great majority of the mass of cold interstellar gas, lack readily observable spectral lines. Hence astronomers are obliged to study the cold interstellar medium through the rotation spectrum of the few parts in  $10^6$  of CO that it contains.

3維空間量子動能為Laplacian微分算子。

Laplacian可以以極座標微分書寫。

Laplacian可以寫成極座標兩次微分，沒有交差項。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi_E}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi_E}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi_E}{\partial \phi^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E] \psi_E$$

角動量算子可以表示為極座標兩個角度的微分！

Laplacian方程式中與角度微分關的部分，其實就是角動量大小 $L^2$ 算子！

$H$ 與 $L_{z,x,y}$ 對易，因此 $H$ 與 $L^2$ 對易。

$$\psi_E(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$$

定態波函數可分解。 $Y_{lm}$ 是 $L^2, L_z$ 的本徵態。

定態波函數的與時間無關薛定格方程式

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi_E}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} (L^2 \psi_E) = -\frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E] \psi_E$$

對 $r$ 與對 $\theta, \phi$ 的微分是分開的，並沒有交叉項。

我們預期一個解可以分解為 $r$ 的函數與 $\theta, \phi$ 的函數的乘積：

$$\psi_E(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

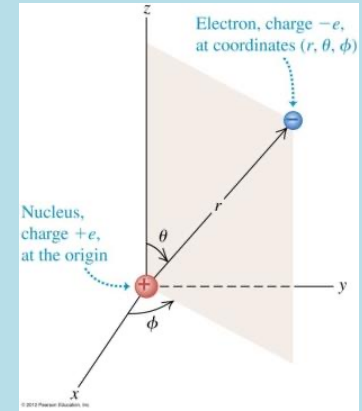
要得到  $R(r), Y(\theta, \phi)$  個別滿足的方程式，將上式代入定態方程式：

$$-Y \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} R \cdot L^2 Y = -\frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E] R Y$$

除以 $RY$ ，第二項與 $r$ 無關，移到右邊，其餘指與 $r$ 有關，移到左邊。

$$-\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - r^2 \frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E] = \frac{1}{Y} L^2 Y(\theta, \phi) = \kappa$$

現在右邊只與 $\theta, \phi$ 有關，與 $r$ 無關，而左邊只與 $r$ 有關，因此兩邊都只能是常數。



右邊等於常數 $\kappa$ 。

$$\frac{1}{Y} L^2 Y(\theta, \phi) = \kappa$$

$$L^2 Y(\theta, \phi) = \kappa Y(\theta, \phi)$$

因此 $Y(\theta, \phi)$ 滿足 $L^2$ 的本徵態方程式。已知 $L^2$ 本徵值只能是 $l(l+1)$ 。因此：

$$\kappa = l(l+1)$$

$$L^2 Y_l(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l(\theta, \phi)$$

這表示能量的本徵態 $R(r)Y(\theta, \phi)$ ，也會是 $L^2$ 的本徵態。

$$L^2 \cdot R(r)Y(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 \cdot R(r)Y(\theta, \phi)$$

$L^2$ 只包含角度座標的微分，對 $R(r)$ 沒有作用。

這顯示能量算子 $H$ 與 $L^2$ 是對易的。

很容易可以導出 $H$ 與 $L_z$ 對易。

$$[H, L_z] =$$

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r), -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \right] = 0$$

$H$ 算子中完全沒有 $\phi$ 座標，自然與 $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ 對易！

因為旋轉對稱，三個角動量分量的性質應該沒有區別，因此 $H$ 也與 $L_{x,y}$ 對易

$$[H, L_z] = [H, L_x] = [H, L_y] = 0$$

$L^2$ 由 $L_{x,y}$ 組成，自然也 $H$ 對易。

$$[H, L^2] = 0$$

因此可以選擇能量的本徵態，同時也是 $L^2, L_z$ 的本徵態，記為： $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 。

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ 就是 $|l, m\rangle$ 所代表的波函數。

$$L^2 \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$L^2 |l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 \cdot |l, m\rangle$$

$$L_z \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$L_z |l, m\rangle = m\hbar \cdot |l, m\rangle$$

先來解 $Y_{lm}$ ：

$Y_{lm}$ 是 $L^2, L_z$ 的本徵態， $|l, m\rangle \sim Y_{lm}(\theta, \phi)$

將 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 分解為兩個部分的乘積：

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = P(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

已知 $L_z$ 就是 $\phi$ 的微分，與 $\theta$ 無關，

$$L_z P\Phi = -i\hbar \frac{\partial P\Phi}{\partial \phi} = -i\hbar P \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} = m\hbar P\Phi$$

$$-i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} = m\hbar \Phi$$

$\Phi(\phi)$ 可以很容易解出： $\Phi_m(\phi) \sim e^{im\phi}$

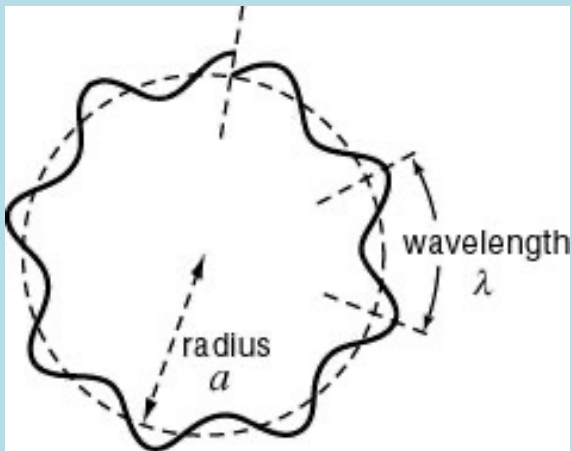
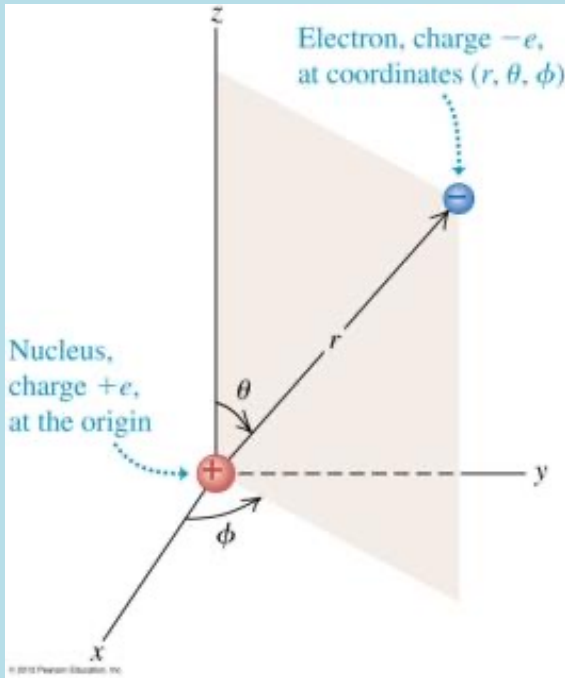
這的確像德布羅意提出在軌道上傳播的波。

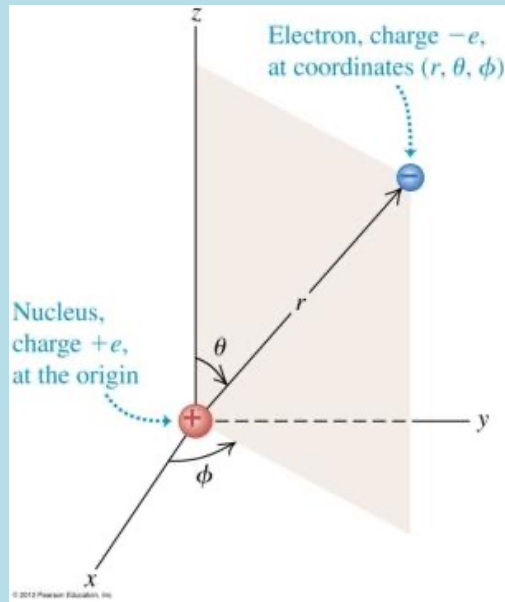
$e^{im \cdot 2\pi} = 1$  要求波函數繞一圈 $\phi$ 加 $2\pi$ 後值不變。

$$m = \text{integer}$$

再一次確認 $L_z$ 的本徵值為量子化的 $m\hbar$ 。

這一次連波函數都得到了。





能量只與 $n$ 有關。一般會先選定 $n$ ：

$$R_{nl}(r) = e^{-\frac{Z}{na_0}r} \cdot r^l \cdot (r \text{ 的 } n-l-1 \text{ 次的多項式})$$

$n-l \geq 1$  才有解

$l \leq n-1$   $l$  會有最大值

$$l = 0, 1, 2 \cdots n-1$$

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot P_l^m(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$$

與 $m$ 無關。

與 $n$ 無關。

$$P_l^m(\theta) = \sin^{|m|}\theta \cdot (\cos \theta, l-|m| \text{ 次的多項式})$$

$l-|m| \geq 0$  才有解

$|m| \leq l$   $|m|$  會有最大值

$$m = -l, -l+1, \cdots 0, \cdots l-1, l$$

$$\Phi_m(\phi) \sim e^{im\phi}$$

$$E_n = -\frac{m}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}$$



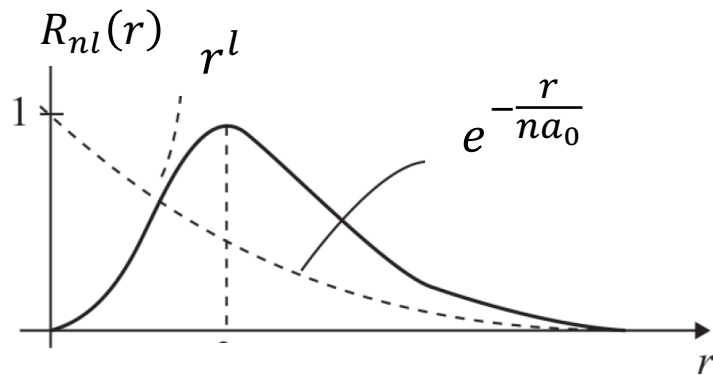
$$R_{nl}(r) \sim e^{-\frac{r}{na_0}} \cdot r^l \cdot H\left(\frac{2}{na_0}r\right)$$

在趨近 $\infty$ 處此解由遞減指數函數控制： $e^{-\frac{r}{na_0}}$

在原點附近則由 $r^l$ 決定。角動量的量子數 $l$ 決定了函數的行為。

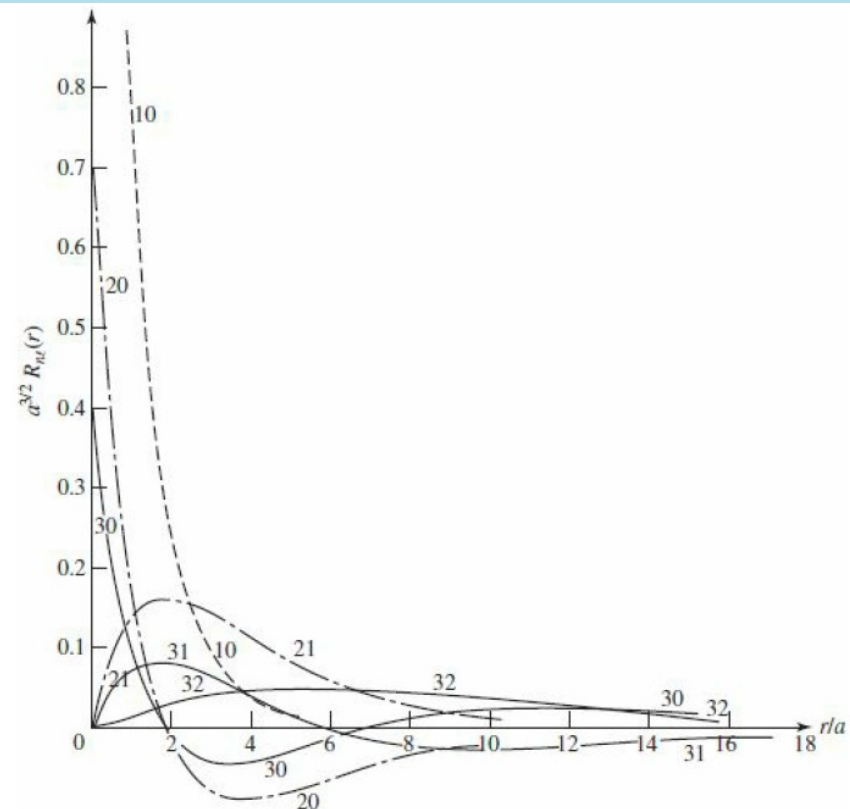
在兩者之間乘上一 $n - l - 1$ 次的多項式控制！會通過 $r$ 軸 $n - l - 1$ 次。

也就是有 $n - l - 1$ 個節點。



**Figure 11.4**

The radial probability distribution  $p(r)$  for an energy eigenstate with principal quantum number  $n$  and  $\ell = n - 1$  vanishes for  $r = 0$  and approaches zero as  $r \rightarrow \infty$ . For the intermediate value  $r = n^2 a_0$ , it reaches its peak value.

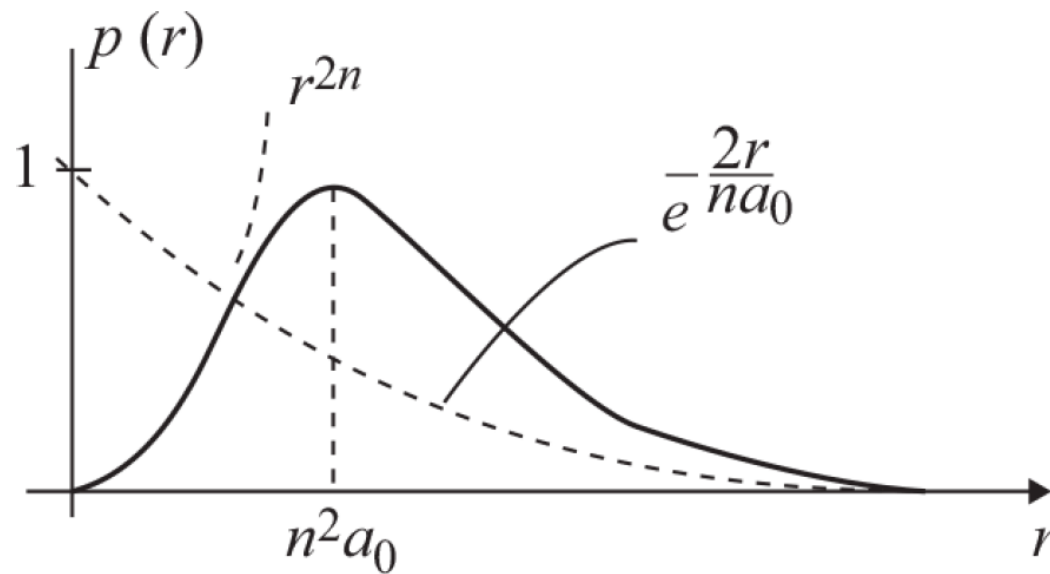


$$R_{nl}(r) \sim e^{-\frac{r}{na_0}} \cdot r^l \cdot H\left(\frac{2}{na_0}r\right)$$

$H(\rho)$ 是 $n - l - 1$ 次的多項式。

對 $l = n - 1$ ， $H(\rho)$ 是常數。

$$R_{nn-1}(r) \sim e^{-\frac{r}{na_0}} \cdot r^{n-1}$$



**Figure 11.4**

The radial probability distribution  $p(r)$  for an energy eigenstate with principal quantum number  $n$  and  $l = n - 1$  vanishes for  $r = 0$  and approaches zero as  $r \rightarrow \infty$ . For the intermediate value  $r = n^2 a_0$ , it reaches its peak value.