

Chapter 4.

Eigenfunctions & Eigenvalues.

* 分離變數法 time-independent Schrödinger equation.

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t) \right] \psi(x,t)$$

為所謂 time-dependent Schrödinger equation.

若 $V(x,t) = V(x)$ ，則可以使用所謂的分離變數法：

$$\text{設 } \psi(x,t) = T(t) u(x)$$

$$\text{則 } i\hbar \frac{dT(t)}{dt} u(x) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x) u(x) \right] T(t)$$

$$\therefore \frac{i\hbar \frac{dT(t)}{dt}}{T(t)} = \frac{\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + V(x) u(x)}{u(x)}$$

上式左邊為 $-t$ 的函數，而右邊為 $-x$ 的函數

要能相等，則必須為一常數 $= E$

$$\therefore i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = E T(t) \quad T(t) = C \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

$$\text{而 } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x) u(x) = E u(x) \quad \text{--- (1)}$$

$$\therefore \psi(x,t) = C \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E t} u(x) \quad \leftarrow \text{注意：並非所有 time-dependent Sch eq.}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} |u(x)|^2 dx \quad \text{之解皆為此形式}$$

∴ 要求 $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = 1$, 可以取

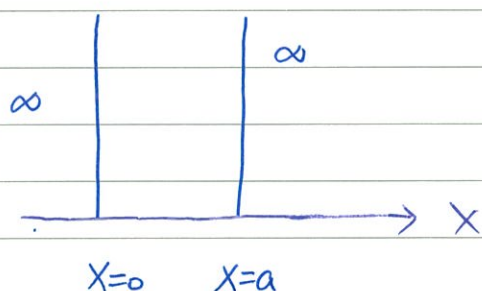
$$C = 1, \text{ 且要求 } \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

① 式為所謂 time-independent Schrödinger eq.

E 為 $\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ 的 eigenvalue (energy eigenvalue)

而 ① 為 eigenvalue equation.

例: 一維無限位能井.



$$V=0 \quad 0 < x < a$$

$$V=\infty \quad x > a \text{ or } x < 0$$

∴ V 与 t 無關

∴ 只要解 $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x)$ 即可.

但 ∵ $x > a$ 及 $x < 0$ 時 $V = \infty$

$$\therefore \psi = \frac{1}{V-E} \frac{d^2}{dx^2} \psi \cdot \frac{\hbar^2}{2m} = 0$$

因此, 我們要解的是

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x) \quad (2)$$

$$0 < x < a$$

$$\psi(0) = \psi(a) = 0$$

最後的條件形成所謂的邊界條件 (boundary condition)

邊界條件為解 eigenvalue equation 所要提供的。

對 time-independent Schrödinger eq. 而言,

$$\therefore \int_{-\infty}^{\infty} |u(x)|^2 dx = 1$$

$$\therefore u(x) \text{ 必須 } \rightarrow 0 \text{ as } x \rightarrow \pm\infty$$

這是最一般的邊界條件

至要有

② 的解為:

若 $E < 0$.

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} = \frac{-2m}{\hbar^2} E u(x) = \underbrace{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}_{\kappa^2} u(x)$$

$$u(x) = e^{\kappa x} \text{ or } e^{-\kappa x}$$

$$\therefore u(x) = A e^{\kappa x} + B e^{-\kappa x}$$

$$\because u(0) = 0 \quad \therefore B = -A \quad \therefore u(x) = A(e^{\kappa x} - e^{-\kappa x})$$
$$= 2A \sinh \kappa x$$

$$\text{因 } u(a) = 2A \sinh \kappa a \quad \therefore \sinh \kappa \neq 0 \text{ (除非 } \kappa = 0)$$

$\therefore A = 0$ 換句話說, 無 $E < 0$ 之解

若 $E > 0$

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} u(x) \equiv -\kappa^2 u(x)$$

$$u(x) = \tilde{A} e^{i\kappa x} + \tilde{B} e^{-i\kappa x}$$

$$u(0) = 0 \quad \therefore \tilde{B} = -\tilde{A} \quad \therefore u(x) = A \sin \kappa x$$

如 $0 \leq x \leq a$

注意, 若 $-a/2 \leq x \leq a/2$

則解的形式

不同

$$U(a) = 0. \quad \therefore \sin ka = 0. \quad ka = n\pi$$

$$k_n = \frac{n\pi}{a} \quad \dots (3)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (n\pi)^2}{2ma^2} \quad n=1, 2, 3, \dots$$

normalization:

$$A^2 \int_{-\infty}^{\infty} |u(x)|^2 dx = 1$$

$$A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = 1$$

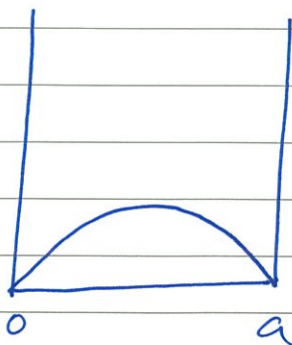
$$\frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2n\pi}{a}x\right)$$

$$\therefore \frac{a}{2} A^2 = 1. \quad A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

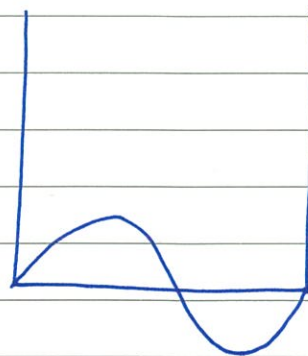
$$\therefore u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

③式事實上為駐波條件： $\frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{n\pi}{a}. \quad a = n \cdot \frac{\lambda}{2}$

$u_1(x)$



$u_2(x)$



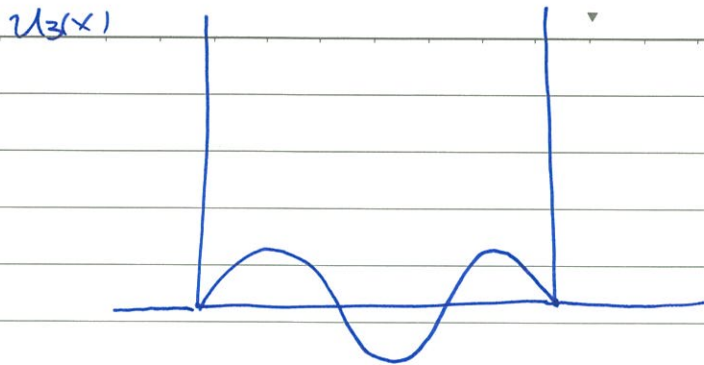
$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

Ground state

古典： $p=0$ (est.)
 $E=0$

$$\Delta x \sim a, \quad \Delta p \sim \frac{\hbar \pi}{a}$$

$$\Delta x \Delta p \sim \hbar$$



of nodes $\uparrow$ as $E \uparrow$

$\Rightarrow$ orthogonal

正交 (orthonormality condition):
正規化

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, u_n^*(x) u_m(x)$$

$$= \int_0^a dx \, \frac{2}{a} \sin \frac{n\pi}{a} x \sin \frac{m\pi}{a} x$$

$$= \frac{1}{a} \int_0^a dx \left\{ \underbrace{\cos \frac{(n-m)\pi}{a} x}_{0} - \underbrace{\cos \frac{(n+m)\pi}{a} x}_{0} \right\}$$

if $n \neq m$

$$= \begin{cases} 0 & n \neq m \\ \frac{1}{a} \int_0^a dx = 1 & n = m \end{cases}$$

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

u_n と u_m orthogonal.

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ik(x-y)} = \delta(x-y) \\ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{2\pi} e^{ix(k-k')} = \delta(k-k') \end{cases}$$

$$\langle p \rangle_n = ?$$

$$\because u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \stackrel{\text{=real}}{\therefore} \langle p \rangle_n = 0 !$$

$$\langle p^2 \rangle_n = 2mE_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{a^2}$$

動能的另一種表示：

$$\begin{aligned} \langle K \rangle_n &= \frac{\hbar^2}{2m} \int dx \, u^*(x) \frac{d^2 u(x)}{dx^2} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int dx \, \frac{d}{dx} \left(u^*(x) \frac{du}{dx} \right) - \frac{du^*}{dx} \frac{du}{dx} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int dx \, \left| \frac{du}{dx} \right|^2 \geq 0 \end{aligned}$$

由此可知， u 變化愈多， $\left| \frac{du}{dx} \right|^2$ 愈大

且 $\langle K \rangle$ 愈大！

這就是為什麼 $E_n \uparrow$, # of nodes $\uparrow$ 的原因。

* 一般 eigenvalue equations.

operator: $\hat{O}$ 是一個函數 ^{到函數} mapping!

$$\hat{O} f(x) = g(x)$$

↑
another function

linear

examples:

$$\hat{O} f(x) = f(x) + x^2$$

$$\hat{O} f(x) = f^2(x)$$

$$\hat{O} f(x) = \frac{df}{dx} - 2f(x) \quad \checkmark$$

$$\hat{O} f(x) = \lambda f(x) \quad \checkmark$$

$$\hat{O} f(x) = \left(\frac{df}{dx}\right)^3$$

Linear operators: 記作 $\hat{L}$

$$\hat{L}(f_1(x) + f_2(x)) = Lf_1(x) + Lf_2(x)$$

$$\hat{L}[cf(x)] = c \hat{L}f(x) \text{ for any complex } \# c.$$

有用的想法:

$$\text{函数 } f \Leftrightarrow \text{vector } \vec{v}$$

$$f(x) \Leftrightarrow v_i \quad i=1,2,3$$

$x = \text{conti.}$

operator: vector $\rightarrow$ vector 的 mapping.

例: 如 $|\vec{v}|=1$

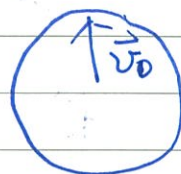
$$\hat{O} \vec{v} = R_z(30^\circ) \vec{v} \quad (\text{譯作 Fig. 4-1})$$

對 $\vec{v}$ 旋轉 30°

對這種 operator, 我們可以想像它對 vector 之作用

其中有二個特別的向量 (朝南, 北極)
在 $\hat{O}$ 之作用下不變, 這就是所謂的
eigenvectors!

$$\hat{O} \vec{v}_0 = \lambda \vec{v}_0 \quad \lambda = 1$$



此方程式即為 eigenvalue equation

$\lambda = 1$ 為 eigenvalue.

$\vec{v}_0 \Rightarrow$ eigenfunction (eigenvector)

例: $\hat{L} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} - \beta x \quad -a \leq x \leq a$

$$\hat{L} f(x) = \lambda f(x) \quad \text{要求 } \underbrace{f(a) = f(-a)}$$

boundary condition

$$\Rightarrow \frac{df}{dx} = \frac{i}{\hbar} (\lambda + \beta x) f(x)$$

$$\therefore f(x) = A e^{\frac{i}{\hbar} (\lambda x + \frac{\beta}{2} x^2)} \quad \left(\begin{array}{l} \because \text{是線性的,} \\ \therefore A \text{ 是無法確定的!} \end{array} \right)$$

$$\because f(a) = f(-a) \quad \therefore e^{\frac{i}{\hbar} (\lambda a + \frac{\beta}{2} a^2)} = e^{\frac{i}{\hbar} (-\lambda a + \frac{\beta}{2} a^2)}$$

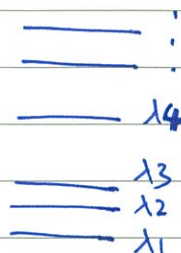
$$\therefore e^{\frac{i}{\hbar} 2\lambda a} = 1, \quad \frac{2\lambda a}{\hbar} = 2n\pi, \quad \lambda = \frac{n\hbar}{2a}, \quad n=0, \pm 1, \pm 2$$

The spectrum

$$\hat{O} \psi_\lambda = \lambda \psi_\lambda \quad \psi_\lambda \text{ 满足 B.C. (boundary condition)}$$

$\{\lambda\}$ 稱為 $\hat{O}$ 之 spectrum

Spectrum 可以為 discrete
完全



或
而 continuous



也可以是混合的



The expansion postulate & its physical interpretation

* expansion postulate

由以上的經驗可以得知，一個 eigenvalue equation 可以

有許多 eigenvalues $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \dots$

對應到 $u_1(x), u_2(x), \dots$ (eigenfunctions)

以無限深能井而言，

$$\lambda_n = E_n = \frac{\hbar^2 (n\pi)^2}{2ma^2}$$

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

Fourier 定理告訴我們，任何在 $0 \leq x \leq a$ 之函数

只要 $\psi(0) = \psi(a) = 0$ ，皆可以用 $u_n(x)$ 來展開：

$$\psi(x) = \sum_n C_n \sin \frac{n\pi x}{a} \leftarrow \text{稱為基底 (basis)}$$

這基本上是 Fourier 展開的基礎！

所以，一般 eigenvalue equation 所得之

eigenfunction $u_n(x)$ 也可作為基底來展開其他

函数 $\psi(x)$ ：

$$\psi(x) = \sum_n a_n u_n(x) \quad \text{--- ①}$$

但注意： $\psi(x)$ 必須遵守相同的 boundary conditions！

以之前用向量的比喻，①式相當於

$$\vec{v} = \sum_i v_i \hat{e}_i \quad \text{--- ②}$$

在向量分析中，若 $\hat{e}_i$ 正交，即
$$\begin{cases} \hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2 = 0 & \hat{e}_2 \cdot \hat{e}_3 = 0 \\ \hat{e}_1 \cdot \hat{e}_3 = 0 & \text{且 } \hat{e}_i \cdot \hat{e}_i = 1 \end{cases} \Rightarrow \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j = \delta_{ij}$$

則 $v_i = v \cdot \hat{e}_i$

同樣的道理，要求①式中之 a_n ，通常我們會先

將 $u_n(x)$ 正交化！使得 $\int u_n^*(x) u_m(x) dx = \delta_{n,m}$ 。

這裏唯一不同的地方是要用到 Complex conjugate。

在 Fourier 展開中，正交之關係如下：

$$\begin{aligned} \frac{2}{a} \int_0^L \underbrace{\sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{m\pi x}{a}}_{||} dx &= \delta_{nm} \\ &= \frac{1}{2} \left(\cos \frac{n-m}{a} \pi x - \cos \frac{n+m}{a} \pi x \right) \end{aligned}$$

因此，才會有以下大家所熟知的式子

$$C_n = \frac{a}{2} \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{a} f(x) dx$$

同理 ① 式之 a_n 也可求得：

$$a_n = \int \psi(x) u_n^*(x) dx.$$

這樣一組 $\{u_n(x)\} \Rightarrow$ 稱為 orthonormal basis

我們將假設對量子力學的 operator 而言，

特別是可測量
的觀量

這組 basis 存在，所以任何滿足邊界條件的 $\psi(x)$ 可以以 $u_n(x)$ 展開！

* a_n 的意義

以無限位能井為例：

$$H u_n(x) = E_n u_n(x) \quad E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}$$

且 $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} u_n(x)$ 為 $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$ 的一個解

由於 Schrödinger eq. 是 linear，所以

$\sum_n a_n u_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ 也是一個解。

問題是在任何解都可以寫成以上的形式嗎？

對固定的 t 而言，我們可以得到

$\psi(x, t)$ 以 $u_n(x)$ 展開：

Wavefunction 或又稱為 state

$$\psi(x, t) = \sum_n A_n(t) u_n(x)$$

此時 $A_n(t)$ 與 t 有關。

$$\therefore i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(x, t)$$

$$\begin{aligned} \therefore i\hbar \sum_n \frac{dA_n(t)}{dt} u_n(x) &= \sum_n A_n(t) \hat{H} u_n(x) \\ &= \sum_n E_n A_n(t) u_n(x) \end{aligned}$$

Orthonormal basis 的優點是展開的係數只有一個

$$\therefore i\hbar \frac{dA_n(t)}{dt} = E_n A_n(t)$$

$$\therefore A_n(t) = a_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

a_n 的或 $\equiv \frac{1}{2}$:
 $t=0$: $\psi(x, 0)$

因此, 任何的解都可以寫成

$$\psi(x, t) = \sum_n a_n u_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

$$a_n = \int dx u_n^*(x) \psi(x, 0)$$

進一步的問題則是 $\psi(x, t)$ 的能量為?

我們先看其平均能量:

$$(iii) \quad \langle H \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \hat{H} \psi(x, t)$$

$$\begin{aligned} &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \sum_n \sum_m a_n^* u_n^*(x) \underbrace{\hat{H} u_m(x)}_{E_m u_m(x)} e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t} \\ &\quad \parallel \\ &\quad E_m u_m(x) \end{aligned}$$

$$= \sum_n E_n |a_n|^2 \quad (\because \int dx \psi_n^*(x) \psi_m(x) = \delta_{n,m})$$

注意 $\langle H \rangle$ 与 time (t) 無關 (因為能量是守恒的)

(i) Check normalization

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x,t)|^2 dx$$

$$= \sum_{n,m} \int_{-\infty}^{\infty} dx a_n a_m^* \psi_n(x) \psi_m^*(x)$$

$$= \sum_n |a_n|^2$$

$\Rightarrow$ 這個結果与之前提的
Parseval's theorem
基本上是一樣的!

$$\therefore \text{要求 } \sum_n |a_n|^2 = 1$$

到此, a_n 之意義就很清楚: (如擲骰子抽出的)

$|a_n|^2$ 為找到質點能量為 E_n 之機率!

更進一步, 這樣的解釋中須在以下的前提
才能成立:

即每次測質點的 energy, 測量結果

只能為 $E_1, E_2, \dots$ or $E_n, \dots$

而不會測到 $\frac{E_1}{2}, \frac{1}{3}E_2, \dots$ 等介於中間
的值!

因為 $\sum_n E_n |a_n|^2$ 中並未對這些可能求和!

所以, 如果 $a_1 = 0.4$, $a_2 = 0.3$, $a_3 = 0.1$, ...

則 $\because |a_1|^2 = 0.16$, $|a_2|^2 = 0.09$, $|a_3|^2 = 0.01$, ...

準備 10000 同樣的質點, 測其能量
狀況

會得到 E_1 , 1600 次

約 E_2 900 次

E_3 100 次

(ideal measurement)

* 測量之後 (collapse of wave function)

若準備的質點為某 $\psi_k(x) e^{\frac{i}{\hbar} E_k t}$ 狀態

$\Rightarrow$ 測量 10^4 次, 每次都得到 E_k !

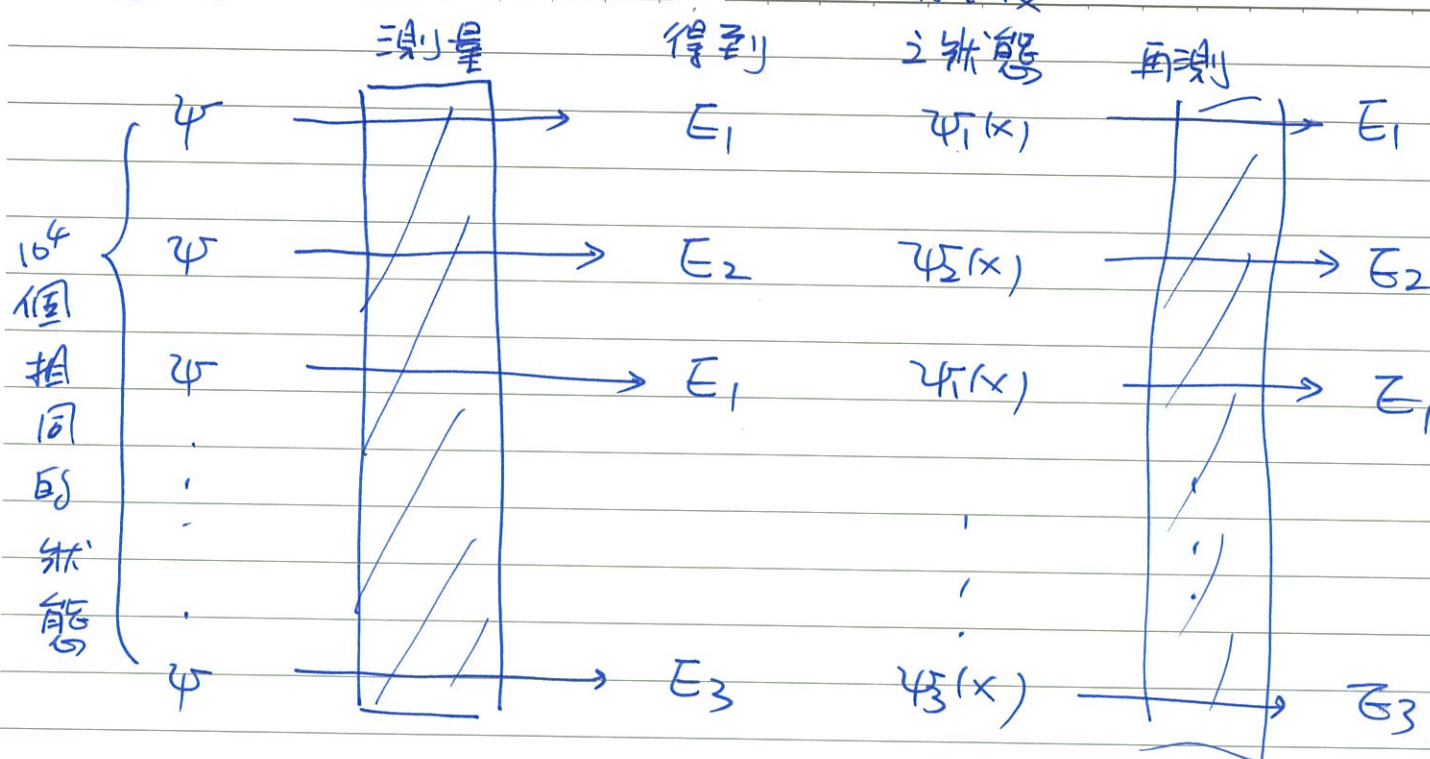
反之, 若一質點在某次測量, 結果為 E_k ,

之後的測量, 我們發現, 仍得到 E_k .

因此, 測量之後, 質點的狀態為 $\psi_k = \psi_k e^{\frac{i}{\hbar} E_k t}$!

也稱為 collapse of wave function!

圖示：



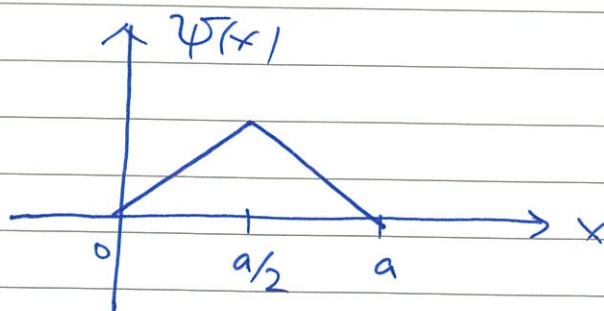
$\downarrow$

$\{\underbrace{\psi_1(x)}, \underbrace{\psi_2(x)} \dots\}$

有 600 個 900 個

例： a particle in the box $0 < x < a$

$$\psi(x) = \begin{cases} A(x/a) & 0 < x < a/2 \\ A(1-x/a) & a/2 < x < a \end{cases}$$



normalize :

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = 1$$

$$|A|^2 \left[\int_0^{a/2} \left(\frac{x}{a}\right)^2 dx + \int_{a/2}^a \underbrace{\left(1 - \frac{x}{a}\right)^2}_y dx \right] = 1$$

$$|A|^2 \left[\frac{1}{a^2} \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{a}{2}\right)^3 + a \underbrace{\int_0^{1/2} y^2 dy}_{\frac{a}{3} \left(\frac{1}{2}\right)^3} \right] = 1$$

$$\therefore |A|^2 \cdot \frac{1}{24} a \times 2 = 1 \quad A = \sqrt{\frac{12}{a}}$$

$$\psi(x) = \sum_n A_n \left[\sin \frac{n\pi x}{a} \cdot \sqrt{\frac{2}{a}} \right]$$

$$A_n = \int_0^a dx \psi(x) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

$$= \frac{\sqrt{24}}{a} \left[\int_0^{a/2} dx \frac{x}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} + \int_{a/2}^a dx \left(1 - \frac{x}{a}\right) \sin \frac{n\pi x}{a} \right]$$

$$= \frac{\sqrt{24}}{a} \left[\int_0^{a/2} dx \frac{x}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} + \int_{a/2}^a dx \left(1 - \frac{x}{a}\right) \sin \frac{n\pi x}{a} \right]$$

$\downarrow \quad \quad \quad \uparrow$
 $y = \frac{\pi x}{a} \quad \quad \quad y = \pi - \frac{\pi x}{a}$

$$= \sqrt{24} \left[\int_0^{\pi/2} \frac{dy}{\pi^2} y \sin ny + \int_{\pi/2}^0 \frac{-dy}{\pi} \left(1 - \frac{y}{\pi}\right) \sin n(\pi - y) \right]$$

$$= \frac{\sqrt{24}}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} dy y \sin ny [1 - (-1)^n]$$

n=odd

$$\int_0^{\pi/2} dy y \sin ny = \int -y \frac{d \cos ny}{n} = -\frac{y}{n} \cos ny \Big|_0^{\pi/2} + \int_0^{\pi/2} \frac{1}{n} \cos ny dy$$

$\downarrow$
 0

$$= \frac{1}{h^2} \sin n y \Big|_0^{\pi/2} = \frac{1}{h^2} \sin \frac{n\pi}{2} = \frac{1}{h^2} (-1)^{\frac{n-1}{2}} \quad \begin{matrix} k+1 \\ 1 \\ \frac{n-1}{2} \end{matrix} \quad \begin{matrix} n=2k+1 \\ k=1, 2, 3, \dots \end{matrix}$$

$$\therefore A_n = \frac{\sqrt{24}}{\pi^2} \frac{1}{h^2} (-1)^{\frac{n-1}{2}} (1 - (-1)^n) \quad |_{n=\text{odd}}$$

$$= \frac{2\sqrt{24}}{\pi^2 h^2} (-1)^{\frac{n-1}{2}} \quad n=\text{odd}$$

$$= 0$$

$$n=\text{even}$$

normalization (check):

$$\sum_n |A_n|^2 = \sum_{n=\text{odd}} \frac{96}{\pi^4} \frac{1}{n^4}$$

利用 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$ (exercise)

$$\sum_{n=\text{odd}} + \sum_{n=\text{even}}$$

$\Downarrow$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k)^4} = \frac{1}{16} \times \frac{\pi^4}{90}$$

next
see fig for
usage of mathematical

$$\therefore \sum_{n=\text{odd}} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90} \times \frac{15}{16}$$

$$\therefore \sum_n |A_n|^2 = \frac{96}{\pi^4} \times \frac{\pi^4}{90} \times \frac{15}{16} = 1$$

Wavepacket in the infinite well

$$\psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

$$a_n = e^{-\frac{\alpha^2}{2} (P_n - P_0)^2}$$

$$P_n = \frac{\hbar n}{a} \quad P_0 = \frac{\hbar n_0}{a}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}$$

$$\downarrow$$

$$V_0 = \frac{\hbar^2 n_0^2}{2ma^2}$$

$$\tau = \frac{2ma^2}{\hbar V_0} \quad \sqrt{\frac{\hbar V_0}{2ma^2}} \quad \text{表 (2) } \frac{1}{2} \text{ 波长 } \frac{a}{2}$$

$$\psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{\frac{2}{a}} e^{-i \frac{\hbar n^2 \pi^2}{2ma^2} t} \sin \frac{n\pi}{a} x e^{-\beta(n-n_0)^2}$$

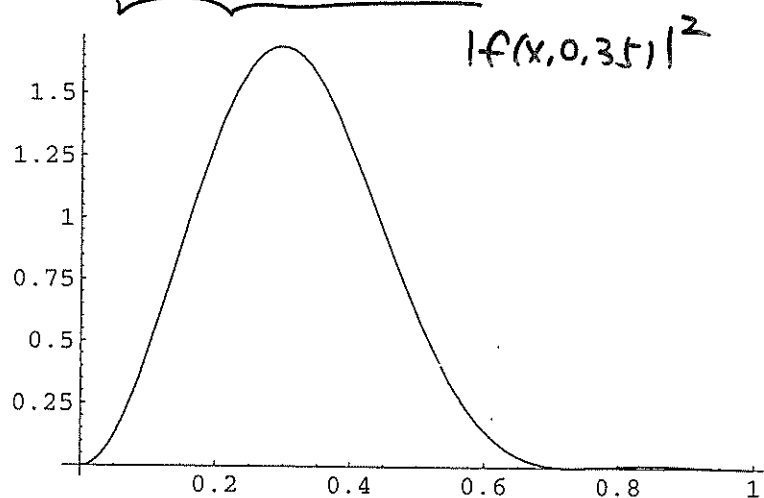
$$a=1, \text{ 取 } \sqrt{\frac{2}{a}} \quad n_0=1.4 \quad \frac{t}{2} \Rightarrow t. \quad \beta=1.2$$

Mathematica

ψ
 $\downarrow$
 In[1]:= f[x_, t_, K_] :=
 Sum[Exp[-1.2 * (n - 1.4)^2] * Sin[n * Pi * x] * Exp[-I * t * n * n * Pi / (1.4)], {n, 1, K}]

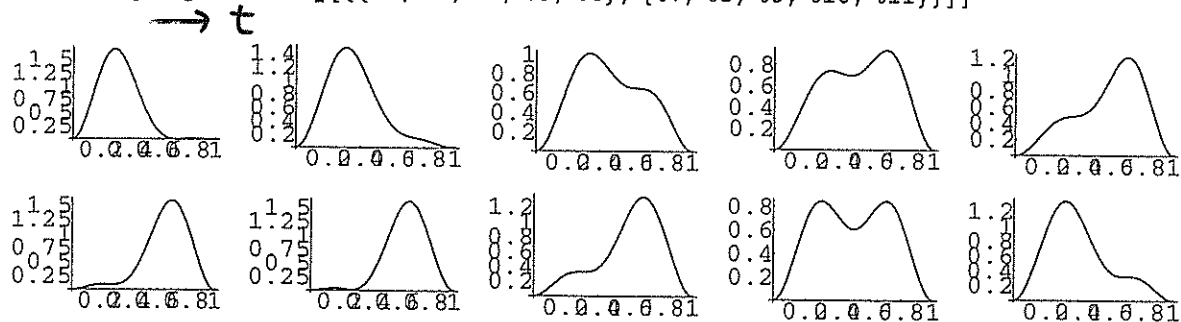
$\pi \Sigma$
 In[2]:=

Plot[Conjugate[f[x, 0, 35]] * f[x, 0, 35], {x, 0, 1}]



Out[2]= - Graphics -

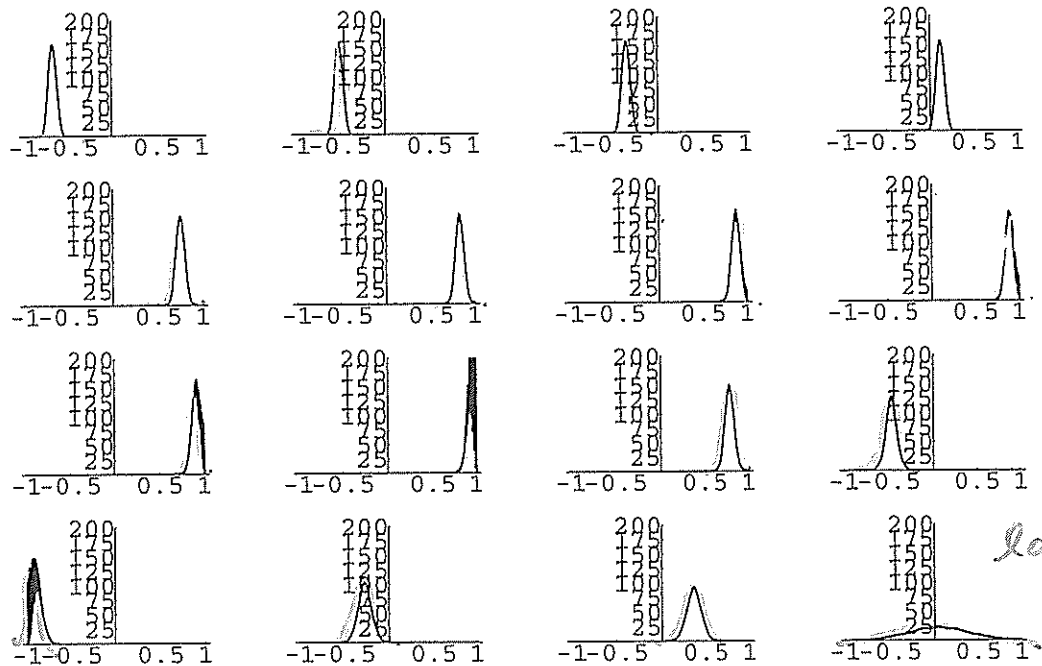
Show[GraphicsArray[{{%2, %3, %4, %5, %6}, {%7, %8, %9, %10, %11}}]]



- GraphicsArray -

```
f[x_, t_, K_] := Sum[Exp[-0.06*0.06*Pi*Pi/8*(n-500)^2]*
  Sin[n/2*Pi*(1+x)]*Exp[-I*t*n*n*Pi*Pi/4]*Exp[-I*n*Pi/6],
  {n, 480, K}]
```

```
Show[GraphicsArray[
  {{%2, %3, %4, %5}, {%6, %7, %8, %9}, {%10, %11, %12, %13}, {%14, %15, %17, %21}}]]
```



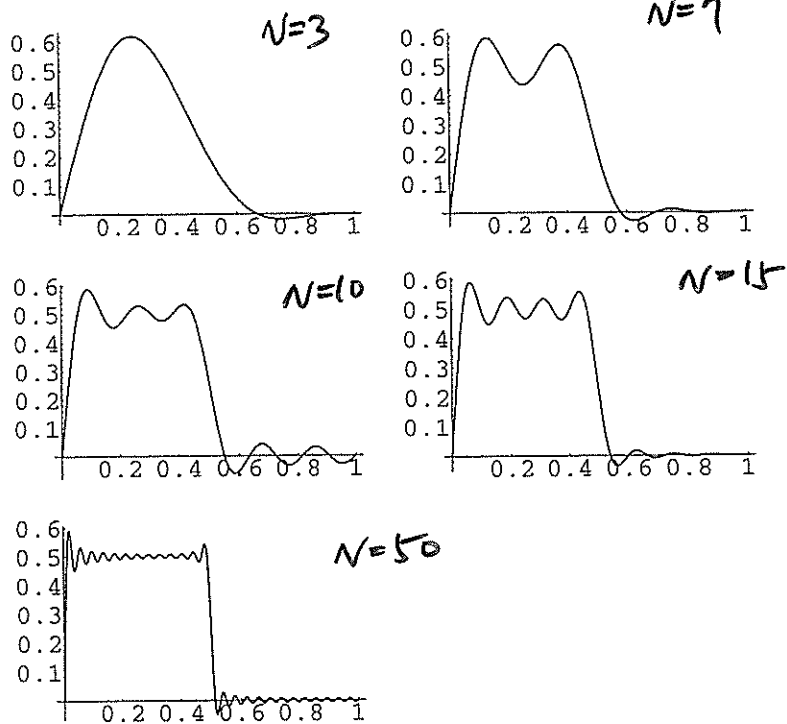
large t.

- GraphicsArray -

```
f[x_, K_] := Sum[(1 - Cos[n*Pi/2]) / (Pi*n) * Sin[n*Pi*x] * Exp[-I*t*n*n], {n, 1, K}]
```

```
In[9] :=
```

```
Show[GraphicsArray[{{%2, %3}, {%4, %5}, {%6}}]]
```

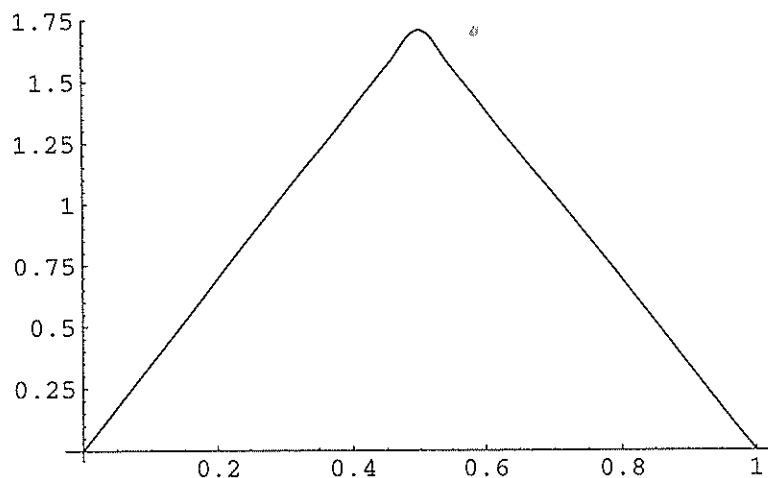


```
Out[9]= - GraphicsArray -
```



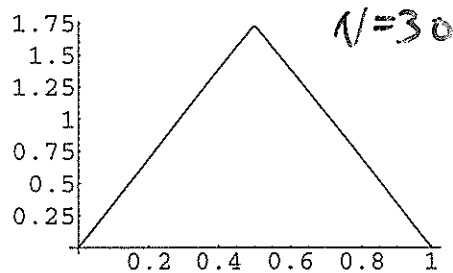
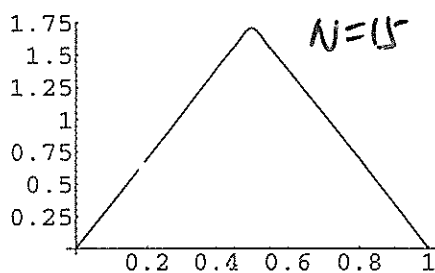
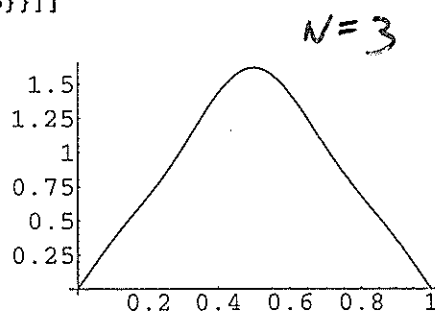
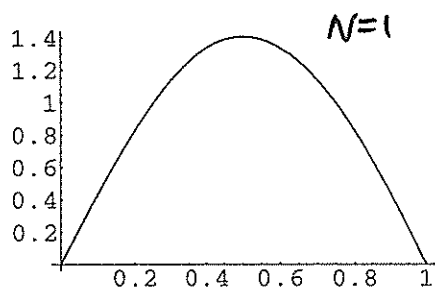
```
f[x_, K_] :=
  Sum[2*Sqrt[48]*(-1)^(n+1)/((2*n-1)*(2*n-1)*Pi*Pi)*Sin[(2*n-1)*Pi*x],
    {n, 1, K}]
```

```
Plot[Re[f[x, 15]], {x, 0, 1}]
```



- Graphics -

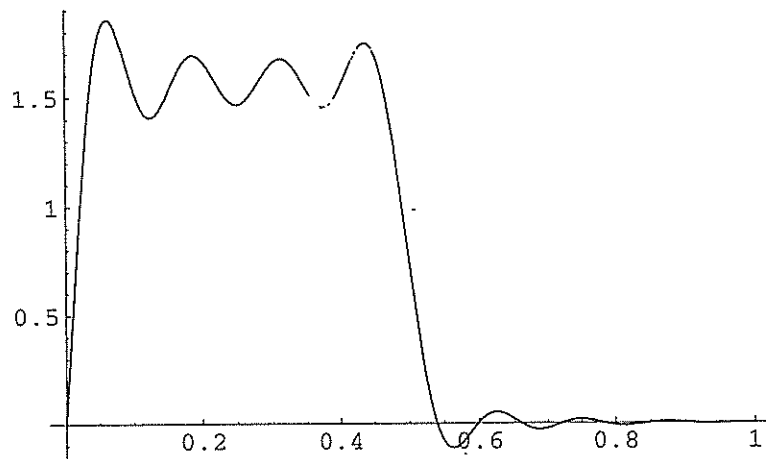
```
Show[GraphicsArray[{{%2, %3}, {%5, %6}}]]
```



- GraphicsArray -

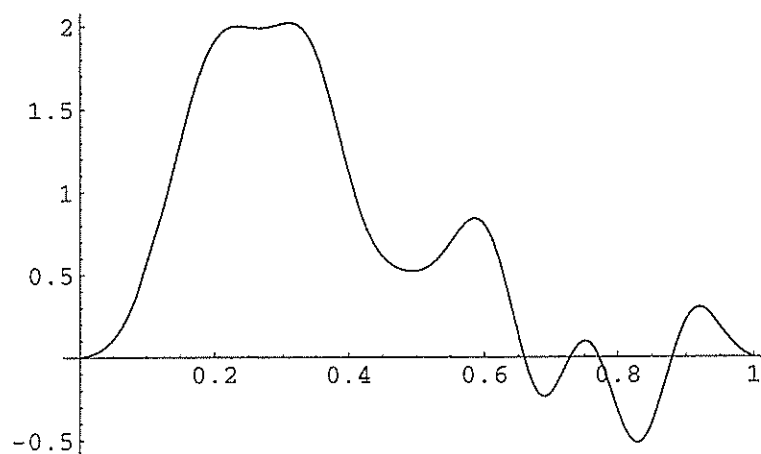
```
f[x_, t_, K_] := Sum[(1 - Cos[n*Pi/2])/n*Sin[n*Pi*x]*Exp[-I*t*n*n], {n, 1, K}]
```

```
Plot[Re[f[x, 0, 15]], {x, 0, 1}]
```



- Graphics -

```
Plot[Re[f[x, 0.1, 15]], {x, 0, 1}]
```



- Graphics -

Momentum Eigenfunction

除了能量及其對應之 operator ($\hat{H}$) 外,

動量 ($\hat{p}$) 是另外一個重要的 operator.

其 eigenvalues 及所對應之測量意義也一樣

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}, \quad \text{let eigenfunction be } \psi_p(x)$$

$$\text{則 } \hat{p} \psi_p(x) = p \psi_p(x)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi_p(x) = p \psi_p(x)$$

$$\therefore \psi_p(x) = C e^{\frac{i}{\hbar} p x}$$

p must be real so that $\psi_p(x)$ will
not blow up ($\rightarrow \infty$) at $x \rightarrow \pm \infty$!

除此之外, $\psi_p(x)$ 沒有其他的限制!

(所以, 如果硬加
 $\psi_p(x) = 0$ at $x=0$ 及 $x=L$

$\therefore$ 任意 real p 都是 eigenvalue. $\Rightarrow$ 則沒有解)
 $\Rightarrow$ 成為 Continuous Spectrum.

* normalization

$\psi_p(x)$ 的 normalization 與一般不同:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_p(x)|^2 dx = \infty.$$

這是因為我們放鬆了 $|\psi_p(x)| \rightarrow 0$ as $x \rightarrow \pm \infty$ 之
要求 ($\because |\psi_p(x)| \rightarrow 0$ at $x \rightarrow \pm \infty$ 與 $\hat{p} \psi_p = p \psi_p$ 是會
起衝突的)

事實上, $|u_p(x)|^2 = \text{const}$ for any x !

而真實的系統 ^{的 wave function} 顯然無法達到這個情形, 而是有限的, $\therefore$ 都不是 $\hat{p}$ 之 eigenfunction

不過, 理論上, 若空間是 ∞ 的, $u_p(x)$ 是存在的.

我們可以將其視為一個理想化的情形.

為了 normalize $u_p(x)$, 我們檢視比較廣的情形:

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_{p'}^*(x) u_p(x) dx$$

$$= |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')x} dx$$

$$= 2\pi\hbar \delta(p-p') |C|^2$$

^{在數學上}
這提供了一個 normalization 的 δ 函數:

$$\text{取 } |C|^2 2\pi\hbar = 1 \quad C = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

$$\text{使得 } \int_{-\infty}^{\infty} u_{p'}^*(x) u_p(x) dx = \delta(p-p')$$

$$\text{這與之前的 } \int_0^a u_n^*(x) u_m(x) dx = \delta_{nm} \text{ 類似}$$

只是 discrete delta δ_{nm} 以 δ function 取代

這個類似其實並不偶然，事實上，其他函數也可作類比：

$$\psi(x) = \sum_n A_n u_n(x)$$

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

$$\Leftrightarrow \psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{e^{i p x}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \Phi(p)$$

$$\therefore \Phi(p) (\Leftrightarrow A_n) = \int dx \left(\frac{e^{i p x}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right)^* \psi(x)$$

$$= \int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} p x} \psi(x)$$

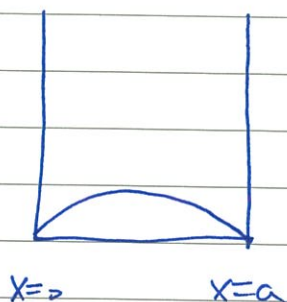
(discrete Fourier inverse transform)

所以，discrete $\leftrightarrow$ continuous 之差為

$$\sum_n \Leftrightarrow \int dp$$

例： $t=0^-$

$t=0^+$



找到 particle 在 $(p, p+dp)$ 之機率 $\frac{dp}{\hbar} = ?$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \quad 0 < x < a$$

$$= 0$$

otherwise

$$\phi(p) = \int_0^a \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi\hbar a}} \int_0^a dx \frac{1}{2i} (e^{i(\frac{\pi}{a} - \frac{p}{\hbar})x} - e^{-i(\frac{\pi}{a} + \frac{p}{\hbar})x})$$

$$= + e^{-ipa/2\hbar} \frac{\pi/a}{\sqrt{\pi\hbar a}} \frac{\cos pa/2\hbar}{(\pi/a)^2 - (p/\hbar)^2}$$

$$\left(\frac{1}{2i} \left[\frac{1}{i(\pi/a - p/\hbar)} (e^{i(\frac{\pi}{a} - \frac{p}{\hbar})a} - 1) + \frac{1}{i(\pi/a + p/\hbar)} (e^{-i(\frac{\pi}{a} + \frac{p}{\hbar})a} - 1) \right] \right)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\frac{\pi}{a} - p/\hbar} (e^{-i\frac{pa}{\hbar}} + 1) + \frac{1}{\frac{\pi}{a} + p/\hbar} (e^{-i\frac{pa}{\hbar}} + 1) \right]$$

$$= \frac{e^{-i\frac{pa}{\hbar}}}{2} \cdot 2 \cos \frac{pa}{2\hbar} \left(\frac{1}{\frac{\pi}{a} - p/\hbar} + \frac{1}{\frac{\pi}{a} + p/\hbar} \right)$$

$$= e^{-ipa/2\hbar} \cos pa/2\hbar \frac{2\pi/a}{(\pi/a)^2 - (p/\hbar)^2}$$

$$\therefore |\phi(p)|^2 dp = \text{probability}$$

$$= \frac{4\pi}{\hbar a^3} \frac{\cos^2 pa/2\hbar}{[(\pi/a)^2 - (p/\hbar)^2]^2} dp$$

注意: 昨看之下, $p = \frac{\pi\hbar}{a}$ 时, $|\phi(p)|^2 \rightarrow \infty$

但此时 $\cos \frac{pa}{2\hbar}$ 也 $\rightarrow 0$!

正確 limit:

$$\Phi(p = \frac{\hbar\pi}{a}) = \frac{4\pi\hbar^3}{a^2} \lim_{p \rightarrow \frac{\hbar\pi}{a}} \frac{\cos^2 \frac{pq}{2\hbar}}{(p - \frac{\hbar\pi}{a})^2 (p + \frac{\hbar\pi}{a})^2}$$

$$\cos^2 \frac{pq}{2\hbar} = \cos^2 \frac{pq}{2\hbar} \Big|_{\frac{pq}{2\hbar} = \pi/2} + (p - \frac{\hbar\pi}{a}) (\dots)$$

$$+ \frac{1}{2!} (p - \frac{\hbar\pi}{a})^2 \frac{d^2}{dp^2} \cos^2 \frac{pq}{2\hbar} \Big|_{p = \frac{\hbar\pi}{a}}$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{a}{\hbar}\right)^2 \times \frac{\cos \frac{pq}{\hbar} + 1}{2}$$

$$\therefore \Phi(p = \frac{\hbar\pi}{a}) = \frac{4\pi\hbar^3}{a^2} \frac{\frac{1}{4} \left(\frac{a}{\hbar}\right)^2}{\left(\frac{\hbar\pi}{a} \times 2\right)^2}$$

$$= \frac{a}{4\pi\hbar}$$

注意. 若 wall (at $x=0$ & $x=a$) 在 $t > 0$ 還存在

則 boundary 條件 $\psi=0$ at $x=0$ 及 $x=a$ 必須

滿足 - 因此, 此時無法估及精確的

momentum 測量! 總是有 uncertainty, $\Delta p \geq \frac{\hbar}{2a}$

但是當 $a \rightarrow \infty$ 時 $\Phi(p) \rightarrow 0$ if $p \neq \pm \frac{\hbar\pi}{a}$ (組成 $\frac{\hbar\pi}{a} \times 2$ 2個 traveling waves)

此時 momentum 之測量只會 給出 $\pm \frac{\hbar\pi}{a}$!
($\rightarrow$ o'too!)

(a)

以上提供一個比較具有物理意義之 normalized

free particle 波函數方法:

先考慮一個關在 $\sqrt{a}$ 之 box 中的 free particle: $\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$

求 $X=0 \rightarrow$ shift 到 $\frac{a}{2}$, $\therefore -a/2 \leq x \leq a/2$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad n=2, 4, 6, \dots$$

$$\sin \frac{n\pi x}{a}$$

$$\rightarrow \sin \frac{n\pi}{a} \left(x + \frac{a}{2} \right)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{n\pi x}{a} \quad n=1, 3, 5, \dots$$

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

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

nontrivial solution at $a \rightarrow \infty$

only when $\frac{n\pi}{a} \equiv k$ is fixed.
Kept,

此時 $n=$ 奇數 & 偶數 $\Rightarrow$ 可以同一能量 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$\therefore \begin{matrix} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin kx \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \cos kx \end{matrix}$$

$$\text{對應到 } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

重新組合 $\Rightarrow e^{\pm i k x}$ (以 periodic B.C

取代原先 B.C.)

$\therefore$ 雖然 $a \rightarrow \infty$ 時 $e^{\pm i k x}$ 不是 square integrable,

但其 $a \rightarrow \infty$ 之過程中, free particle 的 wave function 都可以 normalized, 盒中

之前 Dirac delta function normalization 的 $\delta(x) \equiv \delta(x)$ 可視為
finite box normalization 在 periodic b.c. 下 $a \rightarrow \infty$

之結果。只是後者，在 finite a 時可令人系統歸

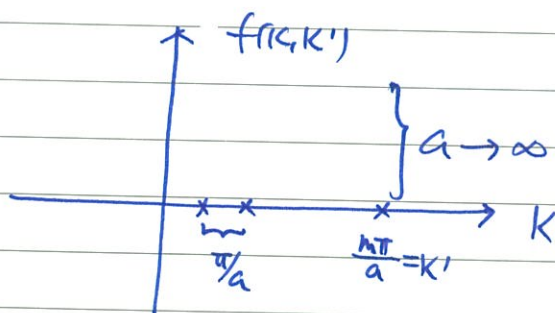
$$\int dx |\psi(x)|^2 = 1$$

$$e^{i \frac{2n\pi}{a} x} \text{ 滿足 } e^{i \frac{2n\pi}{a} (x+a)} = e^{i \frac{2n\pi}{a} x}$$

$$\frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} dx e^{i \frac{2n\pi}{a} x} e^{-i \frac{2m\pi}{a} x} = \delta_{n,m} = \begin{cases} 1 & n=m \\ 0 & n \neq m \end{cases}$$

$a \rightarrow \infty$, keep $\frac{2n\pi}{a} = k$ and $\frac{2m\pi}{a} = k'$ fixed

$$a \delta_{n,m} \equiv f(k, k') \rightarrow \infty \text{ for } k \neq k' \text{ at } a \rightarrow \infty$$



$$\sum_{k'} f(k, k') g(k') = a \sum_m \delta_{n,m} g(m) = a g(n) = a g(k)$$

any function of k

$$\therefore \Delta k' = \frac{2\pi}{a}$$

$$\therefore \sum_{k'} \frac{a}{2\pi} \Delta k' f(k, k') g(k') = a g(k) \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk'}{2\pi} f(k, k') g(k') = g(k)$$

for any $g(k')$, $\therefore$ Indeed $f(k, k') = \delta(k - k')$

(b) 第二個處理 free particle 的方法, 是使用 wave packet, 這是因為真實的粒子總不是那麼完美的平面波! ($\Rightarrow$ 最接近真實情形)

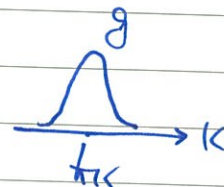
平面波

$$\psi(x) = e^{ikx}$$

$$\phi(p) = \sqrt{2\pi\hbar} \delta(p - \hbar k)$$

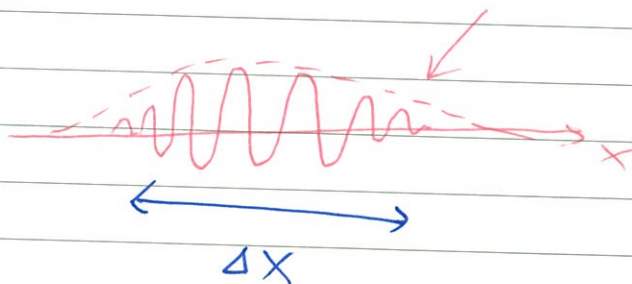
wave packet

$$f(p - \hbar k) \rightarrow$$



$$\sqrt{2\pi\hbar} g(p - \hbar k)$$

$$\therefore \psi(x) = \int dp e^{\frac{i}{\hbar} px} g(p - \hbar k) = e^{ikx} \int dg e^{i\delta x/\hbar} g(\delta)$$



$$\Delta p \sim \frac{\hbar}{\Delta x}$$

所以 $\psi(x)$ 可以被 normalize!

且要逼近 $e^{ipx/\hbar}$ 也可以! (只要將 $\Delta x \rightarrow \infty$ 即可)

(c) 與其討論 $\psi(x)$ 不如直接測的量: flux $\Rightarrow$ flux normalization
討論可直接 $\Rightarrow$ flux 乘 60 秒

$$j(x) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{d\psi}{dx} - \psi \frac{d\psi^*}{dx} \right)$$

$$= |\psi|^2 \cdot \frac{p}{m} = \text{速度} \cdot |\psi|^2$$

(particle/cm)

$\therefore$ 測量 $j(x)$ (已知 v) 相當於測量 $|\psi|^2$

可以使用 許多粒子, 測 particle flux, 因此, $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\delta x/\hbar}$ 對 $j(x)$ 有貢獻
 $j(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \cdot v$

Degeneracy

$\hat{O}$ = Hermitian

對同一-eigenvalue value λ 而言, 若有二個或二個以上之 eigen function

$$\hat{O} \psi_{\lambda}^1 = \lambda \psi_{\lambda}^1$$

$$\hat{O} \psi_{\lambda}^2 = \lambda \psi_{\lambda}^2$$

(ψ_{λ}^2 不正比於 ψ_{λ}^1 , 即 $\psi_{\lambda}^2, \psi_{\lambda}^1$ are independent)

$\Rightarrow$ We have a degeneracy (關係)

例如: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$

$$\psi = e^{ikx} \text{ or } e^{-ikx} \Rightarrow \text{same } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$\therefore e^{ikx}$ & e^{-ikx} are degenerate

$$\text{Orthogonal: } \int dx (e^{ikx})^* e^{ikx} = \int dx e^{2ikx} = 0 \quad (k \neq 0)$$

通常有 degeneracy 時, 可以引入另一個 operator 來

作進一步之區分: 如上述例子中, e^{ikx} 及 e^{-ikx}

為 $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ 之 eigen-function

但 eigenvalues $= \pm \hbar k$ 是不相同的!

Parity

在上述之例子中, 如果我們取 $\cos kx$ 及 $\sin kx$

為 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 之 eigenfunctions, 則如何以另一個 operator 來進一步區分 these eigenfunctions?

答案是所謂之 parity operator: $\hat{P}$.

$$\hat{P} f(x) = f(-x)$$

eigenvalues & eigenfunctions:

$$\text{若 } \hat{P} u(x) = \lambda u(x)$$

$$\text{則 } \because \hat{P} u(x) = u(-x) = \lambda u(x)$$

$$\hat{P}^2 u(x) = \hat{P} u(-x) = u(x)$$

$$\hookrightarrow \lambda^2 u(x)$$

$$\lambda^2 = 1 \quad \lambda = \pm 1$$

$$\hat{P} u(x) = u(x) \Rightarrow u(-x) = u(x) \quad \text{even}$$

$$\hat{P} u(x) = -u(x) \Rightarrow u(-x) = -u(x) \quad \text{odd}$$

$$\therefore \cos kx \rightarrow \lambda = 1 \quad \text{even}$$

$$\sin kx \rightarrow \lambda = -1 \quad \text{odd}$$

$$\text{由 } \lambda = \pm 1 \text{ 可区分}$$

$\therefore \sin kx$ 与 $\cos kx$ 為 $\hat{P}$ 与 $\hat{H}$ 之 simultaneously eigenfunctions

In general, $\psi(x) = \sum_n A_n \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{n\pi x}{a} \Rightarrow$ 也是 even

而 A , $\therefore \psi(x, t) = \sum_n A_n \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{n\pi x}{a} e^{-\frac{i\hbar n^2 \pi^2}{2ma^2} t}$

$$\therefore \psi(-x, t) = \psi(x, t)$$

$$\therefore \lambda = 1 \text{ (at } t=0) \Rightarrow \lambda(t) = 1 \text{ too!}$$

即 evenness 与 oddness 与 時間無關

哈密頓 ($H = \frac{p^2}{2m}$)

稱 λ 為 constants of motion.
(守恒量之一)

這個 λ 与 時間無關的結果与 H 的形式有很大的關係。

明顯的 $\psi(x, t)$ 中須有對稱性, 才能成立

由 Schrödinger 方程式之角度來看,
我們要問的是:

$$\text{若 } \psi(-x, 0) = \psi(x, 0)$$

$$\hat{P}\psi(x, t) = \psi(-x, t) = \psi(x, t) ?$$

$$\text{由 } i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}(x) \psi(x, t)$$

$$\begin{aligned} \hat{P}: \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \hat{P}\psi(x, t)}{\partial t} &= \hat{P} \hat{H}(x) \psi(x, t) \quad \text{--- (1)} \\ &= \hat{H}(-x) \psi(-x, t) \\ &= \hat{H}(-x) \hat{P} \psi(x, t) \end{aligned}$$

若 $H(x) = H(x)$ 即 $V(x) = V(x)$, $P\hat{H} = \hat{H}P$, $[P, H] = 0$

$$\text{則 } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P} \psi(x, t) = \hat{H}(x) \hat{P} \psi(x, t) \quad (2)$$

由 (1) & (2)

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\frac{1}{2}(1 \pm P) \psi(x, t)}_{\psi^{\pm}(x, t)} = \hat{H}(x) \underbrace{\frac{1}{2}(1 \pm P) \psi(x, t)}_{\psi^{\pm}(x, t)}$$

換句話說, even 与 odd 波函數各自滿足
Schrödinger 方程式, 因此, 若 $t=0$, 某態為 $\psi^{(+)}$
之後, 即一直為 $\psi^{(+)}$!

這個前提為 $[\hat{P}, H] = 0$
成立的

In general, any time-independent operator $\hat{O}$

$[\hat{O}, H] = 0$, 則 $\hat{O}$ 之 eigenvalues $\Rightarrow$ time independent

對稱的重要 与 commute 的重要性

在上述 square well ($0 \leq x \leq a$ 或 $-a/2 \leq x \leq a/2$) 之

例中, 很明顯的, 若座標取得不對, 則沒有一定的

parity, 也因此, 我們無法以 parity 來區分能量
之 eigenfunction

由此可見，找 $\hat{H}$ 之對稱性有相當的用途！

一旦找到了，如 $\hat{p}$ ， $\Rightarrow$ 此時 $[\hat{p}, \hat{H}] = 0$

$\Rightarrow$ 可以找到 $\hat{p}$ 與 $\hat{H}$ 之共同 eigenfunction！

因此，Commutator $= 0$ 為找到共同 eigenfunction 能否

之條件！

由於 eigenvalue 為測量所能測得之量，因此，

$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ 表示， $\hat{A}$ 與 $\hat{B}$ 可以同時被測量到，
精確

反之若 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ (如 $[\hat{x}, \hat{p}] \neq 0$)

$\hat{A}, \hat{B}$ 不能同時被測量！
精確。