(1) 粒子、波和机率

Maxwell的EM theory：光 is wave.

實驗上的証據：單slit的繞射和双slits干涉

Einstein的光子學說：光 is particles

實驗証據：光電效應，Compton效應.

→ 粒子和波動間的關連為何？

光電effect中，光$e^-$的數目$\propto$光強度；又$\because$一個$e^-$吸收一個光子 $\Rightarrow$ 光子數目$\propto$光強度（$\propto E_p^2$ or $B_p^2$），其中的$\vec{E}$和$\vec{B}$遵守 Maxwell EM theory.

$\therefore$光$e^-$的產生和EM wave有關。但光子和光波間的關係只能以統計或机率的方式呈現：光$e^-$的產生是random的，在光強度大的地方，光$e^-$產生的机率較高

$\Rightarrow$ 机率 $\propto E_p^2$

$e^-$或物質的波動-粒子特性和光相同、

→ 發現粒子的机率$\propto$物質波振幅的平方。

Maxwell eqs. 決定光的波動行為、

Schrödinger wave eq. 則決定物質的波動行為.

羅

(2) Schrödinger eq.

一個行進波 $y(x,t)$ 的 wave eq.: $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$

$v$ 為波速.

其解為 $y(x,t) = A\sin(kx-\omega t)$, where $k = 2\pi/\lambda$ and $\frac{\omega}{k} = v$.

若粒子(e.g. $\bar{e}$)被侷限在一定的空間中, 為保持 energy = constant, 粒子的物質波必須是 standing wave 的形式.

$\therefore y(x,t) = \psi(x)\sin\omega t$　代入 wave eq.

$$\rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2}\psi = 0$$

where $\frac{\omega^2}{v^2} = k^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = \left(2\pi\cdot\frac{p}{h}\right)^2 = \frac{p^2}{\hbar^2}$　(we use $\lambda\cdot p = h$).

又粒子的 total energy $E = k + U = \frac{p^2}{2m} + U$　($U$ = potential energy)

$\therefore p^2 = 2m(E-U)$　(Here we use non-SR relation $k = \frac{p^2}{2m}$.)

$\therefore$ 描述物質波空間波函數 $\psi$ 的 eq. 為

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi = 0$$

此為 1-D time-independent 的 Schrödinger eq.

只要 $U$ 知道就能解出 $\psi$ → 可以知道所有的 information of 粒子.

$U$ 的例子: 無限高 potential well
簡諧運動 potential
有限高 potential well
H atom 位能 $U(r) = -ke^2/r$

羅

數學上, $\psi(x)$ 的 boundary conditions: $\psi$ and $\frac{d\psi}{dx}$ 是連續函數 ($U\to\infty$ 例外)
否則 $\frac{d\psi}{dx}$ and $\frac{d^2\psi}{dx^2} \to \infty$.

物理上, $\psi(x)$ 的 boundary conditions: $\psi(x)\to 0$ when $x\to\pm\infty$, for bound particle.

wave function $\psi(x)$ 意義：

Born 引用光子觀念解釋 $\psi(x)$：

粒子 wave function 的平方 = 單位体積內找到粒子的机率

∴ $\psi^2 \cdot dV$ = 体積 $dV$ 中找到粒子的机率, and

$\psi^2$ = probability density

In 1-D：$P(x) = \psi^2(x) \cdot dx$ = 在 $x$ 到 $x+dx$ 間粒子被發現的机率。

$\psi$ 一般是複數，本身不代表物理量，只有 $\psi^2$ 具有意義。

Normalization condition of $\psi$：$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2(x)\, dx = 1$

— 將 $\psi^2$ 的總數 set to 1 → set the amplitude of $\psi$.

符合上述條件的 $\psi$ = normalized $\psi$。

古典物理：屬於"決定論"，只知道粒子的起始位置、速度和作用力，

then 可準確知其路徑、位置 and energy.

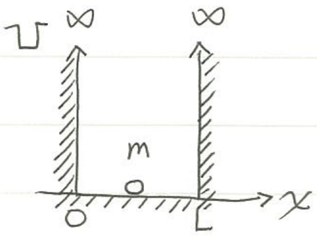
波動力學：只能預測 預 粒子在某個位置出現的机率，無法準確預知其位置。

→ 預測的是物理量的平均值，非單一測量值。

羅

(3) 無限高的位能井 (infinite square well : 1-D)

~ 1-D 盒中的粒子，雖是假設性例子，但能近似實際的例子，如被原子束縛的 $e^-$，被原子核束縛的 $p^+$。




右圖 : mass m 的 particle 在 $[0, L]$ 中運動，位於 $x=0$ 及 $x=L$ 的 walls 無法穿越，∴

$$\begin{cases} U = 0 , & \text{in } [0, L]. \\ U = \infty , & \text{其他位置}. \end{cases}$$

古典物理 : 在 $[0, L]$ 發現 particle 的機率相同，在 well 外則為 0.

In Schröding eq.，粒子的 wave function $\psi(x)$ 有 (B.C.)

(i) $\psi = 0$ at $x < 0$ and $x > L$。

(ii) $\psi$ 是連續的，即 $\psi(x=0) = 0 = \psi(x=L)$，在 $x=0$ 及 $x=L$ 是連續的.

∴ in $[0, L]$ 的 Schrödinger eq 為

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 , \quad \text{set } k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

$$\rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

$\psi(x)$ 的通解為 $\psi(x) = A \sin(kx + \phi)$ , $k$ = wave number.

∵ $\psi(x=0) = 0$ ∴ $\phi = 0$

$\psi(x=L) = 0$ , ∴ $\sin kL = 0 \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L}$ , $n \in \mathbb{Z}$

∴ $\psi(x) = A \sin\frac{n\pi}{L} x$ , where we take $n \in N$, ∵ $\psi(x) \neq 0$, ∴ $n \neq 0$

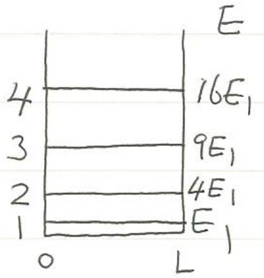
若 $\psi(x) = 0$ 表示沒有 particle。另 ∵ 只有 $\psi^2$ 有意義，∴ 略去 n 為負值部分。

$\Rightarrow$ Energy 量子化 : $k = \frac{n\pi}{L} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$ (量子化的條件的來源?)

(正式作法 : 將 $\psi_n(x)$ 代入 Schrödinger eq. 即可求出 $E_n$)

∴ $E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \cdot n^2 = \frac{h^2}{8mL^2} \cdot n^2$ (無限位能井的能階)

$n$ : quantum number, $n \in N$




$n=1$, $E_1=\dfrac{h^2}{8mL^2}$ = ground-state energy
或稱為 zero point energy.
粒子的 min. energy $\neq 0$ even at 0 K.
古典物理: $E=0$ at 0 K for everything.

$E_1 \neq 0$ 也可以從 uncertainty principle 理解:
if $E_{min}=0 \rightarrow p=0$, 則 $\Delta p=0$, and $\Delta x\cdot\Delta p = L\cdot 0 = 0$
violates $\Delta x\cdot\Delta p \geq \hbar$。

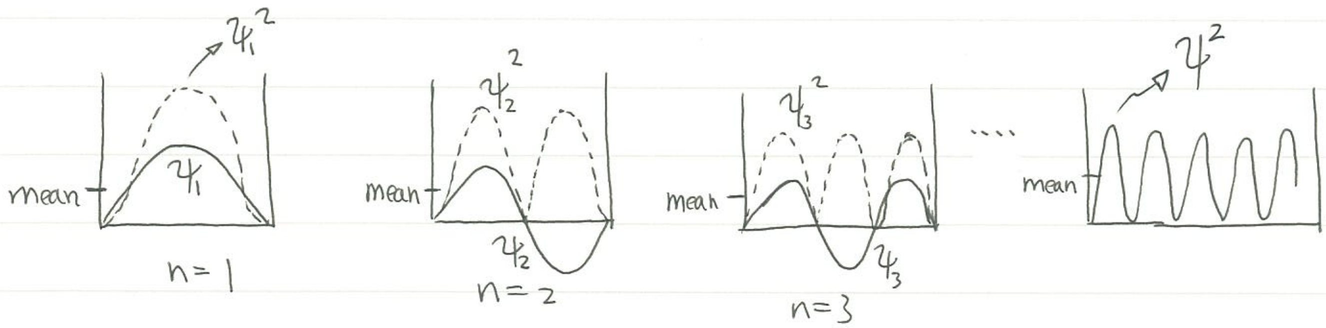
$\Rightarrow \psi^2(x)$

Use normalization conditions to determine A:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^2(x)\,dx = \int_0^L \psi^2(x)\,dx = A^2\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = 1$$

$\therefore A=\sqrt{\dfrac{2}{L}}$

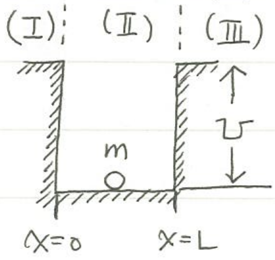
$\therefore$ normalized wave function $\psi_n(x)=\sqrt{\dfrac{2}{L}}\sin\left(\dfrac{n\pi x}{L}\right)$




量到很多週期的 mean value

particle 在 [0, L] 出現的機率並非每處相同。
But as $n\rightarrow\infty$, $\psi^2$ 的 peaks 數 $\rightarrow\infty$, 使 detector (佔有一定的寬度) 測量到的是 classical physics 預測的結果: 每處的機率皆相同 — Correspondence principle.

(4) 1-D finite square potential well (有限高位能井)




如右图深度为 $U$ 的有限高位能井.
設井底的 $U=0$, 则被金属 bound 的自由
$e^-$ 就如此井, 此時 $U=\phi=$ work function.

→ 古典物理: 若 particle 的 $E<U$, 则在井外不會發現 particle.

$E<U$: bound state, m 被束縛於位能井內。

→ QM: $\psi \neq 0$ in (I) and (III)  $\sqrt{2mE}=p=\hbar k$

在 (II) 区, $U=0$, ∴ Schrödinger eq. 为 $\frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=0$, $k=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$

通解为 $\psi_{II}(x)=C\sin kx+D\cos kx$

在 (I) 及 (III) 区, $U>E$, ∴ Schrödinger eq. 为 $\frac{d^2\psi}{dx^2}=\kappa^2\psi$, where $\kappa=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}$

通解为 $\psi(x)=Ae^{\kappa x}+Be^{-\kappa x}$

在 (I) 区内, $\psi(x)\to 0$ when $x\to-\infty$

∴ $\psi_I(x)=Ae^{\kappa x}$

同理 (III) 区内, $\psi(x)\to 0$ as $x\to\infty$

∴ $\psi_{III}(x)=Be^{-\kappa x}$

連續條件: at $x=0$: $\psi_I=\psi_{II}$, $\frac{d\psi_I}{dx}=\frac{d\psi_{II}}{dx}$ 
at $x=L$: $\psi_{II}=\psi_{III}$, $d\psi_{II}/dx=d\psi_{III}/dx$ } 此4個條件可簡化 A, B, C, D 到一個.

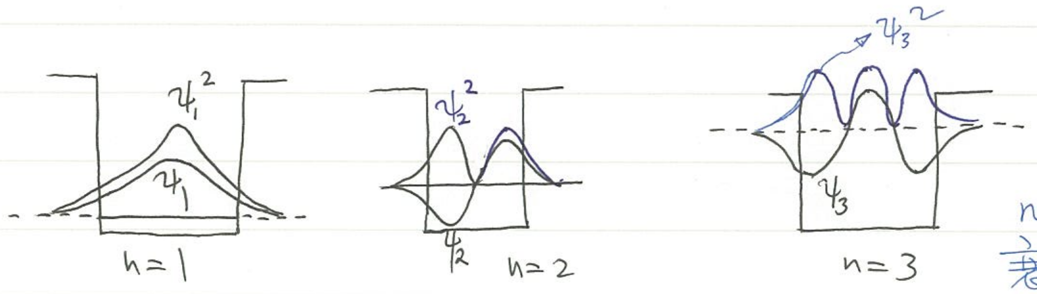
+ normalization condition 求出最後一個係數.

$$\begin{cases}\psi_I(x)=Ae^{\kappa x}\\ \psi_{II}(x)=\frac{\kappa}{k}A\sin kx+A\cos kx\\ \psi_{III}(x)=k'Ae^{-\kappa x}, \text{ where } k'=e^{\kappa L}\left(\frac{\kappa}{k}\sin kL+\cos kL\right).\end{cases}$$

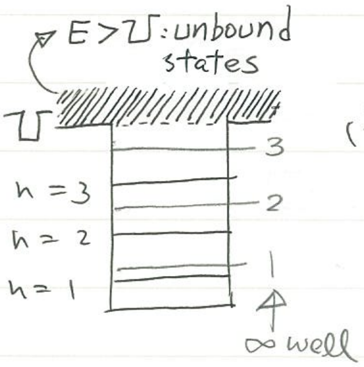
∴ $\psi$ 在 $[0,L]$ 为振盪形式, 但在 well 外则为指數衰減形式

→ 在 well 外發現 particle 的机率不为零, → tunneling effect.

实驗証據: STM 的 tunneling 效应.




(Fig 35.14)
n↑, ψ在井外的衰減長度↑(∵E↑)




和無限高位能井的比較：

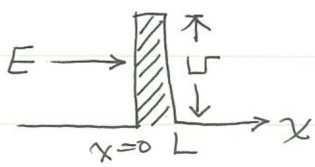
(i) ∵物質波在井外仍有長度，∴ for a given n，有限高 well 的 λ > 無限高 well 的 λ，表示前者的 E level 比較小，且 n↑，兩者的差距愈大。

(ii) 有限高 well 的 bound states 數目有限。
There is always at least one bound state, no matter how shallow the well.

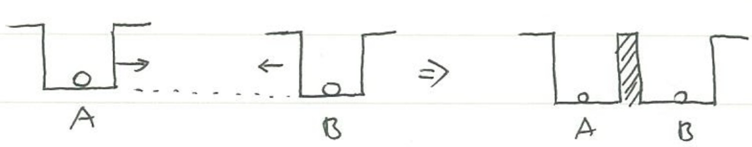
(iii) E>U，unbound state，井內、井外的ψ皆為振盪解。
(井內的λ較短，∵k比較大)
(E為連續值)

## (5) Tunneling effect (穿隧效應)

Classically，粒子能量 E < potential barrier U 時，粒子無法在 barrier 的右邊被發現。粒子在 x=0 處反彈。

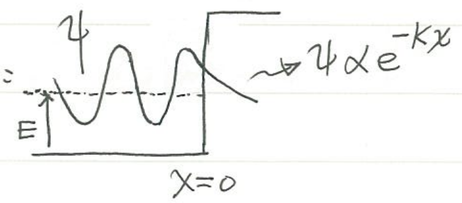



potential barrier 的形成：



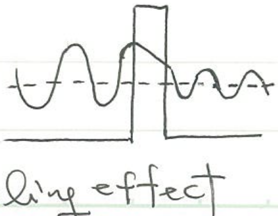

(兩個非常接近的金屬，形成 e⁻ 的 potential barrier)

量子力學：




$\psi \propto e^{-kx}$ where $k=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}$

∴只要 barrier 的寬度 L 不要太大就能在右邊找到粒子 ⇒ tunneling effect



tunneling 的 probability $\propto \psi_{barrier}^2 \propto (e^{-KL})^2 = \exp\left[-\frac{2L}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right]$

∴三個因素左右穿隧机率：barrier 的寬度 L、粒子的 mass m 及粒子的 energy E 與 barrier 的高度 U 之間的差。

(一) mass 大的粒子，tunneling effect 不明顯.(microscopic phenomenon.)

(二) 欲提高 tunneling probability，可藉由提高 particle 的 energy E.

Quantum tunneling effects 在何處?

(i) 半導体間的 thin 絕緣層.

(ii) Scanning Tunneling Microscopy — STM

(iii) 核融合 (nuclear fusion) — 星球中心, Without tunneling, the sun wouldn't shine

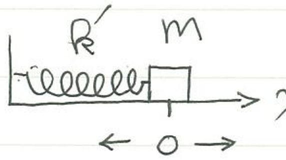
(iv) $\alpha$ 粒子的產生.

## (6) The harmonic oscillator

不同的 system 用不同 U 描述. ($C=O$ 分子, $H_2O$ 分子)

For 原子尺寸系統的振動，如 $e^-$ 或 atom 在分子結構中的振動，其位能 U 可使用 spring system 的位能近似.

→ 古典物理中的 spring system：$k'$ = force constant, block m 的振動角頻率為 $\omega(=2\pi f)$，則 $k'=m\omega^2$, and $U(x)=\frac{1}{2}k'x^2=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$




∴ 1-D time-independent Schrödinger eq. 為

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\psi=0 \quad —(a)$$

雜

→ 需高階數學，解出的 $\psi$ 為 Hermite functions.

$\psi$ 的 boundary conditions 為 $\psi(x)\to 0$ as $|x|\to\infty$

(算出 $\psi$ 再代入 (a) 即可求出 E。如將 P.9 的 $\psi_0(x)$ 代入 (a) 即可求出 $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$)

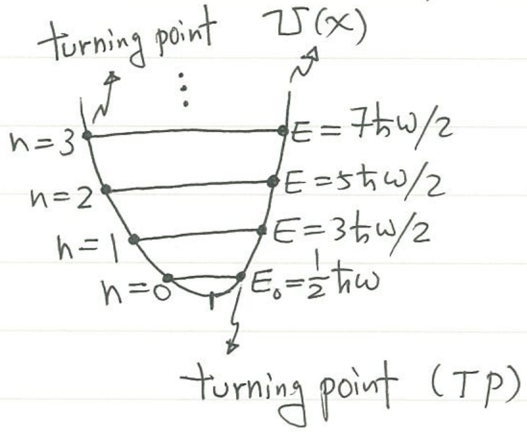
得出的 energy level $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$, $n=0,1,2,3,\cdots$

Ground state 為 $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$

→ 古典物理：$E_{min}=0$

QM：$E_{min}=E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$ to conform to the uncertainty principle.

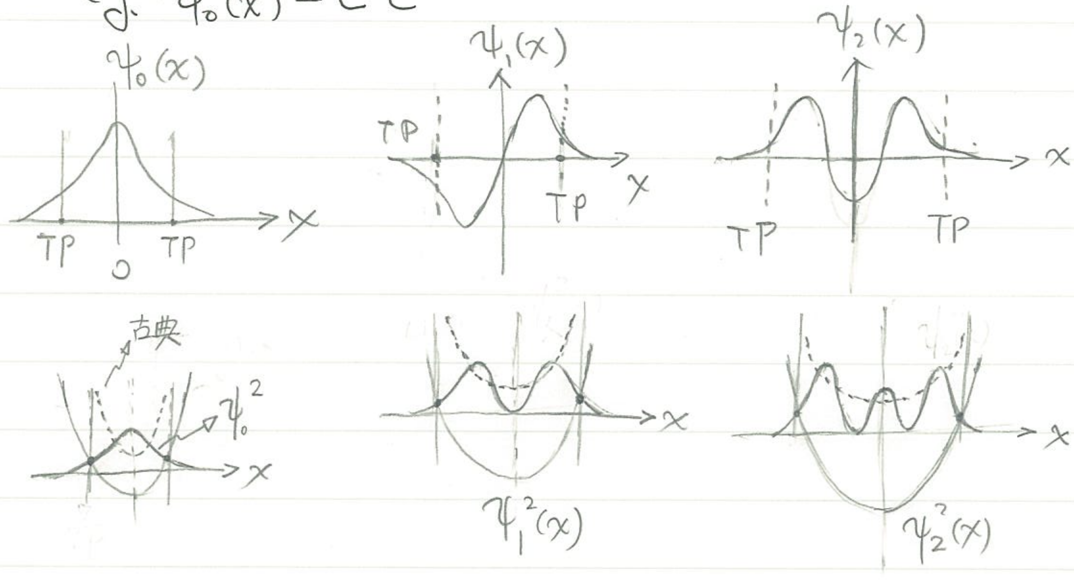
能階圖：




相鄰能階差為 $\Delta E=\hbar\omega$ 為等間距的能階圖，與原子能階不同

$\psi_n$：Hermite function

e.g. $\psi_0(x)=C\,e^{-m\omega x^2/2\hbar}$




古典物理：在 turning points 的粒子，$v=0$，∴此處發現粒子的機率最高，而在平衡點$(x=0)$，∵$v$最大，∴粒子出現機率最低。

QM：No! e.g. $n=0$，$\psi_0^2$ 在 $x=0$ 最大。$\psi_n^2$ 在 turning points 處並非最大。$\psi_n$ 可以 leaks 到 $V(x)$ 外。

But as $n\to\infty$，QM → 古典。

(7) 3-D

1-D 的 Schrödinger's eq. 顯示出量子世界的奇異性，如能障穿隧 effect.

How about 3D ?

3-D time-independent schrödinger eq. :

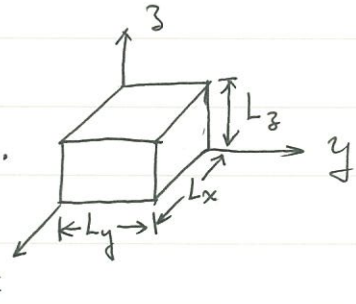
$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi = 0, \text{ where } \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

for a particle confined in a box 的 $L_x \times L_y \times L_z$

⇒ 無限位能井 in 3D

則

$$\psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \sqrt{\frac{2}{L_x}}\sin\left(\frac{n_x\pi}{L_x}x\right)\sqrt{\frac{2}{L_y}}\sin\left(\frac{n_y\pi}{L_y}y\right)\cdot \sqrt{\frac{2}{L_z}}\sin\left(\frac{n_z\pi}{L_z}\cdot z\right)$$




where. $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}$. (similar to 1D)

and energy $E = E_x + E_y + E_z = E_{n_x,n_y,n_z}$

$$= \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

If $L_x = L_y = L_z = L$, then (cubic box)

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$ (see problem 49)(p11)

Ground state : $n_x = 1 = n_y = n_z$, i.e. $E_{111} = \frac{3h^2}{8mL^2}$

First excited states : $n_x, n_y, n_z$ 中有一個為 2，其餘為 1，∴ 有三個 excited states (112)(121)(211) 具有相同的 energy $\frac{h^2}{8mL^2}\cdot 6$

這些 states 稱為 degenerate states.

Note : 若 the box is rectangular, the degeneracy is removed!

⇒ degeneracy 與量子系統的對稱性有關。

∵"Degeneracy is often associated with symmetry of the QM system. $L_x \neq L_y \neq L_z$ 的 box would remove the degeneracy. In a more realistic quantum system, imposing a $\vec{B}$ field on an otherwise spherically symmetric atom breaks the symmetry and split energy levels."

$\boxed{\text{Problem 49.}}$

3D 的 Schrödinger eq. 為 $\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi = 0$。在一個立体盒中 ($L^3$) 的粒子的波函数為 $\psi(x,y,z) = A\sin\left(\frac{n_x\pi}{L}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{L}z\right)$，則其 energy $E = ?$

$$\psi = A\sin\left(\frac{n_x\pi}{L}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{L}z\right) \equiv A\sin(X)\sin(Y)\sin(Z)$$

則
$$\begin{aligned}\nabla\psi = {} & A\cdot\left(\frac{n_x\pi}{L}\right)\cos(X)\sin(Y)\sin(Z) + \\ & A\cdot\left(\frac{n_y\pi}{L}\right)\sin(X)\cos(Y)\sin(Z) + \\ & A\cdot\left(\frac{n_z\pi}{L}\right)\sin(X)\sin(Y)\cos(Z).\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\nabla^2\psi = {} & -A\left(\frac{n_x\pi}{L}\right)^2\sin(X)\sin(Y)\sin(Z) + \\ & (-A)\left(\frac{n_y\pi}{L}\right)^2\sin(X)\sin(Y)\sin(Z) + \\ & (-A)\left(\frac{n_z\pi}{L}\right)^2\sin(X)\sin(Y)\sin(Z) = \frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)(-\psi)\end{aligned}$$

In the box, $V = 0$,

$$\therefore \nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 = \frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)(-\psi) + \frac{2m}{\hbar^2}E$$

$$\therefore E = \frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

羅

Schrödinger eq. 並無相对論修正，在大部分的原子、分子和固態物理的應用上，粒子(尤其是 $e^-$)的 $v \ll c$，∴不須修正。但嚴謹的方程式应為相对論的波方程式。即使是慢速粒子，相对論不变性 (invariance) 的要求，導致驚奇的新現象，如反粒子，$e^-$ 的 spin 等。

Wolfson ch35 Example 35.1

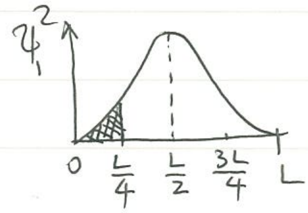
無限高位能井中，粒子處於 ground state，求在 $[0, \frac{L}{4}]$ 発現粒子的机率 = ?

Well: $[0, L]$ and $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$ (normalized)

for ground state $n=1$, $\therefore \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} x\right)$

$$\therefore P\left(x \le \frac{L}{4}\right) = \int_0^{L/4} \psi_1^2(x)\, dx = \frac{2}{L} \int_0^{L/4} \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx$$

$$= \frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi} = 0.091.$$




古典物理：

$$P\left(x \le \frac{L}{4}\right) = \frac{1}{4} = 0.25$$

For 任意的 $n$

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

$$P\left(x \le \frac{L}{4}\right) = \int_0^{L/4} \psi_n^2(x)\, dx = \frac{2}{L} \int_0^{L/4} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L} x\right) dx$$

$$= \frac{1}{4} - \frac{\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{2n\pi}$$

As $n \to \infty$, $P\left(x \le \frac{L}{4}\right) = \frac{1}{4}$ = results of 古典物理.

(又是一個 correspondence principle 的例子)