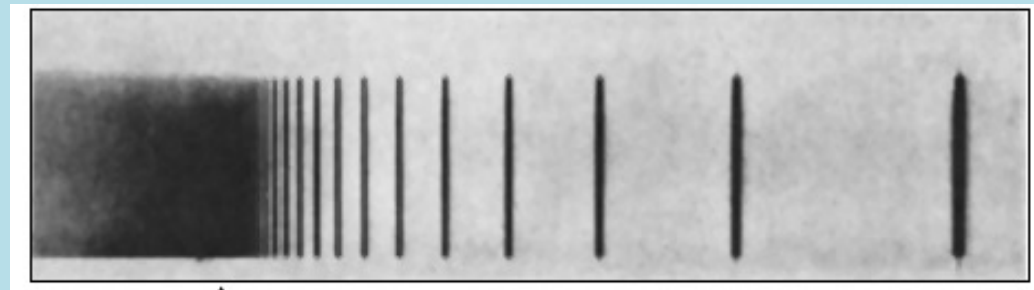
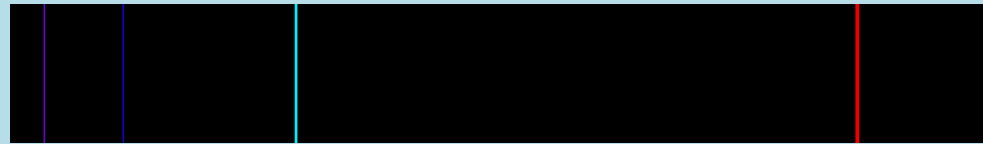
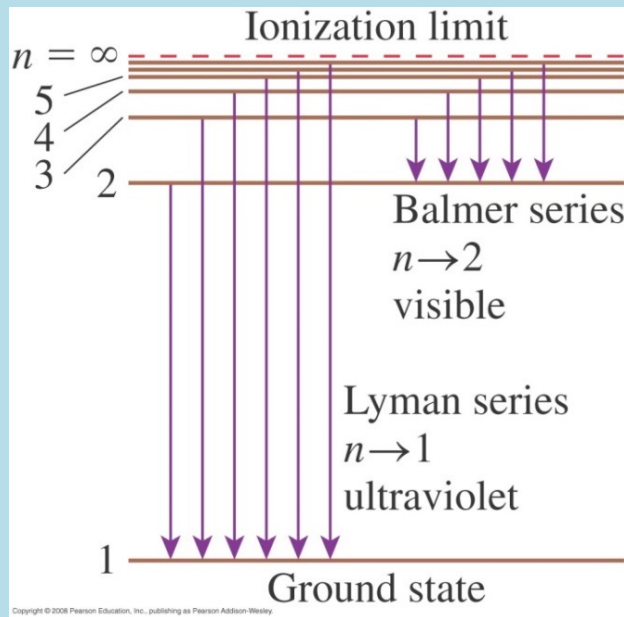


波爾原子模型的基本假設

原子中電子的狀態是一系列**分離的穩定態** **Stationary States**。

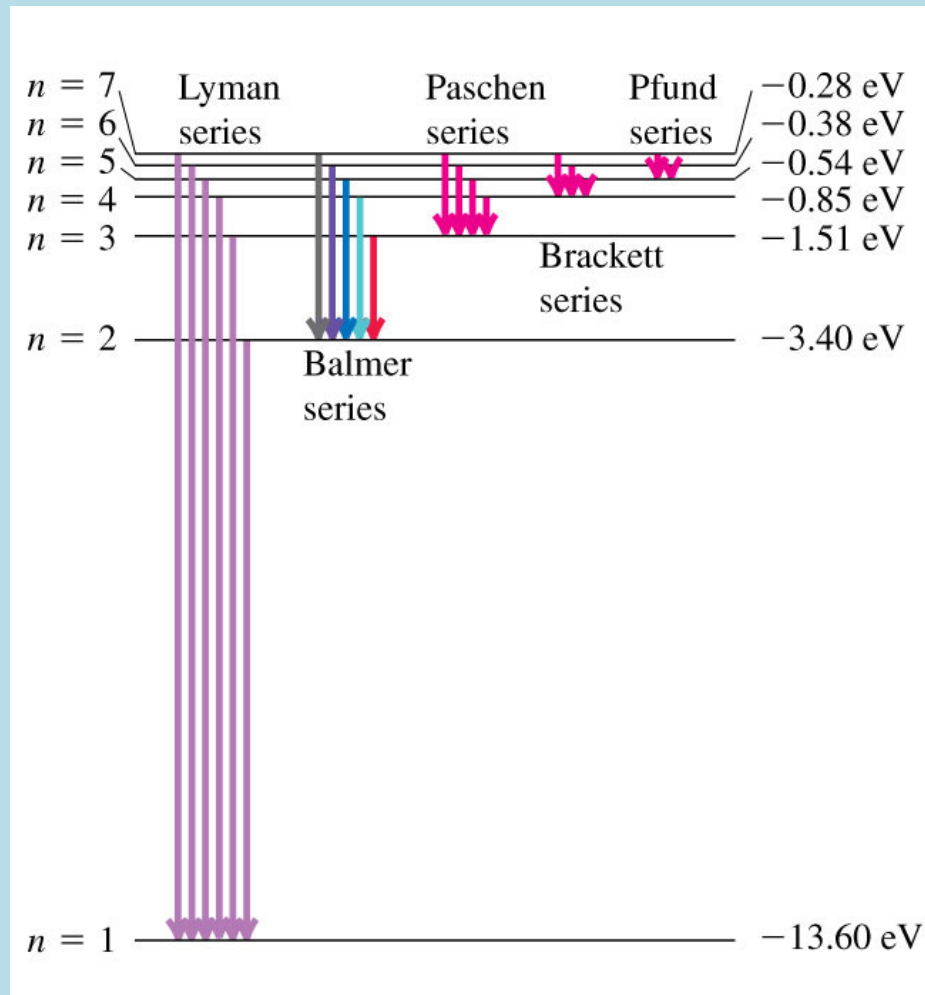
穩定態的能量 E_n ，以一個自然數 n 標定， n 稱為量子數！

$$E_n \propto -\frac{1}{n^2}$$



電子在能態間**躍遷**，同時放出或吸收**一個光子**，光子的能量即能態的能量差：

因為穩定態是離散分布，所以發出的光子頻率不是連續的。



由光譜波長：
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

即可得出能態的能量：

$$h\nu = \Delta E = hcR_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$= (-13.6\text{eV}) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

n, m 分別標定跳躍前後的穩定態，波爾得到了能階的具體公式：

$$E_n = (-13.6\text{eV}) \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

存在一能量最低、穩定的能態， $n = 1$ ，稱基態。其餘的態稱激發態。

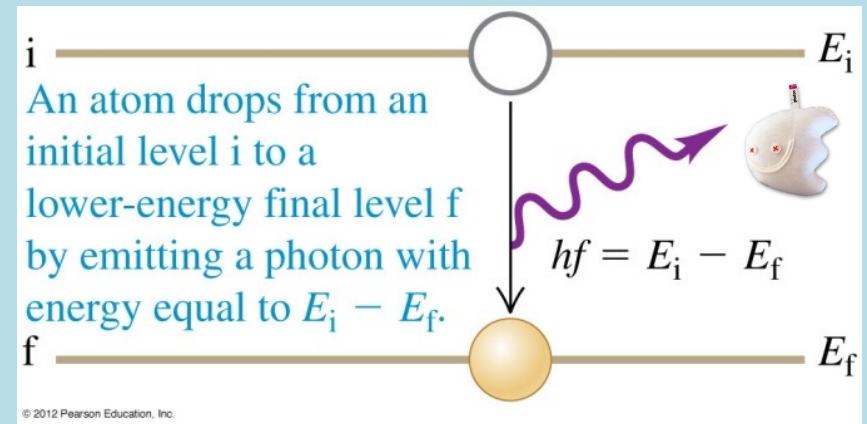
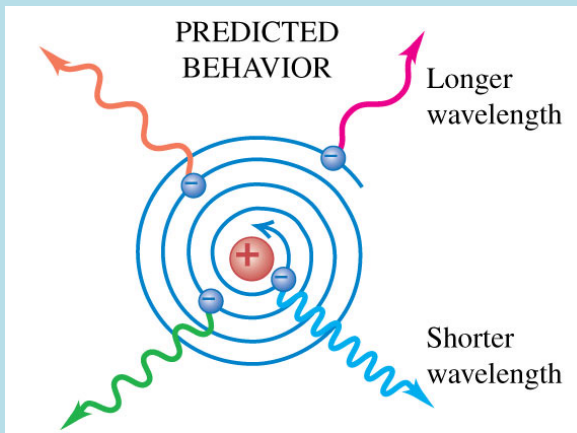
處於基態的電子，沒有更低的能態了，因此完全無法再放出光子。

這是古典物理不會出現的，但也是原子之所以會穩定的原因！

這是一個驚天動地的大洞見！

電子在原子中，只能處在特定、分立而不是連續分布的狀態！

光不是在電子在繞的時候發出，而是在分立的穩定態之間跳的時候發出！



這是連續的！

這是不連續的！

量子躍遷 (Quantum Jump) 的概念正式誕生！

微觀世界的物理過程基本上是不連續的跳！

物質波的機率解釋 Max Born 1926



一顆粒子在某處的物質波的強度 \approx 在該處發現此粒子的機率

機率解釋是粒子圖像與波圖像的連結橋樑。

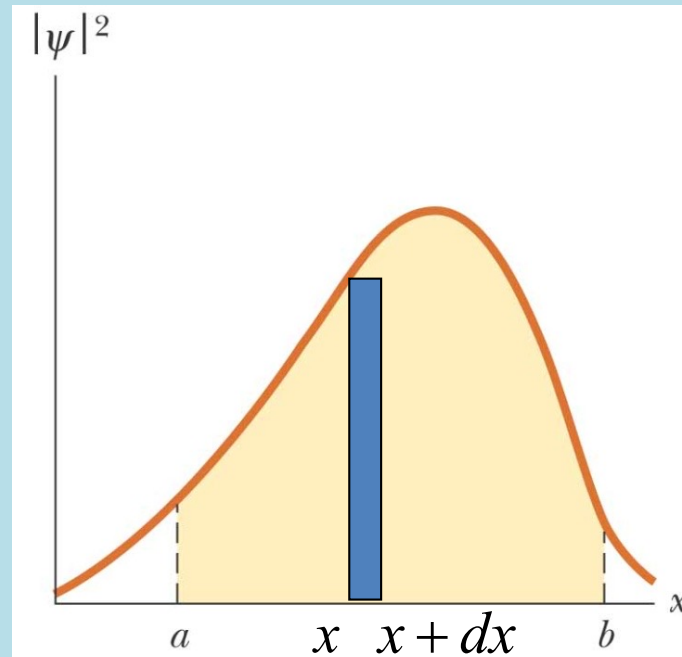
粒子的描述需要用波，但波一觀察都是粒子。

波強度通常正比於振幅平方。若波函數是複數，這可以用絕對值平方 $|\Psi|^2$ 計算。絕對值平方一定是實數，幸好。 $|\Psi|^2$ 稱為**機率密度 Probability Density**。

$$P(x) \equiv |\Psi(x, t)|^2$$

位置測量有一個誤差範圍 dx ，

$P(x) \cdot dx = |\Psi(x, t)|^2 \cdot dx$ 時間為 t 時在 x 與 $x + dx$ 之間發現該粒子的機率。



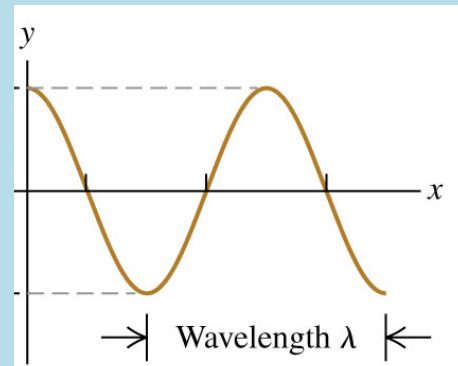
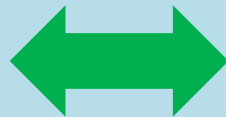
$$\int_a^b |\Psi(x)|^2 \cdot dx$$

在 a 與 b 之間發現該粒子的機率。

找尋波方程式時可以用的線索：粒子如何對應波？

德布羅意的猜想：一個不受力、動量固定的自由粒子對應於波長固定的正弦波。

牛頓第一運動定律！



波函數 wavefunction

$$\Psi = A[\cos(kx - \omega t)]$$

粒子與波的翻譯表

$$E = hf$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

$$E = \hbar\omega$$

$$p = \hbar k$$

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



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

尋找一個波方程式可以得到這個色散關係。

$\Psi = A[\cos(kx - \omega t)]$ 但這個 wavefunction 用在電子波會有問題！

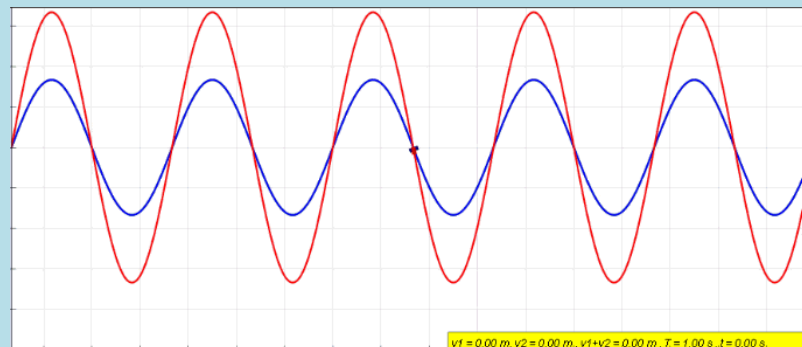
Starting from (1), we build a superposition in which the particle has an equal probability of being found moving in the $+x$ and the $-x$ directions. Such a state must exist, and we build it by adding two waves of type (1):

$$\Psi(x, t) = \cos(kx - \omega t) + \cos(kx + \omega t) = 2 \cos kx \cos \omega t. \quad (3.1.3)$$

This choice is no good; it also vanishes identically when $\omega t = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \dots$

疊加後就是傳統的駐波，駐波會在特定時間波函數全為零！

但電子不能有任何時間不見了！



正弦波還有另一個寫法：虛數的指數函數，它的實數部等同於前式：

這會不會是電子波正確的寫法呢？ $Ae^{i(kx-\omega t)} = A[\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t)]$

(iii) Let's try a similar superposition of exponentials from (3), with both having the same time dependence:

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= e^{i(kx-\omega t)} + e^{i(-kx-\omega t)} \\ &= (e^{ikx} + e^{-ikx}) e^{-i\omega t} \\ &= 2 \cos kx e^{-i\omega t}.\end{aligned}\tag{3.1.4}$$

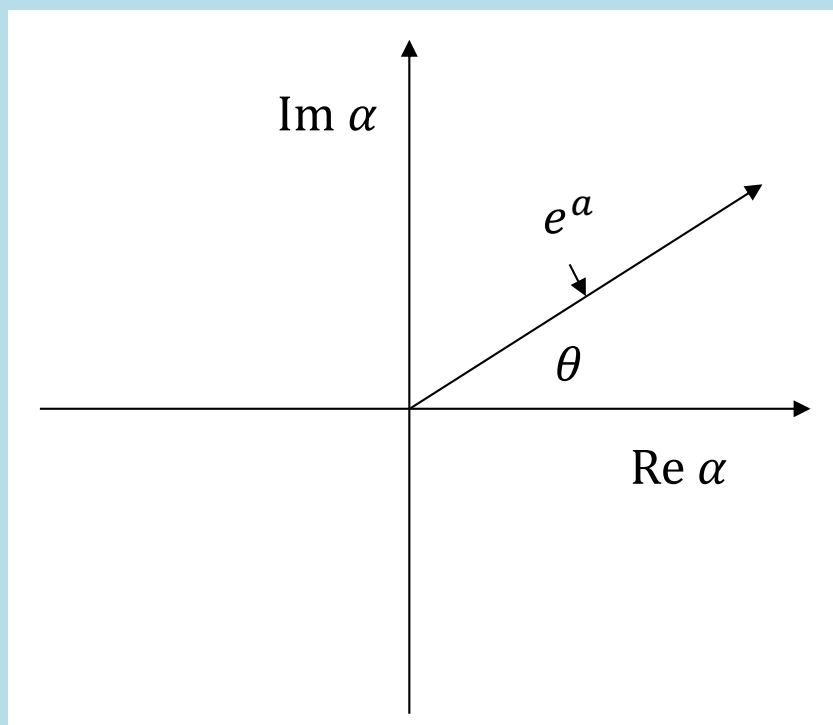
This wave function meets our criteria! It is never zero for all values of x because $e^{-i\omega t}$ is never zero.

相似的疊加，不會有全部為零的片刻！可能可以！

我們可以更進一步定義複數 $\alpha = a + i\theta$ 的指數函數：

$$e^\alpha = e^{a+i\theta} = e^a e^{i\theta} = e^a (\cos \theta + i \sin \theta)$$

e^α 在複數平面上表示， e^a 就是絕對值， θ 就是幅角



$$|e^{i\theta}| = 1$$

$$|e^{a+i\theta}| = e^a$$

$$|mn| = |m| \cdot |n|$$

$$\frac{d}{dx} e^{\alpha x} = \frac{d}{dx} (e^{ax} e^{i\theta x})$$

$$= (ae^{ax})e^{i\theta x} + e^{ax}(i\theta e^{i\theta x})$$

$$= (a + i\theta)e^{a+i\theta} = \alpha e^{\alpha x}$$

可以證明： $\frac{d^n}{dx^n} e^{\alpha x} = (\alpha)^n \cdot e^{\alpha x}$

所以，複數的指數函數，所有的微分都與自己成正比！

現在把同樣辦法用在電子波：



對電子波而言，色散關係如下：

對於自由電子，已知：

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

$$E = \hbar\omega$$

$$p = \hbar k$$

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

尋找一個波方程式可以使自由電子波函數得到色散關係。

在色散關係乘一個自由電子波函數： $\Psi = Ae^{i(kx - \omega t)}$

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

已知，對這一個波函數取時空微分就分別得到 k, ω ：

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = (ik)^2 \cdot \Psi$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (-i\omega) \cdot \Psi$$

由色散關係，自然就猜出可以得出此色散 k, ω 關係的波方程式如下：

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

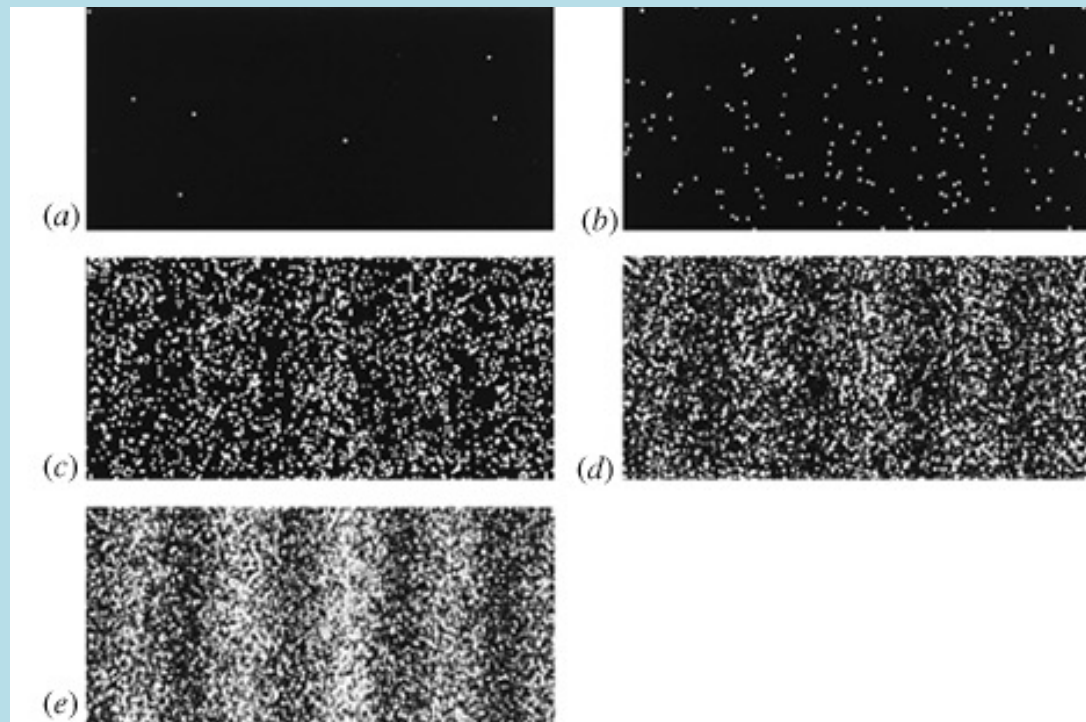
Schrodinger Wave Equation

因為色散關係中， ω 是一次方，偏微分方程式的時間微分是一次，不同於古典。

虛數指數波函數，及機率解釋能計算雙狹縫干涉的粒子分佈嗎？

$$Ae^{i(kx-\omega t)}$$

$$P = |\Psi(x, t)|^2 = \Psi^*(x, t) \cdot \Psi(x, t)$$



$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 = Ae^{i(kx_1 - \omega t)} + Ae^{i(kx_2 - \omega t)}$$

x_1, x_2 是狹縫1,2距觀測點的距離！

觀測點的電子波強度：

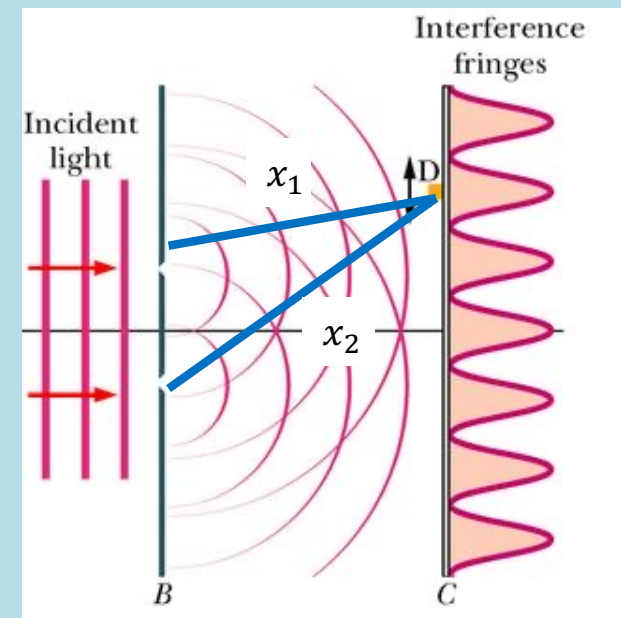
$$|\Psi_1 + \Psi_2|^2 = (\Psi_1^* + \Psi_2^*)(\Psi_1 + \Psi_2) = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + \Psi_2^*\Psi_1 + \Psi_1^*\Psi_2$$

$$= P_1 + P_2 + 2\text{Re } \Psi_1^*\Psi_2 = 2|A|^2 + 2\text{Re } \Psi_1^*\Psi_2 \quad 2-16$$

$\text{Re } \Psi_1^*\Psi_2$ 就是干涉的結果！

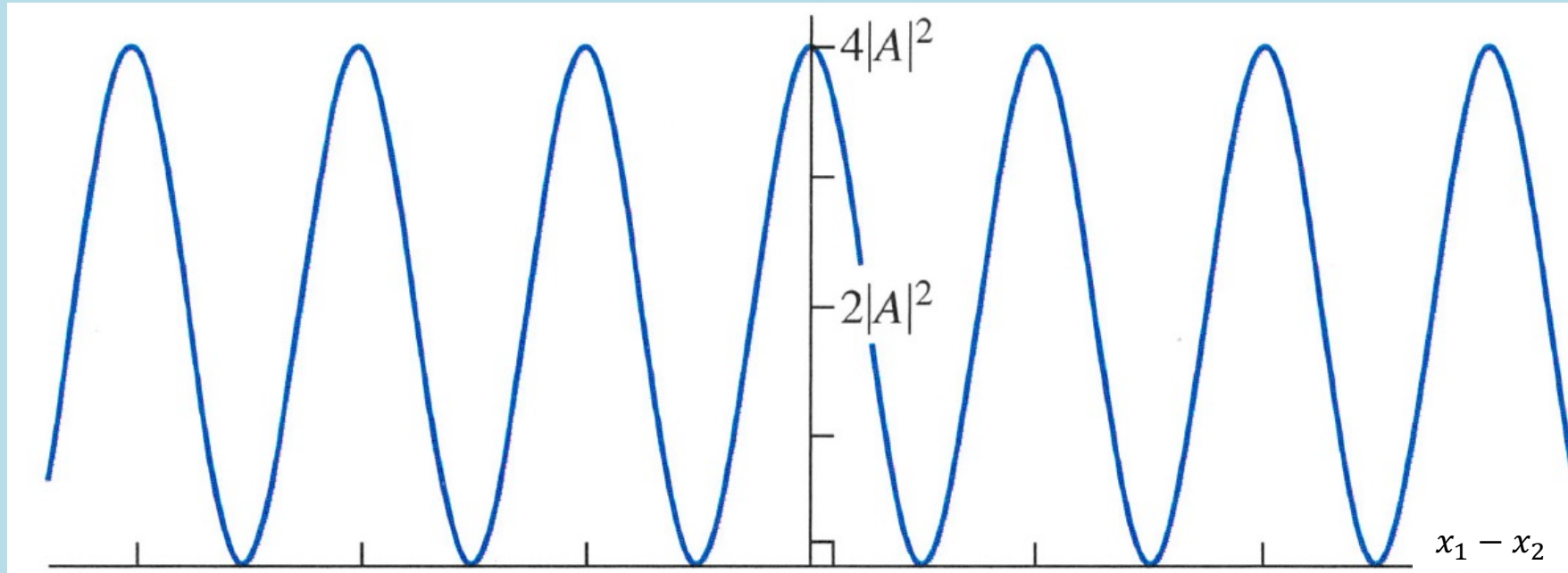
$$\text{Re } \Psi_1^*\Psi_2 = \text{Re} [A^*e^{-i(kx_1 - \omega t)} \cdot Ae^{i(kx_2 - \omega t)}] = |A|^2 \text{Re}[e^{-ik(x_1 - x_2)}] = |A|^2 \cos k(x_1 - x_2)$$

$$|\Psi_1 + \Psi_2|^2 = 2|A|^2[1 + \cos k(x_1 - x_2)]$$

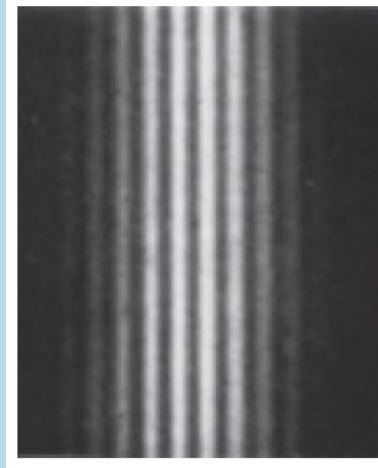


$$|\Psi_1 + \Psi_2|^2 = 2|A|^2[1 + \cos k(x_1 - x_2)] = 4|A|^2 \left(\cos \frac{k(x_1 - x_2)}{2} \right)^2$$

與一般雙狹縫干涉完全一致！



以虛數指數函數描述自由電子，
以波函數絕對值為機率密度，
證實是正確的方向！



尋找定態Stationary State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 。

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

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

時間部分是非常一般的一次微分方程式：

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



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

如同古典的可分解波，定態波函數時間部分可以被分離，且可被完全決定， $\phi(t)$ 是一個複數函數，不完全是古典的簡諧運動演化，但實數部的確就是古典的簡諧運動演化，故也可定義 $\frac{E}{\hbar}$ 為熟悉的角頻率 ω 。

$$E = \hbar\omega$$

常數 E 似乎就對應這個狀態的能量。將來會完整推導 E 的確就是測量上的能量。

定態波函數的時間演化就是：單純的乘上一個Phase factor： $e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$ 。

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

可以被分離的波函數，

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

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

量子波函數若可以分離，稱為定態，因為它所有可測量的量都與時間無關。

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

有角頻率 ω ，但觀測竟然沒有時間變化！

其他物理測量的期望值也都與時間無關！

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



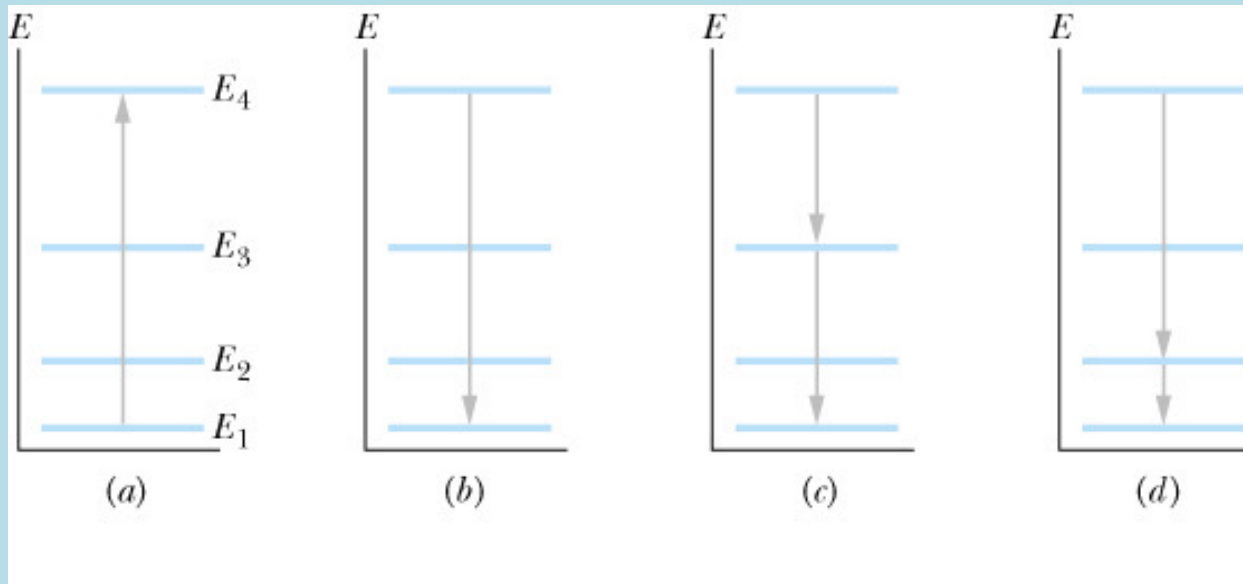


在定態中，所有對電子的測量結果，都與時間無關！

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。

一個量子系統的定態決定了此系統的物理性質。



一系列的定態給出系統的能階！

電子可以在能階定態之間以放出與吸收光子的方式躍遷，形成光譜。

$$hf = \Delta E$$

而到達基態後，電子是穩定的。

時間部分已單純的解出，定態解就由空間位置部分 $\psi(x)$ 滿足的方程式決定：

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

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

$\psi_E(x)$ 滿足此常微分方程式：

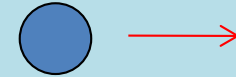
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} + V(x) \cdot \psi_E(x) = E \cdot \psi_E(x)$$

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

Time-Independent Schrodinger Equation

與時間無關薛丁格方程式的解就是定態，

首先試一下大家已經很熟悉的自由電子波，這也是定態！



當電子受力為零時，位能 V 是一常數， $V(x) = V_0$

不直接設為零，是因為所得結果，將來可以在其他一維階梯狀位能直接引用。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_E}{dx^2} + V_0\psi_E = E\psi_E$$

假設

$$E > V_0$$

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

$$\frac{d^n}{dx^n} e^{ax} = (a)^n \cdot e^{ax}$$

$$a^2 = -k^2$$

$$a = \pm ik$$

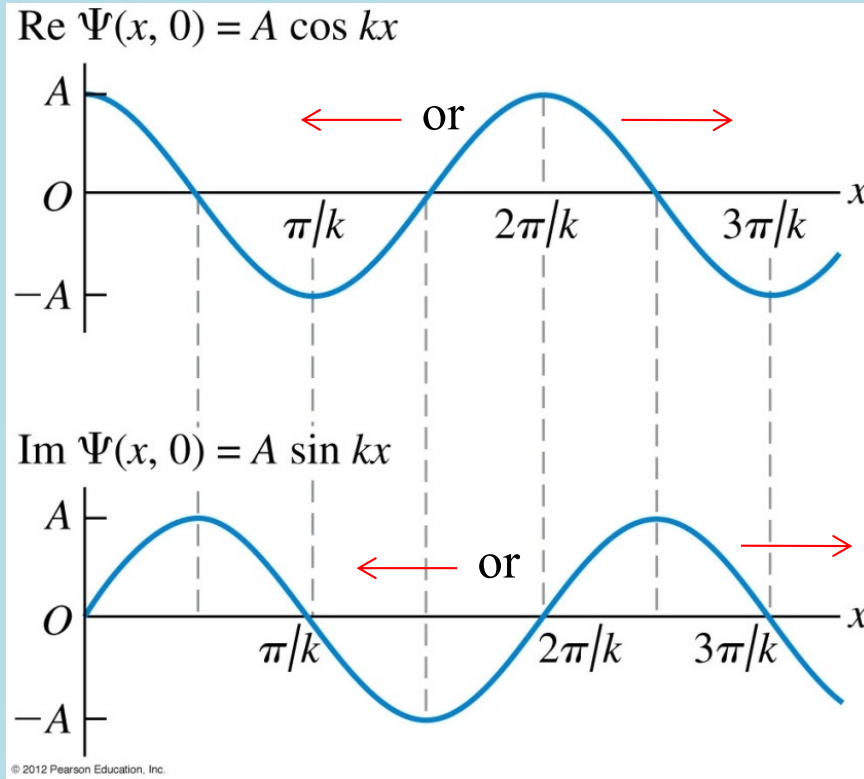
a 有兩個解！

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

自由空間的電子定態的完整波函數

$$\Psi(x, t) = (Ae^{ikx} + Be^{-ikx}) \cdot e^{-i\omega t}$$

$$= Ae^{i(kx-\omega t)} + Be^{i(kx+\omega t)} \sim Ae^{ik(x-vt)} + Be^{ik(x+vt)}$$



這其實就是古典d'Alembert solution

$$\phi(x, t) = f(x - vt) + g(x + vt)$$

只是現在色散關係不同，

波速 $v = \frac{\omega}{k}$ 不再是常數。

實數部與虛數部有一個相同的波長 λ ：

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

這是可以透過干涉或繞射實驗觀察到的量。

但請注意：自由電子波函數雖然有相位的傳播，測量卻與時間無關，是定態！

我們先從兩個例子出發：

有邊界之自由電子，無限大的位能井

簡諧運動位能內之電子

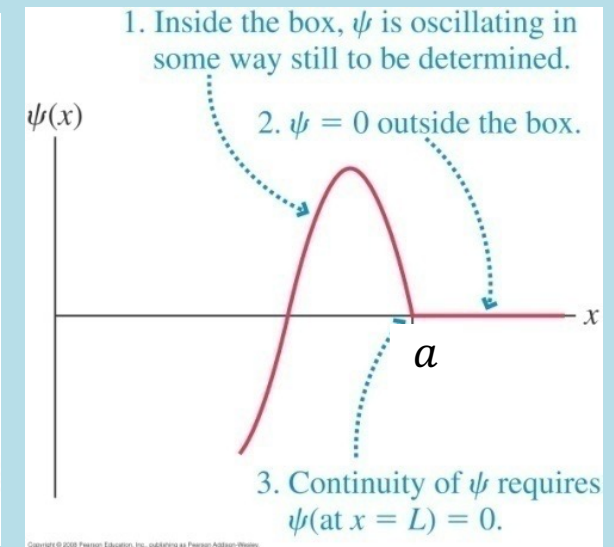
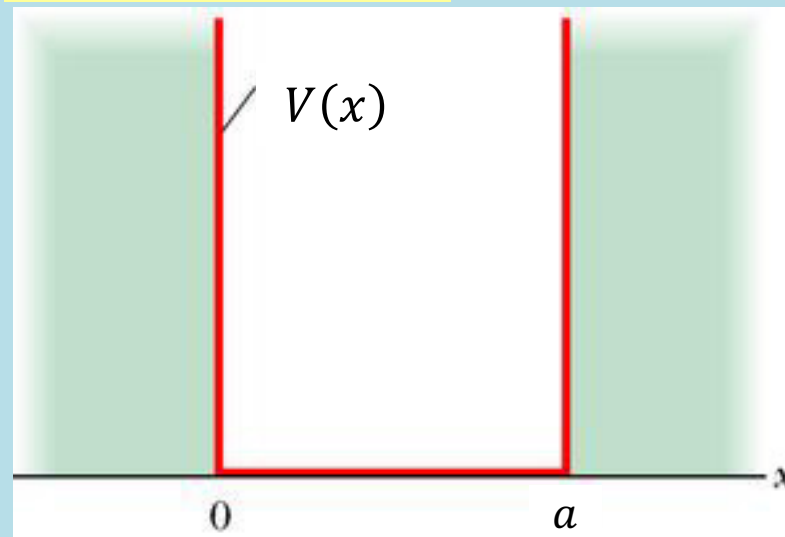
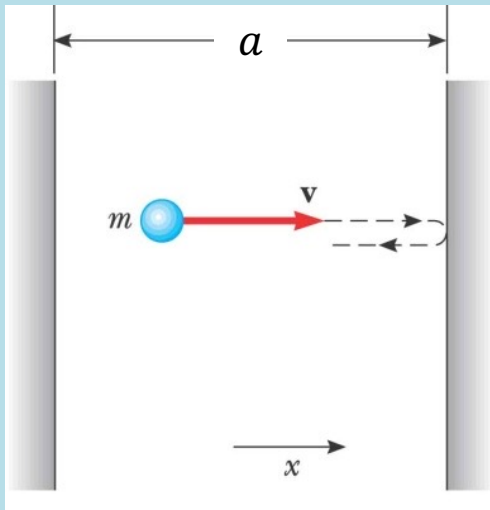
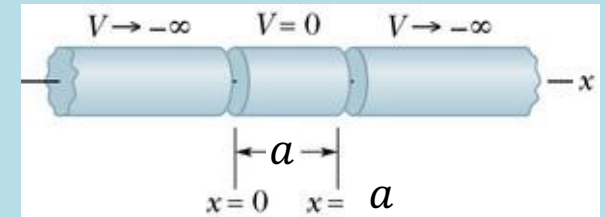
這是一個典型的束縛態。

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， $\Psi(0, t) = \Psi(a, t) = 0$

空間部分：

$$\psi_E(0) = 0$$

$$\psi_E(a) = 0$$

金屬中的傳導電子所感受的位能就類似位能井。

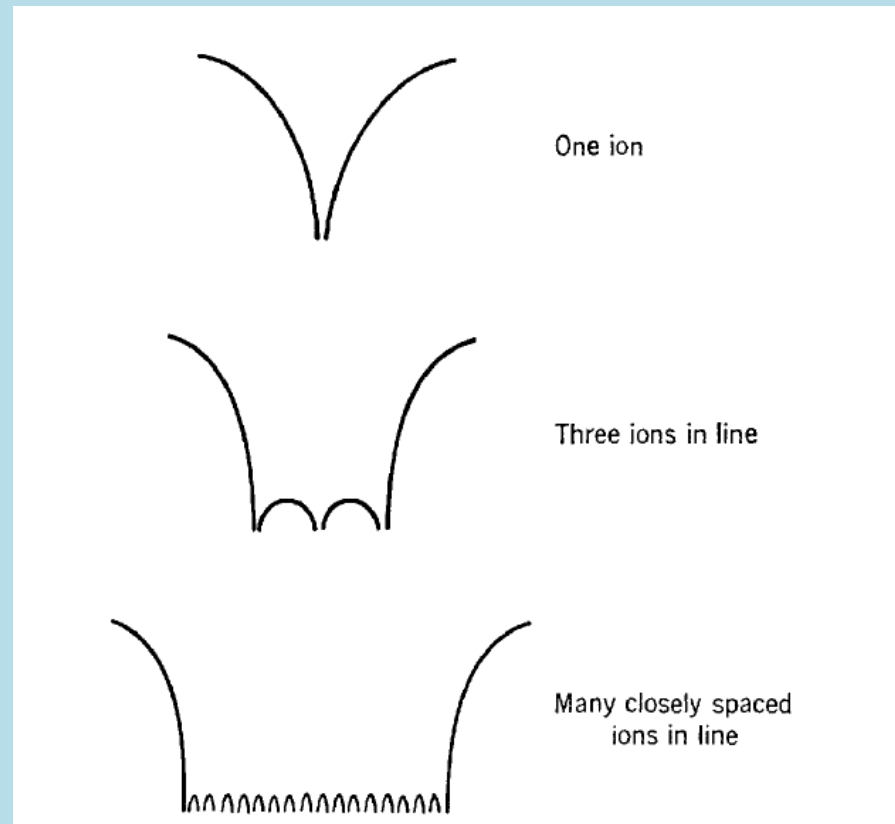
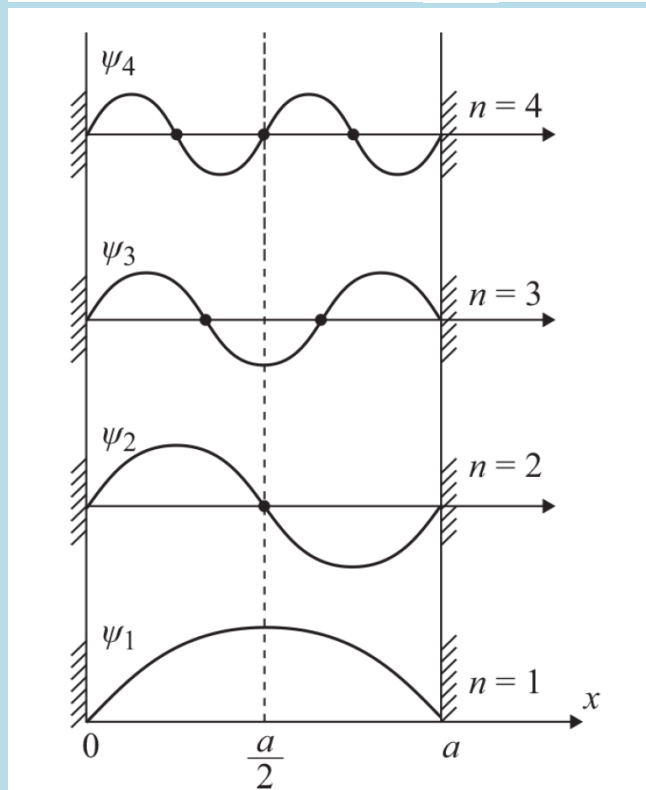
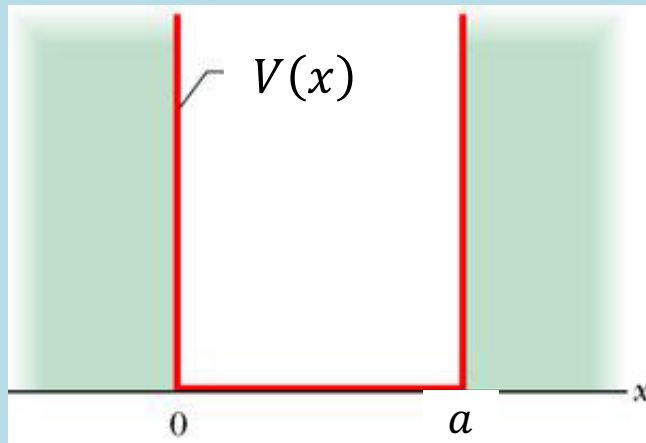


Figure 6-24 A qualitative indication of how an approximation to a square well potential results from superimposing the potentials acting on a conduction electron in a metal. The potentials are due to the closely spaced positive ions in the metal.

有邊界之自由電子



在邊界內，如同自由電子： $V(x) = 0$ 。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi \equiv -k^2\psi \quad \text{若 } E > 0 \quad k \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

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

邊界條件：

$$\psi(0) = 0$$

$$\psi(a) = 0$$

與弦駐波波函數空間部分 $X_i(x)$ 滿足一模一樣方程式，
一模一樣的邊界條件，其解自然也是一模一樣！

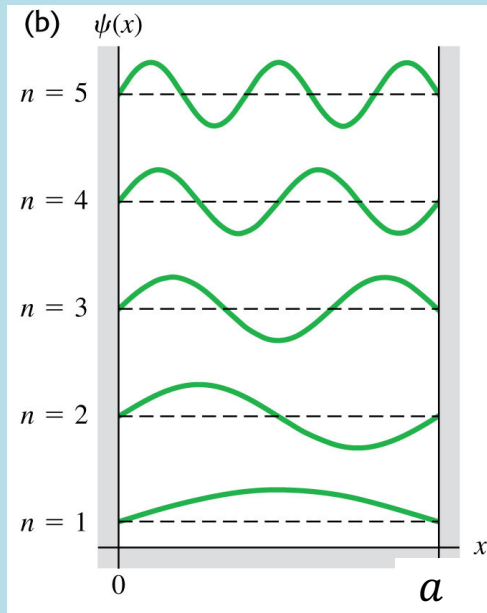
$$\psi_n = C \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

注意只有在某些 $k = \frac{n\pi}{a}$ 才有解。

同理只有在對應的 E 才有解。

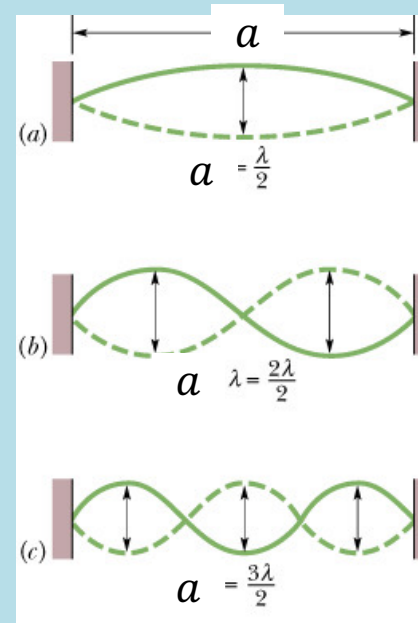
這是有限空間內薛丁格方程式定態的基本特徵。

ψ_n 與弦波駐波的波函數的空間部分 $X(x)$ 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 ：

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

原則上常數 C 可以是任意複數。

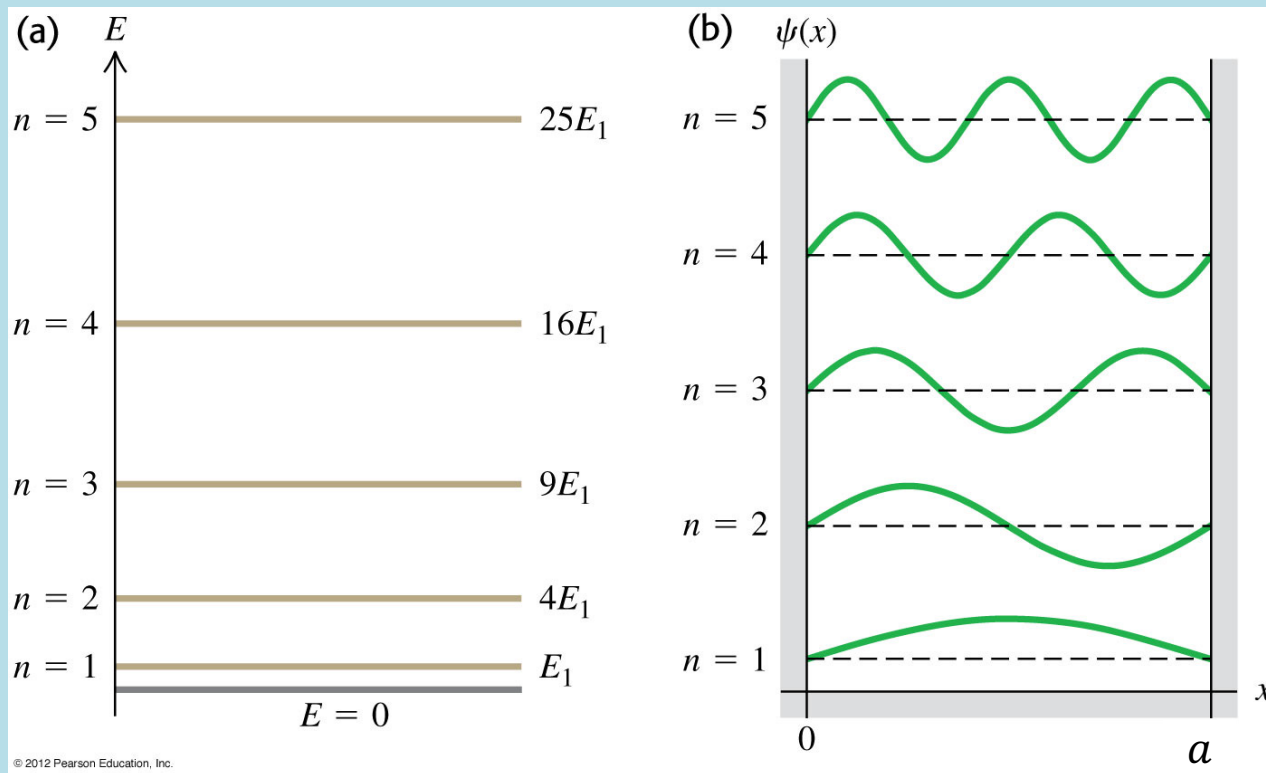
但只有 C 的絕對值對物理有影響，常常就取 C 為實數。如此 u_n 就完全是實數函數，但波函數 Ψ_n 還要乘上時間的部分。完整的解並不是實數！

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



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

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。



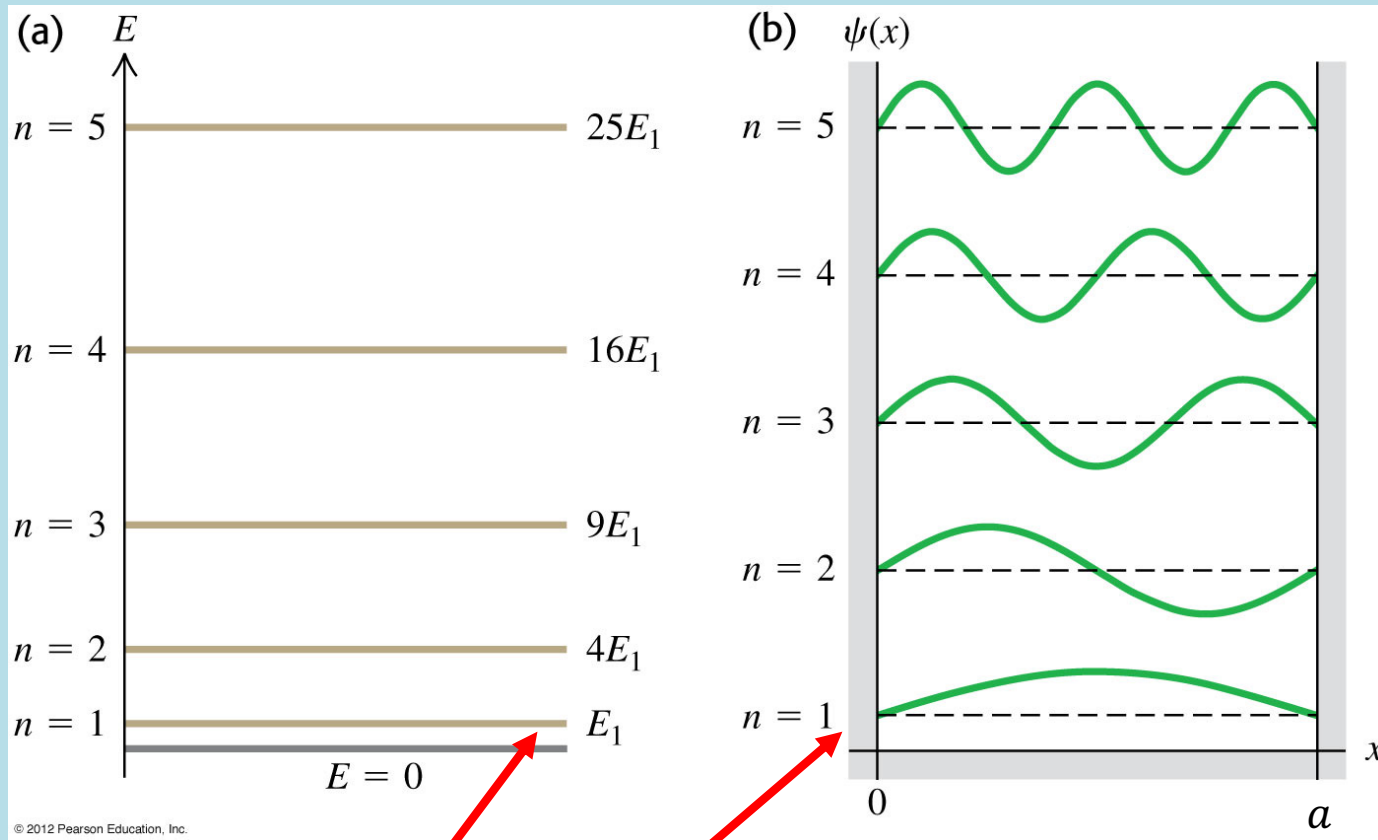
注意只有在 $k = \frac{n\pi}{a}$ 才有解，因此只有在對應的 E 才有解。

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{n\pi}{a}$$

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

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！

這些定態的能量是量子化。未來可以證明對任意解，能量測量值也只會是 E_n 。



© 2012 Pearson Education, Inc.

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

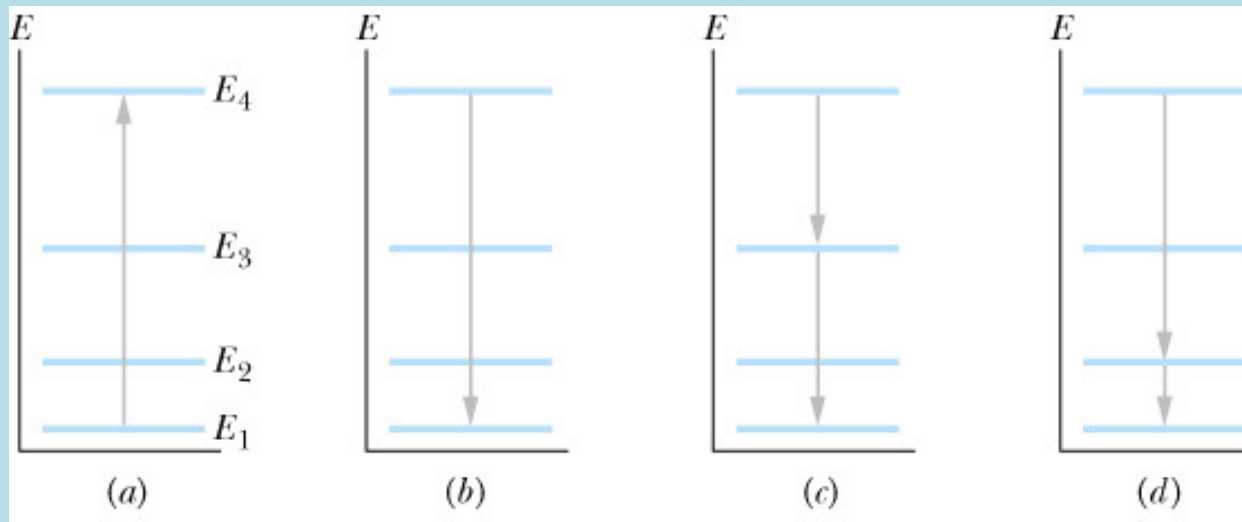
有一能量最低的基態，能量不為零！

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。

$$hf = \Delta E$$

Consider an infinite box of unknown width. In transitions between neighboring values of n , photons of various energies are emitted. It is found that the largest wavelength of the various photons seen is 450×10^{-9} m. Use this information to determine a , the width of the infinite box.

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

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

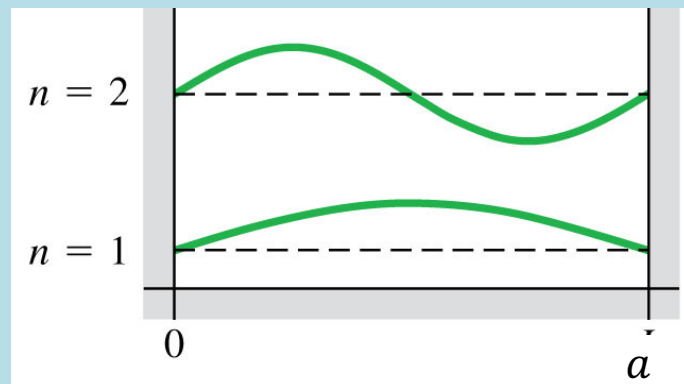
由歸一化條件可以解出係數 C

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

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

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

只有 C 的絕對值對物理有影響。所以常就直接取實數。

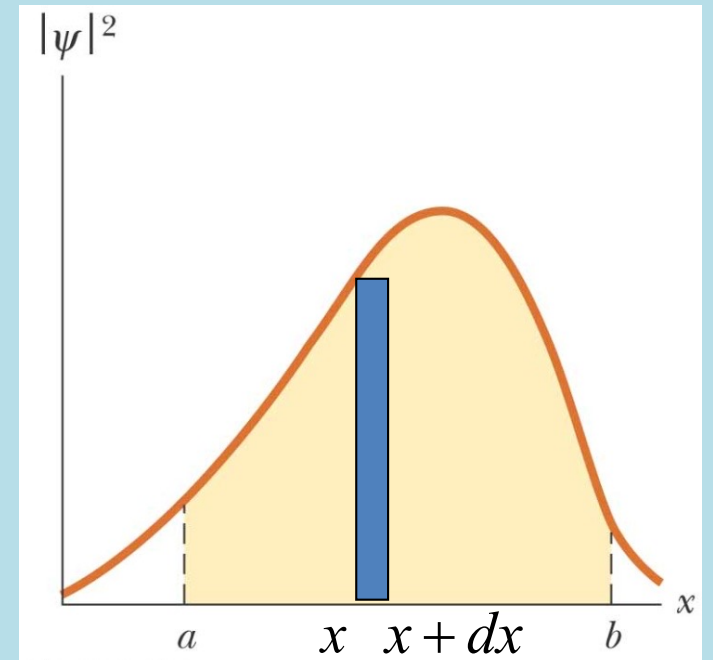


機率密度

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

$$\int_a^b |u_n(x)|^2 \cdot dx$$

在 a 與 b 之間發現該粒子的機率。



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

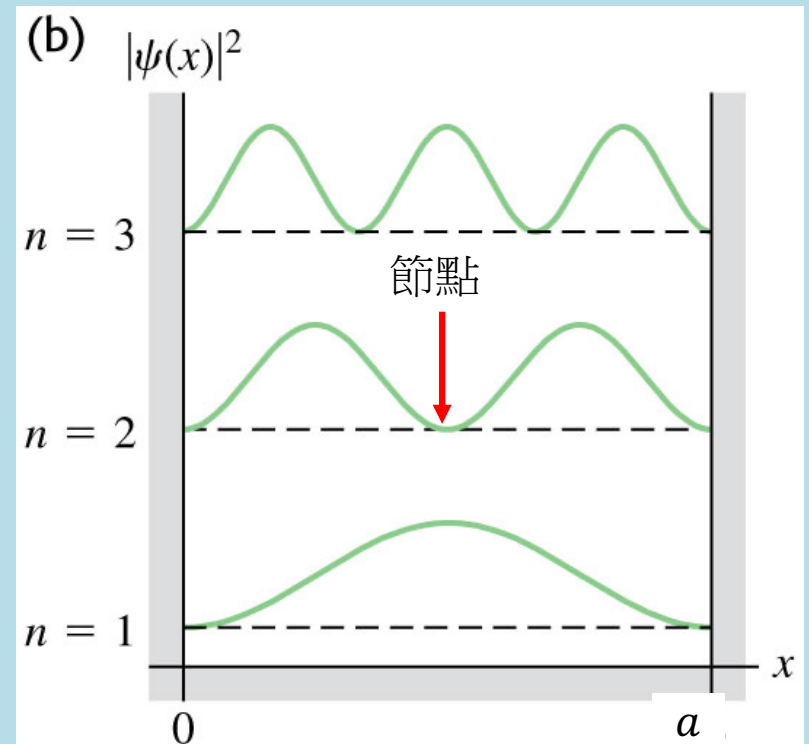
稱為節點。

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！

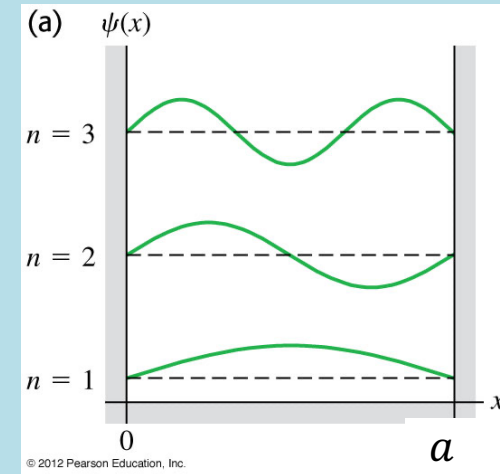


u_n 是正弦函數。

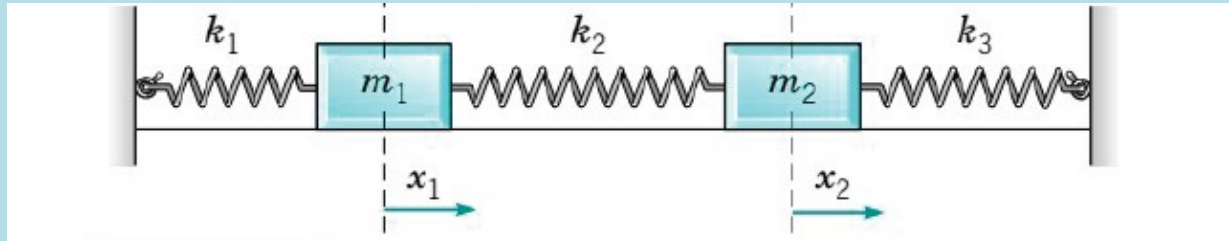
正弦函數 u_n 滿足正交定理，Orthogonality。

不同本徵值的本徵函數彼此正交！正交的意思是：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot u_n^*(x) u_m(x) = \int_0^a dx \cdot u_n^*(x) u_m(x) = \delta_{mn}$$



$$\begin{aligned} \int_0^a dx u_n^*(x) u_m(x) &= \int_0^a dx \frac{2}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{m\pi x}{a} \\ &= \frac{1}{a} \int_0^a dx \left\{ \cos \frac{(n-m)\pi x}{a} - \cos \frac{(n+m)\pi x}{a} \right\} \\ &= \frac{\sin(n-m)\pi}{(n-m)\pi} - \frac{\sin(n+m)\pi}{(n+m)\pi} \quad \text{歸一化} \\ &= 0 \quad \text{when } n \neq m \\ &= 1 \quad \text{when } n = m \end{aligned}$$



在之前的三個粒子彈簧組的coupled masses例子

任一起始條件的行向量 $\begin{pmatrix} x_1(0) \\ x_2(0) \\ x_3(0) \end{pmatrix}$ ，都可以展開成三個本徵向量的線性組合。

$$\begin{pmatrix} x_1(0) \\ x_2(0) \\ x_3(0) \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{a}^{(i)} c_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \\ \sqrt{2} \end{pmatrix} c_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} c_2 + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ -1 \\ \sqrt{2} \end{pmatrix} c_3$$

所有滿足邊界條件的函數都可分解為 $X_n(x)$ 的線性組合！

➔
$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

根據傅立葉分析，滿足邊界條件的任何函數 $\psi(x)$ ，

都可以分解為正弦函數、也就是 u_n 的疊加！ 展開定理Expansion Theorem

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n(x)$$

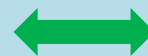
此展開神似向量以基底展開，讓我們沿用向量語言，把展開係數 c_n 稱為分量。

分量components c_n 可以利用 u_n 彼此正交的特性計算出來：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot u_n^*(x) \psi(x) = \int_0^a dx \cdot u_n^*(x) \left[\sum_{m=1}^{\infty} c_m u_m(x) \right] \quad \text{代入}\psi\text{的展開。}$$

$$= \sum_{m=1}^{\infty} c_m \int_0^a dx \cdot u_n^*(x) u_m(x) = \sum_{m=1}^{\infty} c_m \delta_{mn} = c_n$$

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



$$c_i = \mathbf{a}^{(i)T} \begin{pmatrix} x_1(0) \\ x_2(0) \\ x_3(0) \end{pmatrix}$$

任何可行的狀態函數，都可以展開成能量的本徵函數 u_n 的疊加！

這一展開式提供對無限大位能井位能下薛丁格波方程式的普遍解法：

將 $t = 0$ 時的波函數，即起始條件，對定態解 u_n 展開如下：

$$\Psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n(x) \quad \text{根據展開定理，這永遠可以做到！}$$

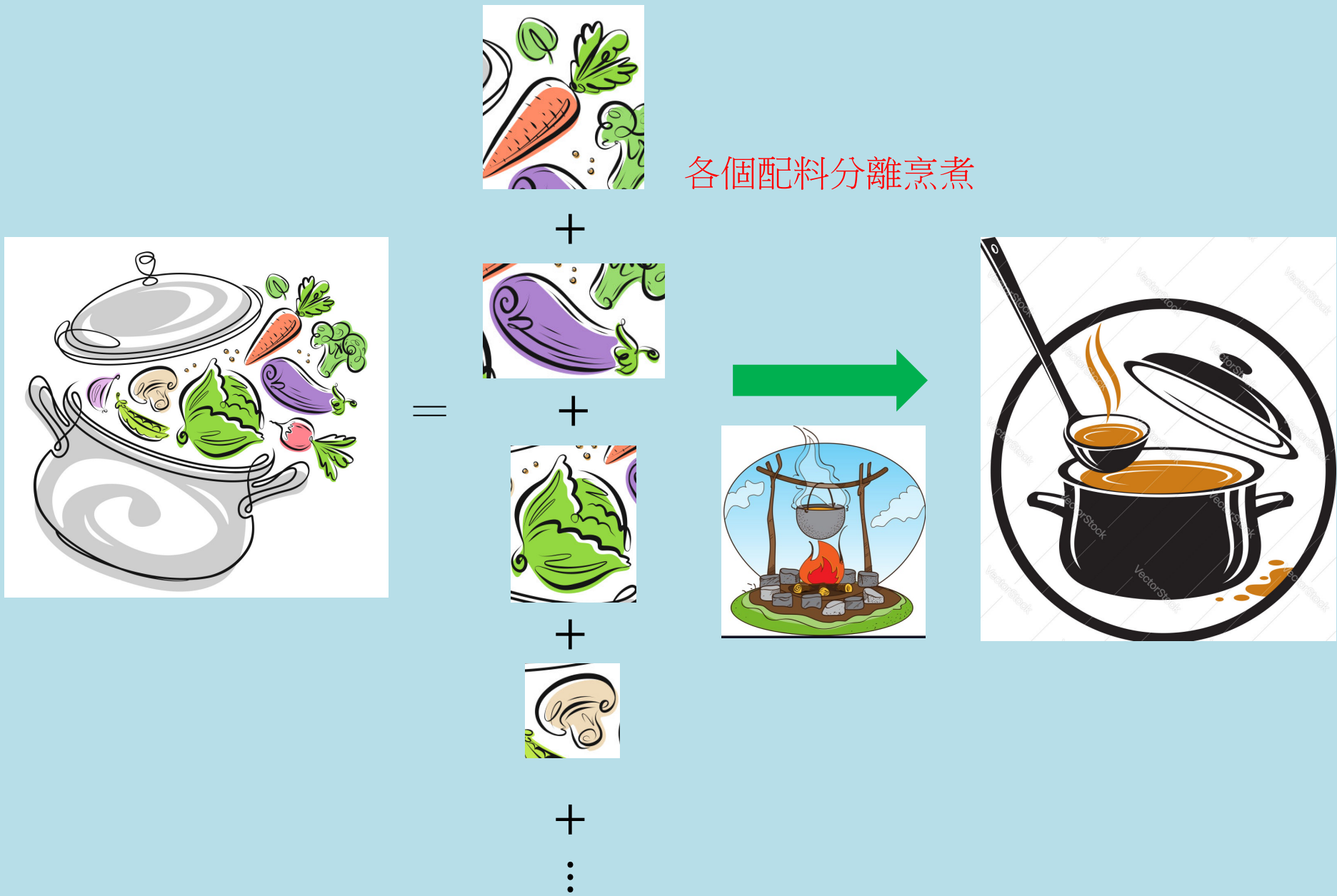
$t = 0$ 時此狀態可以視為定態 u_n 的如上疊加，

接著定態隨時間個自演化，位能下薛丁格方程式要求 u_n 乘上 $e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$ 。

乘完之後依同樣方式疊加，整個波函數也就滿足薛丁格波方程式。

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n(x) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

很明顯，這個程序不只適用於無限大位能井，原則上適用於任何位能。

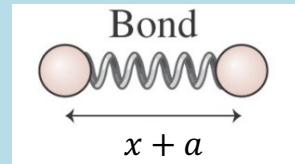


一個量子系統的定態決定了此系統的物理性質。

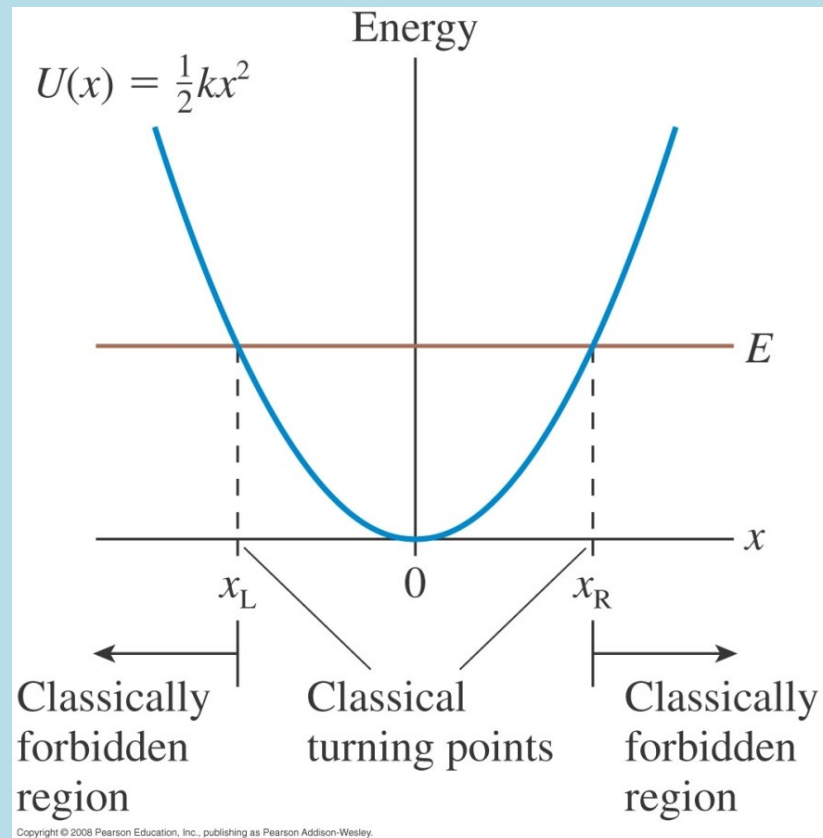
簡諧振盪器、量子彈簧、1D位能束縛態

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi(x) = E\psi(x)$$

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

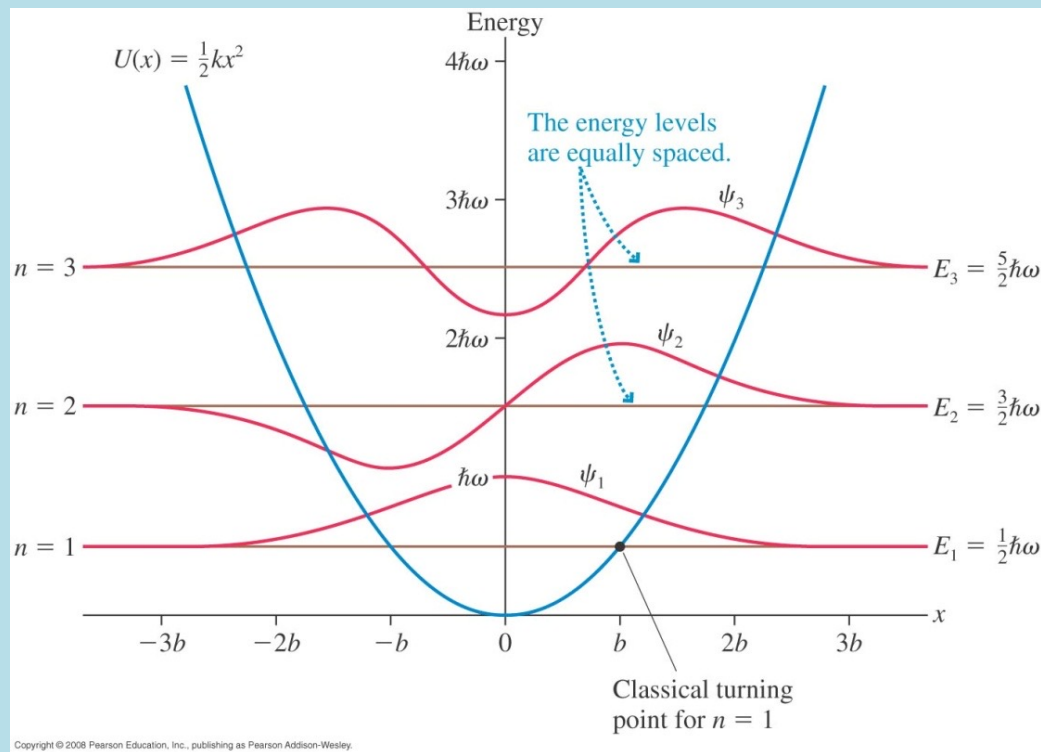
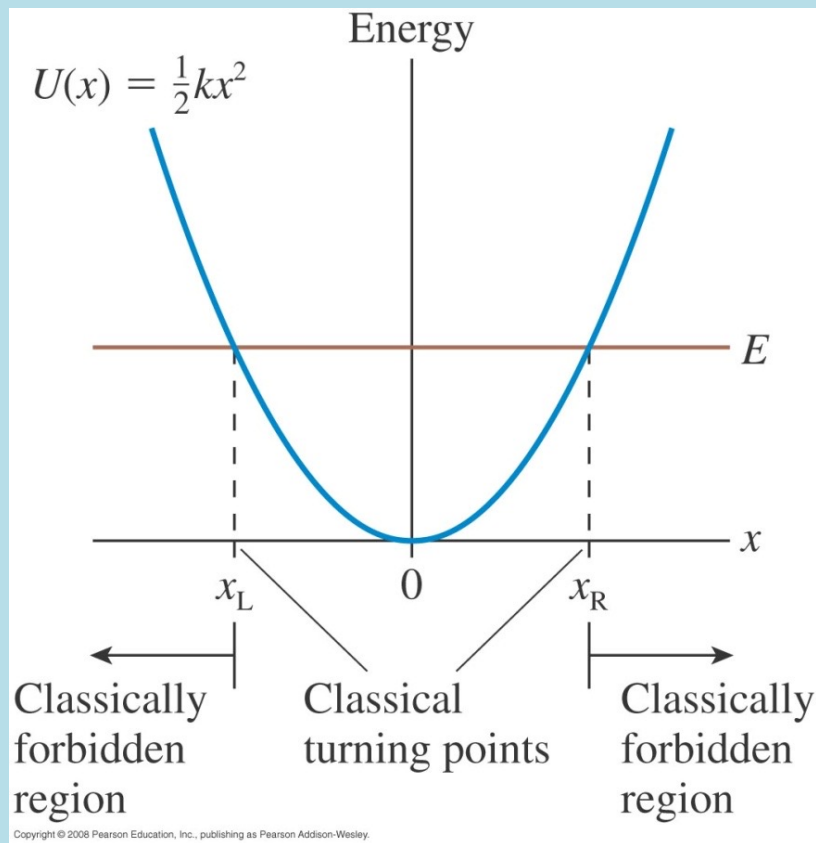
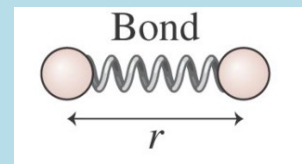


最簡單的量子彈簧就是雙原子分子！



量子簡諧振盪器 Simple Harmonic Oscillator SHO、量子彈簧

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



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

波函數會進入古典禁止區域

能量是量子化的！

We can do better! Solving the Equation!

1926.

№ 6.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

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

(Zweite Mitteilung.)¹⁾

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 ν_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

$$\psi(x) \equiv u(x)$$

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



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

$$\frac{d^2u}{dx^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}x^2u + \frac{2mE}{\hbar^2}u = 0$$

Linear second order ODE 解法

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = f(x)$$

Variation of parameters
Wronskian

Linear ODE

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = f(x)$$

If we find **one** solution of the homogeneous ODE, we can calculate the general solution.

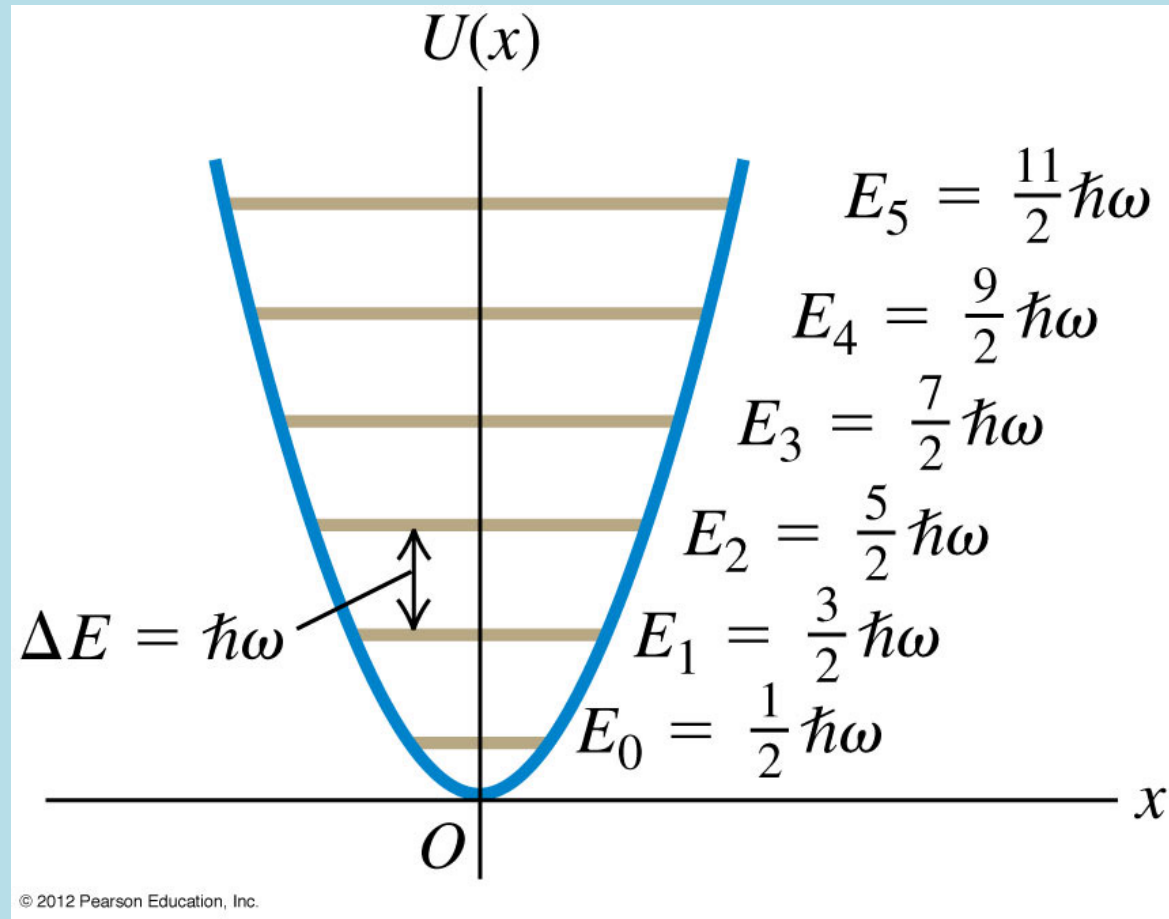
Complex number 複變函數法

Linear ODE with constant coefficients

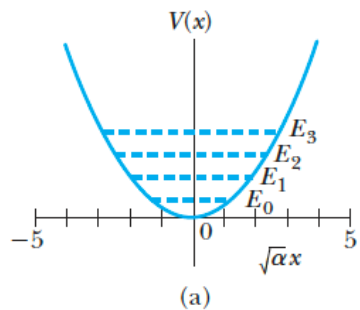
$$y'' + a_1y' + a_0y = f(x)$$

We can find general solutions using complex number exponential function $e^{\alpha t}$.

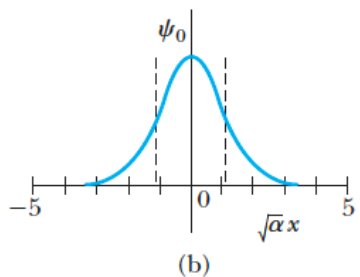
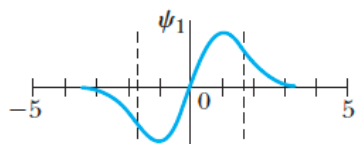
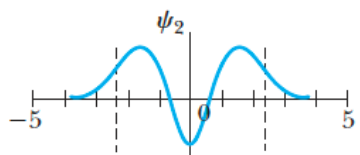
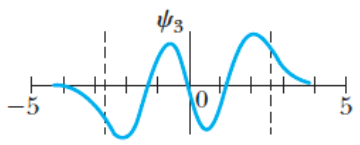
級數法 Series



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



$$\alpha = \frac{m\omega}{\hbar}$$



Wave functions

$$u_3(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{\alpha}x) (2\alpha x^2 - 3) e^{-\alpha x^2/2}$$

$$u_2(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2}} (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2}$$

$$u_1(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{2\alpha} x e^{-\alpha x^2/2}$$

$$u_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

能量量子化 Energy Quantization

別忘了！SHO的定態波函數滿足：

展開定理：任一狀態 ψ 可以 u_n 作展開。展開讓我們聯想到向量以基底展開：

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} [c_n \cdot u_n(x)]$$

正交定理：本徵函數彼此正交。這很像一組彼此正交的基底！

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot u_m(x)^* \cdot u_n(x) = \delta_{mn}$$

分量 c_n 可以寫成態函數與本徵函數的空間積分：

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

$|c_n|^2$ 就是在 $\psi(x)$ 狀態，測量能量時得到結果是 $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$ 的機率！