量子物理複習

Review of Quantum Theory

物質具有波動及粒子二元的性質，量子力學告訴我們波函數與發現粒子之機率的關係是：

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

其中 $P(x,t)\,dx$ 是指在微小空間範圍 dx 內，發現粒子的機率。而 $P(x)$ 是單位體積機率密度分佈度函數，此值是恆爲正的。機率分佈函數 $P(x,t)$ 必須滿足一個重要的基本特性：歸一化條件，也就是

$$\int P(x,t)\,dx = 1$$

注意這裏取 norm 的平方是什麼意思：$|\Psi(x,t)|^2 = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$ <= 複變函數之 norm 的平方即是如此定義。（基本定義：複變函數 f 之 $|f|^2 = f^*f$，其中 f^* 是 f 的共軛複數，即若 $f = g + hi$ 則 $f^* = g - hi$ 。）

在量子力學只能談機率，至於如何得到粒子運動的機率，取決於如何得到波函數 $\Psi(x,t)$，這要從解薛丁格方程式得到。若粒子感受到外來位勢 $V(x,t)$，則薛丁格方程式寫成：

$$ih\,d\Psi(x,t)/dt = [-h^2/2m\,\nabla^2 + V(x,t)]\,\Psi(x,t)$$

粒子的波函數 $\Psi(x,t)$ 滿足薛丁格方程式，上式是所謂"與時間有關的"薛丁格方程式。這裏的波函數 $\Psi(x,t)$，基於其機率密度的意義，必須滿足歸一化條件：$\int \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\,dx = 1$ 。

問：有了波函數 $\Psi(x,t)$ wave function 有什麼用？答：不只知道粒子如何分佈，任何可測量到的物理量，都可透過算符求期望值而獲得如下：

電腦模擬：與時間無關的薛丁格方程式 — 束縛態的能階與波函數

量子力學裏的基本規則

- 機率解釋
- 波動方程式
- 可觀量算符
- 詳見：量子力學複習

與時間無關的薛丁格方程式

- 位勢與時間無關下的特例

- 數學技巧：分離變數

問：有了波函數Ψ(x,t) wave function有什麼用？答：不只知道粒子如何分佈，任何可測量到的物理量，都可透過算符求期望值而獲得如下：

$$\langle A \rangle = \int \Psi^*(x,t)\, \mathbf{A}\, \Psi(x,t)\, dx$$

很多狀況下，外加位勢 V(x,t) = V(x)，與時間無關。薛丁格方程式便可以進一步簡化，其解的形式可以分解爲：Ψ(x,t) = φ(x)T(t)，其中φ(x) 滿足"與時間無關的"薛丁格方程式：

$$[-\hbar^2/2m\, \nabla^2 + V(x,t)]\, \Psi(x,t) = E\, \Psi(x,t)$$

如何證明？

（提示：V(x,t) → V(x)，試用 Ψ(x,t) = φ(x)T(t) 然後進行分離變數的動作：即兩邊同除以φ(x)T(t)，逼出常數令爲 E，則分離變數完成。）

證明：假設 Ψ(x,t) = φ(x)T(t) 代入上式（看會不會矛盾），將Ψ(x,t) 代入薛丁格方程式後同除以φ(x)T(t)，得到

$$[-1/T(t)]\, [dT(t)/dt] = [1/\varphi(x)]\, [-\hbar^2/2m\, \nabla^2 \varphi(x)] + V(x)$$

等號左邊與時間 t 有關，而等號右邊與 x 有關，**真正的解 Ψ(x,t) 會讓"＝"永遠成立**，不管 t, x 如何改變。唯一可能的情況，就是等號兩邊是同一個常數，在此我們令之爲 E。（隨後我們將會發現此 E 具系統總能的意義。）

另外，回顧與時間無關的薛丁格方程式：（在此探討一維，所以偏微分可寫成全微分。）

$$-\hbar^2/2m\, \nabla^2 \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

另外，回顧與時間無關的薛丁格方程式：（在此探討一維，所以偏微分可寫成全微分。）

$$-h^2/2m\,\nabla^2\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

這一個微分方程式型的本徵值問題。因爲它是滿足 Hermition 算符形式的本徵值問題，故其解有不同本徵值者，其本徵函數必正交（至於什麼叫做 Hermition 算符，請參見量子力學教科書）。從上式可看出 $\psi(x)$ 是 Hamiltonian 算符 H 的本徵函數，其中 $H = -h^2/2m\,\nabla^2 + V(x)$，本徵值是 E，整個式子可表示爲：

$$H\psi(x) = E\psi(x)$$

注意只有在 H 是已知而 E 與 $\psi(x)$ 皆是未知時，上式才稱的上是本徵值問題。正因爲 $H\psi(x) = E\psi(x)$ 是本徵值問題，有多組的 E_n 及 $\psi_n(x)$。有多少組解，與系統維度有關，系統維度愈大，解就愈多。（剛體的轉動慣量是三個維度，故只有三個解）

定好算符便可以得到本徵值與本徵函數，而波函數 $\Psi(x,t)$ 則可以表示成任意物理量算符之本徵函數的線性組合。例如，用能量算符 H 的各本徵函數 $\psi_n(x)$ 來展開 $\Psi(x,t)$ 的話，可寫成

$$\Psi(x,t) = \Sigma_n\, c_n\psi_n(x)\, e^{-Et/h}$$

其中 Σ 是對所有基底函數加總，對離散態是求和，對連續態則是積分，另外係數 c_n 可由 $\Psi(x,t)$ 在任一時刻點 $t = 0$ 之值 $\Psi(x,t=0)$ 求得。比方說。我們知道 $\Psi(x,t=0)$，則運用本徵函數的正交特性，我們可以得

$$c_n = \int \psi_n^*(x)\Psi(x,0)\,dx$$

此係數 c_n 可被詮釋爲，該系統會被量測到總能量值是 E_n 的機率振幅，換句話說，$|c_n|^2 = c_n^*\, c_n$ 就是總能量會被量到是 E_n 的機率。

與時間無關的薛丁格方程式

位勢與時間無關下的特例

數學技巧：分離變數

與時間無關的方程式

對於位勢不隨時間而改變的薛丁格方程式， 我們已經知道它是可以被改寫簡化成（時間變數分離出來）爲一個本徵值型的二階微分方程式

$$-h^2/2m\,\nabla^2\,\varphi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\varphi(x) = E\,\varphi(\mathbf{x})$$

注意其中 E 與 φ (x) 皆爲未知。 當我們要用電腦計算的方法來求一個微分方程的數值解，就是等於要積分上式中帶有微分符號的部分，使未知函數變爲已知。

這樣的一個問題裏，會出現兩種大不相同的解的型式，一是散射態、二是束縛態，在束縛態時最重要會出現的現象就是能量的量子化，也就是只有某些特定的能量值才是允許的。從計算的角度而言，允許與有是怎樣表現出來呢？是波函數能否被歸一化的基本要求。如果在某一個 E 值的試作下波函數發散了，它就沒有辦法被求出對整個空間的積分（無限大），因而也就沒有辦法歸一化它的波函數了。我們就認定這樣的 E 值是不允許的能量值，並且作其他的猜測，儘可能找出所有允許的 E 值與其對應的波函數解。

認識該數學問題的本質

已知與未知

$$-\hbar^2/2m\,\nabla^2\varphi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\varphi(x) = E\,\varphi(\mathbf{x})$$

本徵值問題的微分方程式

什麼是"微分方程式"？

什麼是"本徵值"？

數值求解：將微分方程式積分

演算法：奧依勒演算法、隆巨庫塔 或 奧依勒－克洛瑪(比較：奧依勒－理查遜)演算法

微分方程式求解散之演算法簡介（待連結）

要積分的方程式，經整理後有以下型式

$$d^2/dx^2\,\varphi(x) = 2m/\hbar^2\,[V(x) - E]\varphi(x)$$

可化化爲兩個聯立的一階常微方式：

$$d/dx\,\varphi(x) = \varphi'(x)$$

可化化爲兩個聯立的一階常微方式：

$$d/dx\ \varphi(x) = \varphi'(x)$$

$$d/dx\ \varphi'(x) = 2m/\hbar^2\ [V(x) - E]\ \varphi(x)$$

注意參考書上建議用下面這種 Euler-Cromer 演算法來處理這種會振盪的解就夠好了（詳見參考書 Gould & Tobochnic 內文）請注意斜率項是取 n+1 點上而非 n 點上的，也就是

$$\varphi'_{s+1} = \varphi'_s + \varphi''_{s+1}\ \Delta x$$

$$\varphi_{s+1} = \varphi_s + \varphi'_{s+1}\ \Delta x$$

我們也因此不必動用像 Runge-Kutta 那種較高階且較精密的演算法（詳見數值方法線上教材）。另外，若我們採行所謂的原子單位（atomic unit），則上式中的電子質量與卜朗克常數都可以設成 1。

初始值

在本節爲了利於模擬示範以上說明的特性，我們採用了一個較爲簡化了的情況，就是只處理 V(-x) = V(x) 這種以 y=0 爲鏡面對稱這種型式的一維位勢。這樣的對稱性將保證其解必有明確的宇稱性（parity），意思就是說其解必定是奇函數 f(-x) = -f(x) 或是偶函數 f(-x) = f(x)，不會有其他的狀況。

這樣的特例帶給我們以下計算上的簡化：一、解自動分爲奇函數與偶函數兩組，都只要處理後從零到正無限大之間的範圍求解即可（因奇偶函數的另一半是確定的），另外，凡奇函數者皆可由初始原點以 f(x=0) = 0、f'(x=0) = 1 作初始條件出發開始向右積分，而偶函數者皆可由初始原點以 f(x=0) = 1、f'(x=0) = 0 作初始條件出發開始向右積分。

猜測本徵值

歸一化之必要性及其判定

以下為程式流程概要：

(1) 使用者輸入位井深度 Vo 與寬度 2a，畫出位井的圖形

(2) 輸入猜測的 E 值，以及奇偶性

(3) 用演算法一步步積分波函數，並繪圖供觀察

(4) 清除畫面、重畫位井、重覆步驟 (2)

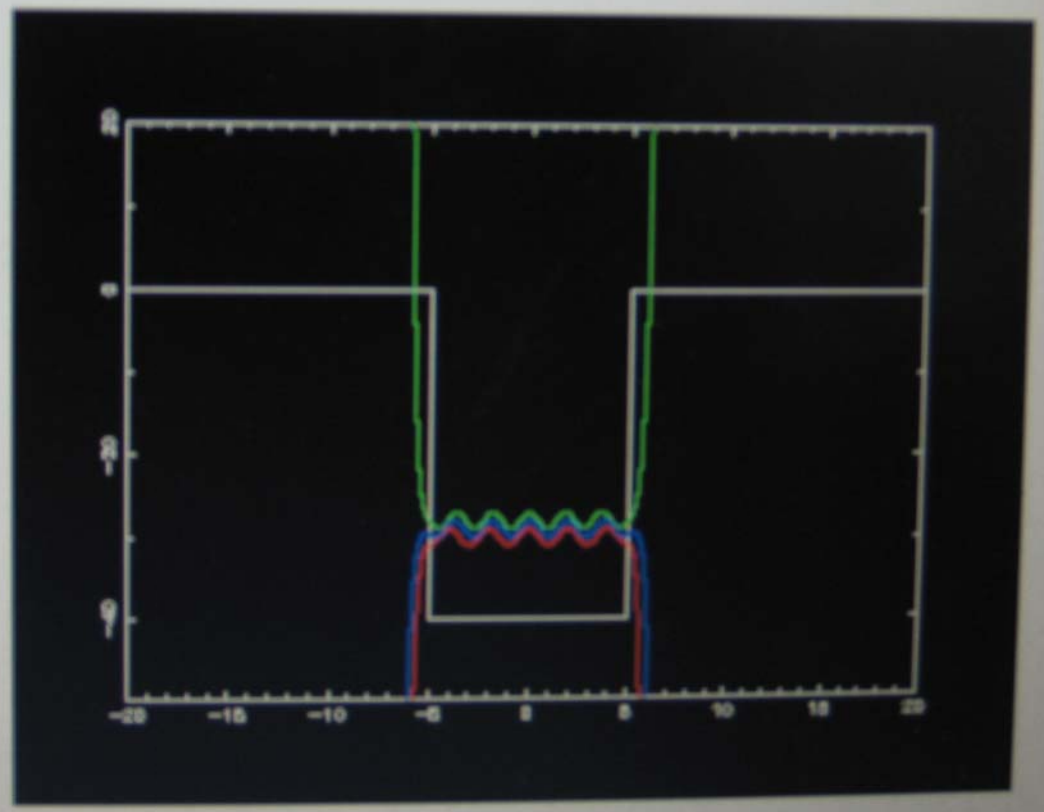
這個程式是供使用者不斷手工嘗試 E 值，找出量子力學允許的那些。

撰寫程式：

撰寫程式：

（請自行練習）

真的寫不出來，偷看一下老師寫的範例程式



eigen.f

操作

選 parity

選 eigenvalue (本徵值)

觀察與討論

一、為何向上或向下走後就一定是發散？（所以我們可以確定有一個解一定在向上與向下發散之間）

提示：從演算法的趨勢去看

二、給定一個位井，其所有可能的本徵值是有限個還是無限個？

三、換成拋物線型的位勢，其本徵值的分佈變成怎樣？

偷看一下：eigen_parabolic.f