國立臺灣師範大學物理系

課程名稱： **基 礎 量 子 力 學 (I)**

課程目標： 利用運算子數學方法與量子公設，討論能量和角動量的量子化，以解決微觀的自然現象。

教 科 書： **量子力學導論，姚 珩　劉惠芬 著，五南圖書，2007。**

參考書目：

1. **C. Cohen-Tannoudji, B. Diu & F. Laloe, "Quantum Mechanics", John Wiley & Sons, New York, 1996.**
2. **R. Liboff, "Introductory Quantum Mechanics", 4th ed., Addison Wesley, San Fancisco, 2003.**
3. **N. Zettile, "Quantum Mechanics — Concepts and Applications", John Wiley & Sons, New York, 2001.**
4. **D. Griffiths, "Introduction to Quantum Mechanics", 2nd ed., Cambridge Univ., New York, 2017.**

課程內容： **第 2 – 4 章 ：** 量子力學的數學基礎，量子公設

第 5 – 6 章 ： 有限位能井，位能障礙與諧振子，角動量的量子化

成績考評：

20%	- 平常考	(3 次， 20 分鐘/次)	
40%	- 期中考	(105/11/22	10:20 ~ 12:20 p.m.)
40%	- 期末考	(106/ 1/10	10:20 ~ 12:20 p.m.)

成績分佈：

A (80 ~)	— 40~45%
B (70 ~ 79)	— 30~35%
C (60 ~ 69)	— 15~25%
D (59 ~)	— 10~15%

$$P_{if}(t)=\left|\langle\varphi_f\,|\psi(t)\rangle\right|^2=\left|\sum_n c_n(t)\langle\varphi_f\,|\varphi_n\rangle\right|^2=\left|c_f(t)\right|^2=\left|b_f(t)\right|^2 \tag{10.28}$$

式中使用了

$$\langle\varphi_f\,|\varphi_n\rangle=\delta_{fn} \tag{10.29}$$

故若準確度只要求至 λ 之第一級，則**躍遷機率**為

$$\begin{aligned}P_{if}(t)&=\left|b_f(t)\right|^2=\left|b_f^{(0)}(t)+\lambda b_f^{(1)}(t)\right|^2\\&=\lambda^2\left|b_f^{(1)}(t)\right|^2=\lambda^2\cdot\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}\,\hat{V}_{fi}(t')\,dt'\right|^2\end{aligned} \tag{10.30}$$

式中使用了式(10.23)之解 $b_f^{(0)}(t)=\delta_{fi}=0$，故

$$P_{if}(t)=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}\,\hat{H}'_{fi}(t')\,dt'\right|^2 \tag{10.31}$$

若微擾作用 $\hat{H}'(t)$ 中之位置與時間部分可完全分離，即

$$\hat{H}'(\mathrm{r},t)=\hat{\mathbf{H}}'(\mathrm{r})f(t) \tag{10.32}$$

則

$$P_{if}(t)=|b_f(t)|^2=\left|\frac{\hat{\mathbf{H}}'_{fi}}{\hbar}\right|^2\left|\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}\,f(t')\,dt'\right|^2 \tag{10.33}$$

式中矩陣元

$$\hat{\mathbf{H}}'_{fi}=\langle\varphi_f\,|\,\hat{\mathbf{H}}'(\mathrm{r})\,|\,\varphi_i\rangle \tag{10.34}$$

一如式(10.6)，初狀態在右，末狀態在左，代表躍遷強弱，即下列**矩陣形式**

$$\langle\text{末狀態}\,|\,\text{交互作用}\,|\,\text{初狀態}\rangle \tag{10.35}$$

將與躍遷機率一起出現。此形式在以後討論與計算躍遷機率時，將一直被引用。

量子力學中兩個最重要的數學基本定理

105-9-20

【基本定理 Ⅰ】

若 V 為有限維空間，則在 V 上任一厄米特運算子的固有向量，恆可做為空間 V 的基底。（*When V is finite-dimensional , it is always possible to form a basis with the eigenvectors of a Hermitian operator.*）

設在一空間上的厄米特運算子 $\hat{H}$ ，其對應之固有值方程式為

$$\hat{H}\,|\varphi_n\rangle = E_n\,|\varphi_n\rangle \quad , \quad n = 1, 2, \cdots$$

E_n 與 $|\varphi_n\rangle$ 分別為 $\hat{H}$ 之固有值與固有向量，則

$$\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \cdots, |\varphi_n\rangle, \cdots\}$$

為空間中之一完全集（*complete set*），即任一向量 $|\Psi\rangle$ 可表為

$$|\Psi\rangle = \sum_{\ell=1}^{\infty} a_\ell\,|\varphi_\ell\rangle = a_1\,|\varphi_1\rangle + a_2\,|\varphi_2\rangle + \cdots + a_n\,|\varphi_n\rangle + \cdots$$

其中 a_ℓ 為純量。

尋找空間之基底 ≡ 尋找厄米特運算子之固有向量

【基本定理 Ⅰ'】

作用在有限維空間中任意一厄米特運算子，其矩陣表示永遠可寫成對角線形式。（*Any matrix representation of a Hermitian operator acting in a finite dimensional vector space can always be brought into a diagonal form .*）

~~~~~~

【基本定理 Ⅱ】

若二厄米特運算子 $\hat{A}$, $\hat{B}$ 彼此可交換，則此空間上可建立一組基底，同時為運算子 $\hat{A}$, $\hat{B}$ 之固有向量。（*If two Hermitian operators $\hat{A}$, $\hat{B}$ commute , one can construct an orthonormal basis of the state space with eigenvectors common to $\hat{A}$ and $\hat{B}$.*）

【基本定理 Ⅱ'】

二厄米特運算子 $\hat{A}$, $\hat{B}$ ，若 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$，則它倆可同時被對角化。（*If two Hermitian operators $\hat{A}, \hat{B}$ commute , they can be simultaneously diagonized.*）
~~~~~~

量 子 公 設 (Quantum Postulates)

105-9-20

【量子公設一】

在一特定時間 t_0 ，物理系統的狀態，可由狀態空間 V 中的某特定元素 $|\psi(t_0)\rangle$ 來定義。

【量子公設二】

任何可測量的物理量 A，皆可以作用在狀態空間 V 上的運算子 $\hat{A}$ 來描述；且此運算子必為一厄米特運算子。

【量子公設三】

一物理量 A 唯一可能的測量結果，就是其對應運算子 $\hat{A}$ 之固有值。

【量子公設四】

對一個在已歸一化狀態 $|\psi\rangle$ 下的物理量 A 進行測量，得到實驗值或固定值為 a_n 的機率為

$$P(a_n)=|\langle u_n|\psi\rangle|^2$$

其中 $|u_n\rangle$ 為運算子 $\hat{A}$ 產生之固有值 a_n 所對應之歸一化固有向量。

【量子公設五】

對狀態為 $|\psi\rangle$ 之系統，進行一物理量 A 的測量，若得到的結果是 a_n，則測量後此系統將變為 $\hat{P}_n|\psi\rangle$，此處 $\hat{P}_n$ 為投影運算子

$$\hat{P}_n=|u_n\rangle\langle u_n|$$

其中 $|u_n\rangle$ 為 a_n 所對應之歸一化固有向量。

【量子公設六】

狀態向量 $|\psi(t)\rangle$ 隨時間的演變，由薛丁格方程式

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

決定，其中 $\hat{H}(t)$ 為對應於此系統的總能量運算子。

量子力學中兩個最重要的數學基本定理

105-9-20

【基本定理 Ⅰ】

若 V 為有限維空間，則在 V 上任一厄米特運算子的固有向量，恆可做為空間 V 的基底。（*When V is finite-dimensional , it is always possible to form a basis with the eigenvectors of a Hermitian operator.*）

設在一空間上的厄米特運算子 $\hat{H}$ ，其對應之固有值方程式為

$$\hat{H}\,|\varphi_n\rangle = E_n\,|\varphi_n\rangle \quad , \quad n = 1,2,\cdots$$

E_n 與 $|\varphi_n\rangle$ 分別為 $\hat{H}$ 之固有值與固有向量，則

$$\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \cdots, |\varphi_n\rangle, \cdots\}$$

為空間中之一完全集（*complete set*），即任一向量 $|\Psi\rangle$ 可表為

$$|\Psi\rangle = \sum_{\ell=1}^{\infty} a_\ell\,|\varphi_\ell\rangle = a_1\,|\varphi_1\rangle + a_2\,|\varphi_2\rangle + \cdots + a_n\,|\varphi_n\rangle + \cdots$$

其中 a_ℓ 為純量。

尋找空間之基底 ≡ 尋找厄米特運算子之固有向量

【基本定理 Ⅰ'】

作用在有限維空間中任意一厄米特運算子，其矩陣表示永遠可寫成對角線形式。（*Any matrix representation of a Hermitian operator acting in a finite dimensional vector space can always be brought into a diagonal form .*）

~~~
~~~

2 量子力學的數學基礎



描述量子世界裡的系統狀態、物理量與實驗值，都與古典物理所使用的語言不同。理論物理學家發現這些物理量正確相關的描述，都和數學家所探討的抽象空間——向量空間，有著緊密不可分的關係。

2.1 向量空間和基底

定義：佈於複數 $\mathbb{C}$ 的向量空間(*vector space*)V，是以一組記為 $|a\rangle, |b\rangle \cdots$ 等稱做**向量**（*vector* 或 ***ket***）的元素，與 α，β …等稱做**純量**(複數或 *scalar*）的元素，所共同組成之集合，且具有以下性質：

(1) 向量之間存在一加法運算「+」，可使得 $\{V,+\}$ 形成一交換群，即各向量之間滿足

- **封閉性**：任二向量相加之和仍在 V 中；即若 $|a\rangle, |b\rangle \in V$，則其和必為另一向量，或

$$|a\rangle + |b\rangle = |c\rangle \in V \tag{2.1}$$

- 結合律：三向量之加法，如何結合向量不影響其值，即

$$|a\rangle + (|b\rangle + |c\rangle) = (|a\rangle + |b\rangle) + |c\rangle \tag{2.2}$$

- **加法單位元素**：存在有一零向量 $|0\rangle$，可使它與任一向量 $|a\rangle$ 相加後，其和不變，即

$$|a\rangle + |0\rangle = |0\rangle + |a\rangle = |a\rangle \tag{2.3}$$

- 加法反元素：任一向量均存在有另一向量，相加後和為零向量，即若 $|a\rangle \in V$，則存在有 $-|a\rangle \in V$，使得

$$|a\rangle+(-|a\rangle)=(-|a\rangle)+|a\rangle=|0\rangle \tag{2.4}$$

・**交換律**：二向量加法，孰前孰後，不影響其和，即

$$|a\rangle+|b\rangle=|b\rangle+|a\rangle \tag{2.5}$$

(2) 純量與向量之間存在一乘法運算「$\cdot$」，可使

$$\alpha\cdot|a\rangle\equiv\alpha|a\rangle\in V \tag{2.6}$$

其中 $\alpha\in C$ ，$|a\rangle\in V$ ，且滿足

・ $\alpha(\beta|a\rangle)=(\alpha\beta)|a\rangle$ (2.7)

・ $1(|a\rangle)=|a\rangle$ (2.8)

・向量加法分配律一： $\alpha(|a\rangle+|b\rangle)=\alpha|a\rangle+\alpha|b\rangle$ (2.9)

・純量加法分配律二： $(\alpha+\beta)|a\rangle=\alpha|a\rangle+\beta|a\rangle$ (2.10)

通常，在物理上所使用的向量空間，有底下四種：

(一) 實數或複數坐標空間（*coordinate space*）$\mathbb{R}^n$ 或 $\mathbb{C}^n$；
其中向量元素為一般坐標向量

$$|a\rangle=(a_1,a_2,\cdots,a_n)\ ,\ |b\rangle=(b_1,b_2,\cdots,b_n) \tag{2.11}$$

而向量加法，與純量和向量間之乘法，則分別規定為

$$|a\rangle+|b\rangle=(a_1+b_1,a_2+b_2,\cdots,a_n+b_n) \tag{2.12}$$

$$\alpha|a\rangle=(\alpha a_1,\alpha a_2,\cdots,\alpha a_n) \tag{2.13}$$

其中 $a_i,b_i,\alpha\in\mathbb{R}$ 或 $\mathbb{C}$，則 $\mathbb{R}^n$ 或 $\mathbb{C}^n$ 為一向量空間。

(二) $M_{m\times n}=\{A|A$ 是佈於複數 $\mathbb{C}$ 之 $m\times n$ 的矩陣 $\}$ ；

定義 $$|A\rangle = (a_{ij})_{m\times n}\ ,\ |B\rangle = (b_{ij})_{m\times n} \tag{2.14}$$

$$|A\rangle + |B\rangle = (a_{ij} + b_{ij})_{m\times n}\ ,\ c|A\rangle = (ca_{ij})_{m\times n} \tag{2.15}$$

則 $M_{m\times n}$ 為一向量空間，謂之**矩陣空間**（*matrix space*），而行矩陣（或 $M_{m\times 1}$）為其一特例，稱為**行矩陣空間**（*column space*）。

(三) $C(a,b) = \{\varphi(x) \mid x \in [a,b]$，且 $\varphi(x)$ 為連續之複數值函數 $\}$；

定義 $$|\psi\rangle = \psi(x)\ ,\ |\varphi\rangle = \varphi(x) \tag{2.16}$$

$$|\psi\rangle + |\varphi\rangle = \psi(x) + \varphi(x)\ ,\ \alpha|\psi\rangle = \alpha\,\psi(x) \tag{2.17}$$

則 $C(a,b)$ 為定義在 $[a,b]$ 區間上之一向量空間，稱為**連續函數空間**（*continuous function space*）。

(四) $C^{\infty}(a,b) = \{\varphi(x) \mid x \in [a,b]$，且 $\varphi(x)$ 為無限可微之複數值函數 $\}$，則 $C^{\infty}(a,b)$ 為一向量空間，稱為**無限可微函數空間**（*differentable function space*）。

定義：在向量空間 V 中

$$|a_i\rangle \in V \quad (i = 1,2,\cdots\ n)$$

若

$$\alpha_1|a_1\rangle + \alpha_2|a_2\rangle + \cdots + \alpha_n|a_n\rangle = 0 \tag{2.18}$$

僅在 $\alpha_1 = \alpha_2 = \cdots = \alpha_n = 0$ 方可被滿足，則稱 $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \cdots, |a_n\rangle$ 為彼此**線性獨立**（*linear independent*），否則稱彼此線性相關。明顯地，若 $|a_i\rangle$ 彼此線性獨立，則 $|a_i\rangle$ 中任一向量，皆無法以其餘向量來表示。

例 2.1

(a) 在行矩陣空間 $M_{2\times1}$ 裡，二向量

$$|e_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\ |e_2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\ \text{是否線性獨立？}$$

(b) 在連續函數 $C(-\infty,\infty)$ 空間裡，

$$|\varphi_1\rangle=\sin x\ ,\ |\varphi_2\rangle=\cos x\ \text{是否線性獨立？}$$

解 (a) 因若 $\alpha_1|e_1\rangle+\alpha_2|e_2\rangle=\alpha_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\alpha_2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\alpha_1\\\alpha_2\end{pmatrix}=0$，

則 $\alpha_1=\alpha_2=0$，故 $|e_1\rangle,|e_2\rangle$ 互為線性獨立。

(b) 若 $c_1|\varphi_1\rangle+c_2|\varphi_2\rangle=c_1\sin x+c_2\cos x=0$，對所有角度 x 均成立，則 $c_1=c_2=0$，故 $|\varphi_1\rangle,|\varphi_2\rangle$ 互為線性獨立，彼此不能互相表示對方。

定義：$B=\{|a_1\rangle,|a_2\rangle,\cdots,|a_n\rangle\}$ 是向量空間 V 中的一組**基底**（*basis*），若：

(1) $|a_1\rangle,|a_2\rangle,\cdots,|a_n\rangle$ 彼此線性獨立。

(2) 對所有在 V 中之向量 $|u\rangle$，皆可以 $|a_1\rangle,|a_2\rangle,\cdots,|a_n\rangle$ 的線性組合來正確表示（或謂 $\{|u\rangle,|a_1\rangle,|a_2\rangle,\cdots,|a_n\rangle\}$ 彼此之間不再為線性獨立）。

由 (1)、(2) 條件，亦可稱基底 $\{|a_1\rangle,|a_2\rangle,\cdots,|a_n\rangle\}$ 為最大之線性獨立集。若空間 V 之基底含有 n 個向量元素，則稱空間 V 之**維度**（*dimension*）為 n。如在非平面上之坐標空間 $\mathbb{C}^3$ 中，其基底為

$$|e_1\rangle=(1,0,0)\ ,\ |e_2\rangle=(0,1,0)\ ,\ |e_3\rangle=(0,0,1) \qquad (2.19)$$

亦可為

$$|e_1\rangle=(i,0,0)\ ,\ |e_2\rangle=(0,1+i,1)\ ,\ |e_3\rangle=(0,1,i) \qquad (2.20)$$

因基底含有 3 個元素，故稱 $\mathbb{C}^3$ 為三維空間。

2.2 內積和正交

定義：佈於複數 $\mathbb{C}$ 之向量空間，在其中可定義任二向量 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$ 的內積（*inner product* 或 *scalar product*），記為 $\langle a|b\rangle$，其值為一純量（或複數），且滿足：

$$(1)\ \langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^* \tag{2.21}$$

$$(2)\ \langle a|(\beta|b\rangle + \gamma|c\rangle) = \beta\langle a|b\rangle + \gamma\langle a|c\rangle \tag{2.22}$$

$$(3)\ \langle a|a\rangle \geq 0 \tag{2.23}$$

$$(4)\ \langle a|a\rangle = 0 \text{ 若 } |a\rangle = 0 \tag{2.24}$$

例如，在複數坐標空間 $\mathbb{C}^n$ 中，若

$$|a\rangle = (a_1, a_2, \cdots, a_n),\ |b\rangle = (b_1, b_2, \cdots, b_n) \tag{2.25}$$

則

$$\boxed{\langle a|b\rangle = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots + a_n^* b_n} \tag{2.26}$$

為一內積，但

$$\langle a|b\rangle = a_1 b_1 + a_2 b_2 + \cdots + a_n b_n \tag{2.27}$$

無法形成一內積，因不滿足內積條件(1)。又如，在連續函數空間 $C(a,b)$ 裡，若 $f(x)$ 、 $g(x)$ 為其中之二向量，則

$$\boxed{\langle f|g\rangle = \int_a^b f^*(x)\, g(x)\, dx} \tag{2.28}$$

可形成一內積。此內積之積分定義非常重要，幾乎貫穿所有原子、分子、原子核、高能與固態物理中之各種現象，如躍遷、截面積、交互作用等，均需要**積分，其實**主要**就是在算內積**。有了內積之意義後，我們可定義一向量之共軛。

定義：佈於 $\mathbb{C}$ 之向量空間 V 中，每一向量 $|a\rangle$ 均伴隨一**共軛**（*conjugate*）**向量** $\langle a|$，它是一複數函數，可使在 V 中之任一向量 $|b\rangle$，對應到內積值 $\langle a|b\rangle$。即對任一 $|b\rangle \in V$，均存在一運算 $f = \langle a|$，使得

$$f : |b\rangle \to \langle a|b\rangle \quad \text{或} \quad \langle a| : |b\rangle \to \langle a|b\rangle \tag{2.29}$$

我們稱運算子 f 為 $|a\rangle$ 的共軛或共軛向量，記做 $|a\rangle^{\dagger}$ 或 $\langle a|$，即 $|a\rangle^{\dagger} = \langle a|$，亦稱為左向量或 *bra*。

設若 $|a\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$ 為行矩陣空間中之一向量，則其共軛向量 $\langle a|$ 為一函數，並可將任意向量 $|b\rangle = \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$ 送至

$$\langle a|b\rangle = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots + a_n^* b_n = (a_1^* \cdots a_n^*) \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \tag{2.30}$$

故共軛向量 $\langle a|$ 可簡單地以 $\langle a| = (a_1^*, a_2^*, \cdots, a_n^*)$ 表示。

例 2.2

若 $|c\rangle = \alpha|a\rangle + \beta|b\rangle$ 為空間 V 中之一向量，α, β 為複數純量，求其共軛向量 $\langle c|$？

解 設 $\langle u|$ 為 V 中任一向量，則 $\langle u|$ 與 $|c\rangle$ 之內積，由內積定義之(2)

$$\langle u|c\rangle = \alpha\langle u|a\rangle + \beta\langle u|b\rangle$$

取上式左右兩邊之複數共軛值，並由內積定義之(1)得

$$\langle c|u\rangle = \langle u|c\rangle^* = \alpha^*\langle a|u\rangle + \beta^*\langle b|u\rangle$$

比較上式左右兩端，故

$$\langle c| = \alpha^*\langle a| + \beta^*\langle b|$$

或

$$|c\rangle^{\dagger} = (\alpha|a\rangle + \beta|b\rangle)^{\dagger} = \alpha^*\langle a| + \beta^*\langle b| \tag{2.31}$$

定義：佈於 $\mathbb{C}$ 之向量空間 V 中，每一向量 $|a\rangle$ 均伴隨一**共軛**（*conjugate*）**向量** $\langle a|$，它是一複數函數，可使在 V 中之任一向量 $|b\rangle$，對應到內積值 $\langle a|b\rangle$。即對任一 $|b\rangle \in V$，均存在一運算 $f = \langle a|$，使得

$$f : |b\rangle \to \langle a|b\rangle \quad \text{或} \quad \langle a| : |b\rangle \to \langle a|b\rangle \tag{2.29}$$

我們稱運算子 f 為 $|a\rangle$ 的共軛或共軛向量，記做 $|a\rangle^{\dagger}$ 或 $\langle a|$，即 $|a\rangle^{\dagger} = \langle a|$，亦稱為左向量或 *bra*。

設若 $|a\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$ 為行矩陣空間中之一向量，則其共軛向量 $\langle a|$ 為一函數，並可將任意向量 $|b\rangle = \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$ 送至

$$\langle a|b\rangle = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots + a_n^* b_n = (a_1^* \cdots a_n^*) \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \tag{2.30}$$

故共軛向量 $\langle a|$ 可簡單地以 $\langle a| = (a_1^*, a_2^*, \cdots, a_n^*)$ 表示。

例 2.2

若 $|c\rangle = \alpha|a\rangle + \beta|b\rangle$ 為空間 V 中之一向量，α, β 為複數純量，求其共軛向量 $\langle c|$？

解 設 $\langle u|$ 為 V 中任一向量，則 $\langle u|$ 與 $|c\rangle$ 之內積，由內積定義之(2)

$$\langle u|c\rangle = \alpha\langle u|a\rangle + \beta\langle u|b\rangle$$

取上式左右兩邊之複數共軛值，並由內積定義之(1)得

$$\langle c|u\rangle = \langle u|c\rangle^* = \alpha^*\langle a|u\rangle + \beta^*\langle b|u\rangle$$

比較上式左右兩端，故

$$\langle c| = \alpha^*\langle a| + \beta^*\langle b|$$

或

$$|c\rangle^{\dagger} = (\alpha|a\rangle + \beta|b\rangle)^{\dagger} = \alpha^*\langle a| + \beta^*\langle b| \tag{2.31}$$

定義：對向量空間 V 中之二向量 $|a\rangle, |b\rangle$，若 $\langle a|b\rangle = 0$，則稱 $|a\rangle, |b\rangle$ **正交**（*orthogonal*）。若 $\langle a|a\rangle = 1$，則稱 $|a\rangle$ 為**歸一**（*normal*）。而一基底 $\{e_1, e_2, \cdots, e_n\}$，若

$$\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij} \tag{2.32}$$

其中 $i, j = 0,1,2,\cdots,n$，則稱此基底為**正交歸一**（*orthonormal*）基底。

例 2.3

在連續函數空間 $C[0, 2\pi]$ 裡，$|e_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{inx}$ 是否為一組正交歸一基底。

解 因由 *Fourier* 級數定理，在 $[0, 2\pi]$ 區間之任一連續函數 $f(x)$，均可以 e^{inx} 展開，即

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n e^{inx}$$

故 $\{e^{inx}\}_{n=-\infty}^{\infty}$ 可為一組基底。又

$$\langle e_m | e_n \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(n-m)x} dx$$

$$= \frac{1}{2\pi} \left(\int_0^{2\pi} \cos(n-m)x \, dx + i \int_0^{2\pi} \sin(n-m)x \, dx \right) = 0$$

$$\langle e_n | e_n \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-inx} e^{inx} dx = 1$$

所以 $\{e^{inx}\}$ 為一組正交歸一之基底，而連續函數空間 $C[0, 2\pi]$ 之維度則為無窮大。

基底若為正交歸一的話，在向量以此基底展開表示的運算上，可以簡化許多。故我們常試著把一般的基底將其正交歸一化。例如：在 $\mathbb{R}^2$ 坐標空間中，$\{|a_1\rangle=(2,0),|a_2\rangle=(1,1)\}$ 為一基底，如圖 2.1。

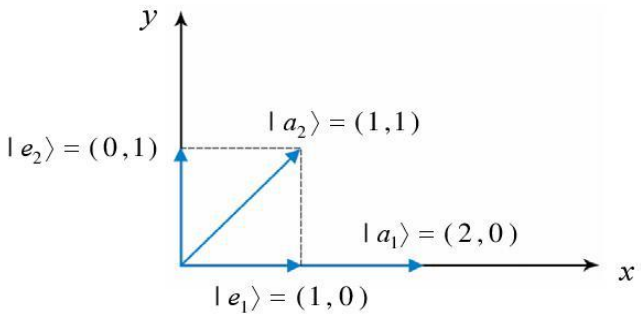


圖 2.1：基底 $|a_1\rangle,|a_2\rangle$ 之正交歸一化為 $|e_1\rangle,|e_2\rangle$

則先將第一向量 $|a_1\rangle$ 之長度歸一化，並設為 $|e_1\rangle$，即

$$|e_1\rangle=\frac{|a_1\rangle}{\sqrt{\langle a_1|a_1\rangle}}=\frac{1}{2}(2,0)=(1,0) \tag{2.33}$$

然後將 $|a_2\rangle$ 減去其在 $|e_1\rangle$ 上之投影值，即

$$|e_2'\rangle=|a_2\rangle-\langle e_1|a_2\rangle|e_1\rangle=(1,1)-(1,0)=(0,1)=|e_2\rangle \tag{2.34}$$

最後 $\{|e_1\rangle=(1,0),|e_2\rangle=(0,1)\}$ 將為一正交歸一基底。

此種方法（謂之 *Gram-Schmidt* **正交歸一化法則**）可推廣至任意維度上，即**任意一組基底** $\{|a_1\rangle,|a_2\rangle,\cdots,|a_n\rangle\}$，**均可**將其**轉換成正交歸一**的基底 $\{|e_1\rangle,|e_2\rangle,\cdots,|e_n\rangle\}$，其中

$$|e_1\rangle=\frac{|a_1\rangle}{\sqrt{\langle a_1|a_1\rangle}}\ ,\ |e_m\rangle=\frac{|e_m'\rangle}{\sqrt{\langle e_m'|e_m'\rangle}}\ （歸一化）（\ m\geq 2\ ） \tag{2.35}$$

此處

$$|e_m'\rangle=|a_m\rangle-\sum_{i=1}^{m-1}|e_i\rangle\langle e_i|a_m\rangle\ （正交化） \tag{2.36}$$

2.3 線性運算子與厄米特運算子

了解了向量空間之意義後，我們可進一步地在其上定義一些運算，而其中最具普遍應用性的是以下所要探討的運算線性。平常所言之線性或一次，以及高次或分式函數，它們實質上均是一種變換，是將變數 x，送至其一次、高次或倒數值，如：

$$f(x)=x \quad , \quad g(x)=3x^2 \quad , \quad h(x)=\frac{1}{x}$$

然其中只有一次或線性函數 f 存在有以下二特性：

(一) 任兩變數相加之函數值，會等於各別變數之函數值再相加，即

$$f(x+y)=f(x)+f(y) \tag{2.37}$$

(二) 一常數與變數相乘後之函數值，會等於此變數之函數值再乘上常數，即

$$f(cx)=cf(x) \tag{2.38}$$

此二特性均不存在於高次與分式函數之中。以上二式亦可簡化合併成

$$f(ax+by)=af(x)+bf(y) \tag{2.39}$$

故此關係式或特性可用來做為一次函數或線性變換之定義。

在向量空間中之**變換**（*transformation*），是將一空間中之元素送至或對應到同一或另一空間元素。在所有變換中，滿足線性變換關係者，尤其值得探討與重視。

定義：介於兩向量空間 V 和 W 中之變換 $\hat{T}$，若滿足

$$\hat{T}(\alpha|a\rangle+\beta|b\rangle)=\alpha\hat{T}(|a\rangle)+\beta\hat{T}(|b\rangle) \tag{2.40}$$

則稱 $\hat{T}$ 為**線性變換**（*linear transformation*），亦稱做**運算子**或**算符**（*operator*）。運算子對向量的作用，常可將小括號略去，而寫為 $\hat{T}(|a\rangle)=\hat{T}|a\rangle$。

例 2.4

若 $\hat{T}:\mathbb{R}^2\to\mathbb{R}^2$，$\hat{T}(x,y)=(-cy,cx)$，$c$ 為實數，則 $\hat{T}$ 是否為一運算子？

解 設 $|a\rangle=(x_1,y_1)$，$|b\rangle=(x_2,y_2)$ 因

$$\hat{T}(\alpha|a\rangle+\beta|b\rangle)$$

$$=\hat{T}(\alpha(x_1,y_1)+\beta(x_2,y_2))=\hat{T}(\alpha x_1+\beta x_2,\alpha y_1+\beta y_2)$$

$$=(-c(\alpha y_1+\beta y_2),c(\alpha x_1+\beta x_2))=\alpha(-cy_1,cx_1)+\beta(-cy_2,cx_2)$$

$$=\alpha\hat{T}|a\rangle+\beta\hat{T}|b\rangle$$

滿足線性條件，故 $\hat{T}$ 為一運算子。

例 2.5

在無限可微函數 $\mathbb{C}^\infty$ 空間中，$f\in\mathbb{C}^\infty$，$\hat{D}$ 與 $\hat{S}$ 定義為

$$\hat{D}:f(x)\to\frac{d}{dx}f(x)\quad,\quad\hat{S}:f(x)\to\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\,dx$$

則 $\hat{D}$ 與 $\hat{S}$ 是否為運算子？

解 因 $\hat{D}(af(x)+bg(x))=\dfrac{d}{dx}(af(x)+bg(x))$

$$=a\frac{d}{dx}f(x)+b\frac{d}{dx}g(x)=a\hat{D}f(x)+b\hat{D}g(x)$$

故 $\hat{D}$ 為一運算子，稱做**微分運算子**。又

$$\hat{S}(af(x)+bg(x))=\int_{-\infty}^{\infty}(af(x)+bg(x))\,dx$$

$$=a\int_{-\infty}^{\infty}f(x)dx+b\int_{-\infty}^{\infty}g(x)dx=a\hat{S}f(x)+b\hat{S}g(x)$$

故 $\hat{S}$ 為一運算子，稱做積分運算子。

設一運算子 $\hat{T}$ 作用在空間 V 中之一向量 $|b\rangle$ 後得到 $|c\rangle$，即 $\hat{T}|b\rangle=|c\rangle$。今若存在有另一運算子作用在左向量 $\langle b|$ 後得到左向量 $\langle c|$，則稱此運算子為 $\hat{T}$ 之**伴隨**或**共軛運算子**（*adjoin or conjugate operator*），記作 $\hat{T}^\dagger$，且有 $\hat{T}^\dagger\langle b|=\langle c|$ 或記成 $\langle b|\hat{T}^\dagger=\langle c|$。

例 2.6

若 $\hat{T}$ 與 $\hat{A}$ 為作用在二維行矩陣空間上之兩運算子，其中

$$\hat{T}\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x+y\\x-y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix},\quad \hat{A}\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}2x-y\\x-2y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}2&-1\\1&-2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}$$

其中 x,y 均為實數，求其共軛運算子 $\hat{T}^\dagger$ 與 $\hat{A}^\dagger$？

解 (a) 由定義，共軛運算子 $\hat{T}^\dagger$ 將左向量 (x,y) 送至左向量 $(x+y,x-y)$，即 $\hat{T}^\dagger(x,y)=(x+y,x-y)$。亦可將其表為

$$(x,y)\hat{T}^\dagger=(x+y,x-y)=(x,y)\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix},\text{故 }\hat{T}^\dagger=\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}。$$

(b) 同理，$\hat{A}^\dagger$ 將左向量 (x,y) 送至左向量 $(2x-y,x-y)$，亦可表為

$$(x,y)\hat{A}^\dagger=(2x-y,x-y)=(x,y)\begin{pmatrix}2&1\\-1&-2\end{pmatrix},\text{故 }\hat{A}^\dagger=\begin{pmatrix}2&1\\-1&-2\end{pmatrix}。$$

若 $\hat{T}|b\rangle=|c\rangle$，則 $|c\rangle$ 與任意向量 $|a\rangle$ 之內積：

$$\langle a|c\rangle=\langle a|\hat{T}|b\rangle \tag{2.41}$$

兩邊取共軛複數，由內積定義及共軛運算子 $\hat{T}^\dagger$ 之意義，有

$$\langle a|\hat{T}|b\rangle^*=\langle a|c\rangle^*=\langle c|a\rangle=\langle b|\hat{T}^\dagger|a\rangle \tag{2.42}$$

有時亦可將上式兩端，或

$$\langle a|\hat{T}|b\rangle=\langle b|\hat{T}^\dagger|a\rangle^* \tag{2.43}$$

視為**共軛運算子 $\hat{T}^\dagger$ 之定義**。

National Taiwan Normal University

Quantum Mechanics – Referenced Homework 1 *10-4-2016*

1. Construct an orthonormal basis from

$$b = \{|b_1\rangle, |b_2\rangle, |b_3\rangle\} = \{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.\}$$

by assigning the first element of the orthonormal basis to be proportional to $|b_1\rangle$. (25%)

2. In a 3-dimensional real space R^3, find out the matrix representation of the reflection with respect to the yz-plane. (15%)

3. In R^2 space, the original and new base are as follows, respectively.

$$b = \left\{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix}\right\}, \quad d = \left\{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}\right\}$$

(a) What is the transition matrix from b to d? (15%)

(b) If a state

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix},$$

in basis b, what is the form of $|\alpha\rangle$ in basis d? (30%)

4. In R^3 space, there are two basis sets, the standard basis e and the bais

$$b = \{|b_1\rangle, |b_2\rangle, |b_3\rangle\} = \{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}\}.$$

An operator $T : R^3 \to R^3$ is given as

$$T(|b_1\rangle) = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad T(|b_2\rangle) = \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad T(|b_3\rangle) = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Find the matrix form for the operator T under the basis e, namely $[T]_e$. (30%)

例 2.7

試以式(2.43)為共軛運算子之定義，求

$$\hat{T}\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x+y\\x-y\end{pmatrix}$$

之共軛運算子 $\hat{T}^{\dagger}$。其中 x,y 均為實數。

解 $\langle a|\hat{T}|b\rangle^{*}=\langle a|\hat{T}|b\rangle$

$$=(a_1,a_2)\hat{T}\begin{pmatrix}b_1\\b_2\end{pmatrix}=(a_1,a_2)\begin{pmatrix}b_1+b_2\\b_1-b_2\end{pmatrix}$$

$$=b_1(a_1+a_2)+b_2(a_1-a_2)=(b_1,b_2)\begin{pmatrix}a_1+a_2\\a_1-a_2\end{pmatrix}=\langle b|\hat{T}^{\dagger}|a\rangle$$

故 $\hat{T}^{\dagger}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_1+a_2\\a_1-a_2\end{pmatrix}$ 或 $\hat{T}^{\dagger}=\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}$，結果與例 2.6 同。

定義：若一**運算子**與其**共軛運算子**相同，則稱其為**厄米特運算子**（*Hermitian operator*）。亦即，若 $\hat{H}=\hat{H}^{\dagger}$，則 $\hat{H}$ 為**厄米特**運算子。

同理，由式(2.43)，若 $\hat{H}$ 滿足

$$\langle a|\hat{H}|b\rangle^{*}=\langle b|\hat{H}|a\rangle \tag{2.44}$$

則稱 $\hat{H}$ 為**厄米特**運算子。若一運算子 $\hat{U}|a\rangle=|a'\rangle$ 且 $\hat{U}^{\dagger}\hat{U}=\hat{1}$，則作用前後二向量之內積值或長度不變，即

$$\langle a'|b'\rangle=\langle a|\hat{U}^{\dagger}\hat{U}|b\rangle=\langle a|b\rangle \tag{2.45}$$

則稱此$\hat{U}$ 為**么正**（*unitary*）**運算子**。

例 2.8

例題 2.6 中，運算子 $\hat{T}$ 與 $\hat{A}$ 何者為厄米特運算子？

解 因 $\hat{T}=\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}=\hat{T}^{\dagger}$，但 $\hat{A}=\begin{pmatrix}2&-1\\1&-2\end{pmatrix}\neq\hat{A}^{\dagger}=\begin{pmatrix}2&1\\-1&-1\end{pmatrix}$

故 $\hat{T}$ 為一厄米特運算子，$\hat{A}$ 則不是。

例 2.7

試以式(2.43)為共軛運算子之定義，求

$$\hat{T}\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x+y\\x-y\end{pmatrix}$$

之共軛運算子 $\hat{T}^{\dagger}$。其中 x,y 均為實數。

解 $\langle a|\hat{T}|b\rangle^{*}=\langle a|\hat{T}|b\rangle$

$$=(a_1,a_2)\hat{T}\begin{pmatrix}b_1\\b_2\end{pmatrix}=(a_1,a_2)\begin{pmatrix}b_1+b_2\\b_1-b_2\end{pmatrix}$$

$$=b_1(a_1+a_2)+b_2(a_1-a_2)=(b_1,b_2)\begin{pmatrix}a_1+a_2\\a_1-a_2\end{pmatrix}=\langle b|\hat{T}^{\dagger}|a\rangle$$

故 $\hat{T}^{\dagger}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_1+a_2\\a_1-a_2\end{pmatrix}$ 或 $\hat{T}^{\dagger}=\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}$，結果與例 2.6 同。

定義：若一**運算子**與其**共軛運算子**相同，則稱其為**厄米特運算子**（*Hermitian operator*）。亦即，若 $\hat{H}=\hat{H}^{\dagger}$，則 $\hat{H}$ 為**厄米特**運算子。

同理，由式(2.43)，若 $\hat{H}$ 滿足

$$\langle a|\hat{H}|b\rangle^{*}=\langle b|\hat{H}|a\rangle \tag{2.44}$$

則稱 $\hat{H}$ 為**厄米特**運算子。若一運算子 $\hat{U}|a\rangle=|a'\rangle$ 且 $\hat{U}^{\dagger}\hat{U}=\hat{1}$，則作用前後二向量之內積值或長度不變，即

$$\langle a'|b'\rangle=\langle a|\hat{U}^{\dagger}\hat{U}|b\rangle=\langle a|b\rangle \tag{2.45}$$

則稱此 $\hat{U}$ 為**么正**（*unitary*）**運算子**。

例 2.8

例題 2.6 中，運算子 $\hat{T}$ 與 $\hat{A}$ 何者為厄米特運算子？

解 因 $\hat{T}=\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}=\hat{T}^{\dagger}$，但 $\hat{A}=\begin{pmatrix}2&-1\\1&-2\end{pmatrix}\neq\hat{A}^{\dagger}=\begin{pmatrix}2&1\\-1&-1\end{pmatrix}$

故 $\hat{T}$ 為一厄米特運算子，$\hat{A}$ 則不是。

例 2.9

若 $-i\frac{d}{dx}$ 與 $-\frac{d}{dx}$ 為作用在可微函數空間 $\mathbb{C}^{\infty}(-\infty,\infty)$ 上之二運算子，求 $-i\frac{d}{dx}$ 與 $-\frac{d}{dx}$ 何者為厄米特運算子？

解 因 $\langle f\,|-i\frac{d}{dx}|\,g\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}f^{*}(x)\frac{d}{dx}(-i\,g(x))\,dx$

$$=-i\,f^{*}(x)\,g(x)\Big|_{-\infty}^{\infty}+i\int_{-\infty}^{\infty}(\frac{d}{dx}f^{*}(x))\,g(x)\,dx$$

$$=(-i\int_{-\infty}^{\infty}(\frac{d}{dx}f(x))\,g^{*}(x)\,dx)^{*}=\langle g\,|-i\frac{d}{dx}|\,f\rangle^{*}$$

由定義(2.43)式，故 $(-i\frac{d}{dx})^{\dagger}=-i\frac{d}{dx}$，$-i\frac{d}{dx}$ 遂為一厄米特運算子。式中應用函數 $f(x)$、$g(x)$在無限遠處之數值趨於 0，稱其為正規（*regular*）函數。然

$$\langle f\,|-\frac{d}{dx}|\,g\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}(\frac{d}{dx}f^{*}(x))\,g(x)\,dx=\langle g\,|\frac{d}{dx}|\,f\rangle^{*}$$

故 $(-\frac{d}{dx})^{\dagger}=\frac{d}{dx}\neq-\frac{d}{dx}$，所以 $-\frac{d}{dx}$ 不是一厄米特運算子。

定義：一厄米特運算子若滿足 $\hat{\mathbf{P}}^{2}=\hat{\mathbf{P}}$，則稱 $\hat{\mathbf{P}}$ 為**投影**（*projection*）運算子。

代表投影兩次與一次之作用相同。且若 $\{|e_1\rangle,|e_2\rangle,\cdots,|e_n\rangle\}$ 為 n 維向量空間中的一組正交歸一基底，則

$$\hat{\mathrm{P}}_i=|e_i\rangle\langle e_i| \tag{2.46}$$

為一投影運算子，同時

$$\sum_{i=1}^{n}\hat{\mathrm{P}}_i=\sum_{i=1}^{n}|e_i\rangle\langle e_i|=\hat{1} \tag{2.47}$$

稱此關係為基底之**完全性**或**封閉性**（*completeness or closure relation*），因基底中之這些 $|e_i\rangle$ ，可完全將空間中之任意向量 $|a\rangle$ 表示出來，或說 $|a\rangle$ 無法逃出此描述方式。

註　解

基底之完全性可推導如下：

$$\hat{P}_i^2 = (|e_i\rangle\langle e_i|)(|e_i\rangle\langle e_i|) = |e_i\rangle(\langle e_i|e_i\rangle)\langle e_i| = |e_i\rangle\langle e_i| = \hat{P}_i$$

故 $\hat{P}_i$ 為一投影運算子。又若 $|a\rangle = \sum_{j=1}^{n} a_j |e_j\rangle$ ，則由運算子之線性性質

式(2.40)

$$\hat{P}_i|a\rangle = \hat{P}_i\left(\sum_{j=1}^{n} a_j|e_j\rangle\right) = \sum_{j=1}^{n} a_j\,\hat{P}_i|e_j\rangle$$
$$= \sum_{j=1}^{n} a_j|e_i\rangle\langle e_i|e_j\rangle = \sum_{j=1}^{n} a_j|e_i\rangle\delta_{ij} = a_i|e_i\rangle$$

即任一向量在經沿著某一方向之投影運算子作用後，僅有該方向之分量 a_i 保留，其餘方向的分量均不再存在。自另一角度來說，藉著等同運算子 $\hat{1}$ 之定義及 $\hat{P}_i$ 之定義

$$\hat{1}|a\rangle = |a\rangle = \sum_{i=1}^{n} a_i|e_i\rangle = \sum_{i=1}^{n}\hat{P}_i|a\rangle = \sum_{i=1}^{n}|e_i\rangle\langle e_i|a\rangle$$

比較左右兩端，故

$$\sum_{i=1}^{n}\hat{P}_i = \sum_{i=1}^{n}|e_i\rangle\langle e_i| = \hat{1}$$

2.4 運算子之矩陣表示與特殊矩陣

(一) 向量的矩陣表示

定義：設 $e=\{|e_1\rangle,|e_2\rangle,\cdots,|e_n\rangle\}$ 為 n 維空間 V 中之一組基底，若一向量 $|a\rangle=\sum_{i=1}^{n}a_i|e_i\rangle$，則

$$|a\rangle_e=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\\vdots\\a_n\end{pmatrix}_e \tag{2.48}$$

代表向量 $|a\rangle$ 以 e 為基底之坐標**矩陣表示**（*coordinate matrix representation*），或簡稱為坐標矩陣。

若 e 為標準自然基底，則足標 e 可省略不寫。若基底 e 已給定，則向量 $|a\rangle$ 的矩陣表示，可讓我們不必反覆書寫此基底，而僅須用此基底展開後，其對應係數或分量之大小來代表即可。

例 2.10

在 $\mathbb{R}^2$ 空間中，向量 $|a\rangle=(1,2)$。求 $|a\rangle$ 在自然基底 $e=\{(1,0),(0,1)\}$ 及基底 $b=\{(1,1),(0,2)\}$ 之矩陣表示？

解 因 $|a\rangle=(1,2)=1\cdot(1,0)+2\cdot(0,1)$，故

$$|a\rangle_e=\begin{pmatrix}1\\2\end{pmatrix}_e=\begin{pmatrix}1\\2\end{pmatrix}\quad(\text{足標 } e \text{ 可省略})$$

同理，$|a\rangle=(1,2)=1\cdot(1,1)+\frac{1}{2}\cdot(0,2)$，

其幾何意義如圖 2.2，故

$$|a\rangle_b=\begin{pmatrix}1\\1/2\end{pmatrix}_b$$

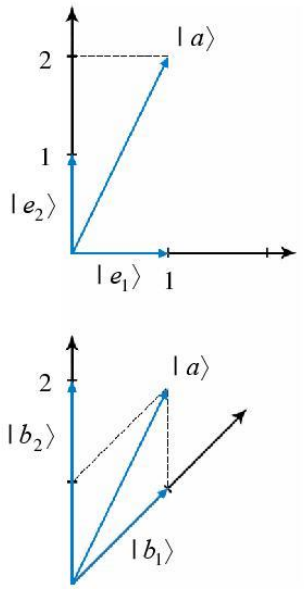


圖 2.2：向量 $|a\rangle$ 在基底 e 與基底 b 上之分量。

故向量的矩陣表示完全由選定之基底或參考坐標，來決定其數值和分量。

(二) 運算子的矩陣表示

由於空間中每一向量均可以基底元素將其展開，而一運算子 T 作用在向量的效果，利用線性關係，遂可先以 T 作用在各基底元素，然後再將其結果線性組合起來完成。故一運算子作用在向量之效果一定，但其表示卻會因所選定之基底不同而有所差異。

定義：設 $e=\{|e_1\rangle,|e_2\rangle,\cdots,|e_n\rangle\}$ 為 n 維空間 V 中之一組基底，T 為映射（*mapping*）至 V 之一運算子。若

$$\begin{aligned}
\hat{T}|e_1\rangle &= t_{11}|e_1\rangle + t_{21}|e_2\rangle + \cdots + t_{n1}|e_n\rangle \\
\hat{T}|e_2\rangle &= t_{12}|e_1\rangle + t_{22}|e_2\rangle + \cdots + t_{n2}|e_n\rangle \\
&\vdots \\
\hat{T}|e_n\rangle &= t_{1n}|e_1\rangle + t_{2n}|e_2\rangle + \cdots + t_{nn}|e_n\rangle
\end{aligned} \tag{2.49}$$

即 $\hat{T}$ 作用在基底元素後之向量，其矩陣表示為

$$\hat{T}|e_1\rangle_e = \begin{pmatrix} t_{11} \\ t_{21} \\ \vdots \\ t_{n1} \end{pmatrix},\ \hat{T}|e_2\rangle_e = \begin{pmatrix} t_{12} \\ t_{22} \\ \vdots \\ t_{n2} \end{pmatrix},\cdots,\ \hat{T}|e_n\rangle_e = \begin{pmatrix} t_{1n} \\ t_{2n} \\ \vdots \\ t_{nn} \end{pmatrix} \tag{2.50}$$

則以 e 為基底，**運算子 $\hat{T}$ 的作用可以矩陣**

$$[\hat{T}]_e = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & & t_{1n} \\ t_{21} & t_{22} & & t_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ t_{n1} & t_{n2} & & t_{nn} \end{pmatrix} \tag{2.51}$$

來表示（若 e 為標準自然基底，則足標 e 可省略不寫）。

例 2.11

若運算子 $\hat{T}$：$\mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}^2$，其效果是將原向量放大為 4 倍。求在自然基底 $e=\{|e_1\rangle,|e_2\rangle\}=\{\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\}$ 之矩陣表示。

解 因運算子 $\hat{T}$ 之矩陣形式，均是由 $\hat{T}$ 作用在基底 e 上之效果代表。

因 $\hat{T}\,|e_1\rangle = \hat{T}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}4\\0\end{pmatrix} = 4\cdot\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + 0\cdot\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

故 $\hat{T}$ 之矩陣表示的第一行為 $\begin{pmatrix}4\\0\end{pmatrix}$。

同理， $\hat{T}\,|e_2\rangle = \hat{T}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\4\end{pmatrix} = 0\cdot\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + 4\cdot\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

故 $\hat{T}$ 之矩陣表示的第二行為 $\begin{pmatrix}0\\4\end{pmatrix}$。

所以， $\hat{T}$ 之矩陣表示為 $[\hat{T}]_e = \begin{pmatrix}4 & 0\\0 & 4\end{pmatrix}_e = \begin{pmatrix}4 & 0\\0 & 4\end{pmatrix}$。

若在空間 V 上有一基底為 $e=\{|e_1\rangle, |e_2\rangle, \cdots, |e_n\rangle\}$，$\hat{T}$ 為在 V 上的運算子，一向量 $|\alpha\rangle = a_1|e_1\rangle + a_2|e_2\rangle + \cdots + a_n|e_n\rangle$，則由運算子之線性關係，有

$$\begin{aligned}
&\hat{T}\,|\alpha\rangle = \hat{T}\,(a_1|e_1\rangle + a_2|e_2\rangle + \cdots + a_n|e_n\rangle)\\
&= a_1\hat{T}\,|e_1\rangle + a_2\hat{T}\,|e_2\rangle + \cdots + a_n\hat{T}\,|e_n\rangle\\
&= a_1(t_{11}|e_1\rangle + t_{21}|e_2\rangle + \cdots + t_{n1}|e_n\rangle) + a_2(t_{12}|e_1\rangle + t_{22}|e_2\rangle + \cdots + t_{n2}|e_n\rangle)\\
&\qquad + \cdots + a_n(t_{1n}|e_1\rangle + t_{2n}|e_2\rangle + \cdots + t_{nn}|e_n\rangle)\\
&= (a_1t_{11} + a_2t_{12} + \cdots + a_nt_{1n})|e_1\rangle + (a_1t_{21} + a_2t_{22} + \cdots + a_nt_{2n})|e_2\rangle\\
&\qquad + \cdots + (a_1t_{n1} + a_2t_{n2} + \cdots + a_nt_{nn})|e_n\rangle
\end{aligned}$$

即

$$[\hat{T}\,|\alpha\rangle]_e = \begin{pmatrix}t_{11} & t_{12} & t_{1n}\\t_{21} & t_{22} & t_{2n}\\\vdots & \vdots & \vdots\\t_{n1} & t_{n2} & t_{nn}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\\vdots\\a_n\end{pmatrix}_e = [\hat{T}\,]_e\,|\alpha\rangle_e \qquad (2.52)$$

所以，**若有式(2.51)定義，且已知矩陣乘法規則，則式(2.52)成立。或者可說，若式(2.52)成立，則必須要有現存的矩陣乘法規則。**

在例題 **2.11** 中 $\hat{T}$ 作用在向量 $|a\rangle=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}$ 的結果，可從兩觀點來看：

・線性變換

$$\hat{T}|a\rangle=\hat{T}\left(a_1|e_1\rangle+a_2|e_2\rangle\right)=a_1\hat{T}|e_1\rangle+a_2\hat{T}|e_2\rangle$$

$$=a_1\begin{pmatrix}4\\0\end{pmatrix}+a_2\begin{pmatrix}0\\4\end{pmatrix}=4\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=4|a\rangle$$

・矩陣乘法

$$\hat{T}|a\rangle=\begin{pmatrix}4&0\\0&4\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=4\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=4|a\rangle$$

由此可看出，**一旦知道 $\hat{T}$ 作用在基底之結果，便可知道 $\hat{T}$ 作用在任何向量的結果**；而其效應完全等同於 $\hat{T}$ 矩陣，與 $|a\rangle$ 之坐標矩陣的矩陣乘積。茲以二維空間及自然基底為例，若知

$$\hat{T}|e_1\rangle=\begin{pmatrix}t_{11}\\t_{21}\end{pmatrix}\quad,\quad\hat{T}|e_2\rangle=\begin{pmatrix}t_{12}\\t_{22}\end{pmatrix}$$

則任意向量 $|a\rangle=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}$ 在 $\hat{T}$ 作用下之 $\hat{T}|a\rangle$，其矩陣表示可由以下兩方式來看：

・線性變換

$$\hat{T}|a\rangle=\hat{T}\left(a_1|e_1\rangle+a_2|e_2\rangle\right)=a_1\hat{T}|e_1\rangle+a_2\hat{T}|e_2\rangle$$

$$=a_1\begin{pmatrix}t_{11}\\t_{21}\end{pmatrix}+a_2\begin{pmatrix}t_{12}\\t_{22}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_1t_{11}+a_2t_{12}\\a_1t_{21}+a_2t_{22}\end{pmatrix}\tag{2.53}$$

・矩陣乘法

$$\hat{T}|a\rangle=\begin{pmatrix}t_{11}&t_{12}\\t_{21}&t_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_1t_{11}+a_2t_{12}\\a_1t_{21}+a_2t_{22}\end{pmatrix}\tag{2.54}$$

結果完全一致，其中原因可由矩陣的乘法性質顯示出，因

$$\begin{pmatrix}t_{11}&t_{12}\\t_{21}&t_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=a_1\begin{pmatrix}t_{11}&t_{12}\\t_{21}&t_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+a_2\begin{pmatrix}t_{11}&t_{12}\\t_{21}&t_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=a_1\begin{pmatrix}t_{11}\\t_{21}\end{pmatrix}+a_2\begin{pmatrix}t_{12}\\t_{22}\end{pmatrix}$$

故運算子 $\hat{T}$ 之矩陣表示的定義式(2.51)是合理有意義的。

註　解

由此例得知，運算子對向量的作用，與矩陣的乘法作用完全相同。然而，後者在計算上相對地要簡單，且快速許多。

例 2.12

一自 $\mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}^3$ 之運算子 $\hat{A}$ 作用在任一向量 $|a\rangle$ 之效果，由

$$\hat{A}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x-y+2z \\ 3x-z \\ 2y+z \end{pmatrix}$$

所描述。求運算子 $\hat{A}$ 分別以 $e=\{|e_1\rangle,|e_2\rangle,|e_3\rangle\}=\{\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\}$，及

$b=\{|b_1\rangle,|b_2\rangle,|b_3\rangle\}=\{\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}\}$ 為基底之矩陣表示。

解 運算子 $\hat{A}$ 作用在基底 e 中每一元素之情形為

$$\hat{A}|e_1\rangle=\hat{A}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\3\\0\end{pmatrix},\ \hat{A}|e_2\rangle=\hat{A}\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1\\0\\2\end{pmatrix},\ \hat{A}|e_1\rangle=\hat{A}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}2\\-1\\1\end{pmatrix}$$

故 $\hat{A}$ 以 e 為基底之矩陣表示為

$$[\hat{A}]_e=\begin{pmatrix}1&-1&2\\3&0&-1\\0&2&1\end{pmatrix}$$

而 $\hat{A}$ 作用在基底 b 中每一元素之情形為

$$\hat{A}|b_1\rangle=\hat{A}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\3\\2\end{pmatrix}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix}-\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}+\frac{5}{2}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$$

在例題 **2.11** 中 $\hat{T}$ 作用在向量 $|a\rangle=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}$ 的結果，可從兩觀點來看：

・線性變換

$$\hat{T}|a\rangle=\hat{T}\left(a_1|e_1\rangle+a_2|e_2\rangle\right)=a_1\hat{T}|e_1\rangle+a_2\hat{T}|e_2\rangle$$

$$=a_1\begin{pmatrix}4\\0\end{pmatrix}+a_2\begin{pmatrix}0\\4\end{pmatrix}=4\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=4|a\rangle$$

・矩陣乘法

$$\hat{T}|a\rangle=\begin{pmatrix}4&0\\0&4\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=4\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=4|a\rangle$$

由此可看出，**一旦知道 $\hat{T}$ 作用在基底之結果，便可知道 $\hat{T}$ 作用在任何向量的結果**；而其效應完全等同於 $\hat{T}$ 矩陣，與 $|a\rangle$ 之坐標矩陣的矩陣乘積。茲以二維空間及自然基底為例，若知

$$\hat{T}|e_1\rangle=\begin{pmatrix}t_{11}\\t_{21}\end{pmatrix}\quad,\quad\hat{T}|e_2\rangle=\begin{pmatrix}t_{12}\\t_{22}\end{pmatrix}$$

則任意向量 $|a\rangle=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}$ 在 $\hat{T}$ 作用下之 $\hat{T}|a\rangle$，其矩陣表示可由以下兩方式來看：

・線性變換

$$\hat{T}|a\rangle=\hat{T}\left(a_1|e_1\rangle+a_2|e_2\rangle\right)=a_1\hat{T}|e_1\rangle+a_2\hat{T}|e_2\rangle$$

$$=a_1\begin{pmatrix}t_{11}\\t_{21}\end{pmatrix}+a_2\begin{pmatrix}t_{12}\\t_{22}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_1t_{11}+a_2t_{12}\\a_1t_{21}+a_2t_{22}\end{pmatrix}\tag{2.53}$$

・矩陣乘法

$$\hat{T}|a\rangle=\begin{pmatrix}t_{11}&t_{12}\\t_{21}&t_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_1t_{11}+a_2t_{12}\\a_1t_{21}+a_2t_{22}\end{pmatrix}\tag{2.54}$$

結果完全一致，其中原因可由矩陣的乘法性質顯示出，因

$$\begin{pmatrix}t_{11}&t_{12}\\t_{21}&t_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=a_1\begin{pmatrix}t_{11}&t_{12}\\t_{21}&t_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+a_2\begin{pmatrix}t_{11}&t_{12}\\t_{21}&t_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=a_1\begin{pmatrix}t_{11}\\t_{21}\end{pmatrix}+a_2\begin{pmatrix}t_{12}\\t_{22}\end{pmatrix}$$

故運算子 $\hat{T}$ 之矩陣表示的定義式(2.51)是合理有意義的。

因此，以 b 為基底 $\hat{A}$ 之矩陣表示的第一行則為 $\begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 5/2 \end{pmatrix}_b$ 。同理，

$$\hat{A}\,|b_2\rangle = \hat{A}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}3\\2\\1\end{pmatrix} = 2\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix} + 0\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$$

$$\hat{A}\,|b_3\rangle = \hat{A}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1\\-1\\3\end{pmatrix} = -\frac{3}{2}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix} + \frac{5}{2}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix} + \frac{1}{2}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$$

故以 b 為基底 $\hat{A}$ 之矩陣表示的第二、三行分別為 $\begin{pmatrix}2\\1\\0\end{pmatrix}_b$ 與 $\begin{pmatrix}-3/2\\5/2\\1/2\end{pmatrix}_b$ 。

所以，$\hat{A}$ 以 b 為基底之矩陣表示為

$$[\hat{A}]_b = \begin{pmatrix} 1/2 & 2 & -3/2 \\ -1/2 & 1 & 5/2 \\ 5/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}_b$$

(三) 特殊矩陣

由以上討論，運算子與矩陣有著不可分之關係。在矩陣本身，通常可引進三種變化：轉置、複數共軛、與轉置共軛（或稱厄米特共軛）。

定義：若 A 為一矩陣，則其**轉置**（*transposition*）**矩陣**記為 A^t ，它的 ij 元素為原矩陣 A 之 ji 元素，即

$$(A^t)_{ij} = (A)_{ji} = a_{ji} \tag{2.55}$$

複數共軛（*complex conjugate*）**矩陣**記為 A^* ，它的每一元素為原矩陣 A 對應元素之複數共軛值，即

$$(A^*)_{ij} = (A)^*_{ij} = a^*_{ij} \tag{2.56}$$

而**厄米特共軛**（*Hermitian conjugate*）**矩陣**記為 $A^\dagger$ ，是將原矩陣 A 轉置之後，再取複數共軛而得，即

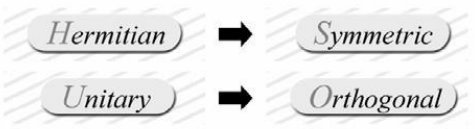
$$(A^\dagger)_{ij} = (A^t)^*_{ij} = (A)^*_{ji} = a^*_{ji} \tag{2.57}$$

定義：若矩陣與其轉置矩陣相等，$A = A^t$，則稱 A 為**對稱**（*symmetric*）矩陣。若矩陣與其厄米特共軛矩陣相等，$A = A^\dagger$，則稱 A 為**厄米特**（*Hermitian*）矩陣。若 $AA^t = A^tA = 1$，則稱 A 為**正交**（*orthognal*）矩陣。若 $AA^\dagger = A^\dagger A = 1$，則稱 A 為**么正**（*unitary*）矩陣。

譬如，若 $S = \begin{pmatrix} 2 & 3i & 4 \\ 3i & -2 & -5i \\ 4 & -5i & 0 \end{pmatrix}$ ， $H = \begin{pmatrix} 1 & 2i & 1-i \\ -2i & 3 & e^{i\varphi} \\ 1+i & e^{-i\varphi} & 4 \end{pmatrix}$ ，

$O = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ ， $U = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} & -\sqrt{3} & 0 \\ 1 & i & -2 \\ 1+i & -1+i & 1+i \end{pmatrix}$ ，

則 S , H , O , U 分別為一對稱、厄米特、正交與么正矩陣。此外，若 A 為一厄米特矩陣，且矩陣內元素均為實數，則 A 必為一對稱矩陣。因 $A = A^\dagger = (A^*)^t = A^t$。若 A 為一么正矩陣，且矩陣內元素均為實數，則 A 必為一正交矩陣。因 $AA^\dagger = AA^t = 1$。



【定理 2.1】

設 $\hat{T}^\dagger$ 為運算子 $\hat{T}$ 之伴隨運算子，若 b 為一組**正交歸一**基底，且已知運算子 $\hat{T}$ 在基底 b 之矩陣表示為

$$[\hat{T}]_b = A \tag{2.58}$$

則伴隨運算子 $\hat{T}^\dagger$ 在基底 b 之矩陣表示為

$$[\hat{T}^\dagger]_b = A^\dagger \tag{2.59}$$

即為 A 之厄米特共軛矩陣。

解 因運算子 $\hat{T}$ 之矩陣形式，均是由 $\hat{T}$ 作用在基底 e 上之效果代表。

因 $\hat{T}\,|e_1\rangle = \hat{T}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}4\\0\end{pmatrix} = 4\cdot\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + 0\cdot\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

故 $\hat{T}$ 之矩陣表示的第一行為 $\begin{pmatrix}4\\0\end{pmatrix}$。

同理， $\hat{T}\,|e_2\rangle = \hat{T}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\4\end{pmatrix} = 0\cdot\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + 4\cdot\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

故 $\hat{T}$ 之矩陣表示的第二行為 $\begin{pmatrix}0\\4\end{pmatrix}$。

所以， $\hat{T}$ 之矩陣表示為 $[\hat{T}]_e = \begin{pmatrix}4 & 0\\0 & 4\end{pmatrix}_e = \begin{pmatrix}4 & 0\\0 & 4\end{pmatrix}$。

若在空間 V 上有一基底為 $e=\{|e_1\rangle, |e_2\rangle, \cdots, |e_n\rangle\}$，$\hat{T}$ 為在 V 上的運算子，一向量 $|\alpha\rangle = a_1|e_1\rangle + a_2|e_2\rangle + \cdots + a_n|e_n\rangle$，則由運算子之線性關係，有

$$\begin{aligned}
&\hat{T}\,|\alpha\rangle = \hat{T}\,(a_1|e_1\rangle + a_2|e_2\rangle + \cdots + a_n|e_n\rangle)\\
&= a_1\hat{T}\,|e_1\rangle + a_2\hat{T}\,|e_2\rangle + \cdots + a_n\hat{T}\,|e_n\rangle\\
&= a_1(t_{11}|e_1\rangle + t_{21}|e_2\rangle + \cdots + t_{n1}|e_n\rangle) + a_2(t_{12}|e_1\rangle + t_{22}|e_2\rangle + \cdots + t_{n2}|e_n\rangle)\\
&\qquad + \cdots + a_n(t_{1n}|e_1\rangle + t_{2n}|e_2\rangle + \cdots + t_{nn}|e_n\rangle)\\
&= (a_1t_{11} + a_2t_{12} + \cdots + a_nt_{1n})|e_1\rangle + (a_1t_{21} + a_2t_{22} + \cdots + a_nt_{2n})|e_2\rangle\\
&\qquad + \cdots + (a_1t_{n1} + a_2t_{n2} + \cdots + a_nt_{nn})|e_n\rangle
\end{aligned}$$

即

$$[\hat{T}\,|\alpha\rangle]_e = \begin{pmatrix}t_{11} & t_{12} & t_{1n}\\t_{21} & t_{22} & t_{2n}\\\vdots & \vdots & \vdots\\t_{n1} & t_{n2} & t_{nn}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\\vdots\\a_n\end{pmatrix}_e = [\hat{T}\,]_e\,|\alpha\rangle_e \qquad (2.52)$$

所以，**若有式(2.51)定義，且已知矩陣乘法規則，則式(2.52)成立。或者可說，若式(2.52)成立，則必須要有現存的矩陣乘法規則。**

定義：若矩陣與其轉置矩陣相等，$A = A^t$，則稱 A 為**對稱**（*symmetric*）矩陣。若矩陣與其厄米特共軛矩陣相等，$A = A^\dagger$，則稱 A 為**厄米特**（*Hermitian*）矩陣。若 $AA^t = A^tA = 1$，則稱 A 為**正交**（*orthognal*）矩陣。若 $AA^\dagger = A^\dagger A = 1$，則稱 A 為**么正**（*unitary*）矩陣。

譬如，若 $S = \begin{pmatrix} 2 & 3i & 4 \\ 3i & -2 & -5i \\ 4 & -5i & 0 \end{pmatrix}$ ， $H = \begin{pmatrix} 1 & 2i & 1-i \\ -2i & 3 & e^{i\varphi} \\ 1+i & e^{-i\varphi} & 4 \end{pmatrix}$ ，

$O = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ ， $U = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} & -\sqrt{3} & 0 \\ 1 & i & -2 \\ 1+i & -1+i & 1+i \end{pmatrix}$ ，

則 S , H , O , U 分別為一對稱、厄米特、正交與么正矩陣。此外，若 A 為一厄米特矩陣，且矩陣內元素均為實數，則 A 必為一對稱矩陣。因 $A = A^\dagger = (A^*)^t = A^t$。若 A 為一么正矩陣，且矩陣內元素均為實數，則 A 必為一正交矩陣。因 $AA^\dagger = AA^t = 1$。



【定理 2.1】

設 $\hat{T}^\dagger$ 為運算子 $\hat{T}$ 之伴隨運算子，若 b 為一組**正交歸一**基底，且已知運算子 $\hat{T}$ 在基底 b 之矩陣表示為

$$[\hat{T}]_b = A \tag{2.58}$$

則伴隨運算子 $\hat{T}^\dagger$ 在基底 b 之矩陣表示為

$$[\hat{T}^\dagger]_b = A^\dagger \tag{2.59}$$

即為 A 之厄米特共軛矩陣。

證 設正交歸一基底 $b=\{|b_1\rangle,|b_2\rangle,\cdots,|b_n\rangle\}$，若運算子 $\hat{T}$ 作用在其中任一元素 $|b_j\rangle$ 有

$$\hat{T}|b_j\rangle=\sum_{\ell=1}^{n}a_{\ell j}|b_\ell\rangle \quad (j=1,2,\cdots,n)$$

將上式兩邊與左向量 $|b_i\rangle$ 內積，並由內積之線性關係得

$$\langle b_i|\hat{T}|b_j\rangle=\langle b_i|\sum_{\ell=1}^{n}a_{\ell j}|b_\ell\rangle=\sum_{\ell=1}^{n}a_{\ell j}\langle b_i|b_\ell\rangle=\sum_{\ell=1}^{n}a_{\ell j}\,\delta_{i\ell}=a_{ij}$$

亦即任一運算子 $\hat{T}$ 在**正交歸一基底** b 之矩陣表示若為 A，則 A 中之每一**矩陣元**（*matrix element*）為

$$a_{ij}=\langle b_i|\hat{T}|b_j\rangle \tag{2.60}$$

進一步而言，伴隨運算子 $\hat{T}^\dagger$ 在基底 b 之矩陣表示的第 ij 元素

$$[\hat{T}^\dagger]_{b,ij}=\langle b_i|\hat{T}^\dagger|b_j\rangle=\langle b_j|\hat{T}|b_i\rangle^*=a_{ji}^*=(A)_{ji}^*=(A^t)_{ij}^*=(A^\dagger)_{ij}$$

故 $\hat{T}^\dagger$ 在基底 b 之矩陣表示即為 $A^\dagger$。

(切記：式(2.60)僅在正交歸一基底下方成立！)

例 2.13

若二運算子 $\hat{T}_1,\hat{T}_2:\mathbb{R}^2\to\mathbb{R}^2$ 且

$$\hat{T}_1\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x+y\\x-y\end{pmatrix},\ \hat{T}_2\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}2x-y\\x-2y\end{pmatrix}$$

求 $\hat{T}_1,\hat{T}_2,\hat{T}_1^\dagger,\hat{T}_2^\dagger$ 在自然基底 e 之矩陣表示。

解 因自然基底之 e_1,e_2 在運算子 $\hat{T}_1$ 與 $\hat{T}_2$ 作用後之值為

$$\hat{T}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix},\ \hat{T}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix};\quad \hat{T}_2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}2\\1\end{pmatrix},\ \hat{T}_2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1\\-2\end{pmatrix}$$

故

$$[\hat{T}_1]_e = A_1 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}; \quad [\hat{T}_2]_e = A_2 = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 1 & -2 \end{pmatrix}$$

由定理 2.1 知，共軛運算子 $\hat{T}_1^\dagger, \hat{T}_2^\dagger$ 之矩陣表示，即為 A_1, A_2 之共軛矩陣，所以

$$[\hat{T}_1^\dagger]_e = A_1^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}; \quad [\hat{T}_2^\dagger]_e = A_2^\dagger = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & -2 \end{pmatrix}$$

【輔助定理】

若 $\hat{T}$ 為一厄米特運算子，即 $\hat{T} = \hat{T}^\dagger$，則在正交歸一基底上，其矩陣表示必為一厄米特矩陣，反之亦然。

例 2.14

例題 2.13 中，$\hat{T}_1$ 與 $\hat{T}_2$ 何者為厄米特運算子？

解 因 $\hat{T}_1$ 與 $\hat{T}_1^\dagger$ 之矩陣表示 $A_1 = A_1^\dagger$，故 $\hat{T}_1$ 為一厄米特運算子；

而 $\hat{T}_2$ 與 $\hat{T}_2^\dagger$ 之矩陣表示 $A_2 \neq A_2^\dagger$，故 $\hat{T}_2$ 不為一厄米特運算子。

2.5 基底的改變——不同觀察者之間如何相關

前面提到定義在向量空間上的運算子可用一矩陣來代表，而此**矩陣的表示**則**由**所選的**基底**來**決定**，事實上許多運算子應用得有效與否，常依賴著我們對空間基底改變（*change basis*）的能力，以使得運算子的矩陣表示，能成為某種特殊或最簡單的形式。

我們先從二組基底之間相關性的探討出發，嘗試去描述同一**向量**在不同基底下**的坐標表示**如何不同，然後再研究在不同的基底之下，**運算子的矩陣表示**又有何變化。

若將一向量空間 V 中的基底從

$$e=\{|e_1\rangle,|e_2\rangle,\cdots,|e_n\rangle\} \tag{2.61}$$

改變為

$$b=\{|b_1\rangle,|b_2\rangle,\cdots,|b_n\rangle\} \tag{2.62}$$

則彼此該如何相關？由於基底 b 中之每一元素均在空間 V 中，故它們皆可以基底 e 來展開代表，即

$$\begin{aligned}
|b_1\rangle &= P_{11}|e_1\rangle+P_{21}|e_2\rangle+\cdots+P_{n1}|e_n\rangle\\
|b_2\rangle &= P_{12}|e_1\rangle+P_{22}|e_2\rangle+\cdots+P_{n2}|e_n\rangle\\
&\vdots\\
|b_n\rangle &= P_{1n}|e_1\rangle+P_{2n}|e_2\rangle+\cdots+P_{nn}|e_n\rangle
\end{aligned} \tag{2.63}$$

或其行矩陣坐標表示為：

$$|b_1\rangle_e=\begin{pmatrix}P_{11}\\P_{21}\\\vdots\\P_{n1}\end{pmatrix},\ |b_2\rangle_e=\begin{pmatrix}P_{12}\\P_{22}\\\vdots\\P_{n2}\end{pmatrix},\ \cdots,\ |b_n\rangle_e=\begin{pmatrix}P_{1n}\\P_{2n}\\\vdots\\P_{nn}\end{pmatrix} \tag{2.64}$$

我們將指出：若把上式當成一方形矩陣中之每一行，則此矩陣不僅可呈現二基底之相關性，並可將任一向量在基底 e，與在基底 b 之坐標表示，緊密地連在一起。

定義：空間 V 中從原基底 e 到新基底 b 之**轉換矩陣**（*transition matrix*）為

$$P=(\,|b_1\rangle_e\,\big|\,|b_2\rangle_e\,\big|\cdots\big|\,|b_n\rangle_e\,)=\begin{pmatrix}P_{11} & P_{12} & & P_{1n}\\ P_{21} & P_{22} & \cdots & P_{2n}\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ P_{n1} & P_{n2} & & P_{nn}\end{pmatrix} \tag{2.65}$$

其中第 i 行為新基底 b 中之第 i 元素以原基底 e 展開之坐標。

譬如，在 $\mathbb{R}^2$ 空間中，原基底 e 為一自然基底，新基底

$$b=\left\{\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\2\end{pmatrix}\right\}$$

因 $|b_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}=1\cdot\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+1\cdot\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$，$|b_2\rangle=\begin{pmatrix}0\\2\end{pmatrix}=0\cdot\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+2\cdot\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$，故 e 至 b 的轉換矩陣為 $P=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 1 & 2\end{pmatrix}$。

現在便可描述，**轉換矩陣**如何將任一**向量**，在**原基底**與**新基底**下之**坐標表示**相關起來。

【定理 2.2】

若 $|\alpha\rangle$ 為空間 V 中之任一向量，P 為自原基底 $e=\{|e_1\rangle,|e_2\rangle,\cdots,|e_n\rangle\}$ 至新基底 $b=\{|b_1\rangle,|b_2\rangle,\cdots,|b_n\rangle\}$ 之轉換矩陣，則 $|\alpha\rangle$ 向量在二基底坐標表示 $|\alpha\rangle_e$ 與 $|\alpha\rangle_b$ 之間有

$$P\,|\alpha\rangle_b=|\alpha\rangle_e \tag{2.66}$$

證 設在新基底 b 下，向量 $|\alpha\rangle$ 之坐標表示為

$$|\alpha\rangle_b=\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\\ \vdots\\ a_n\end{pmatrix}_b$$

則 $|\alpha\rangle = a_1|b_1\rangle + a_2|b_2\rangle + \cdots + a_n|b_n\rangle$

$$= a_1(P_{11}|e_1\rangle + P_{21}|e_2\rangle + \cdots + P_{n1}|e_n\rangle) + a_2(P_{12}|e_1\rangle + P_{22}|e_2\rangle + \cdots + P_{n2}|e_n\rangle)$$
$$+ \cdots\cdots + a_n(P_{1n}|e_1\rangle + P_{2n}|e_2\rangle + \cdots + P_{nn}|e_n\rangle)$$
$$= (a_1P_{11} + a_2P_{12} + \cdots + a_nP_{1n})|e_1\rangle + (a_1P_{21} + a_2P_{22} + \cdots + a_nP_{2n})|e_2\rangle$$
$$+ \cdots\cdots + (a_1P_{n1} + a_2P_{n2} + \cdots + a_nP_{nn})|e_n\rangle$$

即向量 $|\alpha\rangle$ 在原基底 e 之坐標表示為

$$|\alpha\rangle_e = \begin{pmatrix} a_1P_{11} + a_2P_{12} + \cdots + a_nP_{1n} \\ a_1P_{21} + a_2P_{22} + \cdots + a_nP_{2n} \\ \vdots \\ a_1P_{n1} + a_2P_{n2} + \cdots + a_nP_{nn} \end{pmatrix}_e = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & & P_{1n} \\ P_{21} & P_{22} & & P_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ P_{n1} & P_{n2} & & P_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}_b = P|\alpha\rangle_b$$

同理，將式(2.66)兩邊乘上 P 之反矩陣 P^{-1}，則

$$|\alpha\rangle_b = P^{-1}|\alpha\rangle_e \tag{2.67}$$

即向量 $|\alpha\rangle$ 在新基底之坐標表示 $|\alpha\rangle_b$，可由在原基底之坐標 $|\alpha\rangle_e$ 得知。若將基底 e 至 b 之轉換矩陣 P，記成 $P_{e\to b}$，則可藉寫成下式來幫助記憶。

$$P_{e\to b}|\alpha\rangle_b = |\alpha\rangle_e \tag{2.68}$$

例 2.15

若 $|\alpha\rangle$ 在自然基底下之坐標表示為 $|\alpha\rangle_e = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$，求在新基底 $b = \left\{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix}\right\}$ 之坐標為何？

解 因自然基底至新基底 b 之轉換矩陣為 $P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$

故 $|\alpha\rangle_b = P^{-1}|\alpha\rangle_e = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}^{-1}\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1/2 \end{pmatrix}_b$

或 $|\alpha\rangle_e = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = 1\cdot\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\cdot\begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix} = |b_1\rangle + \frac{1}{2}|b_2\rangle = |\alpha\rangle_b$ 亦同。

例 2.16

在 $\mathbb{R}^3$ 空間中，原基底 b (非自然基底)和新基底 d：

$$b=\left\{\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\right\},\ d=\left\{\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}1\\2\\4\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\right\}$$

若 $|\alpha\rangle_b=\begin{pmatrix}1\\2\\0\end{pmatrix}_b$，求

(a) 由基底 b 至 d 之轉換矩陣。

(b) $|\alpha\rangle$ 在新基底 d 之坐標。

解 (a) 因 $|d_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=1\cdot\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}+0\cdot\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}-1\cdot\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix}_b$

$$|d_2\rangle=\begin{pmatrix}1\\2\\4\end{pmatrix}=1\cdot\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}+2\cdot\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}+3\cdot\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\2\\3\end{pmatrix}_b$$

$$|d_3\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=0\cdot\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}+0\cdot\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}+1\cdot\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}_b$$

故由基底 b 至 d 之轉換矩陣 $P=\begin{pmatrix}1&1&0\\0&2&0\\-1&3&1\end{pmatrix}$

(b) 由式(2.67)，$|\alpha\rangle$ 在新基底 d 之坐標為

$$|\alpha\rangle_d=P^{-1}|\alpha\rangle_b=\begin{pmatrix}1&1&0\\0&2&0\\-1&3&1\end{pmatrix}^{-1}\begin{pmatrix}1\\2\\0\end{pmatrix}_b=\begin{pmatrix}1&-1/2&0\\0&1/2&0\\1&-2&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\2\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\1\\-3\end{pmatrix}_d$$

2.6 基底的改變對運算子矩陣表示的影響

上節描述了基底的改變對向量坐標表示之影響，以及此向量在前後二種基底的表示如何相關。對於運算子我們也將做類似的探討，即討論基底改變後，對運算子矩陣表示的影響，以及此二運算子，在前後二基底上的表示有何關係。

【定理 2.3】

在空間 V 上有二組基底

$$e=\{|e_1\rangle,|e_2\rangle,\cdots,|e_n\rangle\}\ ,\ b=\{|b_1\rangle,|b_2\rangle,\cdots,|b_n\rangle\}$$

若 $\hat{T}$ 為 V 上之一運算子，則 $\hat{T}$ 在二基底 e 與 b 之矩陣表示有

$$[\hat{T}]_b=P^{-1}[\hat{T}]_eP \tag{2.69}$$

此處 P 為 e 至 b 之轉換矩陣。

證 若 $|\alpha\rangle$ 為 V 中之一向量，則 $\hat{T}|\alpha\rangle$ 亦為 V 中之一向量。由前定理知

$$P|\alpha\rangle_b=|\alpha\rangle_e \tag{2.70}$$

$$P[\hat{T}|\alpha\rangle]_b=[\hat{T}|\alpha\rangle]_e \tag{2.71}$$

由式(2.51) (2.52)及(2.70)，得

$$[\hat{T}|\alpha\rangle]_e=[\hat{T}]_e|\alpha\rangle_e=[\hat{T}]_eP|\alpha\rangle_b \tag{2.72}$$

合併式(2.71)及(2.72)，則有

$$[\hat{T}]_eP|\alpha\rangle_b=P[\hat{T}|\alpha\rangle]_b \tag{2.73}$$

將上式左右兩邊同乘 P 之反矩陣 P^{-1}，則

$$(P^{-1}[\hat{T}]_eP)|\alpha\rangle_b=[\hat{T}|\alpha\rangle]_b=[\hat{T}]_b|\alpha\rangle_b \tag{2.74}$$

故 $[\hat{T}]_b=P^{-1}[\hat{T}]_eP$。所以，若二基底給定後，一旦知道運算子 $\hat{T}$ 在其中一基底之矩陣表示，則可得到它在另一基底之表示。

2.7 運算子之固有值與固有向量

一運算子作用在向量上，最特殊的便是存在某些向量在此運算子作用下，仍然維持著原先的向量，僅是放大或縮小一些倍數而已。此向量便可說，是能呈現出此運算子之特徵或本質。

定義：設 $|a\rangle$ 與 $\hat{A}$ 為向量空間 V 中之一向量與運算子，若 $\hat{A}$ 滿足

$$\hat{A}|a\rangle = \lambda|a\rangle \tag{2.75}$$

λ 為純量，則 λ 和 $|a\rangle$ 分別稱為運算子 $\hat{A}$ 的**固有值**和**固有向量**（*eigenvalue and eigenvector*）。

在有限維空間中，運算子 $\hat{A}$ 可以空間之基底表示成矩陣形式 A。在此情形下，如何求得運算子 $\hat{A}$ 或其對應矩陣 A 的固有值和固有向量呢？由固有方程式

$$\hat{A}|a\rangle = \lambda|a\rangle = \lambda\hat{1}|a\rangle \tag{2.76}$$

移項後得固有方程式之另一形式

$$(\hat{A} - \lambda\hat{1})|a\rangle = |0\rangle \tag{2.77}$$

在自然基底 e 之矩陣表示，則可得

$$[(\hat{A} - \lambda\hat{1})]_e \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = (A - \lambda \mathrm{I}) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \tag{2.78}$$

由於 n 元一次聯立方程組之解，可由

Cramer **法則**：設 A 為 $n \times n$ 之矩陣，X 和 b 為 $n \times 1$ 之行矩陣。若矩陣 A 之行列式值 $\det A \neq 0$，則在 $AX = b$ 之線性方程組中，恰有唯一的解

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

其中 $x_i = \det\Delta_i / \det A$，$\Delta_i$ 為 A 之第 i 行以行矩陣 b 來替換後之矩陣，即

$$\Delta_i = \begin{pmatrix} a_{11} \cdots b_1 \cdots a_{1n} \\ a_{21} \quad b_2 \quad a_{2n} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ a_{n1} \cdots b_n \cdots a_{nn} \end{pmatrix} \leftarrow \text{第 } i \text{ 行} \tag{2.79}$$

求得。故對式(2.77)而言，若 $\det(A-\lambda \mathrm{I}) \neq 0$，則對 $|a\rangle$ 中所有分量 a_i 而言，其解

$$a_i = \frac{\det\Delta_i}{\det(A-\lambda \mathrm{I})} = 0 \tag{2.80}$$

而無法得到有意義的向量解。相反地，若要求式(2.77)有不為零之向量解 $|a\rangle$，則

$$\det(A-\lambda \mathrm{I}) = 0 \tag{2.81}$$

由此可得到以 λ 為變數的多項式，稱為矩陣 A 的**特徵多項方程式**（*characteristic polynomial*）。而**此方程式的根，即為固有值** λ。

固有值 $\lambda \equiv$ 特徵方程式 $\det(A-\lambda \mathrm{I}) = 0$ 之根

再將 λ 代回式(2.78)，即 $(A-\lambda \mathrm{I})a = 0$，求解 a，即可得到相對應的固有向量

$$a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$$

例 2.19

若一運算子之矩陣表示為 $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$，求 σ_y 之固有值與固有向量。

解 σ_y 之特徵方程式為

$$\det(\sigma_y - \lambda \mathrm{I}) = \begin{vmatrix} 0-\lambda & -i \\ i & 0-\lambda \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\lambda & -i \\ i & -\lambda \end{vmatrix}$$

得 $\lambda^2-1=0$ 或 $(\lambda+1)(\lambda-1)=0$，故固有值 $\lambda=1$ 或 -1。

(a) 對 $\lambda=1$，式 (2.78) 為

$$\begin{pmatrix}-\lambda & -i\\ i & -\lambda\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\ 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-a_1-i\,a_2\\ i\,a_1-a_2\end{pmatrix}$$

故 $a_2=i\,a_1$，取 $a_1=1$，則 $a_2=i$。得固有向量

$$|+\rangle_y=\begin{pmatrix}1\\ i\end{pmatrix}\rightarrow \text{歸一後為}\ \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ i\end{pmatrix}。$$

(b) 對 $\lambda=-1$，式 (2.78) 為

$$\begin{pmatrix}1 & -i\\ i & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\ 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_1-i\,a_2\\ i\,a_1+a_2\end{pmatrix}$$

故 $a_2=-i\,a_1$，取 $a_1=1$，則 $a_2=-i$。得固有向量

$$|-\rangle_y=\begin{pmatrix}1\\ -i\end{pmatrix}\rightarrow \text{歸一後為}\ \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ -i\end{pmatrix}。$$

例 2.20

在無限維複數函數空間 C^∞，求運算子 $\hat{D}=-i\dfrac{d}{dx}$ 之固有值與固有向量(或謂固有函數 *eigenfuction*)？

解 因 $\hat{D}$ 為一微分運算子，故得尋找一個函數，對 x 微分後仍與自身成正比者，此函數唯一的可能為指數函數 e^x 或 e^{ax}。茲由

$$\hat{D}\,e^{ax}=-i\frac{d}{dx}e^{ax}=-iae^{ax}$$

但若 a 為實數，則 $e^{ax}\rightarrow\infty$ $\begin{cases}\text{當 } a>0 \text{ 且 } x\rightarrow\infty \text{ 時}\\ \text{當 } a<0 \text{ 且 } x\rightarrow-\infty \text{ 時}\end{cases}$

所以 e^{ax} 並非為一正規（*regular*）的函數，亦不能為固有函數，故須取 a 為虛數，即 $e^{i\beta x}$，此處 β 為實數（可正、可負），此時

$$\hat{D}\,e^{i\beta x}=-i\frac{d}{dx}e^{i\beta x}=\beta\,e^{i\beta x}$$

故 $\hat{D}=-i\dfrac{d}{dx}$ 之固有值為 β，固有函數為 $e^{i\beta x}$。（若 β 為任意正實數，則 $\hat{D}$ 之固有值可為 β 或 $-\beta$，固有函數為 $e^{i\beta x},e^{-i\beta x}$）

【定理 2.4】

若 $\hat{H}$ 是一厄米特運算子，則 $\hat{H}$ 的固有值必為實數。

證 設 $\hat{H}$ 所滿足之固有值方程式為 $\hat{H}\,|a\rangle = \lambda\,|a\rangle$，則與向量 $\langle a|$ 內積後得

$$\langle a|\hat{H}|a\rangle = \lambda\langle a|a\rangle \tag{2.82}$$

等號兩邊同取複數共軛，得

$$\lambda^*\langle a|a\rangle = \langle a|\hat{H}|a\rangle^* = \langle a|\hat{H}^\dagger|a\rangle = \langle a|\hat{H}|a\rangle = \lambda\langle a|a\rangle \tag{2.83}$$

故 $\lambda^* = \lambda$，即固有值 λ 恆為實數。

此為厄米特運算子一個非常重要的性質，與以後量子力學中之物理量有很緊密的關係。

【定理 2.5】

若 $\hat{H}$ 是一厄米特運算子，則 $\hat{H}$ 不同固有值所對應的固有向量，必互相正交。

證 設 $\hat{H}$ 有二固有向量 $|a_1\rangle, |a_2\rangle$，分別對應不同之固有值 λ_1, λ_2，即

$$\hat{H}\,|a_1\rangle = \lambda_1\,|a_1\rangle \ , \ \hat{H}\,|a_2\rangle = \lambda_2\,|a_2\rangle \tag{2.84}$$

將上式左式與向量 $|a_2\rangle$ 內積，並利用厄米特運算子特性式(2.44)及定理 2.4，得

$$\begin{aligned}\lambda_1\langle a_2|a_1\rangle &= \langle a_2|\hat{H}|a_1\rangle \\ &= \langle a_1|\hat{H}|a_2\rangle^* = (\lambda_2\langle a_1|a_2\rangle)^* = \lambda_2\langle a_2|a_1\rangle\end{aligned} \tag{2.85}$$

或

$$(\lambda_1 - \lambda_2)\langle a_2|a_1\rangle = 0 \tag{2.86}$$

若二固有值相異，$\lambda_1 \neq \lambda_2$，則 $\langle a_2|a_1\rangle = 0$，即 $|a_1\rangle$ 與 $|a_2\rangle$ 正交。

2.8 矩陣的對角化——如何使運算子的表示最簡單

前節述及在不同的基底，運算子的矩陣表示亦將不同。而如何選取一種基底使運算子的矩陣形式最簡單——即僅對角線上有值，甚為重要，此種程序稱為**矩陣的對角化**（*diagonalization of matrix*）。下面將指出以原矩陣的固有向量為新基底，則運算子的矩陣表示將具最簡單的對角線形式。

【定理 2.6】

在 n 維之向量空間 V，若運算子 $\hat{T}$ 具有 ***n* 個線性獨立之固有向量** $|b_1\rangle,|b_2\rangle,\cdots,|b_n\rangle$，即有

$$\hat{T}\,|b_i\rangle=\lambda_i\,|b_i\rangle \tag{2.87}$$

λ_i 為其對應之固有值，且 $b=\{|b_1\rangle,|b_2\rangle,\cdots,|b_n\rangle\}$ 可為一基底，則運算子 $\hat{T}$ 對基底 b 之矩陣形式必為**對角線形式**，或稱 $\hat{T}$ 之矩陣被對角化，即

$$[\hat{T}]_b=\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2 & & 0 & 0\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots\\ 0 & 0 & & \lambda_{n-1} & 0\\ 0 & 0 & & 0 & \lambda_n\end{pmatrix}_b \tag{2.88}$$

證 由原基底 e 至新基底 b 之轉換矩陣為

$$P=(|b_1\rangle\,\big|\,|b_2\rangle\,\big|\cdots\big|\,|b_n\rangle) \tag{2.89}$$

則運算子 $\hat{T}$ 在基底 e 之矩陣表示 $[\hat{T}]$ 與 P 之乘積為

$$[\hat{T}]P=([\hat{T}]|b_1\rangle\,\big|\,[\hat{T}]|b_2\rangle\big|\cdots\big|\,[\hat{T}]|b_n\rangle)=(\lambda_1|b_1\rangle\,\big|\,\lambda_2|b_2\rangle\big|\cdots\big|\,\lambda_n|b_n\rangle)$$

$$=(|b_1\rangle\ |b_2\rangle\cdots|b_n\rangle)\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2 & & 0 & 0\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots\\ 0 & 0 & & \lambda_{n-1} & 0\\ 0 & 0 & & 0 & \lambda_n\end{pmatrix}=P\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2 & & 0 & 0\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots\\ 0 & 0 & & \lambda_{n-1} & 0\\ 0 & 0 & & 0 & \lambda_n\end{pmatrix}$$

上式兩端的左邊同乘 P^{-1} 得

$$P^{-1}[\hat{T}]P=\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & \cdots & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 & 0\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots\\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_{n-1} & 0\\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \lambda_n\end{pmatrix} \tag{2.90}$$

由定理 2.3 知，$P^{-1}[\hat{T}]P=[\hat{T}]_b$ 即為運算子 $\hat{T}$ 在新基底 b 之矩陣表示，且對角線上之元素恰為 $\hat{T}$ 之固有值，即

$$[\hat{T}]_b=\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & \cdots & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 & 0\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots\\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_{n-1} & 0\\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \lambda_n\end{pmatrix} \tag{2.91}$$

若矩陣 $[\hat{T}]_b$ 在基底 b 下具對角線形式，則運算子 $\hat{T}$ 作用在基底上之每一元素很快地便可看出，必滿足固有方程式，即

$$[\hat{T}]_b|b_i\rangle=\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots\\ 0 & \cdots & \lambda_i & 0\\ \vdots & \cdots & \vdots & \ddots\\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\ \vdots\\ 1\\ \vdots\\ 0\end{pmatrix}=\lambda_i\begin{pmatrix}0\\ \vdots\\ 1\\ \vdots\\ 0\end{pmatrix}=\lambda_i|b_i\rangle \tag{2.92}$$

若一運算子之固有值有特殊的物理意義時，如何以固有值來直接呈現或描述運算子的矩陣，以迅速顯示出其內涵，也成為運算子矩陣對角化的主要目的。

例 2.21

在 $\mathbb{R}^2$ 空間中，一運算子之矩陣表示為 $A=\begin{pmatrix}1 & -1\\ 2 & -1\end{pmatrix}$。求在哪個基底下，此運算子的矩陣表示可形成為對角線形式。

例 2.22

在 $\mathbb{R}^3$ 空間中，一運算子的矩陣形式為

$$A=\begin{pmatrix}1 & -3 & 3\\ 3 & -5 & 3\\ 6 & -6 & 4\end{pmatrix}$$

求在何基底下，此運算子的矩陣形式為對角線形式。

解 由特徵方程式(2.81)

$$\det(A-\lambda \mathrm{I})=\begin{vmatrix}1-\lambda & -3 & 3\\ 3 & -5-\lambda & 3\\ 6 & -6 & 4-\lambda\end{vmatrix}=0$$

$$\Rightarrow\ (\lambda+2)^2(\lambda-4)=0$$

得

$$\lambda=-2\ (\text{重根}),\ 4$$

代入固有值方程式，有

$$(A-\lambda \mathrm{I})\,|b\rangle=\begin{pmatrix}1-\lambda & -3 & 3\\ 3 & -5-\lambda & 3\\ 6 & -6 & 4-\lambda\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=0$$

對 $\lambda=-2$，得

$$\begin{pmatrix}1 & -1 & 1\\ 1 & -1 & 1\\ 2 & -2 & 2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=0$$

$$\Rightarrow\ x-y+z=0$$

由此關係，取二獨立向量

$$|b_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\ 0\\ -1\end{pmatrix},\ |b_2\rangle=\begin{pmatrix}1\\ 1\\ 0\end{pmatrix}$$

對 $\lambda = 4$，得

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 2 & -2 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} y = x \\ z = 2x \end{cases} \quad \text{取 } |b_3\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

若取 $b = \{|b_1\rangle, |b_2\rangle, |b_3\rangle\}$ 組成新基底，則由自然基底至此新基底之轉換矩陣為

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 2 \end{pmatrix}, \quad P^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1/2 & 3/2 & -1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

則運算子在新基底

$$b = \left\{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}\right\}$$

之矩陣表示為

$$A' = P^{-1}AP = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1/2 & 3/2 & -1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & -3 & 3 \\ 3 & -5 & 3 \\ 6 & -6 & 4 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}_b$$

為一對角線形式。此時

$$A'|b_1\rangle_b = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}_b \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_b = -2\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = -2|b_1\rangle_b$$

即 $|b_1\rangle$ 為 A' 之給出固有值為 -2 之固有向量，而 $|b_1\rangle$ 則為 A 給出固有值為 -2 之固有向量。

2.9 量子力學中兩個最重要的數學基本定理

量子力學中全部物理量均與厄米特運算子有密切關係，所以厄米特運算子的特性便顯得異常重要，底下兩個基本定理，也成為量子力學理論結構的重要骨架。

【基本定理 I 】

若 V 為有限維空間，則在 V 上任一厄米特運算子的固有向量，恆可做為空間 V 的基底。（*When V is finite-dimensional , it is always possible to form a basis with the eigenvectors of a Hermitian operator.*）

證 設有一厄米特運算子 $\hat{T}$ 作用在 n 維空間 V 上，並設 $\hat{T}$ 具有 n 個相異之固有值 $\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n$（或稱所對應之特徵方程式無重根），將此 n 個固有向量線性組合起來，若令其和為 0

$$c_1|b_1\rangle+\cdots+c_\ell|b_\ell\rangle+\cdots+c_n|b_n\rangle=0 \tag{2.93}$$

在與 $|b_\ell\rangle$ 內積後有

$$c_1\langle b_\ell|b_1\rangle+\cdots+c_\ell\langle b_\ell|b_\ell\rangle+\cdots+c_n\langle b_\ell|b_n\rangle=0 \tag{2.94}$$

則由定理 2.5 知，其所對應之固有向量 $|b_1\rangle,|b_2\rangle,\cdots,|b_n\rangle$ 彼此兩兩正交。或

$$c_1\cdot 0+\cdots+c_\ell\cdot 1+\cdots+c_n\cdot 0=c_\ell=0 \tag{2.95}$$

對所有 ℓ 均成立，即上式線性組合中每項係數 c_ℓ 均為 0。由定義知 $b=\{|b_1\rangle,|b_2\rangle,\cdots,|b_n\rangle\}$ 為一線性獨立集，而其個數有 n 個，恰與空間之維度 n 相同，故 b 可成為 V 之一組基底。

上述證明中，僅在相異固有值的情況下成立。然而在重根甚或無限多個固有值情形下，此定理依然正確。即若 λ_i 有 m 次重根，則對應 λ_i 仍可以找到 m 個彼此互為獨立的固有向量，如例題 **2.22** 所示。故得知厄米特運算子 $\hat{T}$ 之固有向量個數仍為 n 個，且彼此互為線性獨立，遂可形成一基底。此結果亦可擴展至無限維空間上，由於證明冗長，予以省略。

基本定理 I 有時亦可寫成如下形式：

設在一空間上的厄米特運算子 $\hat{H}$，其對應之固有值方程式為

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \ , \ n=1,2,\cdots \tag{2.96}$$

E_n 與 $|\varphi_n\rangle$ 分別為 $\hat{H}$ 之固有值與固有向量，則

$$\{|\varphi_1\rangle,|\varphi_2\rangle,\cdots,|\varphi_n\rangle,\cdots\} \tag{2.97}$$

為空間中之一完全集（*complete set*），即任一向量

$$|\Psi\rangle = \sum_{\ell=1}^{\infty} a_\ell|\varphi_\ell\rangle = a_1|\varphi_1\rangle + a_2|\varphi_2\rangle + \cdots + a_n|\varphi_n\rangle + \cdots \tag{2.98}$$

皆可以$\{|\varphi_1\rangle,|\varphi_2\rangle,\cdots,|\varphi_n\rangle,\cdots\}$的線性組合來表示，其中 a_ℓ 為純量。

所以，尋找空間中基底方法，除了檢驗給定之集合，是否為最大線性獨立集合外，如 2.1 節中之基底定義。另一種方法則不必如此檢驗，而**只要在此空間上引入任一厄米特運算子，尋找或求解其固有向量，則此固有向量之集合必為此空間之基底**，即

尋找空間之基底 ≡ 尋找厄米特運算子之固有向量

例 2.23

說明厄米特運算子 $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ 固有向量可為二維行矩陣空間之基底。

解 因 σ_y 之固有向量為（例題 2.19）

$$|+\rangle_y = \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \text{ 或 } \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad , \quad |-\rangle_y = \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \text{ 或 } \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$$

彼此正交。故此二線性獨立的集合 $\{|+\rangle_y, |-\rangle_y\}$，可為二維行矩陣空間之一組基底。

由基本定理 I 知，若一厄米特運算子 $\hat{T}$ 之固有向量所成之集合為 $b=\{|b_1\rangle,|b_2\rangle,\cdots,|b_n\rangle\}$，則 b 可為空間上之一組基底。又由定理 2.6 知，$\hat{T}$ 在此基底 b 之矩陣表示，必為對角線形式，其對角線上之元素則為固有值 $\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n$，即

$$[\hat{T}]_b=\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2 & & 0 & 0\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots\\ 0 & 0 & & \lambda_{n-1} & 0\\ 0 & 0 & & 0 & \lambda_n\end{pmatrix} \tag{2.91}$$

因此，基本定理 I 與定理 2.6 可結合寫成為下述之推廣定理：

【基本定理 I'】

作用在有限維空間中任意**一厄米特運算子**，其**矩陣表示永遠可寫成對角線形式**。（*Any matrix representation of a Hermitian operator acting in a finite dimensional vector space can always be brought into a diagonal form.*）

例 2.24

求 $\sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}$ 在何種基底下，可被轉換成對角線形式？

解 由例 **2.23** 知，若以 σ_y 之固有向量

$$|+\rangle_y=\begin{pmatrix}1\\ i\end{pmatrix}\ \text{及}\ |-\rangle_y=\begin{pmatrix}1\\ -i\end{pmatrix}$$

做為基底，則 σ_y 對此基底之矩陣表示，由定理 **2.3**，為

$$[\sigma_y]_{|\pm\rangle_y}=P^{-1}\sigma_y P=\begin{pmatrix}1 & 1\\ i & -i\end{pmatrix}^{-1}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 1\\ i & -i\end{pmatrix}$$

$$=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & -i\\ 1 & i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & -1\\ i & i\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}_{|\pm\rangle_y}$$

為一對角線形式。

由基本定理 I 知，若一厄米特運算子 $\hat{T}$ 之固有向量所成之集合為 $b=\{|b_1\rangle,|b_2\rangle,\cdots,|b_n\rangle\}$，則 b 可為空間上之一組基底。又由定理 2.6 知，$\hat{T}$ 在此基底 b 之矩陣表示，必為對角線形式，其對角線上之元素則為固有值 $\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n$，即

$$[\hat{T}]_b=\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2 & & 0 & 0\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots\\ 0 & 0 & & \lambda_{n-1} & 0\\ 0 & 0 & & 0 & \lambda_n\end{pmatrix} \tag{2.91}$$

因此，基本定理 I 與定理 2.6 可結合寫成為下述之推廣定理：

【基本定理 I'】

作用在有限維空間中任意**一厄米特運算子，其矩陣表示永遠可寫成對角線形式**。（*Any matrix representation of a Hermitian operator acting in a finite dimensional vector space can always be brought into a diagonal form.*）

例 2.24

求 $\sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}$ 在何種基底下，可被轉換成對角線形式？

解 由例 **2.23** 知，若以 σ_y 之固有向量

$$|+\rangle_y=\begin{pmatrix}1\\ i\end{pmatrix} \text{ 及 } |-\rangle_y=\begin{pmatrix}1\\ -i\end{pmatrix}$$

做為基底，則 σ_y 對此基底之矩陣表示，由定理 **2.3**，為

$$[\sigma_y]_{|\pm\rangle_y}=P^{-1}\sigma_y P=\begin{pmatrix}1 & 1\\ i & -i\end{pmatrix}^{-1}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 1\\ i & -i\end{pmatrix}$$

$$=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & -i\\ 1 & i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & -1\\ i & i\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}_{|\pm\rangle_y}$$

為一對角線形式。

對 $\lambda=0$，有 $b=0, a=c$；對 $\lambda=\sqrt{2}$，有 $a=-c=1, b=\sqrt{2}\,i$；對 $\lambda=-\sqrt{2}$，則有 $a=-c=1, b=-\sqrt{2}\,i$。則歸一化之固有向量

$$|x_1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix},\ |x_2\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}\,i\\-1\end{pmatrix},\ |x_3\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{2}\,i\\-1\end{pmatrix}$$

由自然基底 e 至新基底 $X=\{|x_1\rangle,|x_2\rangle,|x_3\rangle\}$ 之轉換矩陣為

$$P=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\sqrt{2}&1&1\\0&\sqrt{2}\,i&-\sqrt{2}\,i\\\sqrt{2}&-1&-1\end{pmatrix}$$

故 H 在新基底 X 之矩陣表示為

$$H'=P^{\dagger}HP=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\sqrt{2}&0&\sqrt{2}\\1&-\sqrt{2}\,i&-1\\1&\sqrt{2}\,i&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-i&0\\i&0&-i\\0&i&0\end{pmatrix}\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\sqrt{2}&1&1\\0&\sqrt{2}\,i&-\sqrt{2}\,i\\\sqrt{2}&-1&-1\end{pmatrix}$$

$$=\frac{1}{4}\begin{pmatrix}\sqrt{2}&0&\sqrt{2}\\1&-\sqrt{2}\,i&-1\\1&\sqrt{2}\,i&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&\sqrt{2}&-\sqrt{2}\\0&2i&2i\\0&-\sqrt{2}&\sqrt{2}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&\sqrt{2}&0\\0&0&-\sqrt{2}\end{pmatrix}$$

具對角線形式。

在描述電子狀態時，除了可指定其空間波函數，為何也可同時指定此電子之自旋為向上或向下？為何氫原子的波函數同時可給出能量量子數（n）、軌道角動量量子數（ℓ）與磁量子數（m），卻不能同時指出軌道角動量沿著 x、y 方向之量子數值（ℓ_x、ℓ_y），這些原因都可由下述之重要定理來詮釋。

【基本定理Ⅱ】

二厄米特運算子 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 彼此**可交換**，則此空間上可建立一組基底，**同時為運算子 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 之固有向量。**（*If two Hermitian operators $\hat{A}$, $\hat{B}$ commute, one can construct an orthonormal basis of the state space with eigenvectors common to $\hat{A}$ and $\hat{B}$*）

亦即，若空間中之基底由 $\hat{A}$ 運算子之固有向量所形成，且 $\hat{A}$ 與第二個運算子 $\hat{B}$ 可交換，則它們必定也是 $\hat{B}$ 運算子的固有向量。再進一步，由定理 2.6，因以 $\hat{A}$ 運算子之固有向量為基底來表示 $\hat{A}$ 時，$\hat{A}$ 將為對角線形式，若 $\hat{A}$ 與 $\hat{B}$ 可交換，則以相同基底來表示 $\hat{B}$ 時，$\hat{B}$ 亦為對角線形式。換言之，若 $\hat{A}$ 與 $\hat{B}$ 可交換，則可任取其中一運算子的固有向量為基底，使得兩運算子的矩陣形式均同時為對角線形式；或言，可將 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 一起對角化。因此，基本定理 II 與定理 2.6 可結合寫成如下形式：

【基本定理 II'】

二厄米特運算子 $\hat{A}$，$\hat{B}$，**若** $\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$，**則它倆可同時被對角化。**

（*If two Hermitian operators* $\hat{A}$，$\hat{B}$ *commute，then they can be simultaneously diagonizable.*）

證 取厄米特運算子 $\hat{A}$ 之正交歸一固有向量 $|a_1\rangle,|a_2\rangle,\cdots,|a_n\rangle$ 所成之集合，由基本定理 I 它們可成為一組基底 a，且由定理 2.3 或式(2.100)，其對應之轉換矩陣 P 可使運算子 $\hat{A}$，在基底 a 上之矩陣表示為對角線形式 D，即

$$P^{\dagger}AP=D$$

其中 A 為運算子 $\hat{A}$ 在原先自然基底上之矩陣表示。則運算子 $\hat{B}$ 以基底 a 之矩陣表示為 $P^{\dagger}BP=E$，其中 B 為運算子 $\hat{B}$ 在自然基底上之矩陣表示。我們欲證 E 必定也是對角線形式。

因運算子 $\hat{A}$ 與 $\hat{B}$ 或對應矩陣 A 與 B 可交換，即 $AB-BA=0$，則

$$0=P^{\dagger}(AB-BA)P=P^{\dagger}APP^{\dagger}BP-P^{\dagger}BPP^{\dagger}AP=DE-ED$$

式中使用了 $P^{\dagger}P=1=P^{-1}P$，而上式矩陣之第 ij 矩陣元為

$$0=(DE-ED)_{ij}=\sum_{\ell=1}^{n}D_{i\ell}E_{\ell j}-\sum_{\ell=1}^{n}E_{i\ell}D_{\ell j}=D_{ii}E_{ij}-E_{ij}D_{jj}=E_{ij}(D_{ii}-D_{jj})$$

式中引用了 D 為對角線形之條件。故在 $i\neq j$ 且運算子 $\hat{A}$ 之固有值 λ_{ℓ} 皆相異時，即 $D_{ii}=\lambda_i\neq\lambda_j=D_{jj}$，則必有 $E_{ij}=0$，即 E 之非對角線元素皆為 0，所以 E 也必具對角線形式。

此表示運算子 $\hat{B}$ 以 $\hat{A}$ 之固有向量集合 $a=\{|a_1\rangle,|a_2\rangle,\cdots,|a_n\rangle\}$ 為基底之矩陣形式為對角線形 E，即對 a 中之任一向量 $|a_\ell\rangle$，有

$$[\hat{B}]_a|a_\ell\rangle_a=\begin{pmatrix}E_{11}&0&0\\ \vdots&\ddots&\vdots\\ 0&E_{\ell\ell}&0\\ \vdots&\vdots&\ddots\\ 0&0&E_{mn}\end{pmatrix}_a\begin{pmatrix}0\\ \vdots\\ 1\\ \vdots\\ 0\end{pmatrix}_a=E_{\ell\ell}\begin{pmatrix}0\\ \vdots\\ 1\\ \vdots\\ 0\end{pmatrix}_a=E_{\ell\ell}|a_\ell\rangle_a$$

換言之，任一向量 $|a_\ell\rangle$ 亦為 $\hat{B}$ 之固有向量。故基本定理 II 亦得證。

上述證明僅在固有值相異，以及有限維空間之條件下方成立。然對固有值有重覆時，甚至在無限維空間中，上述定理仍然成立。由於證明複雜，茲予省略。

例 2.26

有一運算子在自然基底 $e=\{|e_1\rangle,|e_2\rangle\}$ 之矩陣表示為

$$\sigma_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix},\ \sigma_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$$

則 σ_z 之固有向量可否為 σ_x 之固有向量？

解 因 $\sigma_z\sigma_x=\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}\neq\sigma_x\sigma_z=\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$，故 σ_z 之固有向量

$$|+\rangle=|e_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\ \text{及}\ |-\rangle=|e_2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

不能同時為 σ_x 之固有向量。我們可直接以 σ_x 作用在 σ_z 之固有向量 $|+\rangle,|-\rangle$ 上來檢驗，

$$\sigma_x|+\rangle=\sigma_x\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\neq|+\rangle\ \text{及}\ \sigma_x|-\rangle=\sigma_x\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\neq|-\rangle$$

故 $|+\rangle,|-\rangle$ 不是 σ_x 之固有向量。

例 2.27

若兩運算子 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 之矩陣表示為

$$A=\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix},\ B=\begin{pmatrix}1&0&1\\0&2&0\\1&0&1\end{pmatrix}$$

則 $\hat{A}$ 之固有向量可否同時為 $\hat{B}$ 之固有向量？

解 因

$$AB=\begin{pmatrix}0&2&0\\2&0&2\\0&2&0\end{pmatrix}=BA$$

彼此可互換。故由基本定理Ⅱ知，$\hat{A}$ 之固有向量可同時為 $\hat{B}$ 之固有向量。進一步而言，由 $\hat{A}$ 之固有值 $0,\sqrt{2},-\sqrt{2}$ 所對應之固有向量

$$|a_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix},\ |a_2\rangle=\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}\\1\end{pmatrix},\ |a_3\rangle=\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{2}\\1\end{pmatrix}$$

可發現它們在 $\hat{B}$ 作用下有

$$\hat{B}|a_1\rangle=0|a_1\rangle\ ,\ \hat{B}|a_2\rangle=2|a_2\rangle\ ,\ \hat{B}|a_1\rangle=2|a_2\rangle$$

故 $|a_1\rangle,|a_2\rangle,|a_3\rangle$ 亦為 $\hat{B}$ 之固有向量。若以 $a=\{|a_1\rangle,|a_2\rangle,|a_3\rangle\}$ 為基底，表示運算子 $\hat{A}$ 與 $\hat{B}$，可得

$$A'=[\hat{A}]_a=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&\sqrt{2}&0\\0&0&-\sqrt{2}\end{pmatrix}$$

$$B'=[\hat{B}]_a=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&2&0\\0&0&2\end{pmatrix}$$

皆為對角線形式，或謂同時被 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 共同之固有向量對角化了。

例 2.28

在連續無限可微函數空間 $\mathbb{C}^3$，若二運算子為

$$\hat{A} = x \quad , \quad \hat{B} = i\frac{d}{dx}$$

則 $\hat{A}$ 與 $\hat{B}$ 是否可同時擁有共同之固有函數？

解 若 $f(x) \in \mathbb{C}^3$，則 $\hat{A}\hat{B}$ 與 $\hat{B}\hat{A}$ 作用在函數 $f(x)$ 上分別為

$$\hat{A}\hat{B}\, f(x) = (ix\frac{d}{dx}) f(x)$$

$$\hat{B}\hat{A}\, f(x) = (i\frac{d}{dx}x)\, f(x) = i\, f(x) + ix\frac{d}{dx} f(x) \neq \hat{A}\hat{B}\, f(x)$$

故 $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ 或 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 二運算子不可交換，由基本定理Ⅱ，因此無法存在一函數，可同時為 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 之固有函數。由上二式，進一步可知

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\, f(x) = -i\, f(x)$$

即

$$[\hat{A}, \hat{B}] = [x,\ i\frac{d}{dx}] = -i$$

National Taiwan Normal University

Quantum Mechanics – Referenced Homework 2 *10-28-2016*

1. In R^3 space, there are two basis sets, the standard basis e and the basis

$$b = \{|b_1\rangle, |b_2\rangle, |b_3\rangle\} = \{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}\}.$$

An operator $\hat{T} : R^3 \to R^3$ is given as

$$\hat{T}|e_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{T}|e_2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{T}|e_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}.$$

(a) Find the matrix form $[\hat{T}]_e$ for the operator $\hat{T}$ under the basis e. (5%)

(b) Find the matrix form of $[\hat{T}]_b$ for the operator $\hat{T}$ under the basis b. (15%)

(c) Show the if

$$[\hat{T}]_e|a\rangle_e = |c\rangle_e \quad and \quad [\hat{T}]_b|a\rangle_b = |d\rangle_b$$

where

$$|a\rangle_e = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

then $|c\rangle_e$ and $|d\rangle_b$ represent the same vector. (15%)

2. Can the following matrix be diagonalized

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}?$$

If yes, find its form; if not, give the reason. (20%)

3. Consider two operators $\hat{\sigma}_x$ and $\hat{\sigma}_y$ depicted by

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

What is the matrix representation of $\hat{\sigma}_y$ if $\hat{\sigma}_x$ is expressed as the diagonalized form. (20%)

4. (a) Diagonalize matrix $\mathbf{A}$ if it is expressed as (15%)

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1-i \\ 0 & 2 & 0 \\ 1+i & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

(b) Under what kind of basis can $\mathbf{A}$ be put into the diagonalized form? (10%)

因此，對微觀世界中的量子系統，我們也可提出類似的問題：

(一) 在時間為 t_0 時，如何描述系統的量子狀態？

(二) 知道量子狀態後，如何預測在 t_0 時各種不同物理量的測量結果？

(三) 知道時間為 t_0 的量子狀態後，如何得出在其它時間 t 的量子狀態？

底下所列的理論，是上世紀初由許多物理學家，歷經長時間後共同歸納建立的原理。一如希臘的幾何學，是總結前人的觀測所完成的系統。這些嚴謹的理論——公設系統，到目前為止，尚未發現任何不合理之處，故一直沿用至今。所有對量子世界的思考，必須要從這些公設出發，也須受到它們的約束、檢視，也唯有透過這些公設思考，才能做出有效的運算和正確的預測。

【量子公設一】

在一特定時間 t_0，物理系統的狀態，可由狀態空間 ε 中的某特定元素 $|\psi(t_0)\rangle$ 來定義。

At a fixed time t_0, the state of a physical system is defined by specifying a ket $|\psi(t_0)\rangle$ belonging to the state space ε.

即系統在某一時間的**狀態**(*state*)，可以左向量 $|\psi(t_0)\rangle$ 或波函數來表示。而事實上，**所有我們能說的也只是波函數，但一旦我們知道系統的波函數，我們就幾乎可知道有關此系統的所有事情。**

為何狀態 $|\psi\rangle$ 與波函數 $\psi(x)$ 常可以交互使用呢？因在基底向量為 $|x\rangle$ 的一維坐標空間中，由完備性關係知

$$\mathrm{I}=\sum_{i=1}^{N}|e_i\rangle\langle e_i| \quad 或 \quad \mathrm{I}=\int_{-\infty}^{\infty}|x\rangle\langle x|\,dx \tag{3.5}$$

則 $|\psi\rangle$ 投影在 $|x\rangle$ 上的振幅為

$$\langle x|\psi\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\langle x|x'\rangle\langle x'|\psi\rangle\,dx'=\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-x')\langle x'|\psi\rangle\,dx' \tag{3.6}$$

又由狄拉克 δ- 函數之定義或性質：

$$\psi(x) \equiv\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-x')\psi(x')\,dx' \tag{3.7}$$

比較上二式可得 $$\langle x|\psi\rangle = \psi(x) \tag{3.8}$$

即一質點之位置**波函數** $\psi(x)$ **，即是此質點之狀態** $|\psi\rangle$ **在某一位置狀態** $|x\rangle$ **上之投影值，或機率振幅。**

例 3.1

寫出被侷限在長度 L 之無限位能井裡質點的一般狀態。

解 長度 L 之無限位能井裡質點的一般狀態 $\varphi(x)$ ，是以

$$\{\, u_n = \sin\frac{n\pi}{L}x \,\}$$

為基底的函數空間中的某一元素來表示，即是以

$$\varphi(x) = c_1 \sin\frac{\pi}{L}x + c_2 \sin\frac{2\pi}{L}x + \cdots + c_n \sin\frac{n\pi}{L}x + \cdots$$

來表示，其中 $0 \le x \le L$ ，且 $c_1, c_2, \cdots, c_n \cdots$ 由實驗值來決定。

例 3.2

寫出任意電子的狀態波函數。

解 任意電子的狀態含有空間部份與自旋部分。即

$$\psi(x, y, z, s) = \text{空間波函數} \times \text{自旋波函數} = \psi(x, y, z) \times \chi_s$$

其中自旋波函數 χ_s 是以

$$\left\{ |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},\ |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

為基底的向量空間中之某一元素，即是以

$$\chi_s = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

來表示，而 a, b 則由實驗值決定。

由此二例顯示，在量子力學中，最常使用的有兩種狀態空間；一為可微分的連續函數，所形成的函數空間。另一為行矩陣，所形成的有限維矩陣空間。因此，**微觀世界中的物理狀態，不是以位置函數，就是以行矩陣狀態來表示。**

3.2 物理量

物理學家在二十世紀最重要的成就之一，就是正確的找到，相對應於基本物理量的運算子形式。

【量子公設二】

任何可測量的物理量 A，皆可以作用在狀態空間 ε 上的運算子 $\hat{A}$ 來描述；且此運算子必為一厄米特運算子。

Every measurable physical quanity A is described by an operator $\hat{A}$ acting in ε; this operator is an observable (or Hermitian).

先從最基本的位置物理量，開始著手。量子力學中的**位置** x 是由**運算子** $\hat{X}$ 來描述，它**作用在位置狀態** $|x\rangle$ **，所得之固有值為位置值** x **，**即

$$\hat{X}|x\rangle = x|x\rangle \tag{3.9}$$

因為如此定義是最符合直觀意義的。同理，**動量運算子** $\hat{P}$ **作用在動量狀態** $|p\rangle$ **，所得之固有值為動量值** p **，**即

$$\hat{P}|p\rangle = p|p\rangle \tag{3.10}$$

那麼，**動量運算子** $\hat{p}$ **作用在位置狀態** $|x\rangle$ **上，是何形式**？對一狀態 $|p\rangle$，動量作用在其上，則在位置狀態 $|x\rangle$ 之振幅為：

$$\begin{aligned}\langle x|\hat{P}|\varphi\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty}\langle x|\hat{P}|p\rangle\langle p|\varphi\rangle\,dp = \int_{-\infty}^{\infty} p\,\langle x|p\rangle\,\varphi(p)\,dp \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ipx/\hbar}\,p\varphi(p)\,dp\end{aligned} \tag{3.11}$$

此處，我們使用了一動量固有態 $|p\rangle$ 在位置 $|x\rangle$ 出現之機率振幅為

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar} \tag{3.12}$$

一如單頻的正弦波在某一位置上的振幅。另一方面，若定義位置波函數 $\varphi(x)$

之 *Fourier* 轉換為

$$\varphi(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{ipx/\hbar}\varphi(p)dp \tag{3.13}$$

對 $\varphi(x)$ 取一次導數得

$$\frac{d}{dx}\varphi(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial x}(e^{ipx/\hbar})\ \varphi(p)dp=\frac{i}{\hbar}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{ipx/\hbar}p\ \varphi(p)dp$$

比較上式與式(3.11)可得

$$\langle x|\hat{P}|\varphi\rangle=-i\hbar\frac{d}{dx}\varphi(x)=-i\hbar\frac{d}{dx}\langle x|\varphi\rangle \tag{3.14}$$

即 $$\langle x|\hat{P}=-i\hbar\frac{d}{dx}\langle x| \quad \text{或} \quad \hat{P}|x\rangle=-i\hbar\frac{d}{dx}|x\rangle \tag{3.15}$$

故在位置空間上，動量運算子即對應於

$$\hat{P}\to-i\hbar\frac{d}{dx} \quad \text{或} \quad \hat{\boldsymbol{P}}=-i\hbar\nabla \tag{3.16}$$

而軌道角動量 $(\vec{L})$ 與自旋角動量為 $(\vec{S})$，則被發現為

$$\vec{L}\to\hat{L}^2=2\hbar^2\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix},\ \vec{S}\to\hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} \tag{3.17}$$

其中，L 與 S 分別僅取 1 與 $\frac{1}{2}$ 為代表。

同理，由位置、動量和角動量所組成的任意的古典物理量，也就對應於將這些組成量轉變成運算子，而形成量子物理量，即古典物理量藉

$$Q(\vec{r},\vec{p},\vec{\ell})\to\hat{Q}(\hat{R},\hat{P},\hat{L}) \tag{3.18}$$

而得到量子物理量。

上述位置與動量因作用在函數空間，故其運算子形式為微分形式，而軌道與自旋角動量的實驗值，因被測得為分離值，故所得對應的運算子形式為矩陣形式。

另一方面，運算子若要有意義，則必須為厄米特運算子，因為厄米特運算子的固有值永遠為實數，而下一節即會說明為何必須要求為實數。由數學基本定理 I 給定任一作用在狀態空間 ε 上之厄米特運算子，其固有向量必可形成為空間 ε 之基底。因此，一旦選定一物理量，此物理量的固有向量就可描述此空間之任一狀態。**物理量運算子不僅給出其本身所代表的意涵，也決定出空間的表示方法。**

例 3.3

求在受到外加均勻磁場 $\vec{B}$ 之作用下，氫原子產生出額外能量的運算子形式。

解 於氫原子系統中，在受到外加均勻磁場 $\vec{B}$ 之作用下，將造成精細結構現象，分裂產生出新的額外能量 $E=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$，其中 $\vec{\mu}$ 為電子在氫原子核上所產生的磁偶極矩，其值為

$$\vec{\mu}=i\vec{A}=\frac{-e}{(2\pi r/v)}\cdot\pi r^2\vec{n}=-\frac{e}{2}(\vec{r}\times\vec{v})=-\frac{e}{2m}\vec{L}$$

此處 e 與 m 分別表示，電子之電量與質量大小，$\vec{n}$ 為運動電子所在平面的法線方向，$\vec{L}$ 為軌道動量，則古典物理的磁位能，轉變成量子物理的位能，就在形成底下的對應運算子。

【古典物理】		【量子物理】
$E=\frac{e}{2m}\vec{L}\cdot\vec{B}=\frac{eB}{2m}L_z$	$\Rightarrow$	$\hat{H}=\frac{eB}{2m}\hat{L}_z$

此處 z 軸為外加磁場之方向，即 $\vec{B}=B\vec{e}_z$。且能量運算子 $\hat{H}$ 或 $\hat{L}_z$ 運算子之固有狀態，必為所考慮之精細構造空間的基底。

1. A Position operator $\hat{X}$ is a Hermitian operator, so its eigenvectors form a basis of its corresponding space. But what are their eigenvectors? No one is able to find them within the regular Hilbert space, i.e.

$$\boxed{\hat{X}|?\rangle = x|?\rangle}$$

2. Any function $\phi(x)$ can be expressed by its basis $u_n(x)$ as

$$\phi(x) = \sum c_n u_n(x).$$

On the other hand, from the properties of Dirac's δ-function

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0), \qquad \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a)$$

and the Fourier's transformation, we may have

$$\phi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx'\phi(x')\delta(x-x'), \qquad \phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty} dp\phi(p)e^{ipx/\hbar}$$

where $\phi(x')$ and $\phi(p)$ can be treated as the expansion coefficients c_n. Then, one may build up the following relations

Basis (irregular function)	$\leftrightarrow$	State space (non Hilbert space)
$\delta(x-x')$	$\leftrightarrow$	$\|x\rangle$
$(1/\sqrt{2\pi\hbar})e^{ipx/\hbar}$	$\leftrightarrow$	$\|p\rangle$

3. The collection of $|x\rangle$ forms a basis of its corresponding space, named as the **position space**. By the similarity to the finite dimensional vector space, one has

$$\hat{1} = \sum_{i=1}^{n} |e_i\rangle\langle e_i|, \qquad \boxed{\hat{1} = \int_{-\infty}^{\infty} dx|x\rangle\langle x|}$$

$$\Rightarrow \qquad \boxed{|\phi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx|x\rangle\langle x|\phi\rangle}$$

where we should not treat $\langle x|\phi\rangle$ as an inner product, because $|x\rangle$ and $|\phi\rangle$ do not belong to the same space. It is a kind of expansion coefficient. Similarly, we may also have

$$\langle\phi| = \int_{-\infty}^{\infty} dx'\langle\phi|x'\rangle\langle x'|$$

4. By the requirement of having the finite inner product of any state $|\phi\rangle$ to itself, say 1, then, with the definition of the inner product of a regular function, we obtain

$$\langle\phi|\phi\rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty}\phi^*(x)\phi(x)dx = 1 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}dxdx'\langle\phi|x'\rangle\langle x'|x\rangle\langle x|\phi\rangle$$

The only way to make the above equation meaningful is to set

$$\boxed{\langle x'|x\rangle = \delta(x-x').}$$

so that

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi^*(x)\phi(x)dx = 1 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}dxdx'\langle\phi|x'\rangle\delta(x-x')\langle x|\phi\rangle$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty}dx\langle x|\phi\rangle(\int_{-\infty}^{\infty}dx'\langle\phi|x'\rangle\delta(x-x')) = \int_{-\infty}^{\infty}dx\langle\phi|x\rangle\langle x|\phi\rangle$$

Furthermore, from two ends of the above equality, we may also reach the meaning of the expansion coefficient or the "inner product", in non-strict sense, $\langle x|\phi\rangle$, which is

$$\boxed{\langle x|\phi\rangle \equiv \phi(x)}$$

5. The physical application of

$$\boxed{\hat{X}|x\rangle = x|x\rangle}, \qquad \text{or} \qquad \hat{X}|x'\rangle = x'|x'\rangle$$

can be seen as follows

$$\boxed{\hat{X}\phi(x)} = \hat{X}\langle x|\phi\rangle = \hat{X}^\dagger\langle x|\phi\rangle = \langle x|\hat{X}^\dagger|\phi\rangle = \boxed{\langle x|\hat{X}|\phi\rangle} = \int_{-\infty}^{\infty}\langle x|\hat{X}|x'\rangle\langle x'|\phi\rangle dx'$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty}x'\langle x|x'\rangle\phi(x')dx' = \int_{-\infty}^{\infty}x'\phi(x')\delta(x-x')dx' = \boxed{x\phi(x)}.$$

6. The representation of a momentum operator in the position space:

$$\boxed{\hat{P}\phi(x)} = \hat{P}\langle x|\phi\rangle = \hat{P}^\dagger\langle x|\phi\rangle = \langle x|\hat{P}^\dagger|\phi\rangle = \boxed{\langle x|\hat{P}|\phi\rangle} = \int_{-\infty}^{\infty}\langle x|\hat{P}|p\rangle\langle p|\phi\rangle dp$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}p\langle x|p\rangle\phi(p)dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}p\phi(p)e^{ipx/\hbar}dp = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\phi(p)e^{ipx/\hbar}dp) = \boxed{-i\hbar\frac{d}{dx}\phi(x)}$$

$\Rightarrow$ $\boxed{\hat{P} = -i\hbar\frac{d}{dx}}$, where the plane wave amplitude $\boxed{\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar}}$ is applied.

National Taiwan Normal University

Quantum Mechanics - Quiz 1 *11:50-12:10* *11-1-2016*

1. In a 3-dimensional real space R^3, find out the matrix representation of the inversion with respect to the origin in R^3 space. (35%)

2. In R^2 space, the original and new base are as follows, respectively.

$$b = \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} \right\}, \quad d = \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

   (a) What is the transition matrix from b to d? (25%)

   (b) If a state

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix},$$

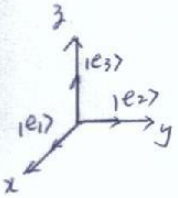
   in basis b, what is the form of $|\alpha\rangle$ in basis d? (40%)

I.D. #:

National Taiwan Normal University

Quantum Mechanics - Quiz 1 *11:50-12:10* *11-1-2016* Name:

1. In a 3-dimensional real space R^3, find out the matrix representation of the inversion with respect to the origin in R^3 space. (35%)



$|e_1\rangle \longrightarrow -|e_1\rangle = -1|e_1\rangle + 0|e_2\rangle + 0|e_3\rangle$

$|e_2\rangle \longrightarrow -|e_2\rangle = 0|e_1\rangle - 1|e_2\rangle + 0|e_3\rangle$

$|e_3\rangle \longrightarrow -|e_3\rangle = 0|e_1\rangle + 0|e_2\rangle - 1|e_3\rangle$

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

(若直接寫答案，無 $|e_1\rangle, |e_2\rangle, |e_3\rangle$ 在反射作用後之結果，二給15%)

2. In R^2 space, the original and new base are as follows, respectively.

$$b = \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} \right\}, \quad d = \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

(a) What is the transition matrix from b to d? (25%)

(b) If a state

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix},$$

in basis b, what is the form of $|\alpha\rangle$ in basis d? (40%)

(a) $|d_1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = P_{11}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + P_{21}\begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{11} \\ -P_{21} \end{pmatrix} \Rightarrow P_{21} = -1,\ P_{11} = 0$

$|d_2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = P_{12}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + P_{22}\begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{12} \\ -P_{22} \end{pmatrix} \Rightarrow P_{22} = -1,\ P_{12} = 1$

Transition matrix $= P = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$

(b) ① $|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}_b = 1\cdot\underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}}_{|b_1\rangle} + 2\underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix}}_{|b_2\rangle} = \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \end{pmatrix} = a\underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}}_{|d_1\rangle} + c\underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_{|d_2\rangle} = \begin{pmatrix} c \\ a+c \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} c = 1 \\ a = -3 \end{matrix}$

故 $|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} -3 \\ 1 \end{pmatrix}_d$

或 ② $|\alpha\rangle_d = P^{-1}_{b\to d}|\alpha\rangle_b = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}^{-1}\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}_b = \left(\frac{1}{1}\right)\begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3 \\ 1 \end{pmatrix}_d$

1. A Position operator $\hat{X}$ is a Hermitian operator, so its eigenvectors form a basis of its corresponding space. But what are their eigenvectors? No one is able to find them within the regular Hilbert space, i.e.

$$\boxed{\hat{X}|?\rangle = x|?\rangle}$$

2. Any function $\phi(x)$ can be expressed by its basis $u_n(x)$ as

$$\phi(x) = \sum c_n u_n(x).$$

On the other hand, from the properties of Dirac's δ-function

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0), \qquad \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a)$$

and the Fourier's transformation, we may have

$$\phi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx'\phi(x')\delta(x-x'), \qquad \phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty} dp\phi(p)e^{ipx/\hbar}$$

where $\phi(x')$ and $\phi(p)$ can be treated as the expansion coefficients c_n. Then, one may build up the following relations

Basis (irregular function)	$\leftrightarrow$	State space (non Hilbert space)
$\delta(x-x')$	$\leftrightarrow$	$\|x\rangle$
$(1/\sqrt{2\pi\hbar})e^{ipx/\hbar}$	$\leftrightarrow$	$\|p\rangle$

3. The collection of $|x\rangle$ forms a basis of its corresponding space, named as the **position space**. By the similarity to the finite dimensional vector space, one has

$$\hat{1} = \sum_{i=1}^{n} |e_i\rangle\langle e_i|, \qquad \boxed{\hat{1} = \int_{-\infty}^{\infty} dx|x\rangle\langle x|}$$

$$\Rightarrow \qquad \boxed{|\phi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx|x\rangle\langle x|\phi\rangle}$$

where we should not treat $\langle x|\phi\rangle$ as an inner product, because $|x\rangle$ and $|\phi\rangle$ do not belong to the same space. It is a kind of expansion coefficient. Similarly, we may also have

$$\langle\phi| = \int_{-\infty}^{\infty} dx'\langle\phi|x'\rangle\langle x'|$$

4. By the requirement of having the finite inner product of any state $|\phi\rangle$ to itself, say 1, then, with the definition of the inner product of a regular function, we obtain

$$\langle\phi|\phi\rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty}\phi^*(x)\phi(x)dx = 1 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}dxdx'\langle\phi|x'\rangle\langle x'|x\rangle\langle x|\phi\rangle$$

The only way to make the above equation meaningful is to set

$$\boxed{\langle x'|x\rangle = \delta(x-x').}$$

so that

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi^*(x)\phi(x)dx = 1 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}dxdx'\langle\phi|x'\rangle\delta(x-x')\langle x|\phi\rangle$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty}dx\langle x|\phi\rangle(\int_{-\infty}^{\infty}dx'\langle\phi|x'\rangle\delta(x-x')) = \int_{-\infty}^{\infty}dx\langle\phi|x\rangle\langle x|\phi\rangle$$

Furthermore, from two ends of the above equality, we may also reach the meaning of the expansion coefficient or the "inner product", in non-strict sense, $\langle x|\phi\rangle$, which is

$$\boxed{\langle x|\phi\rangle \equiv \phi(x)}$$

5. The physical application of

$$\boxed{\hat{X}|x\rangle = x|x\rangle}\,, \qquad \text{or} \qquad \hat{X}|x'\rangle = x'|x'\rangle$$

can be seen as follows

$$\boxed{\hat{X}\phi(x)} = \hat{X}\langle x|\phi\rangle = \hat{X}^\dagger\langle x|\phi\rangle = \langle x|\hat{X}^\dagger|\phi\rangle = \boxed{\langle x|\hat{X}|\phi\rangle} = \int_{-\infty}^{\infty}\langle x|\hat{X}|x'\rangle\langle x'|\phi\rangle dx'$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty}x'\langle x|x'\rangle\phi(x')dx' = \int_{-\infty}^{\infty}x'\phi(x')\delta(x-x')dx' = \boxed{x\phi(x)}.$$

6. The representation of a momentum operator in the position space:

$$\boxed{\hat{P}\phi(x)} = \hat{P}\langle x|\phi\rangle = \hat{P}^\dagger\langle x|\phi\rangle = \langle x|\hat{P}^\dagger|\phi\rangle = \boxed{\langle x|\hat{P}|\phi\rangle} = \int_{-\infty}^{\infty}\langle x|\hat{P}|p\rangle\langle p|\phi\rangle dp$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}p\langle x|p\rangle\phi(p)dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}p\phi(p)e^{ipx/\hbar}dp = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\phi(p)e^{ipx/\hbar}dp) = \boxed{-i\hbar\frac{d}{dx}\phi(x)}$$

$\Rightarrow$ $\boxed{\hat{P} = -i\hbar\frac{d}{dx}}$, where the plane wave amplitude $\boxed{\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar}}$ is applied.

1. A Position operator $\hat{X}$ is a Hermitian operator, so its eigenvectors form a basis of its corresponding space. But what are their eigenvectors? No one is able to find them within the regular Hilbert space, i.e.

$$\boxed{\hat{X}|?\rangle = x|?\rangle}$$

2. Any function $\phi(x)$ can be expressed by its basis $u_n(x)$ as

$$\phi(x) = \sum c_n u_n(x).$$

On the other hand, from the properties of Dirac's δ-function

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0), \qquad \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a)$$

and the Fourier's transformation, we may have

$$\phi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx'\phi(x')\delta(x-x'), \qquad \phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty} dp\phi(p)e^{ipx/\hbar}$$

where $\phi(x')$ and $\phi(p)$ can be treated as the expansion coefficients c_n. Then, one may build up the following relations

Basis (irregular function)	$\leftrightarrow$	State space (non Hilbert space)
$\delta(x-x')$	$\leftrightarrow$	$\|x\rangle$
$(1/\sqrt{2\pi\hbar})e^{ipx/\hbar}$	$\leftrightarrow$	$\|p\rangle$

3. The collection of $|x\rangle$ forms a basis of its corresponding space, named as the **position space**. By the similarity to the finite dimensional vector space, one has

$$\hat{1} = \sum_{i=1}^{n} |e_i\rangle\langle e_i|, \qquad \boxed{\hat{1} = \int_{-\infty}^{\infty} dx|x\rangle\langle x|}$$

$$\Rightarrow \qquad \boxed{|\phi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx|x\rangle\langle x|\phi\rangle}$$

where we should not treat $\langle x|\phi\rangle$ as an inner product, because $|x\rangle$ and $|\phi\rangle$ do not belong to the same space. It is a kind of expansion coefficient. Similarly, we may also have

$$\langle\phi| = \int_{-\infty}^{\infty} dx'\langle\phi|x'\rangle\langle x'|$$

4. By the requirement of having the finite inner product of any state $|\phi\rangle$ to itself, say 1, then, with the definition of the inner product of a regular function, we obtain

$$\langle\phi|\phi\rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty}\phi^*(x)\phi(x)dx = 1 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}dxdx'\langle\phi|x'\rangle\langle x'|x\rangle\langle x|\phi\rangle$$

The only way to make the above equation meaningful is to set

$$\boxed{\langle x'|x\rangle = \delta(x-x').}$$

so that

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi^*(x)\phi(x)dx = 1 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}dxdx'\langle\phi|x'\rangle\delta(x-x')\langle x|\phi\rangle$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty}dx\langle x|\phi\rangle(\int_{-\infty}^{\infty}dx'\langle\phi|x'\rangle\delta(x-x')) = \int_{-\infty}^{\infty}dx\langle\phi|x\rangle\langle x|\phi\rangle$$

Furthermore, from two ends of the above equality, we may also reach the meaning of the expansion coefficient or the "inner product", in non-strict sense, $\langle x|\phi\rangle$, which is

$$\boxed{\langle x|\phi\rangle \equiv \phi(x)}$$

5. The physical application of

$$\boxed{\hat{X}|x\rangle = x|x\rangle}\,, \qquad \text{or} \qquad \hat{X}|x'\rangle = x'|x'\rangle$$

can be seen as follows

$$\boxed{\hat{X}\phi(x)} = \hat{X}\langle x|\phi\rangle = \hat{X}^\dagger\langle x|\phi\rangle = \langle x|\hat{X}^\dagger|\phi\rangle = \boxed{\langle x|\hat{X}|\phi\rangle} = \int_{-\infty}^{\infty}\langle x|\hat{X}|x'\rangle\langle x'|\phi\rangle dx'$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty}x'\langle x|x'\rangle\phi(x')dx' = \int_{-\infty}^{\infty}x'\phi(x')\delta(x-x')dx' = \boxed{x\phi(x)}.$$

6. The representation of a momentum operator in the position space:

$$\boxed{\hat{P}\phi(x)} = \hat{P}\langle x|\phi\rangle = \hat{P}^\dagger\langle x|\phi\rangle = \langle x|\hat{P}^\dagger|\phi\rangle = \boxed{\langle x|\hat{P}|\phi\rangle} = \int_{-\infty}^{\infty}\langle x|\hat{P}|p\rangle\langle p|\phi\rangle dp$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}p\langle x|p\rangle\phi(p)dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}p\phi(p)e^{ipx/\hbar}dp = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\phi(p)e^{ipx/\hbar}dp) = \boxed{-i\hbar\frac{d}{dx}\phi(x)}$$

$\Rightarrow$ $\boxed{\hat{P} = -i\hbar\frac{d}{dx}}$, where the plane wave amplitude $\boxed{\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar}}$ is applied.

3.3 物理量的測量結果

【量子公設三】

一物理量 A 唯一可能的測量結果，就是其對應運算子 $\hat{A}$ 之固有值

The only possible result of the measurement of a physical quantity A is one of the eigenvalues of the corresponding observable $\hat{A}$.

故在量子系統裡，某一物理量之測量結果，不僅是由實驗值決定，更是由此物理量之運算子來決定。若運算子 $\hat{A}$ 的固有值是不連續的分離值，即意謂，測量的結果被量子化了。

由於科學實驗上所量測到的值皆為實數，所以，若要**如公設三要求，使運算子之固有值，對應到物理的實驗值，則此固有值必須為實數。而我們已知，能永遠產生實數固有值唯一可能的運算子，就是厄米特運算子**，此與公設二互相呼應。在此，再強調一次，任一物理量之運算子 $\hat{A}$ ，若有

$$\hat{A}\,|\varphi_n\rangle = a_n\,|\varphi_n\rangle \tag{3.19}$$

其中 a_n **為固有值或實驗值，** φ_n 為對應的固有向量，則 $\{|\varphi_n\rangle\}$ 必為 $\hat{A}$ 所作用的狀態空間 ε 之基底。

例 3.4

求在一維空間中，對自由運動質點做測量時，所得到的動量與能量值。

解 在一維空間中，一不受力的自由質點，或位能 $V(x)=0$，的波函數為 $\varphi(x) = e^{ikx}$，其中 k 為粒子所對應之平面波的波數。則動量的測量結果由

$$\hat{P}\,\varphi(x) = -i\hbar\frac{d}{dx}e^{ikx} = \hbar k\;\varphi(x) \;= p\;\varphi(x) \tag{3.20}$$

之固有值方程式得知，測量出動量值為 $\hbar k$ ，此理論值與 de Broglie 的物質波結果完全吻合。同理，對能量之測量結果由

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} \quad 或 \quad \hat{H}\,\varphi(x) = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}e^{ikx} = \frac{\hbar^2k^2}{2m}\varphi(x) = E\,\varphi(x) \tag{3.21}$$

之固有值方程式得知，測量出自由質點之能量值遂應為 $\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}$ 。

例 2.27

若兩運算子 $\hat{A}$, $\hat{B}$ 之矩陣表示為

$$A=\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix},\ B=\begin{pmatrix}1&0&1\\0&2&0\\1&0&1\end{pmatrix}$$

則 $\hat{A}$ 之固有向量可否同時為 $\hat{B}$ 之固有向量？

解 因

$$AB=\begin{pmatrix}0&2&0\\2&0&2\\0&2&0\end{pmatrix}=BA$$

彼此可互換。故由基本定理Ⅱ知，$\hat{A}$ 之固有向量可同時為 $\hat{B}$ 之固有向量。進一步而言，由 $\hat{A}$ 之固有值 $0,\sqrt{2},-\sqrt{2}$ 所對應之固有向量

$$|a_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix},\ |a_2\rangle=\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}\\1\end{pmatrix},\ |a_3\rangle=\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{2}\\1\end{pmatrix}$$

可發現它們在 $\hat{B}$ 作用下有

$$\hat{B}|a_1\rangle=0|a_1\rangle\ ,\ \hat{B}|a_2\rangle=2|a_2\rangle\ ,\ \hat{B}|a_1\rangle=2|a_2\rangle$$

故 $|a_1\rangle,|a_2\rangle,|a_3\rangle$ 亦為 $\hat{B}$ 之固有向量。若以 $a=\{|a_1\rangle,|a_2\rangle,|a_3\rangle\}$ 為基底，表示運算子 $\hat{A}$ 與 $\hat{B}$，可得

$$A'=[\hat{A}]_a=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&\sqrt{2}&0\\0&0&-\sqrt{2}\end{pmatrix}$$

$$B'=[\hat{B}]_a=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&2&0\\0&0&2\end{pmatrix}$$

皆為對角線形式，或謂同時被 $\hat{A}$, $\hat{B}$ 共同之固有向量對角化了。

3.4 測量結果的可能性

【量子公設四】

對一個在已歸一化狀態 $|\varphi_n\rangle$ 下的物理量 A 進行測量，得到實驗值或固定值為 a_n 的機率為

$$P(a_n)=|\langle u_n|\psi\rangle|^2$$

其中 $|u_n\rangle$ 為運算子 $\hat{A}$ 產出固有值 a_n 所對應之歸一化固有向量。

(*Discrete and non-degenerate case*) *When the physical quantity A is measured on a system in the normalized state* $|\psi\rangle$ *the probability* $P(a_n)$ *of obtaining the non-degenerate eigenvalue* a_n *of the corresponding observable A is:*

$$P(a_n)=|\langle u_n|\psi\rangle|^2$$

Where $|u_n\rangle$ *is the normalized eigenvector of* $\hat{A}$ *associated with the eigenvalue* a_n.

從解物理運算子方程式

$$\hat{A}|u_n\rangle=a_n|u_n\rangle \tag{3.19}$$

當中，我們可得一組線性獨立的狀態函數解，即 $\{|u_n\rangle\}$。以 $\{|u_n\rangle\}$ 做為基底，系統中的任何狀態則可表為

$$|\psi\rangle=\sum_n c_n|u_n\rangle \tag{3.22}$$

而測量 $\hat{A}$ 所得某結果的可能性 $P(a_n)$ ，由公設四就是，

$$P(a_n)=|\langle u_n|\psi\rangle|^2=|c_n|^2 \tag{3.23}$$

所以，**將波函數 $|\psi\rangle$ 以固有態 $|u_n\rangle$ 展開後，所對應之係數 c_n，不可為任意值，且有特別的物理意義，其平方為獲得實驗值為 a_n 的機率大小。**

3.5 測量後之狀態

【量子公設五】

對狀態為 $|\psi\rangle$ 之系統，進行一物理量 A 的測量，若得到的結果是 a_n，則測量後此系統將變為 $\hat{P}_n|\psi\rangle$，此處 $\hat{P}_n$ 為投影運算子

$$\hat{P}_n = |u_n\rangle\langle u_n|$$

其中 $|u_n\rangle$ 為 a_n 所對應之歸一化固有向量。

If the measurement of the physical quantity A on the system in the state $|\psi\rangle$ given the result a_n, the state of the system immediately after the measurement is the normalized projection $\dfrac{\hat{\mathbf{P}}_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\hat{\mathbf{P}}_n|\psi\rangle}}$ *of $|\psi\rangle$ onto the eigensubspace associated with a_n.*

若測量之前，系統由狀態 $|\psi\rangle = \sum c_n|u_n\rangle$ 描述，則在得到實驗值 a_n 後，此系統狀態將變成為

$$|\psi\rangle' = \hat{P}_n|\psi\rangle = |u_n\rangle\langle u_n|\psi\rangle = c_n|u_n\rangle \tag{3.24}$$

若歸一化，除 c_n 後，代表**新的狀態即為產生 a_n 值之固有狀態**

$$|\psi\rangle' = |u_n\rangle \tag{3.25}$$

例 3.6

一中子在長度為 L 的範圍內運動，其波函數可由

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{1}{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi}{L}x\right) + \sqrt{\frac{4}{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{5\pi}{L}x\right)$$

描述。現對其能量做測量，得到結果為基態能量之 25 倍，求測量後之狀態。

解 若測量能量的結果為基態能量之 25 倍，代表對應之能量狀態為第 5 狀態。則測量後，由公設五，此中子狀態會變為

$$\varphi_5(x) = \sqrt{\frac{4}{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{5\pi}{L}x\right)$$

測量將破壞原來的狀態，並創造出另一狀態。

A measurement destroys a state and creates a state.

3.6 狀態函數的運動方程式

【量子公設六】

狀態向量 $|\psi(t)\rangle$ 隨時間的演變，由薛丁格方程式

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

決定，其中 $\hat{H}(t)$ 為對應於此系統的總能量運算子。

The time evolution of the state vector $|\psi(t)\rangle$ *is governed by the Schrodinger equation*：

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

where $\hat{H}(t)$ *is the observable associated with the total energy of the system.*

已知在古典物理中位置與動量隨時間的演變，是遵循漢米爾頓量的一階微分方程。在量子力學中，唯一可能掌握的系統資訊——狀態函數，其隨時間的變化亦然。此公設，亦謂波函數 $\psi(x,t)$ 可由薛丁格方程式，在位置狀態 $|x\rangle$ 之投影值來描述。因薛丁格方程在 $|x\rangle$ 之投影為

$$\langle x|i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle=\langle x|\hat{H}(t)|\psi(t)\rangle \tag{3.26}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle x|\psi(t)\rangle=\hat{H}(t)\langle x|\psi(t)\rangle\,,\quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=\hat{H}(t)\psi(x,t) \tag{3.27}$$

式中利用了 $\hat{H}(t)$ 與 x 無關，及式(3.8)，當起始條件 $\psi(x,t)$ 給定後，如何求解式(3.27)?

若系統之能量與時間無關，即 $\hat{H}(x,t)=\hat{H}(x)$ ，又因 $\hat{H}$ 為一厄米特運算子，則在解固有方程式中

$$\hat{H}(x)\varphi_n(x)=E_n\varphi_n(x) \tag{3.28}$$

可得到一組基底 $\{\varphi_n(x)\}$ ，故可將函數 $\psi(x,0)$ 表示為

$$\psi(x,0)=\sum_n c_n(0)\,\varphi_n(x) \tag{3.29}$$

若 $\psi(x,0)$ 給定，則可得知 $c_n(0)$ 。同理，對任意時間 t 的波函數，亦可由同一組基底 $\{\varphi_n(x)\}$ 來表示，即

$$\psi(x,t)=\sum_n c_n(t)\,\varphi_n(x) \tag{3.30}$$

但此時 $c_n(t)$ 未知，對式(3.30)取時間導數，及由微分的線性關係，得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n c_n(t)\,\varphi_n(x)=i\hbar\sum_n\left(\frac{d}{dt}c_n(t)\right)\varphi_n(x) \tag{3.31}$$

另一方面，由式(3.27) (3.28)及式(3.30)知

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t)&=\hat{H}(x)\,\psi(x,t)=\hat{H}(x)\sum_n c_n(t)\,\varphi_n(x)\\ &=\sum_n c_n(t)\,\hat{H}\varphi_n(x)=\sum_n c_n(t)\,E_n\,\varphi_n(x) \end{aligned} \tag{3.32}$$

式中使用了運算子 $\hat{H}$ 的線性關係。由於 $\varphi_n(x)$ 彼此線性獨立，故比較式(3.31)與(3.32)，可得一階常微分方程

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_n(t)=E_n\,c_n(t) \tag{3.33}$$

其解為

$$c_n(t)=c_n(0)e^{-iE_nt/\hbar} \tag{3.34}$$

故可得到在任意時間 t 之波函數

$$\psi(x,t)=\sum_n c_n(t)\,\varphi_n(x)=\sum_n c_n(0)\varphi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar} \tag{3.35}$$

即若系統之能量與時間無關，則**任意時間之波函數，可將起始波函數展開成基底波函數以後，在每一項的基底波函數上，放入對應的指數因子 $e^{-iE_nt/\hbar}$ 即可。**

摘　　要

當能量運算子 $\hat{H}$ 不明顯含有時間 t 時，若已知初始狀態 $|\psi(t_0)\rangle$，則任意時間狀態 $|\psi(t)\rangle$ 可依下列步驟找出：

(1)用 $\hat{H}$ 的固有狀態 $|\varphi_n\rangle$ 做為基底，展開 $|\psi(t_0)\rangle$，即

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0)|\varphi_n\rangle \text{，其中 } c_n(t_0) = \langle\varphi_n|\psi(t_0)\rangle$$

(2)每一係數 $c_n(t_0)$ 乘上對應因子 $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$，如此便可得到任意時間 t 之狀態 $|\psi(t)\rangle$，即

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t_0)\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|\varphi_n\rangle$$

此處 E_n 為對應於能量固有狀態 $|\varphi_n\rangle$ 之固有值。

如果給定對應於某一物理量之運算子 $\hat{A}$，其固有值與固有函數分別為 a_n 與 $u_n(x,0)$，即

$$\hat{A}u_n(x,0) = a_n u_n(x,0) \tag{3.36}$$

若 $\hat{A}$ 與能量運算子 $\hat{H}$ 可交換，則 $u_n(x)$ 亦為 $\hat{H}$ 之固有狀態，且由式(3.35)知，在與時間無關的系統能量下，若

$$\psi(x,0) = u_n(x,0) \tag{3.37}$$

則
$$\psi(x,t) = u_n(x,t) = u_n(x,0)e^{-iE_n t/\hbar} \tag{3.38}$$

且
$$\hat{A}u_n(x,t) = \hat{A}u_n(x,0)e^{-iE_n t/\hbar} = a_n u_n(x,0)e^{-iE_n t/\hbar} = a_n u_n(x,t) \tag{3.39}$$

也就是說 $u_n(r,t)$ 依舊是 $\hat{A}$ 之固有函數，產生相同之固有值 a_n，此二性質永遠穩定存在，而與時間無關，我們稱 $u_n(r,t)$ 為運算子 $\hat{A}$ 的穩定態（*stationary state*）。所以，

穩定態 ⟷ 固有函數

1913 年波爾所言**能階上之穩定態，即是對應於能量運算子 $\hat{H}$ 的固有函數**。

例 3.7

質量為 m 的質點在一維空間裡自由運動，當時間為 0 時，此質點狀態為

$$\psi(x,0)=\sin(k_0x)$$

(a) 求此質點在任意時間的狀態為何？

(b) 求在某一時刻測量到此質點的動量值為多少？其對應機率為多大？

解 (a) 欲知任意時間之波函數，需解薛丁格之一階偏微分方程，或先求得能量之固有值，再代入式(3.35)即可。現使用第二個方法，從求能量 $\hat{H}$ 之固有值著手。因自由運動的質點，表示不受外力作用，其位能為常數或 0，故此系統之總能量僅由動能 $p^2/2m$ 表示將其形成運算子後，得到能量之固有值方程式為 $\hat{H}\,|\psi\rangle=E\,|\psi\rangle$，投影在位置狀態

$$\langle x\,|\,\hat{P}^2\,|\psi\rangle=E\langle x\,|\,\psi\rangle$$

或

$$\frac{1}{2m}\left\langle x\left|\hat{P}^2\right|\psi\right\rangle=\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left\langle x\left|\psi\right\rangle\right.=\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x)$$

由此所解得之固有函數為

$$\psi(x)=e^{\pm i\sqrt{2mE}x/\hbar}=e^{\pm ipx/\hbar}=e^{ikx}\quad 或\quad e^{-ikx}$$

且此固有函數必為自由運動質點空間之基底。任何波函數皆可由此二函數線性組合而成。故對 $t=0$ 時之波函數 $\psi(x,0)$ 可表示為

$$\psi(x,0)=\sin(k_0x)=\frac{1}{2i}(e^{ik_0x}-e^{-ik_0x})$$

其中 $k=k_0=\dfrac{p_0}{\hbar}=\dfrac{\sqrt{2mE_0}}{\hbar}$ 或 $E=E_0=\dfrac{\hbar^2k_0^2}{2m}$

且狀態 e^{ik_0x} 及 e^{-ik_0x} 所對應之固有能量值皆為 $E_0=\dfrac{\hbar^2k_0^2}{2m}$

故由式(3.35)知，任意時間之波函數為

$$\psi(x,t)=\frac{1}{2i}e^{ik_0x-iE_0t/\hbar}-\frac{1}{2i}e^{-ik_0t-iE_0t/\hbar}=\sin(k_0x)e^{-E_0t/\hbar}$$

(b) 由公設三知，動量之實驗測量值，乃是動量運算子之固有值。而對動量運算子

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

而言，其固定值與固有函數僅可能為

$$(-i\hbar \frac{d}{dx})e^{ikx} = \hbar k e^{ikx} \quad 或 \quad (-i\hbar \frac{d}{dx})e^{ikx - iE_0 t/\hbar} = \hbar k e^{ikx - iE_0 t/\hbar}$$

$$(-i\hbar \frac{d}{dx})e^{-ikx} = -\hbar k\, e^{-ikx} \quad 或 \quad (-i\hbar \frac{d}{dx})e^{-ikx - iE_0 t/\hbar} = -\hbar k\, e^{-ikx - iE_0 t/\hbar}$$

即動量之測量值指可能為 $\hbar k$ 與 $-\hbar k$。由公設四，若 $\psi(x,t)$ 以動量之固有函數展開後，其對應係數之平方比即為機率比，即獲得 $\hbar k$ 與 $-\hbar k$ 之機率比為

$$(\frac{1}{2i})^2 : (\frac{-1}{2i})^2 = 1:1$$

或機率各為 $\frac{1}{2}$。

結束本章討論前，僅將六個量子公設所描述的量子世界，簡單回顧如下：

公設一：波函數之重要性

公設二：物理量非實數值

公設三：實驗值為固有值

公設四：機率為狀態在固有向量上之內積

公設五：測量會破壞原狀態產生新狀態

公設六：狀態的變化遵循一階微分方程

Chapter 4

重疊原理與可相容的觀測量

4.1 質點在無限位能井中的狀態或波函數

若一質點被嚴格地局限在一有限範圍 L 內，則此質點所處的環境，可以底下之位能形式來代表（如圖 4-1）。

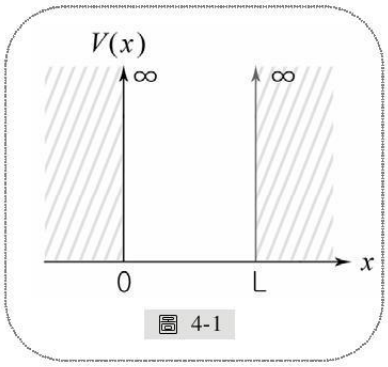


圖 4-1

$$V(x)=\begin{cases} 0 & 0\le x\le L \\ \infty & x\le 0, x\ge L \end{cases}$$

若欲得知局限在範圍 L 內，質點的能量，由量子公設二與三，即是要先將其古典能量

$$E=T+V=\frac{p^2}{2m} \tag{4.1}$$

變成能量運算子

$$\hat{H}=\frac{\hat{P}^2}{2m} \tag{4.2}$$

並尋找能量運算子 $\hat{H}$ 之固有值，即**要解**

$$\boxed{\hat{H}\,|\varphi\rangle=\lambda\,|\varphi\rangle} \tag{4.3}$$

其中 λ **是待解的能量固有值**。將式(4.3)投影在位置空間 $|\varphi\rangle$ 上，一如式(3.14)或(3.26)與(3.27)，得到

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\langle x\,|\varphi\rangle=\boxed{\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\,\varphi(x)=\lambda\,\langle x\,|\varphi\rangle=\lambda\,\varphi(x)} \tag{4.4}$$

或 $$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = -\frac{2m\lambda}{\hbar^2}\varphi(x) = -k^2\varphi(x) \tag{4.5}$$

其中 $$k^2 = -\frac{2m\lambda}{\hbar^2} \tag{4.6}$$

而二階微分方程式(4.5)之解為

$$\varphi(x) = A\cos kx + B\sin kx \tag{4.7}$$

或 $$\varphi(x) = C\,e^{-ikx} + D\,e^{ikx} \tag{4.8}$$

其中係數 A、B 或 C、D 尚未知。我們將使用式(4.7)為代表。由於質點被束縛在 $0 \le x \le L$ 之間，不可能穿過無限大的位能，出現在圖 4-1 中的陰影區；亦即，我們有質點在 0 與 L 所出現之機會為 0。由量子公設三，該處機率

$$P(x) = |\langle x|\varphi\rangle|^2 = \varphi(x) = 0 \quad \text{當} \quad x \le 0 \text{ 或 } x \ge L \tag{4.9}$$

或 $$\varphi(x=0) = 0\ , \qquad \varphi(x=L) = 0 \tag{4.10}$$

這個要求亦謂之為**邊界條件**。茲將 $x = 0$ 之邊界條件代入式，得

$$\boxed{\varphi(0) = A = 0} \tag{4.11}$$

故波函數 $\varphi(x)$ 僅有 sin 部分，即

$$\varphi(x) = B\sin kx \tag{4.12}$$

再使用 $x = L$ 之邊界條件代入式(4.12)

$$\varphi(L) = B\sin kL = 0 \tag{4.13}$$

$$kL = n\pi \quad \text{或} \quad k = \frac{n\pi}{L}\ , \text{其中 } n = 0\,,\,1\,,\,2\,,\,\cdots \tag{4.14}$$

所以，由式(4.6)及(4.14)解得**能量固有值** λ 為

$$\boxed{\lambda = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2} \tag{4.15}$$

故能量運算子 $\hat{H}$ 的固有值 λ ，或能量 E，是不連續的，亦即能量是被邊界條件量子化了。欲使質點在整個空間出現的總機率為 1（謂之歸一化），由公設三

$$P\,(\text{總機率}) = \int dP(x) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} |\langle x \,|\, \varphi \rangle|^2 \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^2(x)dx = B^2 \int_0^L \sin^2 \frac{2\pi}{L} x dx = B^2 \frac{L}{2} = 1 \qquad (4.16)$$

歸一化後的之**波函數**為

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x \quad , \quad n = 1\,,\,2\,,\,3\,\cdots \qquad (4.17)$$

若無限位能井的寬度變為 $2L$ ，則邊界條件 $\varphi(2L) = 0$ 可給出

$$k = \frac{n\pi}{2L} \qquad (4.18)$$

而量子化的能量遂成為

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8\,mL^2} n^2 \qquad (4.19)$$

即局限的區域愈寬，質點所攜帶的各能階能量，將隨之降低（與長度的平方成反比）。對於限制在長度 L 範圍內運動之質點，亦可以圖 4-2 之位能圖來代表，其範圍是由 $x = -L/2$ 至 $x = L/2$ 。則此質點可能具有之能量，由底下固有方程式及邊界條件決定

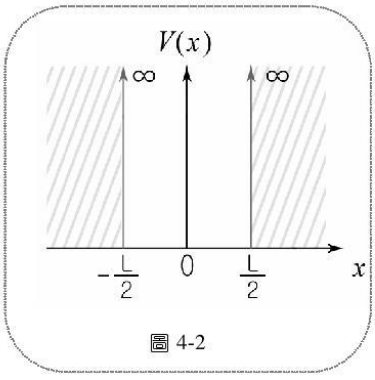


圖 4-2

$$\hat{H}\,\varphi(x) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E\,\varphi(x) \qquad (4.20)$$

$$\varphi(-L/2) = 0 = \varphi(L/2) \qquad (4.21)$$

我們將利用底下的性質；若質點侷限在如圖 4-2 具有左右對稱的位能形式下，即

$$V(x)=V(-x) \tag{4.22}$$

則所解得之波函數，亦必具有明顯的對稱性。**因若 $V(x)=V(-x)$，表示質點在左右兩邊所處的物理環境，完全相同，故質點在 x 與 $-x$ 出現的機率或機率密度，亦必對應相等**。由公設三，在 x 與 $-x$ 處出現之機率

$$P(x)=P(-x) \quad 或 \quad |\varphi(x)|^2=|\varphi(-x)|^2 \tag{4.23}$$

得知

$$\varphi(x)=\varphi(-x) \quad (對\quad 稱) \quad 或 \quad \varphi(x)=-\varphi(-x) \quad (反對稱) \tag{4.24}$$

因波函數具有明顯的左右對稱，故

$$\varphi(x)=A\cos kx \quad 或 \quad \varphi(x)=B\sin kx \tag{4.25}$$

代入式(4.20)及利用邊界條件(4.21)解得

$$\varphi_{2n+1}(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\cos\frac{(2n+1)\pi}{L}x$$

及

$$\varphi_{2n}(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2n\pi}{L}x \tag{4.26}$$

且對應的固有值 E 為分離的

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(2n+1)^2$$

及 ，其中 $n=0,1,2,\cdots$ (4.27)

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(2n)^2$$

能量值與式(4.19)完全等同。

例 4.1

一質量為 m 的粒子，在相距為 L 的兩無限平行面之間自由運動。若此粒子處於第一激發狀態，則：

(a) 此粒子的能量為多少？

(b) 若其中一平面突然移動，使兩平面相距 $2L$。由於平面的移動非常迅速，粒子的波函數在此瞬間並未發生改變。求此情況下，粒子維持在原來能量的機率為何？

(c) 發現粒子的動量為 $\frac{2h}{L}$ 之機會為何？

解 (a) 第一激發態表示能量量子數 $n=2$（$n=1$ 表基態），故此狀態所對應的波函數與能量，分別為

$$\varphi_2(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\ \sin\frac{2\pi}{L}x\ ,\quad E_2=\frac{2^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}=\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}$$

(b) 當無限位能井的寬度由時 $L\to 2L$，所得到滿足式(4.20)及邊界值條件 $u(2L)=u(0)=0$，的固有向量與對應能量為

$$u_\ell(x)=\sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{\ell\pi}{2L}x\ ,\quad E_\ell=\frac{\pi^2\hbar^2}{8mL^2}\ell^2$$

而質點的任意狀態是以 $u_\ell(x)$ 做為基底的線性組合所形成。若欲求對粒子做能量測量，仍獲得原能量

$$\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}$$

之機率，由

$$\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}=\frac{\ell^2\pi^2\hbar^2}{8mL^2}\quad 或\quad \ell=4$$

此即表示，欲求得新狀態是處於

$$u_4(x)=\sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{4\pi}{2L}x$$

之機率。由公設四，此機率為 $\varphi_2(x)$ 在 $u_4(x)$ 之內積值，所以，粒子維持原來能量的機率為

$$|\langle u_4(x)|\varphi_2(x)\rangle|^2 = \left|\int_{-\infty}^{\infty} u_4^*(x)\,\varphi_2(x)\,dx\right|^2$$

$$= \left|\int_0^L (\sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{4\pi}{2L}x)(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi}{L}x)dx + \int_L^{2L} (\sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{4\pi}{2L}x)\times 0\ \ dx\right|^2 = \frac{1}{2}$$

(c) 處於動量為 $\frac{2h}{L} = \frac{4\pi\hbar}{L}$ 之狀態，即表示能量處於

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{16\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{8^2\pi^2\hbar^2}{8mL^2} \quad \text{或} \quad \ell = 8$$

之狀態。由公設四，當平面移動後，原來狀態 $\varphi_2(x)$ 找到動量為 $2h/L$ 或處於 $u_8(x)$ 狀態之機率為

$$|\langle u_8(x)|\varphi_4(x)\rangle|^2 = \left|\int_0^L (\sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{8\pi}{2L}x)(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi}{L}x)dx\right|^2 = 0$$

我們接著討論，**波函數如何隨時間變化**。若在 $t=0$ 時，波函數 $\psi(x,0) = \varphi_n(x)$ 處於一固有狀態，則在以後的時間，波函數 $\psi(x,t)$ 將會變成什麼樣子？由公設六，若 $\psi(x,0) = \varphi_n(x)$，則任意時間後之狀態為

$$\psi(x,t) = \varphi_n(x)\,e^{-iE_nt/\hbar} \tag{4.28}$$

例如，一質量為 m 的粒子，在長度 L 的無限位能井中自由運動。若質點於 $t=0$ 時，處於能量量子數為 5 的穩定態，則在任意時間 t 時，此質點之狀態為

$$\psi(x,t) = \varphi_5(x)e^{-iE_5t/\hbar} = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{5\pi}{L}x\,e^{-i25E_1t/\hbar} \tag{4.29}$$

問題 4.2

質量 m 的粒子在寬度 a 的無限位能井中自由運動，若粒子的起始波函數為

$$\psi(x,0)=\frac{A}{\sqrt{a}}\sin(\frac{\pi x}{a})+\sqrt{\frac{3}{5a}}\sin(\frac{3\pi x}{a})+\frac{1}{\sqrt{5a}}\sin(\frac{5\pi x}{a})$$

(a) 找出 A 值，使得 $\psi(x,0)$ 為歸一化函數

(b) 若對能量進行測量，可能會得到哪些測量值？其機率分別為何?並求對應此狀態之平均能量。

(c) 求在任意時間的波函數 $\psi(x,t)$ 。

(d) 系統在時間 t，處於狀態

$$\psi(x,t)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{5\pi x}{a})e^{-iE_5t/\hbar}\quad 或\quad \chi(x,t)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{2\pi x}{a})e^{-iE_2t/\hbar}$$

的機率分別為何?

解 因為波函數 $\varphi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi x}{a})$ 是正交歸一，

$$\langle\varphi_n|\varphi_m\rangle=\int_0^a\varphi_n^*(x)\varphi_m(x)dx=\frac{2}{a}\int_0^a\sin(\frac{n\pi x}{a})\sin(\frac{m\pi x}{a})dx=\delta_{nm}$$

所以，將 $\psi(x,0)$ 以 $\varphi(x)$ 的形式來表示，會比較方便

$$\psi(x,0)=\frac{A}{\sqrt{a}}\sin(\frac{\pi x}{a})+\sqrt{\frac{3}{5a}}\sin(\frac{3\pi x}{a})+\frac{1}{\sqrt{5a}}\sin(\frac{5\pi x}{a})$$

$$=\frac{A}{\sqrt{2}}\varphi_1(x)+\sqrt{\frac{3}{10}}\varphi_3(x)+\frac{1}{\sqrt{10}}\varphi_5(x)$$

(a) 由 $\langle\varphi_n|\varphi_m\rangle=\delta_{nm}$ 可知，將 $\psi(x,0)$ 歸一化後，可得

$$1=\langle\psi|\psi\rangle=\frac{A^2}{2}+\frac{3}{10}+\frac{1}{10}\quad\Rightarrow\quad A=\sqrt{\frac{6}{5}}$$

或在時間 $t=0$ 時

$$\psi(x,0)=\sqrt{\frac{3}{5}}\varphi_1(x)+\sqrt{\frac{3}{10}}\varphi_3(x)+\frac{1}{\sqrt{10}}\varphi_5(x)$$

(b) 因 $\psi(x,0)$ 只包含三個固有態 $\varphi_1(x),\varphi_3(x),\varphi_5(x)$ ，所以測得的能量為對應之固有值，分別為

$$E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2},\quad E_3=\frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2},\quad E_5=\frac{25\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

其對應機率則分別為

$$P(E_1)=|\langle\varphi_1|\psi\rangle|^2=\frac{3}{5}\quad,\quad P(E_3)=|\langle\varphi_3|\psi\rangle|^2=\frac{3}{10}$$

$$P(E_5)=|\langle\varphi_5|\psi\rangle|^2=\frac{1}{10}$$

此狀態之平均能量為

$$E=\sum_n P_nE_n=\frac{3}{5}E_1+\frac{3}{10}E_3+\frac{1}{10}E_5=\frac{29\pi^2\hbar^2}{10ma^2}$$

或

$$E=\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle=\frac{3}{5}\langle\varphi_1|\hat{H}|\varphi_1\rangle+\frac{3}{10}\langle\varphi_3|\hat{H}|\varphi_3\rangle+\frac{1}{10}\langle\varphi_5|\hat{H}|\varphi_5\rangle$$

而

$$E_n=\langle\varphi_n|\hat{H}|\varphi_n\rangle=-\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a\varphi_n^*(x)\frac{d^2\varphi_n(x)}{dx^2}dx$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a\varphi_n^*(x)(\frac{-n^2\pi^2}{a^2})\varphi_n(x)dx=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

故 $$E=\frac{3}{5}\times\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}+\frac{3}{10}\times\frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2}+\frac{1}{10}\times\frac{25\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=\frac{29\pi^2\hbar^2}{10ma^2}$$

(c) 由式(3.35)在任意時間 t 的波函數 $\psi(x,t)$ 為

$$\psi(x,t)=\sqrt{\frac{3}{5}}\varphi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar}+\sqrt{\frac{3}{10}}\varphi_3(x)e^{-iE_3t/\hbar}+\sqrt{\frac{1}{10}}\varphi_5(x)e^{-iE_5t/\hbar}$$

(d) 在時間 t ，發現系統處於狀態 $\psi(x,t)$ 的機率，由公設四，為

$$|\langle\varphi|\psi\rangle|^2=\left|\int_0^a\varphi^*(x,t)\psi(x,t)dx\right|^2=\frac{1}{10}\left|\int_0^a\varphi_5^*(x)\varphi_5(x)dx\right|^2=\frac{1}{10}$$

同理，發現系統處於狀態 $\chi(x,t)$ 的機率為

$$P=|\langle\chi|\psi\rangle|^2=\left|\int_0^a\varphi_2^*(x,t)\psi(x,t)dx\right|^2=0$$

例 4.2

若質量為 m 的質點，自由運動在長度為 L 的範圍內。在 $t=0$ 時，狀態由

$$\psi(x,0)=\sqrt{\frac{2}{5L}}\left(\sin\frac{2\pi}{L}x+2\sin\frac{\pi}{L}x\right)$$

所描述，求:

(a) 在任意時間 t，質點所處的狀態為何？

(b) 在時間 t，測得能量為基態，與第一激發態之機率，各為多少？

(c) 在時間 t，測得質點能量之期望值與平均值，各為何？

解 (a) 將波函數 $\psi(x,0)$ 改以無限位能井下的歸一化固有狀態，來表示

$$\psi(x,0)=\frac{1}{\sqrt{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi}{L}x\right)+\frac{2}{\sqrt{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi}{L}x\right)$$

則任意時間 t，質點所處之狀態即為

$$\psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi}{L}x\right)e^{-iE_2t/\hbar}+\frac{2}{\sqrt{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi}{L}x\right)e^{-iE_1t/\hbar}$$

其中 $E_1=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$，$E_2=\dfrac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}$

(b) 由量子公設四，在時間 t 時，測得能量為基態之機會為

$$|\langle u_1|\psi(x,t)\rangle|^2$$

$$=\left|\int_0^L\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi}{L}x\right)\times\frac{2}{\sqrt{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi}{L}x\right)e^{-iE_1t/\hbar}dx\right|^2$$

$$=\left|\frac{2}{\sqrt{5}}e^{-iE_1t/\hbar}\right|^2\left[\int_0^L\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi}{L}x\right)^2dx\right]^2=\frac{4}{5}$$

測得能量為第一激發態之機會則為

$$|\langle u_2|\psi(x,t)\rangle|^2=\frac{1}{5}$$

問題 4.3

有一系統，其狀態和兩可觀察量為

$$|\psi(t)\rangle=\begin{pmatrix}-1\\2\\1\end{pmatrix},\quad \hat{A}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix},\quad \hat{B}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

(a) 在時間 t 時，$\hat{A}$ 的測量值為 -1 的機率是多少？

(b) 如果先對 $\hat{B}$ 進行測量，緊接著再對 $\hat{A}$ 測量，那麼得到 $\hat{B}=0$ 及 $\hat{A}=1$ 的機率為何？

(c) 若先測量 $\hat{A}$ 再測量 $\hat{B}$ ，求得到 $\hat{A}=1$ 及 $\hat{B}=0$ 的機率是多少？

(d) 比較 (b) 和 (c) 的結果，並加以解釋。

解 (a) 對 $\hat{A}$ 進行測量，其實驗值即為 $\hat{A}$ 之固有值，解 $\hat{A}$ 矩陣之固有值得到 $a_1=1, a_2=0, a_3=-1$。且其歸一化的固有態分別為(見例題 4.5)

$$|a_1\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}\\1\end{pmatrix},\quad |a_2\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix},\quad |a_3\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{2}\\1\end{pmatrix}$$

測得 $a_3=-1$ 的機率為

$$P(a_3)=\frac{|\langle a_3|\psi(t)\rangle|^2}{\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle}=\frac{1}{6}\left|\frac{1}{2}(1,-\sqrt{2},1)\begin{pmatrix}-1\\2\\1\end{pmatrix}\right|^2=\frac{1}{3}$$

其中 $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle=(-1,2,1)\begin{pmatrix}-1\\2\\1\end{pmatrix}=6$

(b) 對 $\hat{B}$ 進行測量，可得的固有值為 $b_1=1, b_2=0, b_3=-1$，對應的固有向量，則為

$$|b_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\quad |b_2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\quad |b_3\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$$

故測得 $\hat{B}=0$ 的機率為

$$P(b_2)=\frac{|\langle b_2|\psi(t)\rangle|^2}{\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle}=\frac{1}{6}\left|(0,1,0)\begin{pmatrix}-1\\2\\1\end{pmatrix}\right|^2=\frac{2}{3}$$

因為可觀察量 $\hat{A}$ 與 $\hat{B}$ 不可交換，故無共同的固有態，對 $\hat{B}$ 進行測量，獲得實驗值為 0 之後，由公設五，系統所處之新狀態 $|\varphi\rangle$，為由 $|b_2\rangle$ 所形成之投影運算子 $\hat{\mathbf{P}}$，作用在初始狀態 $\psi(t)$ 上，即

$$|\varphi\rangle=\hat{\mathbf{P}}\,|\psi(t)\rangle=|b_2\rangle\langle b_2\,|\psi(t)\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}(0\quad 1\quad 0)\begin{pmatrix}-1\\2\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\2\\0\end{pmatrix}$$

對此狀態，再進行 $\hat{A}$ 之測量，得到 $a_1=1$ 的機率為

$$P(a_1)=\frac{|\langle a_1\,|\varphi\rangle|^2}{\langle\varphi\,|\varphi\rangle}=\frac{1}{4}\left|\frac{1}{2}(1,\sqrt{2},1)\begin{pmatrix}0\\2\\0\end{pmatrix}\right|^2=\frac{1}{2}$$

其中 $\langle\varphi\,|\varphi\rangle=4$ 所以測量獲得 $\hat{B}=0$ 及 $\hat{A}=1$ 之機率為

$$P(b_2,a_1)=P(b_2)\times P(a_1)=\frac{2}{3}\times\frac{1}{2}=\frac{1}{3}$$

(c) 同理，測量 $\hat{A}$，獲得實驗值為 1的機率為

$$P(a_1)=\frac{|\langle a_1\,|\psi(t)\rangle|^2}{\langle\psi(t)\,|\psi(t)\rangle}=\frac{1}{6}\left|\frac{1}{2}(1,\sqrt{2},1)\begin{pmatrix}-1\\2\\1\end{pmatrix}\right|^2=\frac{1}{3}$$

其新狀態為由 $|a_1\rangle$ 所形成之投影運算子 $\hat{\mathbf{P}}$，作用在 $|\psi(t)\rangle$ 上。

$$|\chi\rangle=\hat{\mathbf{P}}\,|\psi(t)\rangle=|a_1\rangle\langle a_1\,|\psi(t)\rangle=\frac{1}{4}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}\\1\end{pmatrix}(1,\sqrt{2},1)\begin{pmatrix}-1\\2\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1/\sqrt{2}\\1\\1/\sqrt{2}\end{pmatrix}$$

對此狀態，做 $\hat{B}$ 之測量，獲得實驗值為 0 之機率為

$$P(b_2)=\frac{|\langle b_2\,|\chi\rangle|^2}{\langle\chi\,|\chi\rangle}=\frac{1}{2}\left|(0,1,0)\begin{pmatrix}1/\sqrt{2}\\1\\1/\sqrt{2}\end{pmatrix}\right|^2=\frac{1}{2}$$

其中 $\langle\chi\,|\chi\rangle=2$ 獲得，$\hat{A}=1$ 及 $\hat{B}=0$ 之機率為

$$P(a_1,b_2)=P(a_1)\times P(b_2)=\frac{1}{3}\times\frac{1}{2}=\frac{1}{6}$$

(d) 由(b)和(c)可以看出，$P(b_2,a_1)$ 與 $P(a_1,b_2)$ 是不相同的。因為 $\hat{A}$ 與 $\hat{B}$ 不可交換，使得連續測量結果所對應的機率，與其測量的順序有關。但是，如果 $\hat{A}$ 與 $\hat{B}$ 是可交換的話，那麼測量結果所對應的機率，就與測量的先後順序無關了。

問題 3.5

一物理系統處於三維的狀態空間，在此空間中選定一組正交歸一的基底後，其能量的矩陣表示式為

$$\hat{H}=\begin{pmatrix}2 & 1 & 0\\ 1 & 2 & 0\\ 0 & 0 & 3\end{pmatrix}$$

(a) 若對此系統的能量進行測量，有哪些可能結果？

(b) 若一粒子處於以 $\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}i\\ -i\\ i\end{pmatrix}$ 為基底的狀態 $|\psi\rangle$，試求其 $\langle\hat{H}\rangle,\langle\hat{H}^2\rangle$ 以及 ΔH。

解 (a) 對系統的能量進行測量，所得的結果即為 $\hat{H}$ 的固有值，由特徵方程式 $\det(\hat{H}-\lambda \mathrm{I})=0$，得

$$\Rightarrow \begin{vmatrix}2-\lambda & 1 & 0\\ 1 & 2-\lambda & 0\\ 0 & 0 & 3-\lambda\end{vmatrix}=0 \quad \Rightarrow (3-\lambda)^2(1-\lambda)=0$$

或 $\lambda=1,\ 3$。

故能量的測量值，即為固有值 $E_1=1$ 與 $E_2=3$，其對應之固有向量為

$$|u_1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ -1\\ 0\end{pmatrix},\qquad |u_3^1\rangle=\begin{pmatrix}0\\ 0\\ 1\end{pmatrix},\qquad |u_3^2\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 1\\ 0\end{pmatrix}$$

(b) 方法一：

$$\langle\hat{H}\rangle=\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle=\frac{1}{\sqrt{3}}\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}-i & i & -i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}2 & 1 & 0\\ 1 & 2 & 0\\ 0 & 0 & 3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}i\\ -i\\ i\end{pmatrix}$$

$$=\frac{1}{3}\begin{pmatrix}-i & i & -i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}i\\ -i\\ 3i\end{pmatrix}=\frac{5}{3}$$

$$\langle \hat{H}^2 \rangle = \langle \psi | \hat{H}^2 | \psi \rangle = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} -i & i & -i \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}^2\begin{pmatrix} i \\ -i \\ i \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{3}\begin{pmatrix} -i & i & -i \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} i \\ -i \\ 3i \end{pmatrix} = \frac{11}{3}$$

$$\Delta H = \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2} = \sqrt{\frac{11}{3} - \frac{25}{9}} = \frac{2\sqrt{2}}{3}$$

方法二：

將 $|\psi\rangle$ 以 $\hat{H}$ 之固有向量 $|u_1\rangle$, $|u_3^1\rangle$, $|u_3^2\rangle$ 表示

$$|\psi\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|u_1\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|u_3^1\rangle$$

$$\hat{H}|u_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = |u_1\rangle = E_1|u_1\rangle$$

同樣地，$\hat{H}|u_3^1\rangle = 3|u_3^1\rangle = E_2|u_3^1\rangle$. 又因為 $|u_1\rangle$ 與 $|u_2\rangle$ 的固有值不同，故彼此正交，所以

$$\langle \hat{H} \rangle = \left(\sqrt{\frac{2}{3}}\langle u_1| + \sqrt{\frac{1}{3}}\langle u_3^1|\right)\hat{H}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}|u_1\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|u_3^1\rangle\right)$$

$$= \frac{2}{3}E_1\langle u_1|u_1\rangle + \frac{1}{3}E_2\langle u_3^1|u_3^1\rangle = \frac{2}{3} + 1 = \frac{5}{3}$$

$$\langle \hat{H}^2 \rangle = \langle \psi | \hat{H}^2 | \psi \rangle = \left(\sqrt{\frac{2}{3}}\langle u_1| + \sqrt{\frac{1}{3}}\langle u_3^1|\right)\hat{H}^2\left(\sqrt{\frac{2}{3}}|u_1\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|u_3^1\rangle\right)$$

$$= \left(\sqrt{\frac{2}{3}}\langle u_1| + \sqrt{\frac{1}{3}}\langle u_3^1|\right)\hat{H}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}E_1|u_1\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}E_2|u_3^1\rangle\right)$$

$$= \frac{2}{3}E_1^2 + \frac{1}{3}E_2^2 = \frac{11}{3}$$

$$\Delta \hat{H} = \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2} = \frac{2\sqrt{2}}{3}$$

問題 3.6

如問題 3.5，若對系統的能量進行測量，得到 $E=1$，接著再對 $\hat{A}$ 進行測量，

$$\hat{A}=\begin{pmatrix}5 & 0 & 0\\ 0 & 2 & i\\ 0 & -i & 2\end{pmatrix}$$

(a) 求 $\hat{A}$ 的可能測量結果。　(b) 得到各種結果的機率為何？

解 (a) 對 $\hat{A}$ 的測量結果，不論其原初狀態為何，均只由 $\hat{A}$ 的固有值來決定。即由特徵方程式

$$\det(\hat{A}-\lambda 1)=(5-\lambda)(2-\lambda)^2-(5-\lambda)=(5-\lambda)(3-\lambda)(1-\lambda)$$

可得測量結果為

$$a_1=1,\quad a_2=3,\quad a_3=5$$

(b) 先找出運算子 $\hat{A}$ 的固有狀態，由

$$\hat{A}=\begin{pmatrix}5 & 0 & 0\\ 0 & 2 & i\\ 0 & -i & 2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\\ \gamma\end{pmatrix}=a_n\begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\\ \gamma\end{pmatrix},\quad n=1,2,3$$

$n=1$：$a_1=1$

$$\begin{cases}5\alpha=\alpha\\ 2\beta+i\gamma=\beta\\ -i\beta+2\gamma=\gamma\end{cases}\Rightarrow\ \alpha=0\ ,\ \text{任選}\ \beta=1\ ,\ \text{得}\ \gamma=i$$

歸一化之後可得

$$|v_1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\ 1\\ i\end{pmatrix}$$

以同樣的方式，處理 $n=2$ 與 $n=3$，可得到

$$|v_2\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\ i\\ 1\end{pmatrix},\qquad |v_3\rangle=\begin{pmatrix}1\\ 0\\ 0\end{pmatrix}$$

(若對系統的能量測量完，得到能量值 $E=1$ 後，故起初狀態，由公設五，將被破壞，而成為能量固有態 $|v_1\rangle$，即

$$|\psi\rangle=|v_1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\i\end{pmatrix}$$)

獲得各種可能測量結果之機率，由公設四，為 $P(a_n)=|\langle v_n|\psi\rangle|^2$，即

$$P(a_1)=\left|\frac{1}{\sqrt{2}}(0\quad 1\quad -i)\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\\0\end{pmatrix}\right|^2=\frac{1}{4}|-1|^2=\frac{1}{4}$$

$$P(a_2)=\frac{1}{4}\left|(0\quad i\quad 1)\begin{pmatrix}1\\-1\\0\end{pmatrix}\right|^2=\frac{1}{4}$$

$$P(a_3)=\frac{1}{2}\left|(1\quad 0\quad 0)\begin{pmatrix}1\\-1\\0\end{pmatrix}\right|^2=\frac{1}{2}$$

問題 3.7

今有一物理系統，其漢米頓量 $\hat{H}$ 與初始態 $|\psi_0\rangle$ 分別為

$$\hat{H}=\varepsilon\begin{pmatrix}0&i&0\\-i&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix},\quad |\psi_0\rangle=\frac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix}1-i\\1-i\\1\end{pmatrix}$$

(a) 當進行能量測量時，可以得到哪些值？得到此測量值的機率各為何？

(b) 能量的期望值 $\overline{E}$，或漢米頓量的平均值 $\langle\hat{H}\rangle$ 為何？

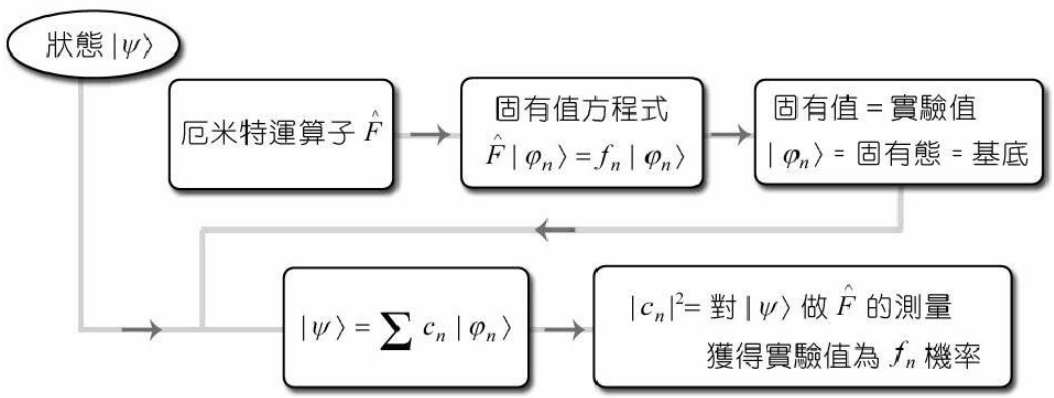
解 (a) 對能量進行測量的結果，由公設三，即為 $\hat{H}$ 的固有值。將 $\hat{H}$ 對角化，可以得到，未退化固有值 $E_1=\varepsilon$，以及二重退化固有值 $E_2=E_3=-\varepsilon$ 對應之固有向量為

$$|\varphi_1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-i\\0\end{pmatrix},\quad |\varphi_2\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}-i\\1\\0\end{pmatrix},\quad |\varphi_3\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$$

4.4 疊合原理

【疊合原理】

在空間中的任何物理狀態，皆可以作用在此空間中的任一厄米特運算子之固有向量，所建立起的基底，疊合而成。



對向量空間內的狀態 $|\psi\rangle$ 而言，若 $\hat{F}$ 是一個厄米特運算子，並擁有固有值方程式 $\hat{F}|\varphi_n\rangle = f_n|\varphi_n\rangle$ ，那麼所有固有向量 $|\varphi_n\rangle$ 之集合便構成此空間的一組基底，即

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n|\varphi_n\rangle \tag{4.50}$$

且係數

$c_n = \langle\varphi_n|\psi\rangle$ = 對 $|\psi\rangle$ 做物理量 $\hat{F}$ 測量時，得到實驗值為 f_n 的機率振幅

進一步而言，如果我們要找出在狀態 $|\psi\rangle$ 上，進行物理量 $\hat{G}$ 的測量，得到實驗值為 g_m 的機率，可再次引用疊合原理，將 $|\psi\rangle$ 以 $\hat{G}$ 的固有向量 $|x_m\rangle$ 疊合而成，即

$$|\psi\rangle = \sum_m d_m|\chi_m\rangle \tag{4.51}$$

此處 $|\chi_m\rangle$ 為 $\hat{G}$ 之固有向量，即 $\hat{G}|\chi_m\rangle = g_m|\chi_m\rangle$ 。則

$d_m = \langle\chi_m|\psi\rangle$ = 對 $|\psi\rangle$ 做物理量 $\hat{G}$ 測量時，得到實驗值為 g_m 的機率振幅

> 疊合原理要求我們假設……狀態之間存在著一種奇特的關係，即不論何時，當系統確定是在某一狀態時，我們皆可將它視為部份地存在於，兩個或多個以上狀態中的每一狀態上。即便是原初狀態，也可視為，由兩個或更多個新狀態的疊合結果，而這是無法用古典概念來了解的。
>
> **疊合原理是量子力學的基石。** ～ 狄拉克

狄拉克當時所定的疊合原理，事實上也就是以後量子公設一，及數學基本定理一。合起來所宣稱的：任一函數，均可以作用在此空間之厄米特運算子，的固有狀態為基底，來展開表示。

例 4.4

一中子自由運動在 0 至 L 的無限位能井之中，其波函數為 $\varphi(x,0)=Ax(x-L)$，在此時間 $t=0$，對中子做能量測量，獲得 E_3 之機率為何？

解 由疊合原理，任何波函數均可以能量之固有狀態來組合表示，

$$\varphi(x,0)=Ax(x-L)=c_1\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi}{L}x\right)+\cdots+c_3\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{3\pi}{L}x\right)+\cdots\cdots$$

此處 $\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi}{L}x$ 為能量之固有態，測得能量是 E_3 的機率由公設四，為

$$P(E_3)=|\langle u_3|\varphi\rangle|^2=\left|\int_0^L\sqrt{\frac{2}{L}}\left(\sin\frac{3\pi}{L}x\right)Ax(x-L)\,dx\right|^2$$

$$=\left|\left(A\cdot\sqrt{\frac{2}{L}}\cdot\int_0^L x^2\sin\frac{3\pi}{L}x\,dx\right)-\left(AL\cdot\sqrt{\frac{2}{L}}\cdot\int_0^L x\sin\frac{3\pi}{L}x\,dx\right)\right|^2$$

$$=A^2\cdot\frac{2}{L}\left(\frac{L^3}{3\pi}-\frac{4L^3}{27\pi^3}-\frac{L^3}{3\pi}\right)^2=\frac{960}{729\pi^6}=1.4\times10^{-3}$$

式中引用歸一化 $\int_0^L\left[Ax(x-L)\right]^2dx=1$ 給出 $A^2=\frac{30}{L^5}$ 及積分式

$$\int x\sin x\,dx=\sin x-x\cos x\ ,\ \int x^2\sin x\,dx=2x\sin x-(x^2-2)\cos x$$

例 4.5（非常重要）

考慮定義在含有內積的三度空間的運算子

$$\hat{L}_x=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix},\ \hat{L}_y=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&-i&0\\i&0&-i\\0&i&0\end{pmatrix},\ \hat{L}_z=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

(a) 對 $\hat{L}_z$ 做測量，可得到哪些可能值？

(b) 若一狀態其 $\hat{L}_z=1$，求在此狀態下的 $\langle\hat{L}_x\rangle$ 與 $\langle\hat{L}_x{}^2\rangle$？

(c) 以 $\hat{L}_z$ 為基底，求出 $\hat{L}_x$ 歸一化的固有態，及固有值？

(d) 若有一質點處於 $\hat{L}_z=-1$ 的狀態，則此狀態進行 $\hat{L}_x$ 的測量，求可能獲得的結果，及其機率？

(e) 在 $\hat{L}_z$ 基底下，有一狀態 $|\psi\rangle=\begin{pmatrix}1/2\\1/2\\1/\sqrt{2}\end{pmatrix}$，在此狀態上進行 $\hat{L}_z{}^2$ 之測量，獲得的結果為 1，則測量後的狀態為何？獲得結果的可能性為何？

(f) 在測量 $\hat{L}_z{}^2=1$ 之後，再測量 $\hat{L}_z$，求可能之結果與對應之機率？

解 (a) 對 $\hat{L}_z$ 進行測量，得到的實驗值，即為 $\hat{L}_z$ 運算子的固有值：

$$1\ ,\ 0\ ,\ -1$$

(b) 對應於 $\hat{L}_z=1$ 的固有態為 $|u_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$，故在此狀態上，

$$\langle\hat{L}_x\rangle=\langle u_1|\hat{L}_x|u_1\rangle=(1\quad 0\quad 0)\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=0$$

而 $$\hat{L}_x{}^2=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1&0&1\\0&2&0\\1&0&1\end{pmatrix}$$

$$\langle\hat{L}_x{}^2\rangle=\langle u_1|\hat{L}_x{}^2|u_1\rangle=\frac{1}{2}$$

(c) 對應於 $\hat{L}_x$ 之特徵多項式為

$$det(\hat{L}_x-\lambda \mathrm{I})=\begin{pmatrix}0-\lambda & 1/\sqrt{2} & 0\\ 1/\sqrt{2} & 0-\lambda & 1/\sqrt{2}\\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0-\lambda\end{pmatrix}=0 \quad 或 \quad -\lambda^3+\lambda=0 \text{，}$$

故固有值為 $\lambda=0,1,-1$。

由固有值方程式：$\hat{L}_x\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\\ x_3\end{pmatrix}=\lambda\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\\ x_3\end{pmatrix}$，得到 $\begin{cases}x_2=\lambda x_1\\ x_1-x_3=\lambda x_2\\ x_2=\lambda x_3\end{cases}$

對 $\lambda=0$ 而言，可得 $x_2=0$，$x_1=x_3$。

故對應之歸一化固有向量為：$|\hat{L}_x=0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 0\\ -1\end{pmatrix}$

同時對 $\lambda=1$ 而言，可得 $x_1=x_3$，$x_2=\sqrt{2}\,x_1$；對 $\lambda=-1$ 而言，$x_1=x_3$，$x_2=-\sqrt{2}\,x_1$；其對應之歸一化固有向量分別為

$$|\hat{L}_x=1\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ \sqrt{2}\\ 1\end{pmatrix},\ |\hat{L}_x=-1\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ -\sqrt{2}\\ 1\end{pmatrix}$$

(d) 當質點處於 $\hat{L}_z=-1$ 的狀態，即 $|u_{-1}\rangle=\begin{pmatrix}0\\ 0\\ 1\end{pmatrix}$

對 $\hat{L}_x$ 進行測量，所得之結果，即是 $\hat{L}_x$ 之固有值 $0,1,-1$。而欲得到此結果之可能性，則須以 $\hat{L}_x$ 之固有向量，展開 $|u_{-1}\rangle$ 狀態，於是

$$\begin{aligned}|u_{-1}\rangle&=\begin{pmatrix}0\\ 0\\ 1\end{pmatrix}=c_0|\hat{L}_x=0\rangle+c_1|\hat{L}_x=1\rangle+c_{-1}|\hat{L}_x=-1\rangle\\ &=c_0\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 0\\ -1\end{pmatrix}+c_1\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ \sqrt{2}\\ 1\end{pmatrix}+c_{-1}\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ -\sqrt{2}\\ 1\end{pmatrix}\end{aligned}$$

故測得其機率分別為

$$|c_0|^2=|\langle\hat{L}_x=0\mid u_{-1}\rangle|^2=\left|\frac{1}{\sqrt{2}}(1\quad 0\quad -1)\begin{pmatrix}0\\ 0\\ 1\end{pmatrix}\right|^2=\frac{1}{2}$$

$$|c_1|^2=|\langle\hat{L}_x=1\mid u_{-1}\rangle|^2=1/4,\quad |c_{-1}|^2=|\langle\hat{L}_x=-1\mid u_{-1}\rangle|^2=1/4$$

(e) **錯誤作法**

對 $|\psi\rangle$ 之狀態從事 $\hat{L}_z^2$ 測量後之狀態實驗值，即是將 $\hat{L}_z^2$ 作用在 $|\psi\rangle$ 上，

$$L_z^2|\psi\rangle=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1/2\\0\\1/\sqrt{2}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1/2\\0\\1/\sqrt{2}\end{pmatrix}$$

這就是 $\hat{L}_z^2$ 對 $|\psi\rangle$ 從事測量後的狀態。

上述作法是相當普遍的**嚴重錯誤**。此法未遵循公設五，而是以昔日的學習經驗將運算子作用在狀態上，以類似古典的旋轉運算作用在起始狀態，取代了正確的公設法則，而得到了無意義的結果。

正確作法

欲知 $\hat{L}_z^2$ 之測量結果，由公設三，即是 $\hat{L}_z^2$ 之固有值，因

$$\hat{L}_z^2=\hat{L}_z\hat{L}_z=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

其固有值，由對應之特徵多項式

$$\det(\hat{L}_z^2-\lambda\mathrm{I})=\begin{vmatrix}1-\lambda&0&0\\0&-\lambda&0\\0&0&-\lambda\end{vmatrix}=0$$

得到 $-\lambda(1-\lambda)^2=0$ 或 $\lambda=0,1$（二重根）。故對 $\hat{L}_z^2$ 之實驗結果為 0 或 1 。現求對應 $\hat{L}_z^2$ 固有值為 1 固有之狀態，

由固有方程式：$\hat{L}_z^2\begin{pmatrix}x_1\\x_2\\x_3\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x_1\\x_2\\x_3\end{pmatrix}$，　得到 $\begin{cases}x_1=x_1\\0=x_2\\x_3=x_3\end{cases}$

即 x_1, x_3 為任意值，而 $x_2=0$。又由數學基本定理一，任何厄米特運算子的固有向量，必可形成一基底，即固有向量的個數必與空間維度相同。故 $\hat{L}_z^2$ 之固有值為 $+1$（二重根）所對應之固有狀態，必須有兩個獨立固有態，即分別為

$$|v_1^1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}\text{ 和 }|v_1^2\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\text{，而非 }|v_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$$

而對應 $L_z{}^2=0$ 之固有向量由解聯立方程組

$$\begin{cases}x_1=0\\x_3=0\end{cases}\qquad\text{或}\qquad|v_0\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$$

另一方面，測量得到 $L_z{}^2=1$ 後之新狀態，由量子公設五，為投影運算子 $\hat{P}_{L_z{}^2=1}=|v_1^1\rangle\langle v_1^1|+|v_1^2\rangle\langle v_1^2|$ 作用在起始狀態 $|\psi\rangle$ 上，即

$$|L_z^2=1\rangle=\hat{P}_{L_z{}^2=1}|\psi\rangle=|v_1^1\rangle\langle v_1^1|\psi\rangle+|v_1^2\rangle\langle v_1^2|\psi\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}+\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$$

$$\xrightarrow{\text{歸一化後}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}+\sqrt{\frac{2}{3}}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=\sqrt{\frac{1}{3}}|v_1^1\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}|v_1^2\rangle=\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}1\\0\\\sqrt{2}\end{pmatrix}$$

在歸一化過程中，除上了 $\sqrt{(1/2)^2+(1/\sqrt{2})^2}=\sqrt{3}/2$。上式即此為對 $|\psi\rangle$ 測量完後，獲得 $L_z{}^2=1$ 之新狀態。而獲得 $\hat{L}_z{}^2=1$ 之機會，由疊合原理，即是將原初狀態 $|\psi\rangle$ 以更多的新狀態，或是以 $\hat{L}_z{}^2$ 運算子之固有向量

$$|\hat{L}_z{}^2=0\rangle\text{ 與 }|\hat{L}_z{}^2=1\rangle\text{ 或 }|v_0\rangle\text{ 與 }\sqrt{\frac{1}{3}}|v_1^1\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}|v_1^2\rangle$$

來疊合表示。亦即

$$\begin{aligned}|\psi\rangle&=d_0|v_0\rangle+d_1\left(\sqrt{\frac{1}{3}}|v_1^1\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}|v_1^2\rangle\right)\\&=d_0\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}+d_1\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}+\sqrt{\frac{2}{3}}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\right)\end{aligned}$$

當做基底來表示狀態 $|\psi\rangle$。比較係數，得

$$d_0=\frac{1}{2},\ d_1=\frac{\sqrt{3}}{2}\quad\text{或}\quad|\psi\rangle=\frac{1}{2}|\hat{L}_z{}^2=0\rangle+\frac{\sqrt{3}}{2}|\hat{L}_z{}^2=1\rangle$$

由量子公設四，獲得 $L_z{}^2=1$ 之機率即為 $|\langle\hat{L}_z{}^2=1|\psi\rangle|^2=3/4$。

量子公設四由於常可能有不同之量子狀態，給出相同的量子數值，故若測量出此一量子數值時，量子公設四將擴充修正如下：

【量子公設四——分離值譜，但具退化情況】

當對於歸一化狀態 $|\psi\rangle$，進行物理量 A 的測量，得到觀測值為 a_n 的機率為

$$P(a_n)=\sum_{i=1}^{\ell}|\langle u_n^i|\psi\rangle|^2$$

其中 i 代表 a_n 的退化度，且 $\{|u_n^i\rangle\}$ $(i=1,2,\cdots\cdots,\ell)$ 須為彼此正交歸一的向量。

因 $\hat{L}_z=1$ 或 -1 之固有態 $|u_1\rangle$ 與 $|u_{-1}\rangle$，均為 $\hat{L}_z{}^2=1$ 之固有態。所以，由上公設，對 $\hat{L}_z{}^2$ 進行測量得到 1 之機率為

$$P(\hat{L}_z{}^2=1)=|\langle u_1|\psi\rangle|^2+\langle u_{-1}|\psi\rangle|^2=(\frac{1}{2})^2+(\frac{1}{\sqrt{2}})^2=\frac{3}{4}$$

一樣得到相同的結果。

(f) 當進行 $\hat{L}_z{}^2$ 之測量獲得實驗值為 $+1$ 後，$|\psi\rangle$ 狀態消滅，新狀態 $|\hat{L}_z{}^2=1\rangle$ 產生。再對此狀態進行 $\hat{L}_z$ 之測量，所可能獲得的實驗結果，由公設三知，為物理量 $\hat{L}_z$ 運算子之固有值，即為 $1,0,-1$。而獲得此實驗值的機會，可由疊合原理，將狀態 $|\hat{L}_z{}^2=1\rangle$ 對 $\hat{L}_z$ 之固有向量展開表示。即

$$|\hat{L}_z{}^2=+1\rangle=\begin{pmatrix}1/\sqrt{3}\\0\\\sqrt{2/3}\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}+0\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}+\sqrt{\frac{2}{3}}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix})$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}|\hat{L}_z=+1\rangle+0|\hat{L}_z=0\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}|\hat{L}_z=-1\rangle$$

3.5 測量後之狀態

【量子公設五】

對狀態為 $|\psi\rangle$ 之系統，進行一物理量 A 的測量，若得到的結果是 a_n，則測量後此系統將變為 $\hat{\mathrm{P}}_n|\psi\rangle$，此處 $\hat{\mathrm{P}}_n$ 為投影運算子

$$\hat{\mathrm{P}}_n = |u_n\rangle\langle u_n|$$

其中 $|u_n\rangle$ 為 a_n 所對應之歸一化固有向量。

If the measurement of the physical quantity A on the system in the state $|\psi\rangle$ given the result a_n, the state of the system immediately after the measurement is the normalized projection $\dfrac{\hat{\mathbf{P}}_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\hat{\mathbf{P}}_n|\psi\rangle}}$ of $|\psi\rangle$ onto the eigensubspace associated with a_n.

若測量之前，系統由狀態 $|\psi\rangle = \sum c_n|u_n\rangle$ 描述，則在得到實驗值 a_n 後，此系統狀態將變成為

$$|\psi\rangle' = \hat{\mathrm{P}}_n|\psi\rangle = |u_n\rangle\langle u_n|\psi\rangle = c_n|u_n\rangle \tag{3.24}$$

若歸一化，除 c_n 後，代表**新的狀態即為產生 a_n 值之固有狀態**

$$|\psi\rangle' = |u_n\rangle \tag{3.25}$$

例 3.6

一中子在長度為 L 的範圍內運動，其波函數可由

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{1}{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi}{L}x\right) + \sqrt{\frac{4}{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{5\pi}{L}x\right)$$

描述。現對其能量做測量，得到結果為基態能量之 25 倍，求測量後之狀態。

解 若測量能量的結果為基態能量之 25 倍，代表對應之能量狀態為第 5 狀態。則測量後，由公設五，此中子狀態會變為

$$\varphi_5(x) = \sqrt{\frac{4}{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{5\pi}{L}x\right)$$

測量將破壞原來的狀態，並創造出另一狀態。

A measurement destroys a state and creates a state.

$$|v_1^1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix} \text{ 和 } |v_1^2\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}, \text{ 而非 } |v_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$$

而對應 $L_z{}^2=0$ 之固有向量由解聯立方程組

$$\begin{cases}x_1=0\\x_3=0\end{cases} \qquad \text{或} \qquad |v_0\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$$

另一方面，測量得到 $L_z{}^2=1$ 後之新狀態，由量子公設五，為投影運算子 $\hat{P}_{L_z{}^2=1}=|v_1^1\rangle\langle v_1^1|+|v_1^2\rangle\langle v_1^2|$ 作用在起始狀態 $|\psi\rangle$ 上，即

$$|L_z^2=1\rangle=\hat{P}_{L_z{}^2=1}|\psi\rangle=|v_1^1\rangle\langle v_1^1|\psi\rangle+|v_1^2\rangle\langle v_1^2|\psi\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}+\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$$

$$\xrightarrow{\text{歸一化後}} \frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}+\sqrt{\frac{2}{3}}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=\sqrt{\frac{1}{3}}|v_1^1\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}|v_1^2\rangle=\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}1\\0\\\sqrt{2}\end{pmatrix}$$

在歸一化過程中，除上了 $\sqrt{(1/2)^2+(1/\sqrt{2})^2}=\sqrt{3}/2$。上式即此為對 $|\psi\rangle$ 測量完後，獲得 $L_z{}^2=1$ 之新狀態。而獲得 $\hat{L}_z{}^2=1$ 之機會，由疊合原理，即是將原初狀態 $|\psi\rangle$ 以更多的新狀態，或是以 $\hat{L}_z{}^2$ 運算子之固有向量

$$|\hat{L}_z{}^2=0\rangle \text{ 與 } |\hat{L}_z{}^2=1\rangle \text{ 或 } |v_0\rangle \text{ 與 } \sqrt{\frac{1}{3}}|v_1^1\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}|v_1^2\rangle$$

來疊合表示。亦即

$$|\psi\rangle=d_0|v_0\rangle+d_1(\sqrt{\frac{1}{3}}|v_1^1\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}|v_1^2\rangle)$$

$$=d_0\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}+d_1(\sqrt{\frac{1}{3}}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}+\sqrt{\frac{2}{3}}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix})$$

當做基底來表示狀態 $|\psi\rangle$。比較係數，得

$$d_0=\frac{1}{2},\ d_1=\frac{\sqrt{3}}{2} \quad \text{或} \quad |\psi\rangle=\frac{1}{2}|\hat{L}_z{}^2=0\rangle+\frac{\sqrt{3}}{2}|\hat{L}_z{}^2=1\rangle$$

由量子公設四，獲得 $L_z{}^2=1$ 之機率即為 $|\langle\hat{L}_z{}^2=1|\psi\rangle|^2=3/4$。

量子公設四由於常可能有不同之量子狀態，給出相同的量子數值，故若測量出此一量子數值時，量子公設四將擴充修正如下：

【量子公設四——分離值譜，但具退化情況】

當對於歸一化狀態 $|\psi\rangle$，進行物理量 A 的測量，得到觀測值為 a_n 的機率為

$$P(a_n)=\sum_{i=1}^{\ell}|\langle u_n^i|\psi\rangle|^2$$

其中 i 代表 a_n 的退化度，且 $\{|u_n^i\rangle\}(i=1,2,\cdots\cdots,\ell)$ 須為彼此正交歸一的向量。

因 $\hat{L}_z=1$ 或 -1 之固有態 $|u_1\rangle$ 與 $|u_{-1}\rangle$，均為 $\hat{L}_z{}^2=1$ 之固有態。所以，由上公設，對 $\hat{L}_z{}^2$ 進行測量得到 1 之機率為

$$P(\hat{L}_z{}^2=1)=|\langle u_1|\psi\rangle|^2+\langle u_{-1}|\psi\rangle|^2=(\frac{1}{2})^2+(\frac{1}{\sqrt{2}})^2=\frac{3}{4}$$

一樣得到相同的結果。

(f) 當進行 $\hat{L}_z{}^2$ 之測量獲得實驗值為 $+1$ 後，$|\psi\rangle$ 狀態消滅，新狀態 $|\hat{L}_z{}^2=1\rangle$ 產生。再對此狀態進行 $\hat{L}_z$ 之測量，所可能獲得的實驗結果，由公設三知，為物理量 $\hat{L}_z$ 運算子之固有值，即為 $1,0,-1$。而獲得此實驗值的機會，可由疊合原理，將狀態 $|\hat{L}_z{}^2=1\rangle$ 對 $\hat{L}_z$ 之固有向量展開表示。即

$$|\hat{L}_z{}^2=+1\rangle=\begin{pmatrix}1/\sqrt{3}\\0\\\sqrt{2/3}\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}+0\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}+\sqrt{\frac{2}{3}}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix})$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}|\hat{L}_z=+1\rangle+0|\hat{L}_z=0\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}|\hat{L}_z=-1\rangle$$

故獲得 $\hat{L}_z$ 實驗值為 1, 0, -1 之機率分別為

$$\frac{1}{3}:0:\frac{2}{3} \quad \text{或} \quad 1:0:2$$

或由公設五，獲得 $L_z=+1$ 之機率為

$$|\langle \hat{L}_z=1|\hat{L}_z{}^2=1\rangle|^2=\left|(1\ \ 0\ \ 0)\begin{pmatrix}1/\sqrt{3}\\0\\\sqrt{2/3}\end{pmatrix}\right|^2=\frac{1}{3}$$

同理，獲得 $\hat{L}_z=0$ 和 $\hat{L}_z=-1$ 之機率為 0 與 $2/3$ 。

綜合上述，**運算子、固有值、實驗值，**觀測後之**新狀態**與對應**機率**間的彼此**關係**，可以下表來表示：

運算子（物理量）	$\hat{A}$	$\hat{B}$
固有值方程式	$\hat{A}\|u_n\rangle=a_n\|u_n\rangle$	$\hat{B}\|v_m\rangle=b_m\|v_m\rangle$
原先狀態	$\|\psi\rangle=\sum_n c_n\|u_n\rangle$	$\|u_1\rangle=\sum_m d_m\|v_m\rangle$
進行實驗	$\hat{A}$	$\hat{B}$
實驗值（固有值）	a_1	b_2
新狀態	$\|u_1\rangle$	$\|v_2\rangle$
機率	$\frac{\|c_1\|^2}{\sum_n\|c_n\|^2}=\frac{\|\langle u_1\|\psi\rangle\|^2}{\sum_n\|\langle u_n\|\psi\rangle\|^2}$	$\frac{\|d_2\|^2}{\sum_m\|d_m\|^2}=\frac{\|\langle v_2\|u_1\rangle\|^2}{\sum_m\|\langle v_m\|u_1\rangle\|^2}$

3.5 測量後之狀態

【量子公設五】

對狀態為 $|\psi\rangle$ 之系統，進行一物理量 A 的測量，若得到的結果是 a_n，則測量後此系統將變為 $\hat{P}_n|\psi\rangle$，此處 $\hat{P}_n$ 為投影運算子

$$\hat{P}_n = |u_n\rangle\langle u_n|$$

其中 $|u_n\rangle$ 為 a_n 所對應之歸一化固有向量。

If the measurement of the physical quantity A on the system in the state $|\psi\rangle$ given the result a_n, the state of the system immediately after the measurement is the normalized projection $\frac{\hat{\mathbf{P}}_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\hat{\mathbf{P}}_n|\psi\rangle}}$ of $|\psi\rangle$ onto the eigensubspace associated with a_n.

若測量之前，系統由狀態 $|\psi\rangle = \sum c_n|u_n\rangle$ 描述，則在得到實驗值 a_n 後，此系統狀態將變成為

$$|\psi\rangle' = \hat{P}_n|\psi\rangle = |u_n\rangle\langle u_n|\psi\rangle = c_n|u_n\rangle \tag{3.24}$$

若歸一化，除 c_n 後，代表**新的狀態即為產生 a_n 值之固有狀態**

$$|\psi\rangle' = |u_n\rangle \tag{3.25}$$

例 3.6

一中子在長度為 L 的範圍內運動，其波函數可由

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{1}{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi}{L}x\right) + \sqrt{\frac{4}{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{5\pi}{L}x\right)$$

描述。現對其能量做測量，得到結果為基態能量之 25 倍，求測量後之狀態。

解 若測量能量的結果為基態能量之 25 倍，代表對應之能量狀態為第 5 狀態。則測量後，由公設五，此中子狀態會變為

$$\varphi_5(x) = \sqrt{\frac{4}{5}}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{5\pi}{L}x\right)$$

測量將破壞原來的狀態，並創造出另一狀態。

A measurement destroys a state and creates a state.

Basic Quantum Mechanics (I) – Midterm Exam *10:20 - 12:10 p.m. 11/22/16*

1. (a) What is the form of the rotation operator over a vector in R^3 space through an angle θ along the y-axis? (5%)

   (b) Show that any two eigenstates for different eigenvalues of a Hermitian operator are orthogonal. (5%)

   (c) Consider two operators $\hat{\sigma}_x$ and $\hat{\sigma}_y$ depicted by

   $$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

   What is the matrix representation of $\hat{\sigma}_x$ if $\hat{\sigma}_y$ is expressed as the diagonalized form. (10%)

2. (a) Show that the position operator $\hat{X}$ and the momentum operator $\hat{P} = -i\hbar\frac{d}{dx}$ in position space do not commute. (6%)

   (b) Explain that the experimental values of the measurement on position and momentum cannot be obtained simultaneously for a particle in a quantum system. (4%)

3. The wave function for an 1-dimensional free particle at time $t = 0$ is

   $$\psi(x, 0) = A[\frac{1}{2}sin(kx) + cos^2(kx)].$$

   (a) What is $\psi(x, t)$? (7%)

   (b) What values of momentum p will measurement yield at the time t, and with what probabilites will these values occur? (8%)

4. A quantum particle is constrained to move one-dimensionally in the region $0 \leq x \leq a$. After lots of energy measurements on the particle yield the values of E_1, E_2, and E_4 with the ratio of probabilities $2 : 3 : 1$, where E_n represents the energy of n-th state of this particle.

   (a) Write the wavefunction for this particle consistent with the measurements. (10%)

   (b) Suppose the momentum measurement on this particle is h/a at later time t, where h is the Planck's constant, what is the state of this particle immediately after this measurement? (5%)

5. An electron carrying the ground state energy is moving freely inside a one-dimensional infinite potential box with walls at $x = 0$ and $x = L$. If the right-hand side wall is suddenly moved from $x = L$ to $x = 2L$.
   (a) What is the probability that the particle retains its original energy?
   (b) What is the probability that the particle will lose some energy? (10%)

6. Consider a physical system whose three dimensional state space is spanned by the orthonormal basis formed by the three kets $|u_1\rangle$, $|u_2\rangle$ and $|u_3\rangle$. In this basis, the two observables $\hat{H}$ and $\hat{A}$ are given by

$$\hat{H}|u_1\rangle = |u_1\rangle, \qquad \hat{H}|u_2\rangle = 2|u_2\rangle + i|u_3\rangle, \qquad \hat{H}|u_3\rangle = -i|u_2\rangle + 2|u_3\rangle$$

$$\hat{A}|u_1\rangle = 2|u_1\rangle, \qquad \hat{A}|u_2\rangle = i|u_3\rangle, \qquad \hat{A}|u_3\rangle = -i|u_2\rangle.$$

   One state is given by

$$|\psi\rangle = |u_1\rangle - 2|u_2\rangle + |u_3\rangle.$$

   (a) If $\hat{H}$ is measured in this state and a result 1 is obtained, what is the state after the measurement? How probable is this result? (10%)

   (b) If $\hat{A}$ is measured immediately after $\hat{H}$, what are the outcomes and respective probabilities? (10%)

7. The Hamiltonian for a physical system is represented by the matrix

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} a & 0 & b \\ 0 & c & 0 \\ b & 0 & a \end{pmatrix}.$$

   where a, b, and c are real numbers. If the system starts out in the state

$$|S(0)\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

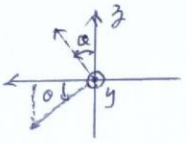
   what is $|S(t)\rangle$? (10%)

Tables : $\int_0^\pi sin(mx)sin(nx)dx = \frac{\pi}{2}\delta_{mn}$, $\qquad 2sinAsinB = cos(A-B) - cos(A+B)$.

量力期中考解答

11-20-2016

1. (a) $\hat{R}_y(\theta)|e_1\rangle = \hat{R}_y(\theta)\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\cos\theta\\0\\-\sin\theta\end{pmatrix}$, $\hat{R}_y(\theta)|e_2\rangle = \hat{R}_y(\theta)\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$



p.70. 問2.3 (b) $\hat{R}_y(\theta)|e_3\rangle = \hat{R}_y(\theta)\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\sin\theta\\0\\\cos\theta\end{pmatrix}$ $\hat{R}_y(\theta) = \begin{pmatrix}\cos\theta & 0 & \sin\theta\\0 & 1 & 0\\-\sin\theta & 0 & \cos\theta\end{pmatrix}$

(b) $\hat{A}|a\rangle = \lambda|a\rangle$, $\hat{B}\hat{A}|a\rangle = \hat{B}(\lambda|a\rangle) = \lambda\hat{B}|a\rangle$

p65. 課堂補充說明 On the other hand $\hat{B}\hat{A}|a\rangle = \hat{A}\hat{B}|a\rangle$

$\Rightarrow \hat{A}\hat{B}|a\rangle = \lambda\hat{B}|a\rangle$ vs. $\hat{A}|a\rangle = \lambda|a\rangle$

$\Rightarrow \hat{B}|a\rangle \propto |a\rangle$ or $\hat{B}|a\rangle = \lambda'|a\rangle$.

$\Rightarrow |a\rangle$ is also the eigenstate of $\hat{B}$.

(c) $|\sigma_y - \lambda\mathbb{1}| = \begin{vmatrix}0-\lambda & -i\\ i & 0-\lambda\end{vmatrix} = \lambda^2 - 1 = (\lambda+1)(\lambda-1) \Rightarrow \lambda = 1, -1.$

$\lambda = 1 \Rightarrow \begin{pmatrix}0-1 & -i\\ i & 0-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix} = 0 \begin{cases}-a - ib = 0\\ ia - b = 0\end{cases}$ $|+\rangle_y = \begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix}$. Similarly $\lambda = -1, \Rightarrow |-\rangle_y = \begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix}$

p.62 問2.2.4 $\hat{\sigma}_x|+\rangle_y = \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}i\\1\end{pmatrix} = 0\cdot\begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix} + (i)\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix} = 0|+\rangle_y + i|-\rangle_y$

$\hat{\sigma}_x|-\rangle_y = \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-i\\1\end{pmatrix} = (-i)\begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix} + 0\cdot\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix} = (-i)|+\rangle_y + 0|-\rangle_y$

$\Rightarrow (\hat{\sigma}_x)_y = \begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}$

2. (a) $\hat{X}\hat{P}f(x) = x\left(-i\hbar\frac{d}{dx}f(x)\right) = -i\hbar\, x\frac{d}{dx}f(x)$

p.68 問2.2.8 $\hat{P}\hat{X}f(x) = -i\hbar\frac{d}{dx}(xf(x)) = -i\hbar f(x) - i\hbar x\frac{d}{dx}f(x)$

$\Rightarrow \hat{x}\hat{p} \neq \hat{p}\hat{x}$ or $[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar$

(b) Since $\hat{X}, \hat{P}$ do not commute, there is not any state which can be the eigenstate of $\hat{X}$ and $\hat{P}$. Namely, it cannot provide the measurements (or eigenvalues) for both $\hat{x}$ and $\hat{p}$ at the same time.

3. (a) $\psi(x,0) = A\left(\frac{1}{2}\sin kx + \cos^2 kx\right) = A\left(\frac{1}{2}\sin kx + \frac{1}{2}(1+\cos 2kx)\right) = \frac{A}{2}(1 + \sin kx + \cos 2kx)$

p.86 Both $1, \sin kx$ and $\cos 2kx$ are eigenstates of energy for a free particle with energies

p.96. 問3.7 $\Rightarrow \psi(x,t) = \frac{A}{2}\left(1 + \sin kx\, e^{-iE_1 t/\hbar} + \cos 2kx\, e^{-iE_2 t/\hbar}\right)$ 0, $\frac{\hbar^2k^2}{2m} = E_1$, $\frac{4\hbar^2k^2}{2m} = E_2$

問3.9 (b) $\psi(x,t) = \frac{A}{2}\left[1\cdot e^{i\cdot 0\cdot x} + \frac{1}{2i}(e^{ikx} - e^{-ikx})e^{-iE_1 t/\hbar} + \frac{1}{2}(e^{2ikx} + e^{-2ikx})e^{-iE_2 t/\hbar}\right]$

The possible values of momentum p can be $0, kx, -kx, 2kx, -2kx$.

Probabilities: $p(0) : p(kx) : p(-kx) : p(2kx) : p(-2kx)$

$= 1^2 : \left|\frac{1}{2i}\right|^2 : \left|\frac{-1}{2i}\right|^2 : \left|\frac{1}{2}\right|^2 : \left|\frac{1}{2}\right|^2 = 1 : \frac{1}{4} : \frac{1}{4} : \frac{1}{4} : \frac{1}{4}$ or $4 : 1 : 1 : 1 : 1$

or $\frac{1}{2} : \frac{1}{8} : \frac{1}{8} : \frac{1}{8} : \frac{1}{8}$

4. (a) $2:3:1 = (\sqrt{\frac{2}{6}})^2 : (\sqrt{\frac{3}{6}})^2 : (\sqrt{\frac{1}{6}})^2 \Rightarrow \psi(x) = \sqrt{\frac{1}{3}}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\right) + \sqrt{\frac{1}{2}}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi}{a}x\right) + \sqrt{\frac{1}{6}}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{3\pi}{a}\right)$

p.103. 例4.2 (b) $p = \hbar K = \frac{\hbar}{2\pi}\cdot\frac{n\pi}{a} = \frac{n\hbar}{2a} = \frac{\hbar}{a} \Rightarrow n = 2 \quad (K = \frac{2\pi}{a})$

p.122 問4.2 After measurement on p, by postulate 5, one has (但不符合边界條件) (or $\varphi(x) = e^{2i\pi x/a}$)

$$|\varphi(x)\rangle = \hat{P}_{n=2}\psi(x) = |n=2\rangle\langle n=2|\psi(x)\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}|n=2\rangle \xrightarrow{\text{Normalized}} \varphi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi}{a}x$$

(符合边界條件)

5. (a) $E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$ $\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi x}{L}$ (as $0 \le x \le L$) $E_1' = \frac{\pi^2\hbar^2}{8mL^2}k^2 = E_1 \Rightarrow \frac{k^2}{8} = \frac{1}{2} \Rightarrow k = 2$, $\psi_2'(x) = \sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{2\pi}{2L}x$

p.101 例4.1.

$$P = |\langle\psi_2'|\psi_1\rangle|^2 = \left|\int_{-\infty}^{\infty}\psi_2'(x)\psi_1(x)\,dx\right|^2 = \left|\int_0^L \sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{\pi x}{L}\cdot\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi x}{L}\,dx + \int_L^{2L}\sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{\pi x}{L}\cdot 0\,dx\right|^2 \quad (\text{as } 0\le x\le 2L)$$

$$= \left|\sqrt{\frac{2}{L}}\int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi}{L}x\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi x}{L}dx\right|^2 = \left|\sqrt{\frac{1}{2}}\cdot 1\right|^2 = \frac{1}{2}.$$

(b) losing energy $\Rightarrow$ final state $= \psi_1'(x) = \sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{\pi x}{2L}$ (as $0\le x\le 2L$) $(E_1' = \frac{\pi^2\hbar^2}{8mL^2})$

$$P = |\langle\psi_1'|\psi_1\rangle|^2 = \left|\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1'(x)\psi_1(x)\,dx\right|^2 = \left|\int_0^L \sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{\pi x}{2L}\cdot\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi x}{L}dx + \int_L^{2L}\sqrt{\frac{1}{L}}\sin\frac{\pi x}{2L}\cdot 0\right|^2$$

$$= \left|\sqrt{\frac{2}{L}}\left|\frac{2}{\pi}\right|\int_0^L \sin\frac{\pi x}{2L}\cdot\sin\frac{\pi x}{L}\,d\left(\frac{\pi}{L}x\right)\right|^2 = \frac{2}{\pi^2}\cdot\frac{1}{4}\left|2\int_0^{\pi}\sin\frac{\theta}{2}\sin\theta\,d\theta\right|^2$$

$$= \frac{1}{2\pi^2}\left|\int_0^{\pi}\cos\frac{\theta}{2}d\theta - \int_0^{\pi}\cos\frac{3\theta}{2}d\theta\right|^2 = \frac{1}{2\pi^2}\left[(2\sin\tfrac{\theta}{2})_0^{\pi} - (\tfrac{2}{3}\sin\tfrac{3\theta}{2})_0^{\pi}\right]^2 = \frac{32}{9\pi^2}$$

7 Find the energy eigenstates of the system:

p.126. 問4.4

$$|\hat{A}-\lambda\hat{1}| = \begin{vmatrix} 1-\lambda & 0 & 2 \\ 0 & 1-\lambda & 0 \\ 2 & 0 & 1-\lambda \end{vmatrix} = (1-\lambda)^3 - 4(1-\lambda) = (1-\lambda)\left((1-\lambda)^2 - 4\right) = (1-\lambda)(\lambda^2 - 2\lambda - 3)$$

$$\therefore = (1-\lambda)(\lambda-3)(\lambda+1) = 0$$

$\lambda = -1, 1, 3$ (or $E = -\hbar, \hbar, 3\hbar$)

Energy eigenstates $\lambda = -1$: $\begin{pmatrix} 1+1 & 0 & 2 \\ 0 & 1+1 & 0 \\ 2 & 0 & 1+1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0$ $\begin{matrix} 2a+2c=0 \\ 2b=0 \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} a=-c \\ b=0 \end{matrix} \Rightarrow |E=-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$

$\lambda = 1$: $\begin{pmatrix} 1-1 & 0 & 2 \\ 0 & 1-1 & 0 \\ 2 & 0 & 1-1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0$ $\begin{matrix} 2c=0 \\ 2a=0 \end{matrix} \Rightarrow |E=1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

$\lambda = 3$ $\begin{pmatrix} 1-3 & 0 & 2 \\ 0 & 1-3 & 0 \\ 2 & 0 & 1-3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0$ $\begin{matrix} -2a+2c=0 \\ -2b=0 \\ 2a-2c=0 \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} a=c \\ b=0 \end{matrix} \Rightarrow |E=3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Hence $|S(0)\rangle = |E=1\rangle$ is the energy eigenstate (or $|S(t)\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}e^{-it/\hbar}$)

by postulate 6: $|S(t)\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}e^{-i\cdot E_1 t/\hbar} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}e^{-it}$ (where $E_1 = \hbar$

6. $\hat{H}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&2&-i\\0&i&2\end{pmatrix}_{\{|u\rangle\}}$ $\hat{A}=\begin{pmatrix}2&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}_{\{|u\rangle\}}$ $|\psi\rangle=\begin{pmatrix}1\\-2\\1\end{pmatrix}_{\{|u\rangle\}}=\frac{1}{\sqrt{6}}\begin{pmatrix}1\\-2\\1\end{pmatrix}_{\{|u\rangle\}}$ 归化

p.91. 问3.5
p.93 问3.6

(a)

$$|H-\lambda\mathbb{1}|=\begin{vmatrix}1-\lambda&0&0\\0&2-\lambda&-i\\0&i&2-\lambda\end{vmatrix}=(1-\lambda)(2-\lambda)^2-(1-\lambda)(-i^2)=(1-\lambda)((2-\lambda)^2-1)$$
$$=(1-\lambda)(4-4\lambda+\lambda^2-1),\quad =(1-\lambda)(\lambda-3)(\lambda-1)=0$$

$\lambda=1,1,3.$

$$\begin{pmatrix}-2&0&0\\0&-1&-i\\0&i&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\\c\end{pmatrix}=0\Rightarrow\begin{matrix}-2a=0\\-b-ic=0\\ib-c=0\end{matrix}\Rightarrow a=0,\ b=-ic\Rightarrow|H=3\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\i\end{pmatrix}$$

(三测量后之状态)

机率: $P(H=3)=|\langle H=3|\psi\rangle|^2=\left|\frac{1}{\sqrt{2}}(0,1,-i)\begin{pmatrix}1\\-2\\1\end{pmatrix}\cdot\frac{1}{\sqrt{6}}\right|^2=\frac{1}{12}|-2-i|^2=\frac{5}{12}$

(b) $$|A-\lambda\mathbb{1}|=\begin{vmatrix}2-\lambda&0&0\\0&-\lambda&1\\0&1&-\lambda\end{vmatrix}=\lambda^2(2-\lambda)-(2-\lambda)=(2-\lambda)(\lambda^2-1)=(2-\lambda)(\lambda+1)(\lambda-1)$$

$\lambda=1,-1,2$

$\lambda=1$:
$$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&1\\0&1&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\\c\end{pmatrix}=0\Rightarrow\begin{matrix}a=0\\-b+c=0\\b-c=0\end{matrix}\Rightarrow a=0,\ b=c\Rightarrow|A=1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$$

$\lambda=-1$
$$\begin{pmatrix}3&0&0\\0&1&1\\0&1&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\\c\end{pmatrix}=0\Rightarrow\begin{matrix}3a=0\\b+c=0\end{matrix}\Rightarrow a=0,\ b=-c\Rightarrow|A=-1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\-1\end{pmatrix}$$

$\lambda=2$
$$\begin{pmatrix}0&0&0\\0&-2&1\\0&1&-2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\\c\end{pmatrix}=0\Rightarrow\begin{matrix}a=\text{任意}\\-2b+c=0\\b-2c=0\end{matrix}\Rightarrow a=\text{任意},\ b=c=0\Rightarrow|A=2\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$$

结果: $A=1,-1,2.$

机率: $|H=3\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\i\end{pmatrix}=c_1\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}+c_2\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\-1\end{pmatrix}+c_3\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}c_3\\c_1+c_2\\c_1-c_2\end{pmatrix}$

$\Rightarrow c_3=0,\ c_1+c_2=1,\ c_1-c_2=i\Rightarrow 2c_1=1+i,\ 2c_2=1-i\Rightarrow c_1=\frac{1}{2}(1+i),\ c_2=\frac{1}{2}(1-i)$

$$P(A=1):P(A=-1):P(A=2)=|c_1|^2:|c_2|^2:|c_3|^2=\frac{2}{4}:\frac{2}{4}:0=\frac{1}{2}:\frac{1}{2}:0$$

4.5 可交換運算子的完備集（C.S.C.O.）

若運算子 $\hat{A}$ 有數個線性獨立的固有向量，其固有值均為 λ ，即 $\hat{A}|\varphi_1\rangle=\lambda|\varphi_1\rangle$ ，$\hat{A}|\varphi_2\rangle=\lambda|\varphi_2\rangle$ ，……，$\hat{A}|\varphi_n\rangle=\lambda|\varphi_n\rangle$ 。那麼，固有值 λ 被稱為 n 度退化、不產生、或簡單合併（*n-fold degeneracy*）。因一般而言，一個固有向量可產生（*generate*）一個固有值，**若 n 個固有向量，不能產生 n 個固有值，即謂退化。**

譬如，在一度空間中自由運動的質點，其**能量**運算子 $\hat{H}$ 的固有值 $E=\hbar^2k^2/2m$ **為二度退化**；因有兩個線性獨立的固有函數 e^{ikx} 和 e^{-ikx}，固有值均為 $E=\hbar^2k^2/2m$ 。將動量運算子 $\hat{P}$ 作用在 e^{ikx} 和 e^{-ikx} 上，

$$\hat{P}e^{ikx}=-i\hbar\frac{d}{dx}e^{ikx}=\hbar ke^{ikx} \quad 及 \quad \hat{P}e^{-ikx}=-i\hbar\frac{d}{dx}e^{-ikx}=\hbar ke^{-ikx} \tag{4.52}$$

對應並可得到兩種不同的動量固有值 $\hbar k$ 和 $-\hbar k$，故**對動量運算子而言，則無退化性**，e^{ikx} 與 e^{-ikx} 分別代表往右方與左方之二自由運動粒子，其動量值分別為一正一負。

假設運算子 $\hat{A}$ 含有退化的固有值 a ，這具有退化態的固有值，無法唯一確定系統處於何種狀態。系統所處的狀態可能是 $\{|\varphi_a\rangle\}$ 的任何其中之一，因對所有之 $|\varphi_a\rangle$ 均有 $\hat{A}|\varphi_a\rangle=a|\varphi_a\rangle$ ，設 $\hat{B}$ 是另外一個運算子，而且 $\hat{B}$ 與 $\hat{A}$ 可交換或 $[\hat{A},\hat{B}]=0$，由數學基本定理二，則會存在有一共享的固有向量 $\{|\varphi_{ab}\rangle\}$ ，同時可使 $\hat{A}$ 、$\hat{B}$ 產生有意義的固有值，即

$$\hat{A}|\varphi_{ab}\rangle=a|\varphi_{ab}\rangle \ , \ \hat{B}|\varphi_{ab}\rangle=b|\varphi_{ab}\rangle \tag{4.53}$$

依此步驟，最後若可再找到另一運算子 $\hat{C}$ 與 $\hat{A}$ 、$\hat{B}$ 均可交換，或 $[\hat{A},\hat{C}]=[\hat{B},\hat{C}]=0$ ，則再由數學基本定理二，有會有一共同的固有向量 $\{|\varphi_{abc}\rangle\}$ ，同時可使

$$\hat{A}|\varphi_{abc}\rangle=a|\varphi_{abc}\rangle \ , \ \hat{B}|\varphi_{abc}\rangle=b|\varphi_{abc}\rangle \ , \ \hat{C}|\varphi_{abc}\rangle=c|\varphi_{abc}\rangle \tag{4.54}$$

並使得一旦指定固有值 a,b,c 之後，也僅有唯一的狀態 $|\varphi_{abc}\rangle$ 可與之對應，或言狀態 $|\varphi_{abc}\rangle$ 可對應產生，唯一的固有指標或量子數 a,b,c ，退化性亦隨之解除。

(1) 若 $|\varphi_{abc}\rangle$ 是運算子 $\hat{A}$、$\hat{B}$、$\hat{C}$ 共同的固有態，則對 $\hat{A}$、$\hat{B}$、$\hat{C}$ 同時進行測量，或緊接著地一一測量（*simultaneons measurement or immediately repeated ideal measurement*），可明確地得到實驗值分別為 a、b、c。

(2) 若 $|\varphi_{abc}\rangle$ 無法再經由其他的物理量，將其分解，則狀態 $|\varphi_{abc}\rangle$ 即已包含**最大的訊息**（*a maximum of information*）。亦即，不會再有任何其他可相容的運算子，能提供出進一步的訊息。

在此情況下，我們稱 $\hat{A}$、$\hat{B}$、$\hat{C}$ **形成一組可交換運算子的完備集（*Complete Set of Commuting Observables*），或簡稱 *C.S.C.O.***。例如，在氫原子中，$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$，能量的固有值是 n^2 度退化，我們接著引進 $\hat{L}^2$，若可使 $[\hat{H},\hat{L}^2]=0$，則必有一共享的固有態 $|n,\ell\rangle$ 使得

$$\hat{H}|n,\ell\rangle = E_n|n,\ell\rangle \quad 及 \quad \hat{L}^2|n,\ell\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2|n,\ell\rangle \tag{4.55}$$

但若 $|n,\ell\rangle$ 仍具有 $(2\ell+1)$ 度之退化，則我們再引入第三個運算子 $\hat{L}_z$。若可使得

$$[\hat{H},\hat{L}_z]=0 \ , \ [\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0$$

則必有一共同固有態 $|n,\ell,m\rangle$，使得

$$\hat{H}|n,\ell,m\rangle = E_n|n,\ell,m\rangle \tag{4.56}$$

$$\hat{L}^2|n,\ell,m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2|n,\ell,m\rangle \tag{4.57}$$

$$\hat{L}_z|n,\ell,m\rangle = m\hbar|n,\ell,m\rangle \tag{4.58}$$

若此時狀態 $|n,\ell,m\rangle$ 不再退化，亦即，對狀態 $|n,\ell,m\rangle$ 僅可產生唯一的量子數指標 n,ℓ,m，此時稱 $\{\hat{H},\hat{L}^2,\hat{L}_z\}$ 形成一 *C.S.C.O.*，此三個物理運算子，已提供了氫原子系統的最大訊息。

Chapter 5

位能井，位能屏障簡諧振子

5.1 一維問題下，波函數的行為

在微觀尺度下的物理世界，各粒子間的交互作用，除了原子與分子內，帶有電荷的質點間，可以庫倫作用力表示外。其餘質點，如原子核內的質子、中子間的核力；如介子或重子內的夸克間的作用；如電子或電洞在二極體與電晶體內所受的作用；皆無法明顯地以「力形式」來表示，而是以質點所處的環境狀況，或環境所造成的位能形式來模擬，亦即在量子世界下，我們總是以「位能」來描述質點與其環境間的「交互作用」。

此外，原子、分子的光譜線，原子核的輻射，則為原子、分子、原子核系統內，基態和各激發態之間的能量轉換。所以，不論是想了解各質點間的作用關係，或欲明白物理現象背後的程序，我們所欲探討的對象，或所該處理的系統裡，最重要的物理量，便是能量。

當我們把能量變成能量運算子 $\hat{H}$ 後，去解決其固有值問題

$$\hat{H}\,|\Psi\rangle = E\,|\Psi\rangle \tag{5.1}$$

所產生特定之固有向量 $|\Psi\rangle$，即可當做所探討對象的基礎，來描述和含蓋各種狀態，而所產生之特定固有值，亦必是系統內所有可能發生的實驗值。讓我們從最簡單的情形，即僅有一個質點在一維環境 $V(x)$ 下的運動開始單一質點總能量若為

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad \longrightarrow \quad \hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{X}) \tag{5.2}$$

（古典巨觀）　　（量子微觀）

其對應之固有值問題為

$$\hat{H}\,|\Psi\rangle=(\frac{\hat{P}^2}{2m}+V(\hat{X}))\,|\Psi\rangle=E\,|\Psi\rangle \tag{5.3}$$

投影在位置空間 $|x\rangle$ 後，如式(4.4)，得

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x))\Psi(x)=E\Psi(x) \tag{5.4}$$

(一) 若 $E>V(x)$，則

$$\Psi''(x)+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))\,\Psi(x)=0 \quad \text{或} \quad \Psi''(x)+k^2\,\Psi(x)=0 \tag{5.5}$$

其中
$$k^2=\frac{2m(E-V(x))}{\hbar^2} \tag{5.6}$$

解得固有函數
$$\Psi(x)=\begin{cases} Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \\ A'\sin kx+B'\cos kx \end{cases} \tag{5.7}$$

為**振盪**（*oscillating*）的型式。

(二) 若 $E<V(x)$，則

$$\Psi''(x)-\frac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)\Psi(x)=0 \quad \text{或} \quad \Psi''(x)-\rho^2\,\Psi(x)=0 \tag{5.8}$$

其中
$$\rho^2=\frac{2m(V(x)-E)}{\hbar^2} \tag{5.9}$$

解得固有函數
$$\Psi(x)=Ce^{\rho x}+De^{-\rho x} \tag{5.10}$$

為**衰減**（*decaying*）的型式。

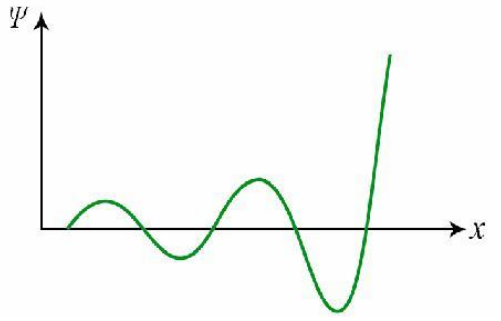


圖 5.1: 固有函數的振盪型式

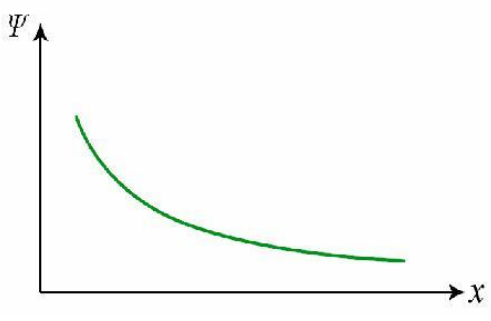


圖 5.2: 固有函數的衰減型式

下圖中，當 $V(x)$ 與 E 相交時，或 $V(x)=E$ ，所對應的 x 稱為轉折點（*turning point*）。轉捩點的左邊，$E>V(x)$，由式 (5.5) 波函數將呈現振盪；轉捩點的右邊，$V(x)>E$ ，波函數將呈現衰減。

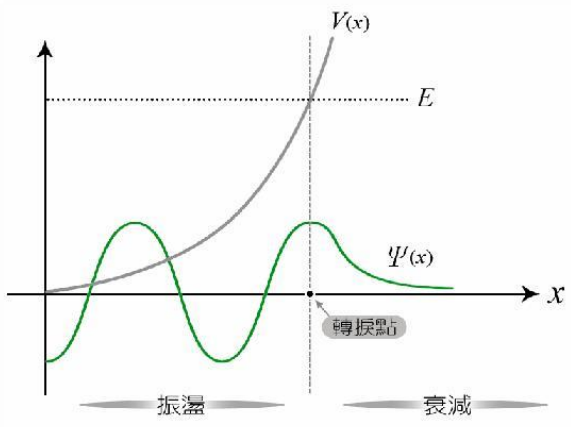


圖 5.3

除了固有質問題所帶來的微分程解的通則外，為了要滿足該方程式的合理性，還必須引入，在交界處與無線遠處的**邊界值條件**（*Boundary Condition or B.C.*）。

(一) **在兩個不同區域的交界處：**

- 若 $V(x)$ 是連續函數，由 式(5.4) 表 $\Psi(x)$ 之二階導數連續且存在，故 $\Psi(x)$ 必為可微且連續。
- 若 $V(x)$ 是不連續函數，由 式(5.4) 表 $\Psi(x)$ 之二階導數亦不連續，但存在，故 $\Psi(x)$ 仍必為可微且連續。

即不論位能形式為何，波函數在任何處或邊界處 b ，均應滿足

$$\Psi_{\mathrm{I}}(b)=\Psi_{\mathrm{II}}(b) \quad 及 \quad \Psi'_{\mathrm{I}}(b)=\Psi'_{\mathrm{II}}(b) \tag{5.11}$$

(二) **在無限遠處：**

波函數必須有上限值，或趨於消失，即

$$\Psi(x)\to 0 \quad 當 \quad x=\pm\infty \tag{5.12}$$

5.2 束縛態——質點局限在對稱的有限位能井中

若一質量為 m 之質點，其所處之環境，由位能形式

$$V(x)=\begin{cases}0 & x>a \text{ 或 } x<-a\\ -V_0 & -a\le x\le a\end{cases} \quad \text{當} \tag{5.13}$$

來描述，如圖 5.4(a)：

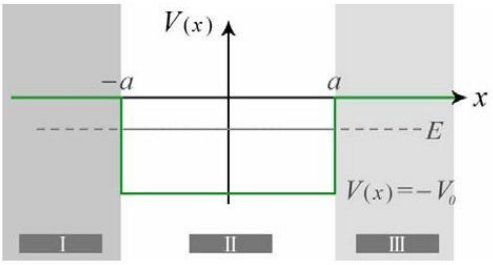


圖 5.4(a)

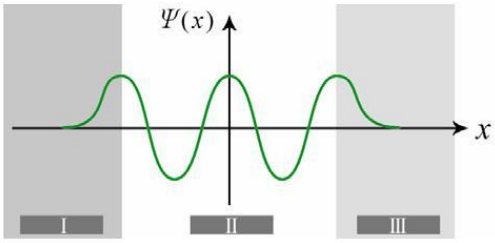


圖 5.4(b)

則在 I 區（$x>a$）與 III 區（$x<-a$），波函數為衰減形式，在 II 區則為振盪形式，即

$$\Psi(x)=\begin{cases}\Psi_{\mathrm{I}}(x)=B_1e^{\rho x}+B_1'e^{-\rho x}\\ \Psi_{\mathrm{II}}(x)=A_2e^{ikx}+A_2'e^{-ikx} \quad \text{或} \quad A_2\sin kx+A_2'\cos kx\\ \Psi_{\mathrm{III}}(x)=B_3e^{\rho x}+B_3'e^{-\rho x}\end{cases} \tag{5.14}$$

此處，由 式(5.7) 及 (5.9)，

$$\rho^2=\frac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)=-\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{5.15}$$

$$k^2=\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))=\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2} \quad \text{或} \quad k=\frac{\sqrt{2m(V_0-|E|)}}{\hbar} \tag{5.16}$$

由邊界條件：

(一) 當 $x\to-\infty$，$\Psi_{\mathrm{I}}(x)\to0 \Rightarrow B_1'=0 \Rightarrow \Psi_{\mathrm{I}}(x)=B_1e^{\rho x}$。 (5.17)

(二) 當 $x\to+\infty$，$\Psi_{\mathrm{III}}(x)\to0 \Rightarrow B_3=0 \Rightarrow \Psi_{\mathrm{III}}(x)=B_3'e^{-\rho x}$。 (5.18)

(三) 在 $-a\le x\le a$ 的區間內，因 $V(x)=-V(x)$，所以波函數 $\Psi(x)$ 也需具有特定的對偶性，即

$$\Psi_{\mathrm{II}}(x)=A\cos kx \text{（偶對稱）} \quad \text{或} \quad \Psi_{\mathrm{II}}(x)=A\sin kx \text{（奇對稱）} \tag{5.19}$$

例 5.1

由一個中子和一個質子所組成的氘，只有一種束縛態。假設中子和質子之間的交互作用如同方形位能井，系統的有效（或縮減）質量 $m=0.84\times10^{-24}g$，核子的作用範圍約 $2.3\times10^{-13}cm$，且氘原子核的基態能量，是在自由運動質點之零能階（*zero energy*）之下 $2.23MeV$。若在此情況下，只有奇對稱的解被允許，估計位能井的深度 V_0 為何？（假設 V_0 比束縛能 $|E|$ 大很多）

解 由圖 5.7 知，$|E|=2.23MeV$ 為給定條件，故

$$z=\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}\cdot a=(2\times0.84\times10^{-27}\,kg\times2.23\times10^{6}eV\times1.6\times10^{-19}J/eV)^{\frac{1}{2}}$$
$$\cdot\frac{2.3\times10^{-15}m}{1.05\times10^{-34}J\cdot s}\approx0.54$$

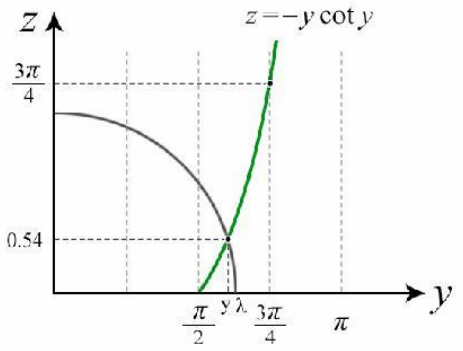


圖 5.8

利用作圖法找出 y 的值：對奇對稱的解而言，$-y\cot y=z=0.54$。

由圖中可略得 $y\cong1.9\cong\lambda$（亦可由條件 $V_0>>|E|$ 得知），再代入 $m,a,\hbar$ 之值後，得

$$V_0=\frac{\lambda^2\hbar^2}{2ma^2}\approx4.8\times10^{-12}J\approx30MeV$$

附　註

原子核的位能情形通常是以中子與質子的相對距離來描述，故其位能形式僅是圖 5.4(a) 之右半部，為了要滿足邊界條件 $\psi(r=0)=0$，故僅有奇對稱或 sin 形式的解，方可存在。

例 5.2

一電子被困在寬度 $2a=0.1\mathring{A}$ 之位能井中，且最多只有三個束縛態。若最高狀態的束縛能比 $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ 小 10^{-12} 倍， m 為電子質量，估計基態的束縛能為何?(以 $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ 表示。)

解 由圖 5.7 及第三(或最高)狀態的束縛能 $|E_3|=10^{-12}\times\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ ，可得

$$z=\frac{\sqrt{2m|E_3|}}{\hbar}\cdot a=\frac{10^{-6}\times\pi\hbar/a}{\hbar}\cdot a=10^{-6}\pi<<1$$

又因第三束縛態是偶對稱函數，由圖 5.5 知， $\pi\le y\le 3\pi/2$ ，且須對 $y\tan y=z\approx 0$ 求解。故得位能深度

$$\lambda=y=\pi \quad 或 \quad V_0\approx\frac{\hbar^2y^2}{2ma^2}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$$

此深度可包含3狀態，利用無限位能井各穩定態能量與基態能量關係有 $E_n=n^2E_1$ ，可估計電子前三個狀態的能量比為 $E_1:E_2:E_3=1:4:9$ ，故基態能量約處於整個位能深度之 $1/9$ 處。而基態的束縛能則為

$$|E_1|\approx\frac{8}{9}V_0=\frac{8}{9}\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$$

例 5.3

有一電子被局限在寬度 $6\mathring{A}$ 、深度 $1eV$ 的方形位能井中，這系統有可能發射出哪些頻率的光線？

解 因系統所發出之光線，是由能階之間的轉換所達成，故先得解出此系統之束縛能階。若以 $-a$ 至 a 之方型位能井來代表此系統，則由題意知

$$a=6/2\mathring{A}=3\times10^{-10}m$$

$$V_0=1eV=1.6\times10^{-19}J$$

5.4 原子核在 α 衰變下之半衰期

量子力學可以詮釋原子核的衰變現象，甚至可預測原子核衰變的生命期，在物理史上，是量子力學另一個重大的成功。若原子核 A 釋放出 α 粒子後，衰變至原子核 B ，即

$$A \to B + \alpha \tag{5.59}$$

則 α 粒子所處之位能環境，可以下圖表示：

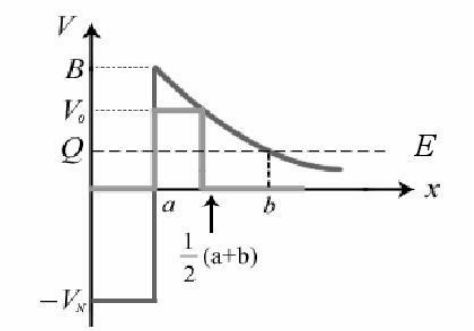


圖 5.13 原子核 α 衰變所處之位能環境

其中 α 為原子核 A 的半徑，則 α 粒子在原子核內，如同處於一位能井中，當 α 粒子脫離原子核後，則只有與原子核 B 之庫倫排斥力存在，α 衰變便可由 a 到 b 庫侖屏障的穿隧效應來描述。

假設原子核 A 原先處於靜止狀態，則系統的初總能量，即為 A 的靜止能量 $m_A c^2$ 。在衰變後系統之總能量，則為

$$m_B c^2 + T_B + m_\alpha c^2 + T_\alpha \tag{5.60}$$

其中 T 為動能。由能量守恆：

$$m_A c^2 = m_B c^2 + T_B + m_\alpha c^2 + T_\alpha \Rightarrow (m_A - m_B - m_\alpha)c^2 = T_B + T_\alpha \tag{5.61}$$

等號的左邊即為衰變過程中釋放出來的能量，稱之為**分裂能**（*disintegration energy*）Q ，即

$$Q = (m_A - m_B - m_\alpha)c^2 \quad 或 \quad Q = T_B + T_\alpha \tag{5.62}$$

5.2 束縛態——質點局限在對稱的有限位能井中

若一質量為 m 之質點，其所處之環境，由位能形式

$$V(x)=\begin{cases}0 & x>a \text{ 或 } x<-a \\ -V_0 & -a\le x\le a\end{cases} \text{ 當} \tag{5.13}$$

來描述，如圖 5.4(a)：

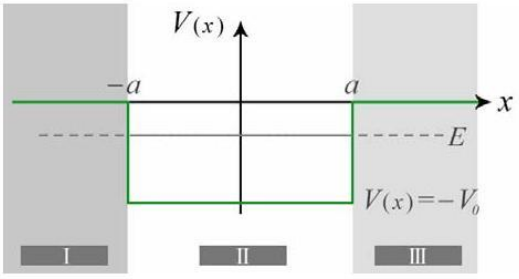


圖 5.4(a)

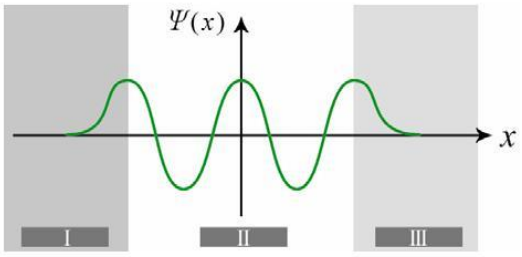


圖 5.4(b)

則在 I 區（$x>a$）與 III 區（$x<-a$），波函數為衰減形式，在 II 區則為振盪形式，即

$$\Psi(x)=\begin{cases}\Psi_{\mathrm{I}}(x)=B_1e^{\rho x}+B_1'e^{-\rho x} \\ \Psi_{\mathrm{II}}(x)=A_2e^{ikx}+A_2'e^{-ikx} \quad \text{或} \quad A_2\sin kx+A_2'\cos kx \\ \Psi_{\mathrm{III}}(x)=B_3e^{\rho x}+B_3'e^{-\rho x}\end{cases} \tag{5.14}$$

此處，由 式(5.7) 及 (5.9)，

$$\rho^2=\frac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)=-\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{5.15}$$

$$k^2=\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))=\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2} \quad \text{或} \quad k=\frac{\sqrt{2m(V_0-|E|)}}{\hbar} \tag{5.16}$$

由邊界條件：

(一) 當 $x\to-\infty$，$\Psi_{\mathrm{I}}(x)\to 0 \Rightarrow B_1'=0 \Rightarrow \Psi_{\mathrm{I}}(x)=B_1e^{\rho x}$。 (5.17)

(二) 當 $x\to+\infty$，$\Psi_{\mathrm{III}}(x)\to 0 \Rightarrow B_3=0 \Rightarrow \Psi_{\mathrm{III}}(x)=B_3'e^{-\rho x}$。 (5.18)

(三) 在 $-a\le x\le a$ 的區間內，因 $V(x)=-V(x)$，所以波函數 $\Psi(x)$ 也需具有特定的對偶性，即

$$\Psi_{\mathrm{II}}(x)=A\cos kx \text{（偶對稱）} \quad \text{或} \quad \Psi_{\mathrm{II}}(x)=A\sin kx \text{（奇對稱）} \tag{5.19}$$

(1) 若 $\Psi_{\mathrm{II}}(x)=A\cos kx$（偶對稱），在 $x=-a$ 處， $\Psi(x)$ 和 $\Psi'(x)$ 都要連續，則

$$\Psi_{\mathrm{I}}(x=-a)=B_1e^{-\rho a}=\Psi_{\mathrm{II}}(x=-a)=A\cos ka \tag{5.20}$$

$$\Psi'_{\mathrm{I}}(x=-a)=\rho B_1e^{-\rho a}=\Psi'_{\mathrm{II}}(x=-a)=kA\sin ka \tag{5.21}$$

二式相除得 $$k\tan ka=\rho \tag{5.22}$$

且 $$k^2+\rho^2=\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}+\frac{-2mE}{\hbar^2}=\frac{2mV_0}{\hbar^2} \tag{5.23}$$

(2) 若 $\Psi_{\mathrm{II}}(x)=A\sin kx$（奇對稱），在 $x=-a$ 處， $\Psi(x)$ 和 $\Psi'(x)$ 都要連續，則

$$\Psi_{\mathrm{I}}(x=-a)=B_1e^{-\rho a}=\Psi_{\mathrm{II}}(x=-a)=-A\sin ka \tag{5.24}$$

$$\Psi'_{\mathrm{I}}(x=-a)=\rho B_1e^{-\rho a}=\Psi'_{\mathrm{II}}(x=-a)=kA\cos ka \tag{5.25}$$

二式相除得 $$-k\cot ka=\rho \tag{5.26}$$

且 $$k^2+\rho^2=\frac{2mV_0}{\hbar^2} \tag{5.27}$$

令 $y\equiv ka$ 、 $z\equiv \rho a$ （則 y 、 z 都為無因次），如此式(5.22)與(5.26)，成為

$$ka\tan ka=\rho a \Rightarrow y\tan y=z \tag{5.28}$$

$$ka\cot ka=-\rho a \Rightarrow -y\cot y=z \tag{5.29}$$

且皆有 $$y^2+z^2=(k^2+\rho^2)a^2=\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}\equiv\lambda^2 \tag{5.30}$$

之關係。此處

$$E=-\frac{\hbar^2}{2m}\rho^2=-\frac{\hbar^2}{2ma^2}z^2 \tag{5.31}$$

表**束縛態**（*bounded state*）**能量**，或所在的能量位置。其絕對值大小，則代表形成自由質點所需的能量，即**游離能**（*ionization energy*）。而

$$E-(-V_0)=E'=\frac{\hbar^2}{2m}k^2=\frac{\hbar^2}{2ma^2}y^2 \tag{5.32}$$

則表示高出最低位能 $-V_0$ 之數值。

5.2 束縛態——質點局限在對稱的有限位能井中

若一質量為 m 之質點，其所處之環境，由位能形式

$$V(x)=\begin{cases}0 & \text{當 } x>a \text{ 或 } x<-a\\ -V_0 & \text{當 } -a\le x\le a\end{cases} \tag{5.13}$$

來描述，如圖 5.4(a)：

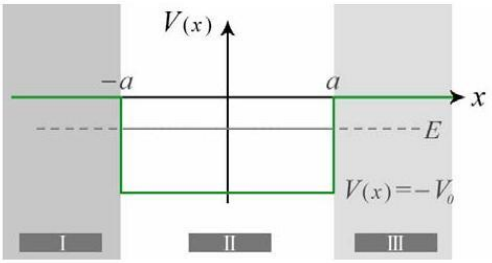


圖 5.4(a)

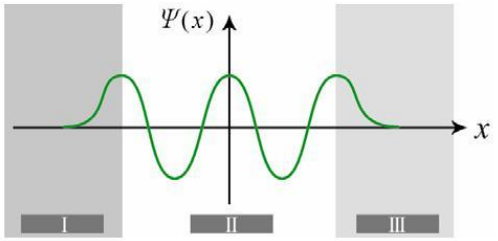


圖 5.4(b)

則在 I 區（$x>a$）與 III 區（$x<-a$），波函數為衰減形式，在 II 區則為振盪形式，即

$$\Psi(x)=\begin{cases}\Psi_{\mathrm{I}}(x)=B_1e^{\rho x}+B_1'e^{-\rho x}\\ \Psi_{\mathrm{II}}(x)=A_2e^{ikx}+A_2'e^{-ikx} \quad \text{或} \quad A_2\sin kx+A_2'\cos kx\\ \Psi_{\mathrm{III}}(x)=B_3e^{\rho x}+B_3'e^{-\rho x}\end{cases} \tag{5.14}$$

此處，由 式(5.7) 及 (5.9)，

$$\rho^2=\frac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)=-\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{5.15}$$

$$k^2=\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))=\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2} \quad \text{或} \quad k=\frac{\sqrt{2m(V_0-|E|)}}{\hbar} \tag{5.16}$$

由邊界條件：

(一) 當 $x\to-\infty$，$\Psi_{\mathrm{I}}(x)\to 0 \Rightarrow B_1'=0 \Rightarrow \Psi_{\mathrm{I}}(x)=B_1e^{\rho x}$。 (5.17)

(二) 當 $x\to+\infty$，$\Psi_{\mathrm{III}}(x)\to 0 \Rightarrow B_3=0 \Rightarrow \Psi_{\mathrm{III}}(x)=B_3'e^{-\rho x}$。 (5.18)

(三) 在 $-a\le x\le a$ 的區間內，因 $V(x)=-V(x)$，所以波函數 $\Psi(x)$ 也需具有特定的對偶性，即

$$\Psi_{\mathrm{II}}(x)=A\cos kx \text{（偶對稱）} \quad \text{或} \quad \Psi_{\mathrm{II}}(x)=A\sin kx \text{（奇對稱）} \tag{5.19}$$

(1) 若 $\Psi_{II}(x)=A\cos kx$（偶對稱），在 $x=-a$ 處， $\Psi(x)$ 和 $\Psi'(x)$ 都要連續，則

$$\Psi_I(x=-a)=B_1e^{-\rho a}=\Psi_{II}(x=-a)=A\cos ka \tag{5.20}$$

$$\Psi_I'(x=-a)=\rho B_1e^{-\rho a}=\Psi_{II}'(x=-a)=kA\sin ka \tag{5.21}$$

二式相除得 $$k\tan ka=\rho \tag{5.22}$$

且 $$k^2+\rho^2=\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}+\frac{-2mE}{\hbar^2}=\frac{2mV_0}{\hbar^2} \tag{5.23}$$

(2) 若 $\Psi_{II}(x)=A\sin kx$（奇對稱），在 $x=-a$ 處， $\Psi(x)$ 和 $\Psi'(x)$ 都要連續，則

$$\Psi_I(x=-a)=B_1e^{-\rho a}=\Psi_{II}(x=-a)=-A\sin ka \tag{5.24}$$

$$\Psi_I'(x=-a)=\rho B_1e^{-\rho a}=\Psi_{II}'(x=-a)=kA\cos ka \tag{5.25}$$

二式相除得 $$-k\cot ka=\rho \tag{5.26}$$

且 $$k^2+\rho^2=\frac{2mV_0}{\hbar^2} \tag{5.27}$$

令 $y\equiv ka$ 、 $z\equiv \rho a$ （則 y 、 z 都為無因次），如此式(5.22)與(5.26)，成為

$$ka\tan ka=\rho a \Rightarrow y\tan y=z \tag{5.28}$$

$$ka\cot ka=-\rho a \Rightarrow -y\cot y=z \tag{5.29}$$

且皆有 $$y^2+z^2=(k^2+\rho^2)a^2=\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}\equiv\lambda^2 \tag{5.30}$$

之關係。此處

$$E=-\frac{\hbar^2}{2m}\rho^2=-\frac{\hbar^2}{2ma^2}z^2 \tag{5.31}$$

表**束縛態**（*bounded state*）**能量**，或所在的能量位置。其絕對值大小，則代表形成自由質點所需的能量，即**游離能**（*ionization energy*）。而

$$E-(-V_0)=E'=\frac{\hbar^2}{2m}k^2=\frac{\hbar^2}{2ma^2}y^2 \tag{5.32}$$

則表示高出最低位能 $-V_0$ 之數值。

因為，只有某些特定的 z 值，能滿足式(5.28)、(5.30) 或 (5.29)、(5.30)，所以能量 E 也只能具有某些特定值。亦即在受束縛的區域內，可被容許存在的能量，是不連續的，或謂此能量是被局限在 $-a$ 至 a 的束縛態能量。

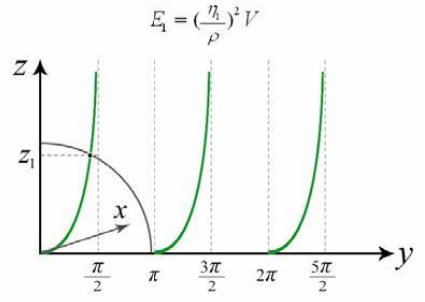


圖 5.5: 偶對稱 $y\tan y=z$

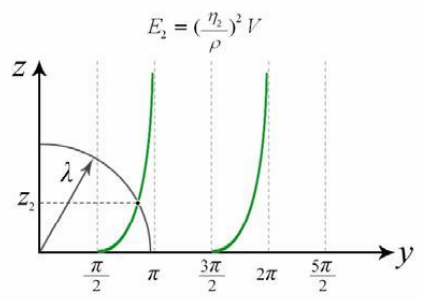


圖 5.6: 奇對稱 $-y\cot y=z$

綜合整理如下

$$y=y(E,V_0)\equiv ka=\frac{\sqrt{2m(V_0-|E|)}}{\hbar}\cdot a \tag{5.33}$$

$$z=z(E)\equiv \rho a=\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}\cdot a\,,\qquad \lambda=\lambda(V_0)=\frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}\cdot a \tag{5.34}$$

偶對稱：$\Psi_{\mathrm{II}}(x)=A\cos kx$ ，$y\tan y=z=\sqrt{\lambda^2-y^2}$ (5.35)

奇對稱：$\Psi_{\mathrm{II}}(x)=A\sin kx$ ，$-y\cot y=z=\sqrt{\lambda^2-y^2}$ (5.36)

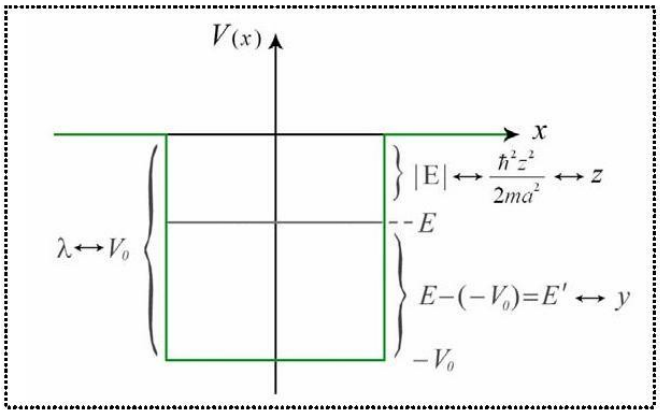


圖 5.7

在 $y(E,V_0)$、$z(E)$、$\lambda(V_0)$ 三未知數，或 E、V_0 二未知數中，只需知其一，即可求出其餘未知數。

例 5.1

由一個中子和一個質子所組成的氘，只有一種束縛態。假設中子和質子之間的交互作用如同方形位能井，系統的有效（或縮減）質量 $m = 0.84 \times 10^{-24} g$，核子的作用範圍約 $2.3 \times 10^{-13} cm$，且氘原子核的基態能量，是在自由運動質點之零能階（*zero energy*）之下 $2.23MeV$。若在此情況下，只有奇對稱的解被允許，估計位能井的深度 V_0 為何？（假設 V_0 比束縛能 $|E|$ 大很多）

解 由圖 5.7 知，$|E| = 2.23MeV$ 為給定條件，故

$$z = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \cdot a = (2 \times 0.84 \times 10^{-27}\, kg \times 2.23 \times 10^{6}\, eV \times 1.6 \times 10^{-19} J/eV)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{2.3 \times 10^{-15} m}{1.05 \times 10^{-34} J \cdot s} \approx 0.54$$

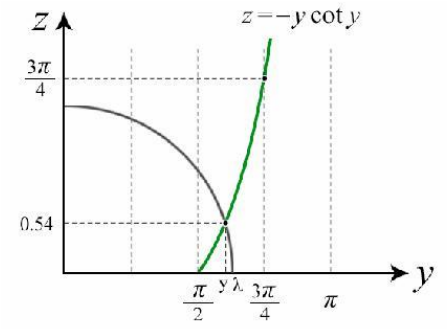


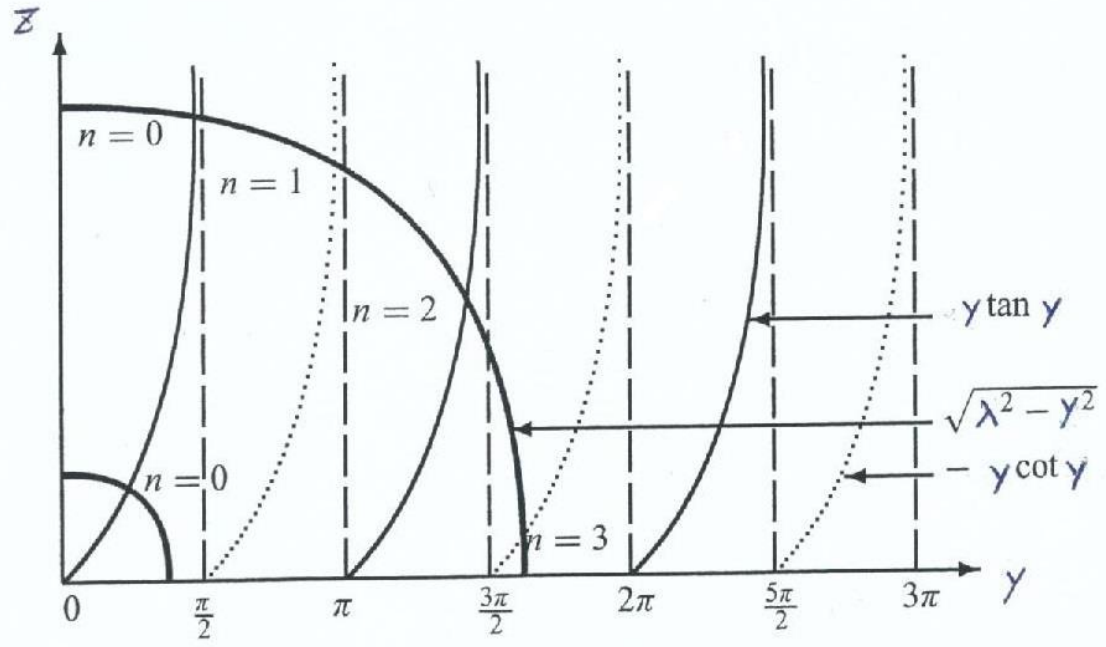
圖 5.8

利用作圖法找出 y 的值：對奇對稱的解而言，$-y\cot y = z = 0.54$。由圖中可略得 $y \cong 1.9 \cong \lambda$（亦可由條件 $V_0 >> |E|$ 得知），再代入 $m, a, \hbar$ 之值後，得

$$V_0 = \frac{\lambda^2 \hbar^2}{2ma^2} \approx 4.8 \times 10^{-12} J \approx 30MeV$$

附　註

原子核的位能情形通常是以中子與質子的相對距離來描述，故其位能形式僅是圖 5.4(a) 之右半部，為了要滿足邊界條件 $\psi(r=0) = 0$，故僅有奇對稱或 sin 形式的解，方可存在。


z
n = 0
n = 1
n = 2
n = 3
n = 0
y tan y
√(λ² − y²)
− y cot y
y
0
π/2
π
3π/2
2π
5π/2
3π

例 5.1

由一個中子和一個質子所組成的氘，只有一種束縛態。假設中子和質子之間的交互作用如同方形位能井，系統的有效（或縮減）質量 $m = 0.84 \times 10^{-24} g$，核子的作用範圍約 $2.3 \times 10^{-13} cm$，且氘原子核的基態能量，是在自由運動質點之零能階（*zero energy*）之下 $2.23MeV$。若在此情況下，只有奇對稱的解被允許，估計位能井的深度 V_0 為何？（假設 V_0 比束縛能 $|E|$ 大很多）

解 由圖 5.7 知，$|E| = 2.23MeV$ 為給定條件，故

$$z = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \cdot a = (2 \times 0.84 \times 10^{-27}\, kg \times 2.23 \times 10^{6}\, eV \times 1.6 \times 10^{-19} J/eV)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{2.3 \times 10^{-15} m}{1.05 \times 10^{-34} J \cdot s} \approx 0.54$$

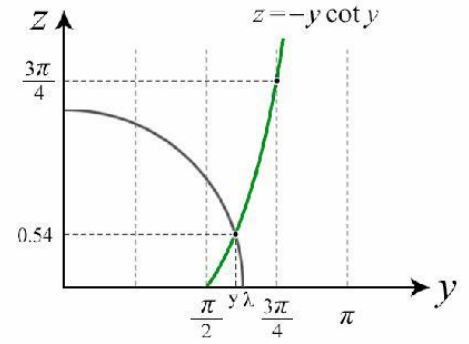


圖 5.8

利用作圖法找出 y 的值：對奇對稱的解而言，$-y\cot y = z = 0.54$。由圖中可略得 $y \cong 1.9 \cong \lambda$（亦可由條件 $V_0 >> |E|$ 得知），再代入 $m, a, \hbar$ 之值後，得

$$V_0 = \frac{\lambda^2 \hbar^2}{2ma^2} \approx 4.8 \times 10^{-12} J \approx 30MeV$$

附　註

原子核的位能情形通常是以中子與質子的相對距離來描述，故其位能形式僅是圖 5.4(a) 之右半部，為了要滿足邊界條件 $\psi(r = 0) = 0$，故僅有奇對稱或 sin 形式的解，方可存在。

例 5.2

一電子被困在寬度 $2a=0.1\mathring{A}$ 之位能井中，且最多只有三個束縛態。若最高狀態的束縛能比 $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ 小 10^{-12} 倍， m 為電子質量，估計基態的束縛能為何？(以 $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ 表示。)

解 由圖 5.7 及第三(或最高)狀態的束縛能 $|E_3|=10^{-12}\times\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ ，可得

$$z=\frac{\sqrt{2m|E_3|}}{\hbar}\cdot a=\frac{10^{-6}\times\pi\hbar/a}{\hbar}\cdot a=10^{-6}\pi<<1$$

又因第三束縛態是偶對稱函數，由圖 5.5 知， $\pi\le y\le 3\pi/2$ ，且須對 $y\tan y=z\approx 0$ 求解。故得位能深度

$$\lambda=y=\pi \quad 或 \quad V_0\approx\frac{\hbar^2y^2}{2ma^2}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$$

此深度可包含3狀態，利用無限位能井各穩定態能量與基態能量關係有 $E_n=n^2E_1$ ，可估計電子前三個狀態的能量比為 $E_1:E_2:E_3=1:4:9$ ，故基態能量約處於整個位能深度之 $1/9$ 處。而基態的束縛能則為

$$|E_1|\approx\frac{8}{9}V_0=\frac{8}{9}\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$$

例 5.3

有一電子被局限在寬度 $6\mathring{A}$ 、深度 $1eV$ 的方形位能井中，這系統有可能發射出哪些頻率的光線？

解 因系統所發出之光線，是由能階之間的轉換所達成，故先得解出此系統之束縛能階。若以 $-a$ 至 a 之方型位能井來代表此系統，則由題意知

$$a=6/2\mathring{A}=3\times10^{-10}m$$

$$V_0=1eV=1.6\times10^{-19}J$$

$$\lambda^2 = \frac{2mV_0 \cdot a^2}{\hbar^2} = \frac{(2\times 9.1\times 10^{-31}\times 1.6\times 10^{-19}\times (3\times 10^{-10})^2}{(1.05\times 10^{-34})^2} \approx 2.38 \approx (1.54)^2$$

再解

$$\begin{cases} y\tan y = z \quad 或 \quad -y\cot y = z \\ y^2 + z^2 = 1.54^2 < (\frac{\pi}{2})^2 \end{cases}$$

利用作圖法可得 $z_1 = 1.2$ 或 $z_2 \approx 0$

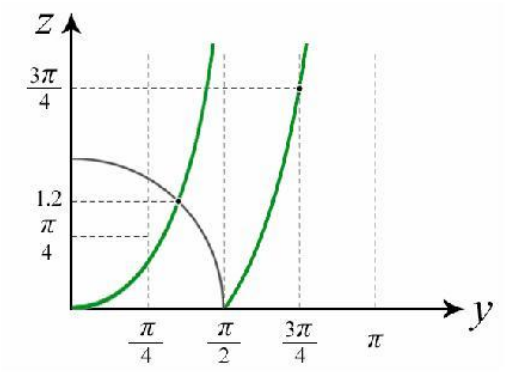


圖 5.9

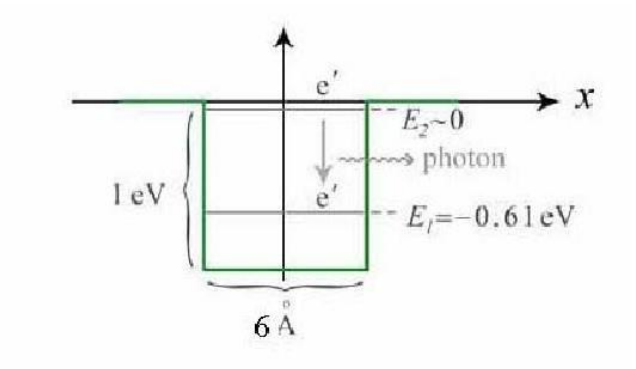


圖 5.10

因 $|E| = \frac{-\hbar^2}{2ma^2} z^2$ ，所以二能階之差為

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{\hbar^2}{2ma^2}(z_1^2 - z_2^2)$$

$$= \frac{(1.05\times 10^{-34})^2}{2\times 9.1\times 10^{-31}\times (3\times 10^{-10})^2} \times (1.2^2 - 0^2) \approx 9.7\times 10^{-20}\, J \approx 0.61\ eV$$

故釋放出的光線頻率為

$$\nu = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{9.7\times 10^{-20})^2}{6.6\times 10^{-34}} = 1.5\times 10^{14}\, Hz\ (= 20000\, \mathring{A}\ )$$

5.3 位能障礙（共振散射、穿隧效應）

若有一能量為 E 的質點，自左向右運動，當它通過位能為 V_0 的障礙時，將視 E 與 V_0 的相對大小，而會有兩種情況發生：

(一) $E > V_0$（**共振**）：

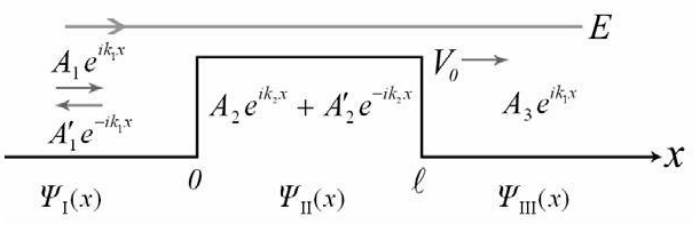


圖 5.11

在此情況下，三個區域的波函數，將均為震盪解形式，即

$$\begin{aligned}\Psi_{\mathrm{I}}(x) &= A_1 e^{ik_1 x} + A'_1 e^{-ik_1 x}\\ \Psi_{\mathrm{II}}(x) &= A_2 e^{ik_2 x} + A'_2 e^{-ik_2 x}\\ \Psi_{\mathrm{III}}(x) &= A_3 e^{ik_1 x}\end{aligned} \tag{5.37}$$

其中由式(5.6)

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\ , \qquad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar} \tag{5.38}$$

上式三個波函數內，共含有五個位知數（A_1、A'_1、A_2、A'_2 與 A_3），但因只有在 $x=0$ 與 ℓ 處，所對應之波函數，與波函數導數皆須連續，一共僅有四個邊界條件可茲使用，故無法準確解得各未知數，然而，仍可求得彼此之間的相對強度。

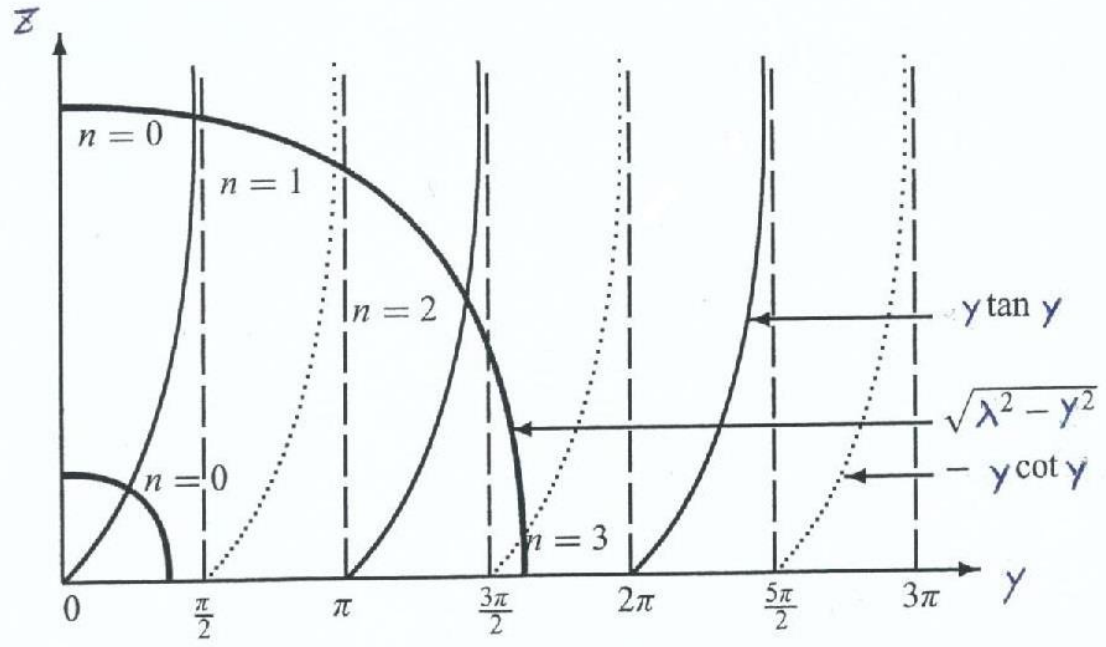
・在 $x=\ell$ 處

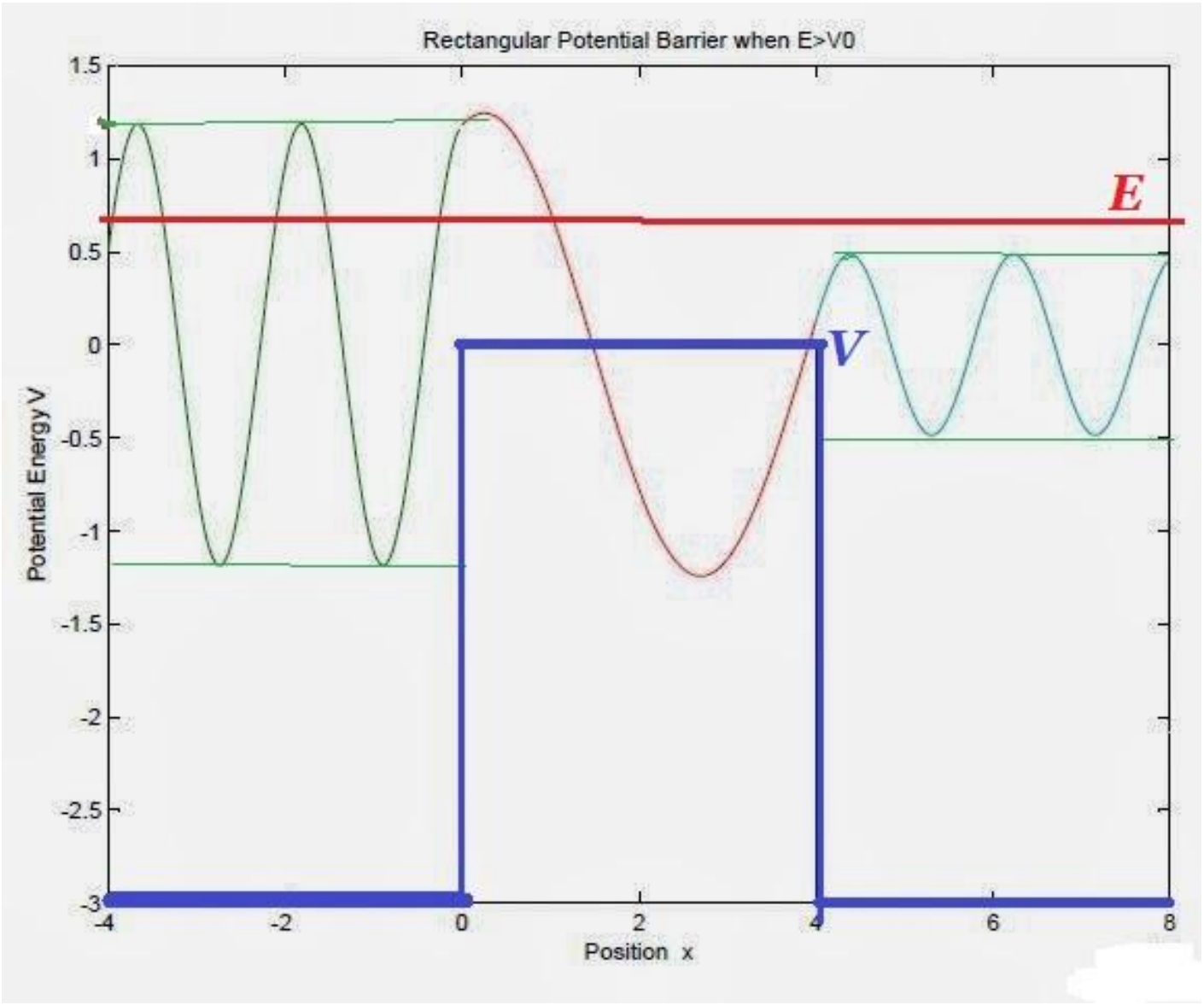
$$\Psi_{\mathrm{II}}(\ell) = A_2 e^{ik_2\ell} + A'_2 e^{-ik_2\ell} = \Psi_{\mathrm{III}}(\ell) = A_3 e^{ik_1\ell} \tag{5.39}$$

$$\Psi'_{\mathrm{II}}(\ell) = ik_2 A_2 e^{ik_2\ell} - ik_2 A'_2 e^{-ik_2\ell} = \Psi'_{\mathrm{III}}(\ell) = ik_1 A_3 e^{ik_1\ell} \tag{5.40}$$

$$(5.39)\cdot ik_2 + (5.40) \qquad \Rightarrow A_2 = \frac{k_1+k_2}{2k_2} A_3 e^{i(k_1-k_2)\ell} \tag{5.41}$$

$$(5.39)\cdot ik_2 - (5.40) \qquad \Rightarrow A'_2 = \frac{k_2-k_1}{2k_2} A_3 e^{i(k_1+k_2)\ell} \tag{5.42}$$


z
n = 0
n = 1
n = 2
n = 3
n = 0
y tan y
√(λ² − y²)
− y cot y
y
0
π/2
π
3π/2
2π
5π/2
3π


Rectangular Potential Barrier when E>V0
E
V
Potential Energy V
Position x
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
-2
-2.5
-3
-4
-2
0
2
4
6
8

5.3 位能障礙（共振散射、穿隧效應）

若有一能量為 E 的質點，自左向右運動，當它通過位能為 V_0 的障礙時，將視 E 與 V_0 的相對大小，而會有兩種情況發生：

(一) $E > V_0$（**共振**）：

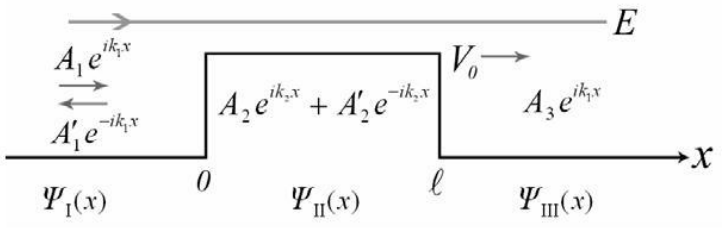


圖 5.11

在此情況下，三個區域的波函數，將均為震盪解形式，即

$$\Psi_{\mathrm{I}}(x) = A_1 e^{ik_1 x} + A_1' e^{-ik_1 x}$$
$$\Psi_{\mathrm{II}}(x) = A_2 e^{ik_2 x} + A_2' e^{-ik_2 x}$$
$$\Psi_{\mathrm{III}}(x) = A_3 e^{ik_1 x} \tag{5.37}$$

其中由式(5.6)

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \qquad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \tag{5.38}$$

上式三個波函數內，共含有五個位知數（A_1、A_1'、A_2、A_2' 與 A_3），但因只有在 $x = 0$ 與 ℓ 處，所對應之波函數，與波函數導數皆須連續，一共僅有四個邊界條件可茲使用，故無法準確解得各未知數，然而，仍可求得彼此之間的相對強度。

・在 $x = \ell$ 處

$$\Psi_{\mathrm{II}}(\ell) = A_2 e^{ik_2 \ell} + A_2' e^{-ik_2 \ell} = \Psi_{\mathrm{III}}(\ell) = A_3 e^{ik_1 \ell} \tag{5.39}$$

$$\Psi_{\mathrm{II}}'(\ell) = ik_2 A_2 e^{ik_2 \ell} - ik_2 A_2' e^{-ik_2 \ell} = \Psi_{\mathrm{III}}'(\ell) = ik_1 A_3 e^{ik_1 \ell} \tag{5.40}$$

$$(5.39) \cdot ik_2 + (5.40) \qquad \Rightarrow A_2 = \frac{k_1 + k_2}{2k_2} A_3 e^{i(k_1 - k_2)\ell} \tag{5.41}$$

$$(5.39) \cdot ik_2 - (5.40) \qquad \Rightarrow A_2' = \frac{k_2 - k_1}{2k_2} A_3 e^{i(k_1 + k_2)\ell} \tag{5.42}$$

• 在 $x=0$ 處

$$\Psi_{\mathrm{I}}(0)=A_1+A'_1=\Psi_{\mathrm{II}}(0)=A_2+A'_2 \tag{5.43}$$

$$\Psi'_{\mathrm{I}}(0)=ik_1A_1-ik_1A'_1=\Psi'_{\mathrm{II}}(0)=ik_2A_2-ik_2A'_2 \tag{5.44}$$

$$(5.43)\cdot ik_1+(5.44) \qquad \Rightarrow A_1=\frac{k_1+k_2}{2k_1}A_2+\frac{k_1-k_2}{2k_1}A'_2 \tag{5.45}$$

$$(5.43)\cdot ik_1-(5.44) \qquad \Rightarrow A'_1=\frac{k_1-k_2}{2k_1}A_2+\frac{k_1+k_2}{2k_1}A'_2 \tag{5.46}$$

所以，利用式(5.41) 與(5.42)，將可以 A_3 表 A_1 與 A'_1，因

$$A_1=\frac{e^{ik_1\ell}}{4k_1k_2}[(k_1+k_2)^2e^{-ik_2\ell}-(k_1-k_2)^2e^{ik_2\ell}]A_3$$

$$=e^{ik_1\ell}\left[\cos k_2\ell-i\frac{{k_1}^2+{k_2}^2}{2k_1k_2}\sin k_2\ell\right]A_3 \tag{5.47}$$

及

$$A'_1=\frac{e^{ik_1\ell}}{4k_1k_2}[({k_1}^2-{k_2}^2)e^{-ik_2\ell}+({k_2}^2-{k_1}^2)e^{ik_2\ell}]A_3$$

$$=e^{ik_1\ell}\cdot\frac{i({k_2}^2-{k_1}^2)}{2k_1k_2}\cdot\sin k_2\ell\cdot A_3 \tag{5.48}$$

則振幅 A'_1 與 A_1 之平方比，稱為**反射率**，且

$$R\equiv\left|\frac{A'_1}{A_1}\right|^2=\frac{({k_2}^2-{k_1}^2)^2\sin^2k_2\ell}{4{k_1}^2{k_2}^2+({k_2}^2-{k_1}^2)^2\sin^2k_2\ell} \tag{5.49}$$

則振幅 A_3 與 A_1 之平方比，稱為**穿透率**，且

$$T\equiv\left|\frac{A_3}{A_1}\right|^2=\frac{4{k_1}^2{k_2}^2}{4{k_1}^2{k_2}^2+({k_1}^2-{k_2}^2)^2\sin^2k_2\ell} \tag{5.50}$$

且 $R+T=1$ 。或以能量 E 與位能 V_0 表示成

$$T=4E(E-V_0)\Big/4E(E-V_0)+{V_0}^2\sin^2\left(\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}\ell\right)$$

$$=1\Big/1+\frac{1}{4}\frac{V_0^2}{E(E-V_0)}\sin^2\left(\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}\ell\right) \tag{5.51}$$

$$T = 4E(V_0 - E) \Big/ 4E(V_0 - E) + {V_0}^2 \sinh^2\left(\frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \ell \right)$$
$$= 1 \Big/ 1 + \frac{1}{4} \frac{{V_0}^2}{E(V_0 - E)} \sinh^2(\rho\ell) \qquad (5.56)$$

此式一般而言，$T \neq 0$ 也就是說，縱使總能量 E 低於位能 V_0 時，仍有可能穿越位能障礙，此謂之穿隧（*tunneling*）效應。

若 $\rho\ell >> 1$，

$$\sinh(\rho\ell) = \frac{1}{2}(e^{\rho\ell} - e^{-\rho\ell}) \sim \frac{1}{2} \cdot e^{\rho\ell} \qquad (5.57)$$

則，**穿透率**可簡化**為**

$$T \cong 4E(V_0 - E) \Big/ {V_0}^2 \cdot \frac{1}{4} e^{2\rho\ell} = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\rho\ell} \qquad (5.58)$$

附　註

經由一維問題的探討，我們可以得知一些有關粒子具有波動性質的重要資訊，整理如下：

1. 當 $E > V(x)$，波函數呈現振盪的型式；當 $E < V(x)$，波函數則呈現指數衰減。
2. **當一粒子被局限在空間中的某區域，便會產生束縛態的波函數。粒子只能具有某些特定能量**，而這些能量值，是由位能井的深度來決定。
3. 量子波動在遇到位能屏障時，會發生反射和穿透；這行為與古典波動非常類似。
4. 質點可以穿透在古典物理中的禁區，而且出現在，原本沒有足夠能量越過之位能屏障的另一邊。

・在 $x=0$ 處

$$\Psi_{\mathrm{I}}(0)=A_1+A'_1=\Psi_{\mathrm{II}}(0)=A_2+A'_2 \tag{5.43}$$

$$\Psi'_{\mathrm{I}}(0)=ik_1A_1-ik_1A'_1=\Psi'_{\mathrm{II}}(0)=ik_2A_2-ik_2A'_2 \tag{5.44}$$

$$(5.43)\cdot ik_1+(5.44) \qquad \Rightarrow A_1=\frac{k_1+k_2}{2k_1}A_2+\frac{k_1-k_2}{2k_1}A'_2 \tag{5.45}$$

$$(5.43)\cdot ik_1-(5.44) \qquad \Rightarrow A'_1=\frac{k_1-k_2}{2k_1}A_2+\frac{k_1+k_2}{2k_1}A'_2 \tag{5.46}$$

所以，利用式(5.41) 與(5.42)，將可以 A_3 表 A_1 與 A'_1，因

$$A_1=\frac{e^{ik_1\ell}}{4k_1k_2}[(k_1+k_2)^2e^{-ik_2\ell}-(k_1-k_2)^2e^{ik_2\ell}]A_3$$

$$=e^{ik_1\ell}\left[\cos k_2\ell-i\frac{{k_1}^2+{k_2}^2}{2k_1k_2}\sin k_2\ell\right]A_3 \tag{5.47}$$

及

$$A'_1=\frac{e^{ik_1\ell}}{4k_1k_2}[({k_1}^2-{k_2}^2)e^{-ik_2\ell}+({k_2}^2-{k_1}^2)e^{ik_2\ell}]A_3$$

$$=e^{ik_1\ell}\cdot\frac{i({k_2}^2-{k_1}^2)}{2k_1k_2}\cdot\sin k_2\ell\cdot A_3 \tag{5.48}$$

則振幅 A'_1 與 A_1 之平方比，稱為**反射率**，且

$$R\equiv\left|\frac{A'_1}{A_1}\right|^2=\frac{({k_2}^2-{k_1}^2)^2\sin^2k_2\ell}{4{k_1}^2{k_2}^2+({k_2}^2-{k_1}^2)^2\sin^2k_2\ell} \tag{5.49}$$

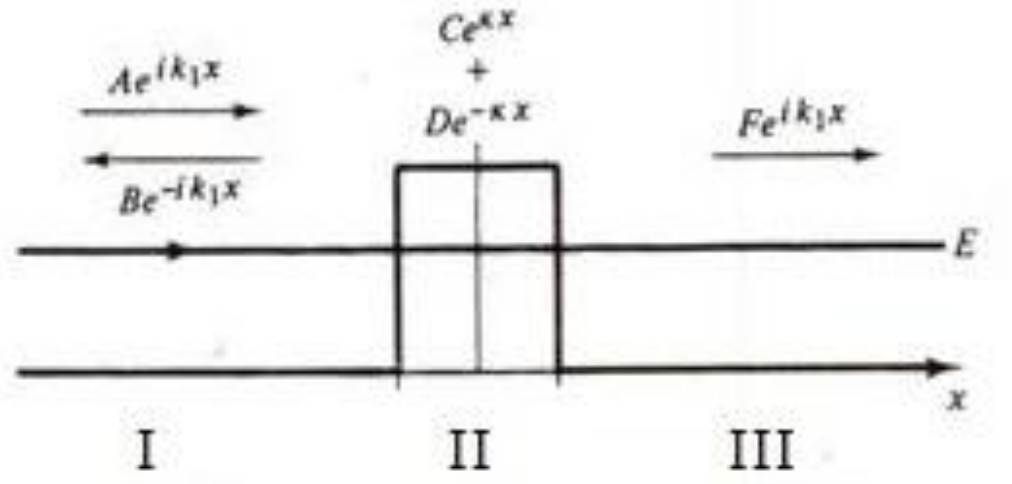
則振幅 A_3 與 A_1 之平方比，稱為**穿透率**，且

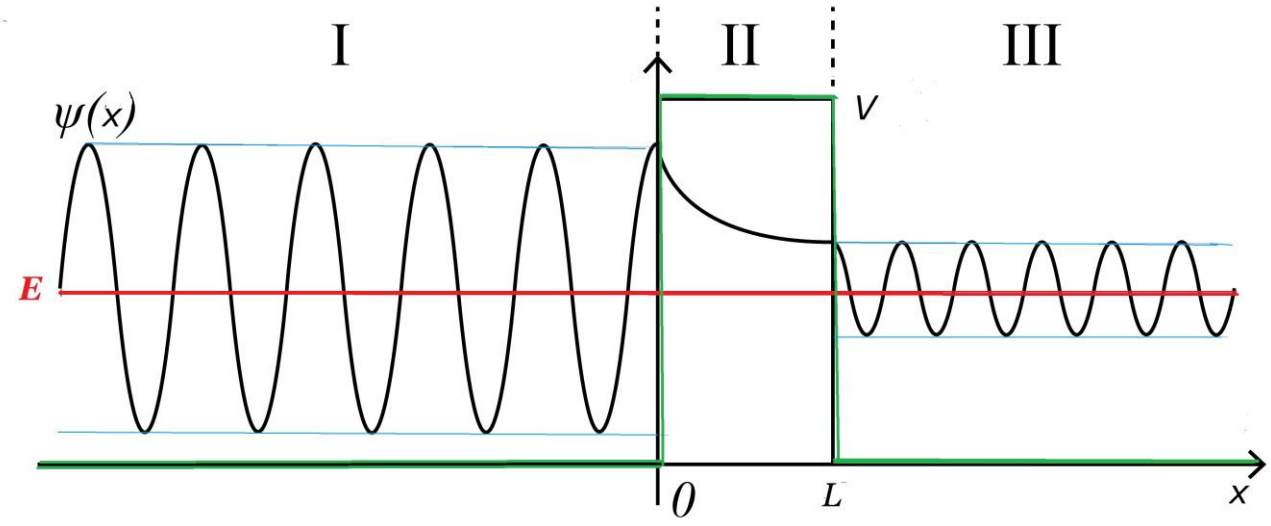
$$T\equiv\left|\frac{A_3}{A_1}\right|^2=\frac{4{k_1}^2{k_2}^2}{4{k_1}^2{k_2}^2+({k_1}^2-{k_2}^2)^2\sin^2k_2\ell} \tag{5.50}$$

且 $R+T=1$ 。或以能量 E 與位能 V_0 表示成

$$T=4E(E-V_0)\Big/4E(E-V_0)+{V_0}^2\sin^2\left(\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}\ell\right)$$

$$=1\Big/1+\frac{1}{4}\frac{V_0^2}{E(E-V_0)}\sin^2\left(\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}\ell\right) \tag{5.51}$$


$Ce^{\kappa x}$
+
$De^{-\kappa x}$
Ae^{ik_1x}
Be^{-ik_1x}
Fe^{ik_1x}
E
x
I
II
III


I
II
III
ψ(x)
V
E
0
L
x

當 $\dfrac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}\ell = n\pi$ 或 $\ell = \dfrac{n\pi\hbar}{\sqrt{2m(E-V_0)}}$

可得 $T = 1$

代表質點將可全部穿透位能障礙，此即謂之共振散射（*Resonant scatering*）。

(二) $E < V_0$（**穿隧效應**）：

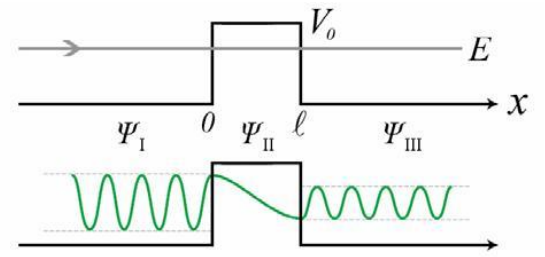


圖 5.12

在 $E < V_0$ 的情況，第 II 區的波函數將為衰減解

$$\Psi_{\mathrm{II}}(x) = A_2\, e^{\rho x} + A'_2\, e^{-\rho x} \tag{5.52}$$

其中，由式(5.9)

$$\rho = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = i\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar} = ik_2 \tag{5.53}$$

即，由類比

$$k_2 = -i\rho \tag{5.54}$$

$$\sin k_2\ell = \frac{1}{2i}(e^{ik_2\ell} - e^{-ik_2\ell}) = \frac{1}{2i}(e^{\rho\ell} - e^{-\rho\ell})$$

$$= \frac{1}{i}\frac{(e^{\rho\ell} - e^{-\rho\ell})}{2} = \frac{1}{i}\sinh(\rho\ell) \tag{5.55}$$

可得穿透率為

$$T = 4E(V_0 - E) \Big/ 4E(V_0 - E) + {V_0}^2 \sinh^2\left(\frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \ell \right)$$
$$= 1 \Big/ 1 + \frac{1}{4} \frac{{V_0}^2}{E(V_0 - E)} \sinh^2(\rho\ell) \qquad (5.56)$$

此式一般而言，$T \neq 0$ 也就是說，縱使總能量 E 低於位能 V_0 時，仍有可能穿越位能障礙，此謂之穿隧（*tunneling*）效應。

若 $\rho\ell >> 1$，

$$\sinh(\rho\ell) = \frac{1}{2}(e^{\rho\ell} - e^{-\rho\ell}) \sim \frac{1}{2} \cdot e^{\rho\ell} \qquad (5.57)$$

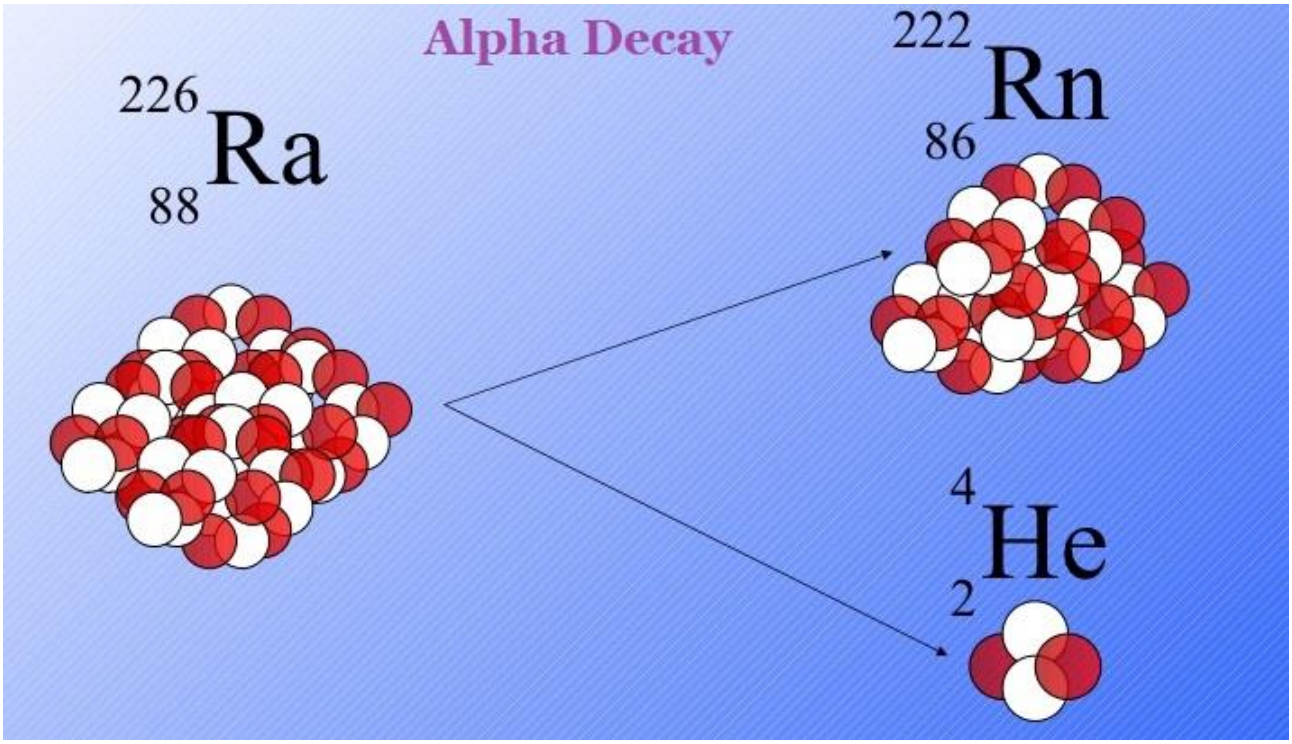
則，**穿透率**可簡化**為**

$$T \cong 4E(V_0 - E) \Big/ {V_0}^2 \cdot \frac{1}{4} e^{2\rho\ell} = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\rho\ell} \qquad (5.58)$$

附　註

經由一維問題的探討，我們可以得知一些有關粒子具有波動性質的重要資訊，整理如下：

1. 當 $E > V(x)$，波函數呈現振盪的型式；當 $E < V(x)$，波函數則呈現指數衰減。
2. **當一粒子被局限在空間中的某區域，便會產生束縛態的波函數。粒子只能具有某些特定能量**，而這些能量值，是由位能井的深度來決定。
3. 量子波動在遇到位能屏障時，會發生反射和穿透；這行為與古典波動非常類似。
4. 質點可以穿透在古典物理中的禁區，而且出現在，原本沒有足夠能量越過之位能屏障的另一邊。


Alpha Decay
226
88
Ra
222
86
Rn
4
2
He

5.4 原子核在 α 衰變下之半衰期

量子力學可以詮釋原子核的衰變現象，甚至可預測原子核衰變的生命期，在物理史上，是量子力學另一個重大的成功。若原子核 A 釋放出 α 粒子後，衰變至原子核 B ，即

$$A \to B + \alpha \tag{5.59}$$

則 α 粒子所處之位能環境，可以下圖表示：

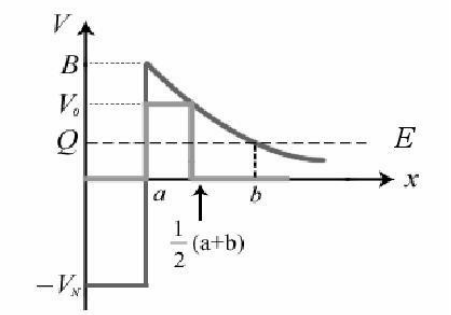


圖 5.13 原子核 α 衰變所處之位能環境

其中 α 為原子核 A 的半徑，則 α 粒子在原子核內，如同處於一位能井中，當 α 粒子脫離原子核後，則只有與原子核 B 之庫倫排斥力存在，α 衰變便可由 a 到 b 庫侖屏障的穿隧效應來描述。

假設原子核 A 原先處於靜止狀態，則系統的初總能量，即為 A 的靜止能量 $m_A c^2$ 。在衰變後系統之總能量，則為

$$m_B c^2 + T_B + m_\alpha c^2 + T_\alpha \tag{5.60}$$

其中 T 為動能。由能量守恆：

$$m_A c^2 = m_B c^2 + T_B + m_\alpha c^2 + T_\alpha \Rightarrow (m_A - m_B - m_\alpha)c^2 = T_B + T_\alpha \tag{5.61}$$

等號的左邊即為衰變過程中釋放出來的能量，稱之為**分裂能**（*disintegration energy*）Q ，即

$$Q = (m_A - m_B - m_\alpha)c^2 \quad 或 \quad Q = T_B + T_\alpha \tag{5.62}$$

當 $Q>0$ 時，便會有自發的衰變反應發生。
又由動量守恆

$$m_B v_B = m_\alpha v_\alpha \tag{5.63}$$

平方後除以 2 得

$$\frac{1}{2}m_B^2 v_B^2 = \frac{1}{2}m_\alpha^2 v_\alpha^2 \quad , \quad m_B T_B = m_\alpha T_\alpha \tag{5.64}$$

故衰變後，生成物之動能大小與其質量成反比

$$\frac{T_\alpha}{T_B} = \frac{m_B}{m_\alpha} \tag{5.65}$$

再與 Q 之定義，合併得

$$T_\alpha = \frac{m_B}{m_\alpha + m_B}Q \quad 或 \quad T_\alpha = Q \Big/ (1+\frac{m_\alpha}{m_B}) \cong (1-\frac{4}{A})Q \tag{5.66}$$

此處 A 表原子核 A 之質量數。

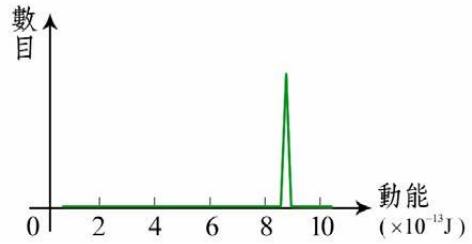


圖 5.14 : 氡 $^{232}R_n$ 衰變至 ^{218}P，所釋放出不同動能之 α 質點的粒子數，絕大部分均攜帶 $T_\alpha = 8.8\times10^{-13}$ 焦耳。

因此對重原子核而言，**分裂能 Q 亦可代表，穿透出原子核 A 後，α 質點所攜帶之能量**。若平均生命期 τ，表示在轉換至較低能階前，存活在某一狀態的平均時間。衰變機率 λ 表示每單位時間衰變的個數，則 λ 應反比於 τ，代表生命期愈長的粒子，衰變機率愈小，即

$$\Gamma = \lambda = \frac{1}{\tau} \tag{5.67}$$

而衰變機率亦可表為

$$\lambda = f \cdot P \tag{5.68}$$

5.4 原子核在 α 衰變下之半衰期

量子力學可以詮釋原子核的衰變現象，甚至可預測原子核衰變的生命期，在物理史上，是量子力學另一個重大的成功。若原子核 A 釋放出 α 粒子後，衰變至原子核 B ，即

$$A \to B + \alpha \tag{5.59}$$

則 α 粒子所處之位能環境，可以下圖表示：

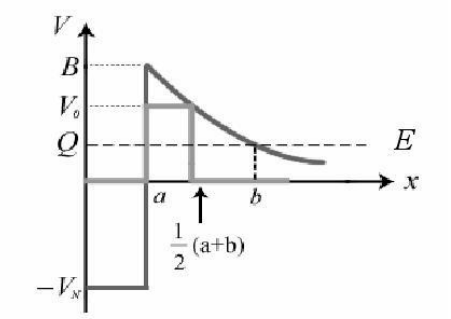


圖 5.13 原子核 α 衰變所處之位能環境

其中 α 為原子核 A 的半徑，則 α 粒子在原子核內，如同處於一位能井中，當 α 粒子脫離原子核後，則只有與原子核 B 之庫倫排斥力存在，α 衰變便可由 a 到 b 庫侖屏障的穿隧效應來描述。

假設原子核 A 原先處於靜止狀態，則系統的初總能量，即為 A 的靜止能量 $m_A c^2$ 。在衰變後系統之總能量，則為

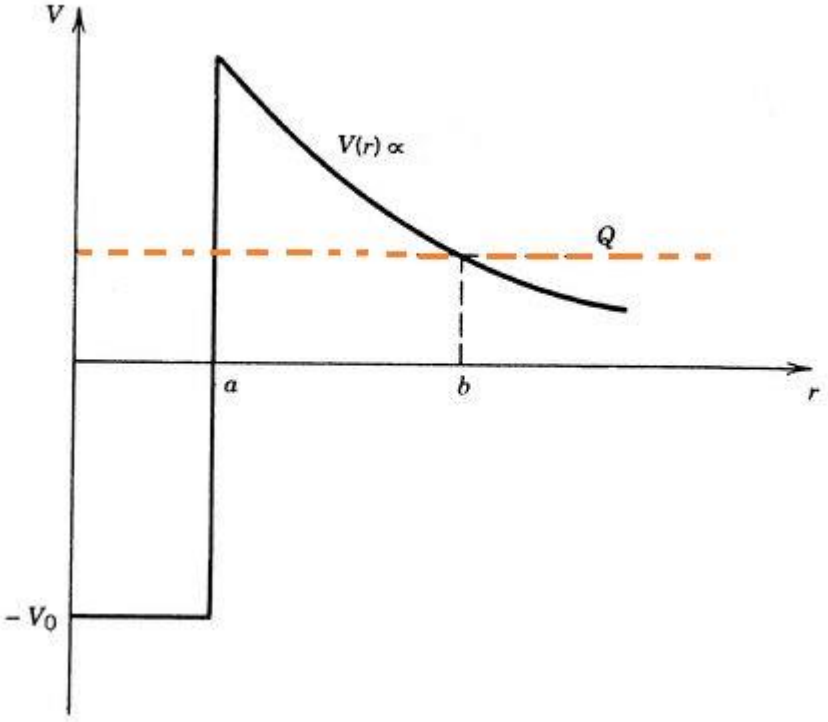
$$m_B c^2 + T_B + m_\alpha c^2 + T_\alpha \tag{5.60}$$

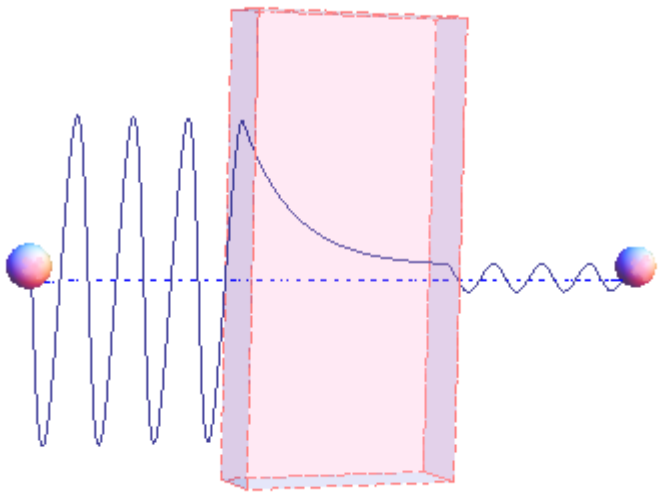
其中 T 為動能。由能量守恆：

$$m_A c^2 = m_B c^2 + T_B + m_\alpha c^2 + T_\alpha \Rightarrow (m_A - m_B - m_\alpha)c^2 = T_B + T_\alpha \tag{5.61}$$

等號的左邊即為衰變過程中釋放出來的能量，稱之為**分裂能**（*disintegration energy*）Q ，即

$$Q = (m_A - m_B - m_\alpha)c^2 \quad 或 \quad Q = T_B + T_\alpha \tag{5.62}$$


V
V(r) ∝
Q
a
b
r
– V0



當 $Q > 0$ 時，便會有自發的衰變反應發生。
又由動量守恆

$$m_B v_B = m_\alpha v_\alpha \tag{5.63}$$

平方後除以 2 得

$$\frac{1}{2} m_B^2 v_B^2 = \frac{1}{2} m_\alpha^2 v_\alpha^2 \quad , \quad m_B T_B = m_\alpha T_\alpha \tag{5.64}$$

故衰變後，生成物之動能大小與其質量成反比

$$\frac{T_\alpha}{T_B} = \frac{m_B}{m_\alpha} \tag{5.65}$$

再與 Q 之定義，合併得

$$T_\alpha = \frac{m_B}{m_\alpha + m_B} Q \quad 或 \quad T_\alpha = Q \Big/ (1 + \frac{m_\alpha}{m_B}) \cong (1 - \frac{4}{A}) Q \tag{5.66}$$

此處 A 表原子核 A 之質量數。

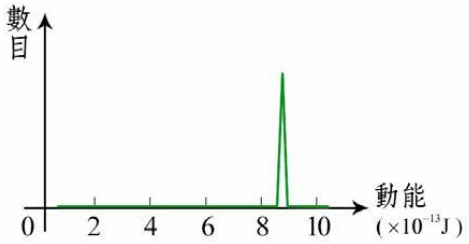


圖 5.14 : 氡 $^{232}R_n$ 衰變至 ^{218}P，所釋放出不同動能之 α 質點的粒子數，絕大部分均攜帶 $T_\alpha = 8.8 \times 10^{-13}$ 焦耳。

因此對重原子核而言，**分裂能 Q 亦可代表，穿透出原子核 A 後，α 質點所攜帶之能量**。若平均生命期 τ，表示在轉換至較低能階前，存活在某一狀態的平均時間。衰變機率 λ 表示每單位時間衰變的個數，則 λ 應反比於 τ，代表生命期愈長的粒子，衰變機率愈小，即

$$\Gamma = \lambda = \frac{1}{\tau} \tag{5.67}$$

而衰變機率亦可表為

$$\lambda = f \cdot P \tag{5.68}$$

其中 $P=\alpha$ 粒子可穿越屏障的機率 = 穿透率 $=T$

$f=\alpha$ 粒子出現在位能障礙邊緣時的頻率

而頻率 f，可視 α 質點以 $0.1c$ 之速度在約 $1\,fm$ 尺度大小之原子核內運動

$$f\sim\frac{V}{a}\sim\frac{0.1c}{1\,fm}=\frac{0.1\times3\times10^{8}m/s}{10^{-15}\,m}\sim3\times10^{22}/s \tag{5.69}$$

由式(5.58)穿透率可近似表成

$$P=T\sim e^{-2\rho\ell} \tag{5.70}$$

由於 α 粒子之動能，幾乎等同於分裂能 Q，故我們取如圖 5.13 之方形位能障礙，來近似代表原子核的 α 衰變。穿透過位能障礙的 α 粒子其能量正等於 Q 值（近似為真），位能高度 V_0，以 Q 值至最高值 B 之一半來近似，其中 B 為庫倫位能在原子核半徑 a 處之大小。而位能寬度 ℓ，以原子核半徑 a 至 b 值之一半來近似，其中 b 值，為 α 粒子與子原子核之庫倫位能為 Q 值時的位置，即

$$V_0=\frac{1}{2}(B+Q)\ ,\ \ell=\frac{1}{2}(b-a)\ ,\ B=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{ZZ'e^2}{a}\ ,\ b=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{ZZ'e^2}{Q}$$

此處 Z 與 Z'，分別為 α 粒子與子原子核 B 之質子數（原子序數），故 α 粒子之穿透機率，由式(5.58)

$$T\sim e^{-2\rho\ell}\cong e^{-\sqrt{m(B-Q)}\cdot(b-a)/\hbar} \tag{5.71}$$

其中

$$\rho=\sqrt{2m(V_0-E)}\Big/\hbar=\sqrt{2m(V_0-Q)}\Big/\hbar=\sqrt{m(B-Q)}\Big/\hbar \tag{5.72}$$

所以，若 Q 值給定，則穿透率 T 便可求得，其**衰變機率強度**

$$\Gamma=\lambda=fT=\frac{1}{\tau} \tag{5.73}$$

與平均生命期也因此可得知，即由式

$$Q,\ a\ \Rightarrow\ B,\ b\ \Rightarrow T\ \Rightarrow\ \lambda=\frac{1}{\tau}\ \Rightarrow\ \tau \tag{5.74}$$

＜平均生命期與半衰期的關係＞

一群歷經衰變的粒子，若每次衰變後，所剩餘存活的粒子數正比於 $e^{-\Gamma t}$ ，即

$$N(t) = N_0\, e^{-\Gamma t}$$

或強度

$$I(t) = I_0\, e^{-\Gamma t}$$

則 Γ 所代表的意義，與平均生命期有密切關係。因

$$\tau = \text{平均生命期} = \frac{\int_0^\infty N(t)\cdot t\,dt}{\int_0^\infty N(t)\,dt} = \frac{\int_0^\infty N_0 e^{-\Gamma t}\cdot t\,dt}{\int_0^\infty N_0 e^{-\Gamma t}\,dt}$$

$$= \frac{\left[-\frac{1}{\Gamma}t\,e^{-\Gamma t}\right]_0^\infty + \frac{1}{\Gamma}\cdot\int_0^\infty e^{-\Gamma t}dt}{-\frac{1}{\Gamma}(e^{-\Gamma t})_0^\infty} = \frac{0+\frac{1}{\Gamma}\cdot\frac{1}{\Gamma}}{\frac{1}{\Gamma}} = \frac{1}{\Gamma}$$

故指數次方上的 Γ ，即為平均生命期 τ 之倒數。而半衰期則代表，存活的粒子為原初粒子數的一半時，所經歷的時間，即

$$N(t) = \frac{1}{2}N_0 = N_0\, e^{-\Gamma t_{1/2}}$$

故

$$-\ln 2 = -\Gamma t_{1/2}$$

或

$$t_{1/2} = \frac{1}{\Gamma}\ln 2 = \tau\ln 2 = 0.68\tau$$

表平均生命期 τ 與半衰期 $t_{1/2}$ 之關係。

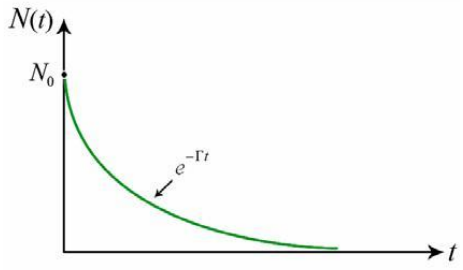


圖 5.15 衰變時總粒子數與時間的關係

例 5.4

釷原子核（$^{226}\mathrm{Th}_{90}$）透過 α 衰變至鐳（$^{222}\mathrm{Ra}_{88}$），此過程所釋放出之動能 $Q=6\,MeV$，若原子核半徑為 7.5 fm 求釷於 α 衰變下，的平均生命期與半衰期。（若 $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}=\alpha\hbar c=\frac{1}{137}\cdot 197=1.44\,MeV\cdot\mathrm{fm}$ 且 $m_\alpha=4m_p=4\times 938MeV/c^2$）

解 庫倫位能在原子核半徑 $a=7.5\,fm$ 處之值為×

$$B=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_\alpha Z'e^2}{a}=1.44\,MeV\cdot fm\cdot\frac{2\times 88}{7.5\,fm}=33.8\,MeV$$

庫倫位能等於分裂能 Q 值之位置為

$$b=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_\alpha Z'e^2}{Q}=1.44\,MeV\cdot fm\cdot\frac{2\times 88}{6\,MeV}=42.2\,fm$$

所以 α 粒子可穿透釷原子核之機率為

$$T=e^{-\sqrt{mc^2(B-Q)}(b-a)/\hbar c}=e^{-\sqrt{4\times 938\times(33.8-6)}(42.2-7.5)/197}$$
$$=e^{-57}=1.9\times 10^{-25}$$

故衰變率 $\lambda=f\cdot T=6\times 10^{21}s^{-1}\cdot(1.9\times 10^{-25})=1.14\times 10^{-3}s^{-1}$

因此，平均生命期與半衰期分別為

$$\tau=\frac{1}{\lambda}=877\,s\quad,\quad t_{1/2}=\tau\ln 2=600\,s$$

表：釷 (Th) 同位素 α-衰變 半生期的測量值與計算值

	Th	$t_{1/2}(s)$	
質量數 (A)	Q (*MeV*)	測量值	計算值
220	8.95	10^{-5}	3.3×10^{-7}
222	8.13	2.8×10^{-3}	6.3×10^{-5}
224	7.31	1.04	3.3×10^{-2}
226	6.45	1854	6.0×10^{1}
228	5.52	6.0×10^{7}	2.4×10^{6}
230	4.77	2.5×10^{12}	1.0×10^{11}
232	4.08	4.4×10^{17}	2.6×10^{16}

5.5 簡諧振子

當我們欲探討，一物理系統處於穩定平衡位置，附近的行為時，例如: 分子中，各原子在其平衡位置附近的振動；固體晶格上，原子或離子的振盪；或黑體幅射中，空腔壁上粒子之振動……等。我們皆會遇到**簡諧振子**（*simple harmonic oscillator*）問題。因任何位能 $V(x)$ 均可以泰勒級數展開表示，若展至二次方項，則有

$$V(x)=V(x_0)+\left.\frac{dV}{dx}\right|_{x=x_0}(x-x_0)+\frac{1}{2}\left.\frac{d^2V}{dx^2}\right|_{x=x_0}(x-x_0)^2+\cdots\cdots \tag{5.75}$$

若有平衡位置，或最低位能存在，於 x_0 處，則

$$\left.\frac{d}{dx}V(x)\right|_{x=x_0}=0 \tag{5.76}$$

故

$$V(x)-V(x_0)=\frac{1}{2}\left.\frac{d^2V}{dx^2}\right|_{x=x_0}(x-x_0)^2=\frac{1}{2}k\,(x-x_0)^2 \tag{5.77}$$

此處，設定義位能之二階導數為常數 k。若取平衡位置為原點，$x_0=0$，且在該處之參考位能 $V(x)=0$，則

$$\boxed{V(x)=\frac{1}{2}kx^2=\frac{1}{2}m\omega^2x^2} \tag{5.78}$$

此處振盪角頻率

$$\omega=2\pi\nu=\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{5.79}$$

在量子力學中，我們使用兩種方法來討論簡諧振子問題。一是帶有邊界值條件的**固有值方程式法**，一是以位置 $\hat{X}$ 與動量 $\hat{P}$ 為首的**運算子法**。

（一）由固有值方程式和邊界條件，求得簡諧振子之觀測值：

由量子公設二，將古典物理簡諧振子之總能量 E，轉換成運算子 $\hat{H}$

$$E=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad \Rightarrow \quad \hat{H}=\frac{\hat{P}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{X}^2 \tag{5.80}$$

則由量子公設三，簡諧振子之觀測值，是由解固有值問題

$$\hat{H}\,|\varphi\rangle=(\frac{\hat{P}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{X}^2)\,|\varphi\rangle=E\,|\varphi\rangle \tag{5.81}$$

之固有值 E 給出。將式投影在坐標空間 $|x\rangle$ 後得

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x)+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\ \varphi(x)=E\,\varphi(x) \tag{5.82}$$

令

$$q=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,x \quad , \qquad \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega} \quad （q 和 \lambda 皆無因次）$$

則

$$\varphi(x)=\varphi(\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\,q)=u(q) \tag{5.83}$$

$$\frac{d\varphi(x)}{dx}=\frac{du(q)}{dx}=\frac{dq}{dx}\cdot\frac{du(q)}{dq}=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{du(q)}{dq}$$

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2}=\frac{d}{dx}(\frac{d\varphi(x)}{dx})=\frac{dq}{dx}\cdot\frac{d}{dq}(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{du(q)}{dq})$$

$$=\frac{m\omega}{\hbar}\frac{d^2u(q)}{dq^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{m\omega}{\hbar}\frac{d^2u(q)}{dq^2}+\frac{1}{2}m\omega^2\frac{\hbar}{m\omega}q^2u(q)=Eu(q)$$

$$\Rightarrow \qquad -\frac{1}{2}\hbar\omega\frac{d^2u(q)}{dq^2}+\frac{1}{2}\hbar\omega q^2u(q)-E\,u(q)=0 \tag{5.84}$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{d^2}{dq^2}u(q)+(\lambda-q^2)\,u(q)=0 \tag{5.85}$$

藉著 q 在無限遠處之漸進行為（*asymptotic behavior*），可協助我們解此方程式。當 $q\to\infty$ 時，方程式(5.85)則近似於

$$\frac{d^2}{dq^2}u-q^2u=0 \tag{5.86}$$

故 $$u\sim e^{q^2/2} \text{ 或 } e^{-q^2/2} \tag{5.87}$$

附　註

將式(5.86)乘以 $2du/dq$，得到 $\frac{d}{dq}(\frac{du}{dq})^2-q^2\frac{d}{dq}u^2=0$

若視 $qu^2(q)\to 0$，當 $q\to\infty$ 時，則可再簡化：$\frac{d}{dq}\left[(\frac{du}{dq})^2-q^2u^2(q)\right]=-2qu^2(q)\cong 0$

將上式對 q 積分後，再取平方根，得 $\frac{du(q)}{dq}=(c+q^2u^2(q))^{1/2}$

c 為積分因子，然當 $q\to\infty$ 時，$u(q)$ 與 $\frac{du(q)}{dq}$ 皆趨近於0，故 $c=0$。因此

$$\frac{du(q)}{dq}=\pm qu(q) \text{ 或 } \frac{1}{u(q)}\frac{du(q)}{dq}=q$$

故 $u\sim e^{q^2/2}$ 或 $e^{-q^2/2}$。

因由邊界條件，當 $q\to\infty$ 時，$u(q)\to 0$，故只取

$$u\sim e^{-q^2/2}\ ,\qquad u(q)=e^{-q^2/2}H(q) \tag{5.88}$$

$u(q)$之一階與二階導數分別為

$$\frac{d}{dq}u(q)=-qe^{-q^2/2}H(q)+e^{-q^2/2}H'(q)$$

$$\frac{d^2}{dq^2}u(q)=e^{-q^2/2}(H''(q)-2qH'(q)+(q^2-1)H(q)) \tag{5.89}$$

代入式(5.85) 得

$$\Rightarrow e^{-q^2/2}(H''(q)-2qH'(q)+(q^2-1)H(q))+(\lambda-q^2)e^{-q^2/2}H(q)=0$$

$$\Rightarrow \boxed{H''(q)-2qH'(q)+(\lambda-1)H(q)=0} \tag{5.90}$$

藉著 q 在無限遠處之漸進行為（*asymptotic behavior*），可協助我們解此方程式。當 $q\to\infty$ 時，方程式(5.85)則近似於

$$\frac{d^2}{dq^2}u-q^2u=0 \tag{5.86}$$

故 $$u\sim e^{q^2/2} \text{ 或 } e^{-q^2/2} \tag{5.87}$$

附　註

將式(5.86)乘以 $2du/dq$，得到 $\frac{d}{dq}(\frac{du}{dq})^2-q^2\frac{d}{dq}u^2=0$

若視 $qu^2(q)\to 0$，當 $q\to\infty$ 時，則可再簡化：$\frac{d}{dq}\left[(\frac{du}{dq})^2-q^2u^2(q)\right]=-2qu^2(q)\cong 0$

將上式對 q 積分後，再取平方根，得 $\frac{du(q)}{dq}=(c+q^2u^2(q))^{1/2}$

c 為積分因子，然當 $q\to\infty$ 時，$u(q)$ 與 $\frac{du(q)}{dq}$ 皆趨近於 0，故 $c=0$。因此

$$\frac{du(q)}{dq}=\pm qu(q) \text{ 或 } \frac{1}{u(q)}\frac{du(q)}{dq}=q$$

故 $u\sim e^{q^2/2}$ 或 $e^{-q^2/2}$。

因由邊界條件，當 $q\to\infty$ 時，$u(q)\to 0$，故只取

$$u\sim e^{-q^2/2}\ ,\qquad u(q)=e^{-q^2/2}H(q) \tag{5.88}$$

$u(q)$之一階與二階導數分別為

$$\frac{d}{dq}u(q)=-qe^{-q^2/2}H(q)+e^{-q^2/2}H'(q)$$

$$\frac{d^2}{dq^2}u(q)=e^{-q^2/2}(H''(q)-2qH'(q)+(q^2-1)H(q)) \tag{5.89}$$

代入式(5.85) 得

$$\Rightarrow e^{-q^2/2}(H''(q)-2qH'(q)+(q^2-1)H(q))+(\lambda-q^2)e^{-q^2/2}H(q)=0$$

$$\Rightarrow \boxed{H''(q)-2qH'(q)+(\lambda-1)H(q)=0} \tag{5.90}$$

現利用級數展開法求解。令

$$H(q)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n q^n \quad \Rightarrow \quad H'(q)=\sum_{n=1}^{\infty}n a_n q^{n-1} \ , \ H''(q)=\sum_{n=2}^{\infty}n(n-1)a_n q^{n-2}$$

則
$$\sum_{n=2}^{\infty}n(n-1)a_n q^{n-2}-2q\sum_{n=1}^{\infty}n a_n q^{n-1}+(\lambda-1)\sum_{n=0}^{\infty}a_n q^n=0 \tag{5.91}$$

$$\Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty}(n+2)(n+1)a_{n+2}q^n-2\sum_{n=0}^{\infty}n a_n q^n+(\lambda-1)\sum_{n=0}^{\infty}a_n q^n=0 \tag{5.92}$$

$$\Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty}\left[\,(n+2)(n+1)a_{n+2}-2n a_n+(\lambda-1)a_n\,\right]\cdot q^n=0 \tag{5.93}$$

$$\Rightarrow \boxed{a_{n+2}=\frac{2n+1-\lambda}{(n+2)\,(n+1)}a_n} \tag{5.94}$$

由於指數函數

$$e^{q^2}=1+q^2+\frac{1}{2!}q^4+\frac{1}{3!}q^6+\cdots=\sum_{n=0}^{\infty}a_n q^{2n} \tag{5.95}$$

裡，相鄰二項，滿足關係式

$$\frac{a_{n+2}}{a_n}=\frac{1/(\frac{n}{2}+1)!}{1/(\frac{n}{2})!}=\frac{1}{\frac{n}{2}+1}\sim\frac{2}{n} \tag{5.96}$$

另一方面，若滿足式(5.94)之 $H(q)$ 為一無窮數列，則 $n\to\infty$ 時亦有

$$\frac{a_{n+2}}{a_n}\to\frac{2n}{n^2}\sim\frac{2}{n} \tag{5.97}$$

即 $H(q)$ 之漸近行為，一如式(5.96)之指數函數，故

$$H(q)\sim e^{q^2} \quad 或 \quad u(q)=e^{-q^2/2}\cdot H(q)\sim e^{-q^2/2}\cdot e^{q^2}=e^{q^2/2} \tag{5.98}$$

但這意謂，當 $q\to\pm\infty$，$u(q)\to\infty$，於是波函數

$$u(q)=\varphi(\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\,q\,)=\varphi(x) \tag{5.99}$$

會在 $x=\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\,q\to\pm\infty$ 處發散。

這種結果違反了邊界值條件

$$\boxed{\text{當 } x \to \pm\infty \text{，} \varphi(x) \to 0} \tag{5.100}$$

所以，欲滿足此邊界條件，為一之可能就是 $H(q)$ 不能是一無窮級數，而必須是有限項之多項式。假設，其多項式止於 q^{n+1} 項，由式(5.94)

$$\Rightarrow \quad a_{n+2} = 0 \tag{5.101}$$

故簡諧振子能量之固有值或觀測值必為分離值或量子化值，且值為 $\hbar\omega$ 之 $n+1/2$ 倍。因對應之固有函數中之 $H(q)$ 部分，所滿足之方程式，

必有 $$2n+1-\lambda=0 \quad \text{或} \quad \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}=2n+1 \tag{5.102}$$

也就是 $$\boxed{E=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} \tag{5.103}$$

所以 $$H''(q)-2qH'(q)+(\lambda-1)H(q)=0 \tag{5.104}$$

事實上，就是微分方程

$$\boxed{H_n''(x)-2xH_n'(x)+2nH_n(x)=0} \tag{5.105}$$

的型式，其解已由數學家 *Hemite* 獲得，即是 *Hemite* **多項式** (參考附錄):

$$H_0(x)=1 \qquad H_1(x)=2x \qquad H_2(x)=4x^2-2$$
$$H_3(x)=8x^3-12x \qquad H_4(x)=16x^4-48x^2+12 \tag{5.106}$$

比較 $H(q)$ 與 $H(x)$，可再得到

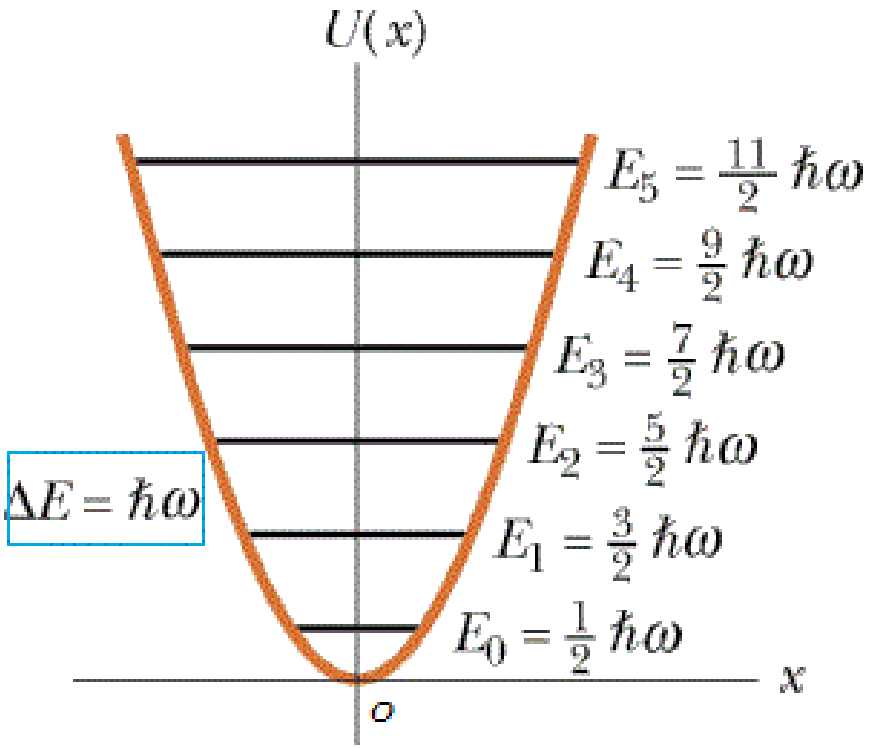
$$\lambda-1=2n \quad \Rightarrow \quad E=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega \tag{5.107}$$

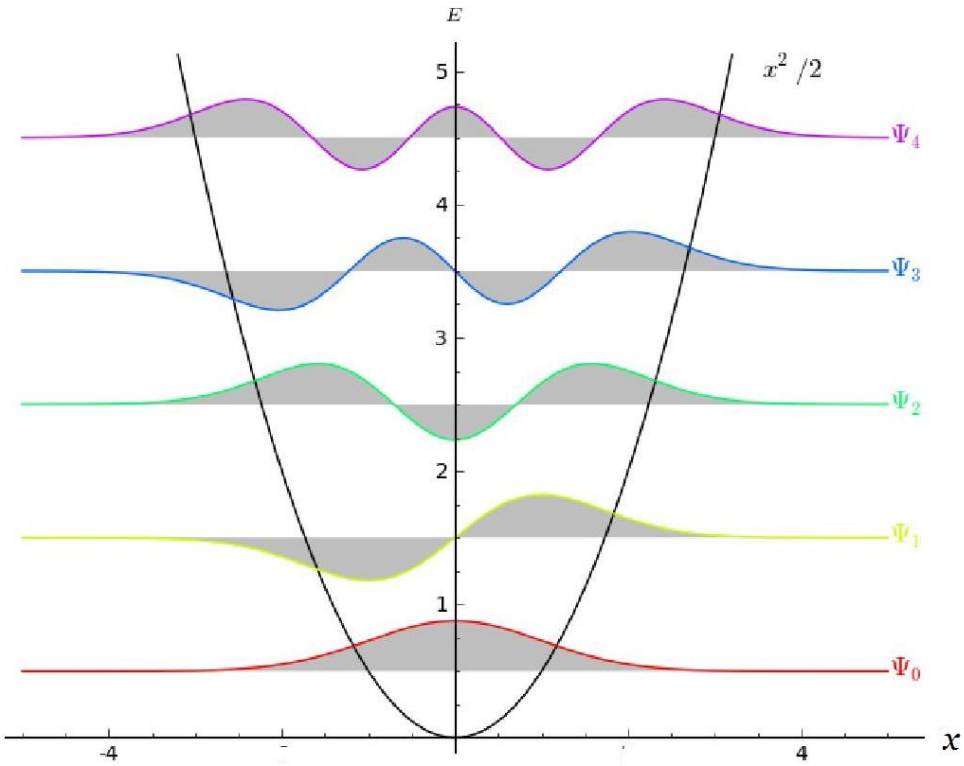
且固有函數

$$\varphi(x)=u(q)=u(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x)=e^{-q^2/2}H(q)=e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}H_n(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x) \tag{5.108}$$

歸一化之後的波函數則為

$$\boxed{\varphi_n(x)=\sqrt{\frac{(m\omega/\hbar)^{1/2}}{\sqrt{\pi}2^n n!}}\cdot e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}H_n(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x)} \tag{5.109}$$


U(x)
$E_5 = \frac{11}{2}\hbar\omega$
$E_4 = \frac{9}{2}\hbar\omega$
$E_3 = \frac{7}{2}\hbar\omega$
$E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega$
$\Delta E = \hbar\omega$
$E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$
$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$
x
O


E
5
4
3
2
1
$x^2/2$
Ψ_4
Ψ_3
Ψ_2
Ψ_1
Ψ_0
-4
4
x

Algebric Method of Quantization for Simple Harmonic Potential 12/23/2016

The Hamiltonian for the S.H.O. is

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{P}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{X}^2.$$

From the change of variables as follows

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{X}, \quad \hat{p} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}\hat{P},$$

we have

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{p}^2 + \hat{q}^2).$$

The quantization condition

$$\boxed{[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar}$$

can furthermore be expressed as

$$\boxed{[\hat{q}, \hat{p}] = i}$$

Considering two conjugate operators

$$\boxed{\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} + i\hat{p}), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} - i\hat{p})}$$

we can build the quantization condition as follows

$$\boxed{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1}$$

and the the oscillator energy can then be written as

$$\boxed{\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}) \equiv \hbar\omega(\hat{N} + \frac{1}{2})}.$$

The commutator of $\hat{a}$ with $\hat{H}$ is

$$[\hat{H}, \hat{a}] = [\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}, a] = \hbar\omega[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]a = -\hbar\omega a$$

Similarly,

$$[\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega a^\dagger \tag{1}$$

These relations are quite useful for later operations. The energy eigenstate equation can be simplified as

$$\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle \tag{2}$$

We'll claim that if $|E\rangle$ is an eigenstate of $\hat{H}$, so are $\hat{a}|E\rangle$ and $\hat{a}^\dagger|E\rangle$, but with different eigenvalues. Since

$$\hat{H}\hat{a}|E\rangle - \hat{a}\hat{H}|E\rangle = -\hbar\omega\hat{a}|E\rangle$$

we have

$$\hat{H}\hat{a}|E\rangle = (E - \hbar\omega)\hat{a}|E\rangle$$

Hence, $\hat{a}|E\rangle$ is an eigenstate of $\hat{H}$ with the eigenvale $E - \hbar\omega$. The operate $\hat{a}$ is thus called *lowering* operator, and it gives $\hat{a}|E\rangle \sim |E - \hbar\omega\rangle$. What happens then if one keeps operating on state $|E\rangle$ with $\hat{a}$? Now, by the following relation for any Hermitian operator Q with the corresponding eigenstate ϕ,

$$\langle\phi|Q^2|\phi\rangle = \langle Q\phi|Q\phi\rangle \geq 0$$

we have

$$\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle \geq 0$$

Namely, the eigenvalues of $\hat{H}$ must be greater than or equal to zero. Therefore $\hat{H}$ must have a state of non-negative lowest energy, a ground state, say $|u_0\rangle$, and the lowering procedures should also stop here. Even the operation by $\hat{a}$ cannot lower the energy further. This provides

$$\boxed{\hat{a}|u_0\rangle = 0}$$

This equation defines the ground state $|u_0\rangle$. Its eigenvalue is then given by

$$\hat{H}|u_0\rangle = (\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\hbar\omega)|u_0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega|u_0\rangle$$

$\frac{1}{2}\hbar\omega$ is the energy of the ground state, so called the zero-point energy. How do we have the energies for next higher states? By eq. (1),

$$\hat{H}\hat{a}^\dagger|u_0\rangle - \hat{a}^\dagger\hat{H}|u_0\rangle = \hbar\omega\hat{a}^\dagger|u_0\rangle$$

$$\Rightarrow \hat{H}\hat{a}^\dagger|u_0\rangle = (\hbar\omega + \frac{1}{2}\hbar\omega)\hat{a}^\dagger|u_0\rangle$$

Hence, acting in an eigenstate of energy $\frac{1}{2}\hbar\omega$, $\hat{a}^\dagger$ produces an eigenstate with a higher energy $\frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega$. Namely, $\hat{a}^\dagger$ is a *raising* operator. Keeping doing this procedure, we may have

$$\boxed{\hat{H}(\hat{a}^\dagger)^n|u_0\rangle = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega(\hat{a}^\dagger)^n|u_0\rangle}$$

By comparing with eq. (2), we have reached that the energy eigenvalue

$$\boxed{E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \qquad n = 0, 1, 2, ...}$$

（二）由量子化條件 $[\hat{X},\hat{P}]=i\hbar$ 求得簡諧振子的觀測值：

令修正過的無因次之位置，與動量運算子，如下

$$\hat{q}=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{X}\quad,\quad \hat{p}=\frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}\hat{P} \tag{5.110}$$

則簡諧振子能量運算子成為：

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{P}^2+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{X}^2=\frac{1}{2}\hbar\omega\hat{p}^2+\frac{1}{2}m\omega^2\cdot\frac{\hbar}{m\omega}\hat{q}^2=\frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{p}^2+\hat{q}^2)$$

而無因次之位置、動量的交換子，則為

$$[\hat{q},\hat{p}]=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\cdot\frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}\cdot[\hat{X},\hat{P}]=\frac{1}{\hbar}\cdot i\hbar=i \tag{5.111}$$

此處，使用了**位置與動量二運算子之不可交換性** $[\hat{X},\hat{P}]=i\hbar$。再定義位置與動量之兩個合成運算子

$$\hat{a}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}+i\hat{p})\quad,\quad \hat{a}^\dagger=\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}-i\hat{p}) \tag{5.112}$$

有關係式

$$[\hat{a},\hat{a}^\dagger]=\frac{1}{2}\left[\hat{q}+i\hat{p},\ \hat{q}-i\hat{p}\right]=\frac{1}{2}\{-i\left[\hat{q},\hat{p}\right]+i\left[\hat{p},\hat{q}\right]\}=1 \tag{5.113}$$

或說

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger-\hat{a}^\dagger\hat{a}=1 \tag{5.114}$$

此外

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger=\frac{1}{2}(\hat{q}^2-i\hat{q}\hat{p}+i\hat{p}\hat{q}+\hat{p}^2)\quad,\quad \hat{a}^\dagger\hat{a}=\frac{1}{2}(\hat{q}^2+i\hat{q}\hat{p}-i\hat{p}\hat{q}+\hat{p}^2)$$

$$\Rightarrow\quad \hat{p}^2+\hat{q}^2=\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{a} \tag{5.115}$$

簡諧振子之能量運算子，因此可再寫為：

$$\hat{H}=\frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{p}^2+\hat{q}^2)=\frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{a})=\frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a}+1+\hat{a}^\dagger\hat{a})$$

$$=\hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a}+\frac{1}{2})=\hbar\omega(\hat{N}+\frac{1}{2}) \tag{5.116}$$

Algebric Method of Quantization for Simple Harmonic Potential 12/23/2016

The Hamiltonian for the S.H.O. is

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{P}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{X}^2.$$

From the change of variables as follows

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{X}, \quad \hat{p} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}\hat{P},$$

we have

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{p}^2 + \hat{q}^2).$$

The quantization condition

$$\boxed{[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar}$$

can furthermore be expressed as

$$\boxed{[\hat{q}, \hat{p}] = i}$$

Considering two conjugate operators

$$\boxed{\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} + i\hat{p}), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} - i\hat{p})}$$

we can build the quantization condition as follows

$$\boxed{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1}$$

and the the oscillator energy can then be written as

$$\boxed{\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}) \equiv \hbar\omega(\hat{N} + \frac{1}{2})}.$$

The commutator of $\hat{a}$ with $\hat{H}$ is

$$[\hat{H}, \hat{a}] = [\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}, a] = \hbar\omega[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]a = -\hbar\omega a$$

Similarly,

$$[\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega a^\dagger \tag{1}$$

These relations are quite useful for later operations. The energy eigenstate equation can be simplified as

$$\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle \tag{2}$$

We'll claim that if $|E\rangle$ is an eigenstate of $\hat{H}$, so are $\hat{a}|E\rangle$ and $\hat{a}^\dagger|E\rangle$, but with different eigenvalues. Since

$$\hat{H}\hat{a}|E\rangle - \hat{a}\hat{H}|E\rangle = -\hbar\omega\hat{a}|E\rangle$$

we have

$$\hat{H}\hat{a}|E\rangle = (E - \hbar\omega)\hat{a}|E\rangle$$

Hence, $\hat{a}|E\rangle$ is an eigenstate of $\hat{H}$ with the eigenvale $E - \hbar\omega$. The operate $\hat{a}$ is thus called *lowering* operator, and it gives $\hat{a}|E\rangle \sim |E - \hbar\omega\rangle$. What happens then if one keeps operating on state $|E\rangle$ with $\hat{a}$? Now, by the following relation for any Hermitian operator Q with the corresponding eigenstate ϕ,

$$\langle\phi|Q^2|\phi\rangle = \langle Q\phi|Q\phi\rangle \geq 0$$

we have

$$\underline{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle \geq 0}$$

Namely, the eigenvalues of $\hat{H}$ must be greater than or equal to zero. Therefore $\hat{H}$ must have a state of non-negative lowest energy, a ground state, say $|u_0\rangle$, and the lowering procedures should also stop here. Even the operation by $\hat{a}$ cannot lower the energy further. This provides

$$\boxed{\hat{a}|u_0\rangle = 0}$$

This equation defines the ground state $|u_0\rangle$. Its eigenvalue is then given by

$$\hat{H}|u_0\rangle = (\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\hbar\omega)|u_0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega|u_0\rangle$$

$\frac{1}{2}\hbar\omega$ is the energy of the ground state, so called the zero-point energy. How do we have the energies for next higher states? By eq. (1),

$$\hat{H}\hat{a}^\dagger|u_0\rangle - \hat{a}^\dagger\hat{H}|u_0\rangle = \hbar\omega\hat{a}^\dagger|u_0\rangle$$

$$\Rightarrow \hat{H}\hat{a}^\dagger|u_0\rangle = (\hbar\omega + \frac{1}{2}\hbar\omega)\hat{a}^\dagger|u_0\rangle$$

Hence, acting in an eigenstate of energy $\frac{1}{2}\hbar\omega$, $\hat{a}^\dagger$ produces an eigenstate with a higher energy $\frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega$. Namely, $\hat{a}^\dagger$ is a *raising* operator. Keeping doing this procedure, we may have

$$\boxed{\hat{H}(\hat{a}^\dagger)^n|u_0\rangle = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega(\hat{a}^\dagger)^n|u_0\rangle}$$

By comparing with eq. (2), we have reached that the energy eigenvalue

$$\boxed{E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \qquad n = 0, 1, 2, ...}$$

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \tag{5.135}$$

來表示。而 $\hat{a}|n\rangle$ 與 $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ 分別是固有值為 $n-1$ 與 $n+1$ 之 $\hat{N}$ 之固有向量，故 $\hat{a}$ 又稱為**下降或消滅**（*lowering or annihilation*）**運算子**，而 $\hat{a}^\dagger$ 則稱為**上升或創造**（*raising or creation*）**運算子**，或寫成

$$\hat{N}\hat{a}|n\rangle = (n-1)\hat{a}|n\rangle \qquad \text{或} \qquad \hat{a}|n\rangle \propto |n-1\rangle \tag{5.136}$$

$$\hat{N}\hat{a}^\dagger|n\rangle = (n+1)\hat{a}^\dagger|n\rangle \qquad \text{或} \qquad \hat{a}^\dagger|n\rangle \propto |n+1\rangle \tag{5.137}$$

由於 $\hat{N}$ 之最小固有值為 0 或滿足(5.126)，故簡諧振子能量最小值之狀態或基態為 $|n=0\rangle$ ，或寫成 $|\varphi_0\rangle$，且滿足(5.127)。將式(5.126)投影在位置空間上後，我們將指出式(5.135)之固有狀態 $|n\rangle$ ，即是式(5.109)之固有函數。

$$\begin{aligned}
\langle x|\hat{a}|n=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\langle x|\hat{q}+i\hat{p}|\varphi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\langle x|\hat{X}+\frac{i}{m\omega}\hat{P}|\varphi_0\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\langle x|\hat{X}|\varphi_0\rangle + \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{i}{m\omega}\langle x|\hat{P}|\varphi_0\rangle\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,x\langle x|\varphi_0\rangle + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{d}{dx}\langle x|\varphi_0\rangle\right) \\
&= \boxed{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(q+\frac{d}{dq}\right)\varphi_0(x)=0}
\end{aligned} \tag{5.138}$$

其中 $q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x = \beta x$ 。式(5.138) 之解為

$$\varphi_0(x) = \varphi_0(q) = Ae^{-q^2/2} \tag{5.139}$$

將其歸一化

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi_0(x)|^2\,dx = A^2\int_{-\infty}^{\infty}e^{-q^2}d\left(\frac{q}{\beta}\right) = \frac{A^2}{\beta}\cdot\sqrt{\pi} = 1$$

$$\Rightarrow\ A = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{1/4} \quad \text{或} \quad \varphi_0(x) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{1/4}\cdot e^{-(\beta x)^2/2} \tag{5.139}$$

在此我們得到了與簡諧振子固有值方程式之波函數 $\varphi_0(x)$，與式(5.109)完全相同。再往下推導，設

$$|n=1\rangle=|\varphi_1\rangle=c_1\hat{a}^\dagger\,|\,\varphi_0\rangle \tag{5.140}$$

則

$$\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle=1=c_1{}^2\langle\varphi_0|\hat{a}\hat{a}^\dagger|\varphi_0\rangle=c_1{}^2\langle\varphi_0|\hat{a}^\dagger\hat{a}+1|\varphi_0\rangle=c_1{}^2\langle\varphi_0|\varphi_0\rangle=c_1{}^2$$

故

$$c_1=\pm1 \quad 或 \quad e^{i\theta} \tag{5.141}$$

同理

$$|n=2\rangle=|\varphi_2\rangle=c_2\hat{a}^\dagger|\varphi_1\rangle \tag{5.142}$$

則

$$\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle=1=c_2{}^2\langle\varphi_1|\hat{a}\hat{a}^\dagger|\varphi_1\rangle=c_2{}^2\langle\varphi_1|\hat{a}^\dagger\hat{a}+1|\varphi_1\rangle=2c_2{}^2$$

故

$$c_2=\frac{1}{\sqrt{2}} \tag{5.143}$$

普遍而言

$$|n=n\,\rangle=|\varphi_n\rangle=c_n\hat{a}^\dagger\,|\,\varphi_{n-1}\rangle \tag{5.144}$$

則

$$\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle=1=c_n{}^2\langle\varphi_{n-1}|\hat{a}\hat{a}^\dagger|\varphi_{n-1}\rangle=c_n{}^2\langle\varphi_{n-1}|\hat{a}^\dagger\hat{a}+1|\varphi_{n-1}\rangle=c_n{}^2\cdot n$$

故

$$c_n=\frac{1}{\sqrt{n}} \tag{5.145}$$

或

$$|\varphi_n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n}}\hat{a}^\dagger|\varphi_{n-1}\rangle=\frac{1}{\sqrt{n}}\frac{1}{\sqrt{n-1}}\hat{a}^\dagger(\hat{a}^\dagger|\varphi_{n-2}\rangle)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{n}}\frac{1}{\sqrt{n-1}}\cdots\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger)^n|\varphi_0\rangle \tag{5.146}$$

因此 $|\varphi_1\rangle=\hat{a}^\dagger|\varphi_0\rangle$，或

$$\varphi_1(x)=A_1(q-\frac{d}{dq})\varphi_0(x)=A_1(q-\frac{d}{dq})e^{-q^2/2}\quad,\quad A_1=(2\sqrt{\pi})^{-1/2}$$

$$\varphi_2(x)=A_2(q-\frac{d}{dq})^2\varphi_0(x)$$

$$\vdots$$

$$\varphi_n(x)=A_n(q-\frac{d}{dq})^n\varphi_0(x)=A_n(q-\frac{d}{dq})^n e^{-q^2/2} \tag{5.147}$$

$(\hat{a}^+)^n = (q - d/dq)^n$ 作用在 $e^{-q^2/2}$ 會產生相同的指數係數，再乘上 q 的 n 次多項式，而此 n 次項式正是由式(5.82)固有值方程式所得之 *Hemite* 多項式，亦即

$$\varphi_n(q) = A_n H_n(q) e^{-q^2/2} \tag{5.148}$$

n	E_n	φ_n
0	$\hbar\omega/2$	$A_0\, e^{-q^2/2}$
1	$3\hbar\omega/2$	$A_1\, 2q\, e^{-q^2/2}$
2	$5\hbar\omega/2$	$A_2\,(4q^2-2)\, e^{-q^2/2}$
3	$7\hbar\omega/2$	$A_3\,(8q^3-12q)\, e^{-q^2/2}$
4	$9\hbar\omega/2$	$A_4\,(16q^4-48q^2+12)\, e^{-q^2/2}$
5	$11\hbar\omega/2$	$A_5\,(32q^5-160q^3+120q)\, e^{-q^2/2}$
		$A_n = (2^n n!\sqrt{\pi})^{-1/2}$

在薛丁格完成了利用含邊界條件的固有值方程，去解決量子系統問題之後，不久，曾論證他從固有值方法所建立的波動力學，與海森堡自量子化條件 $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ 所建立之矩陣力學，完全等價。在此處以簡諧振子為例的討論中，雖未達到普遍與嚴格的證明，但已大致可見到，波動力學與矩陣力學等價一致的端倪。由於在電磁場，或在電子與其他系統的交互作用裡，都可將電磁場以 *Fourier* 級數展開，表示成為許多不同頻率的電磁波之組合，而每一個特定頻率的電磁波就可對應為一個簡諧振子，這就是為何簡諧位能的形式如此普遍重要。假如我們無法寫出系統交互作用的微分方程式，波動力學將無法解決問題，而矩陣力學或運算子的**量子化條件** $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ ，就將開始顯示其抽象化後的巨大影響力與應用性。這也是為何海森堡、庖立、狄拉克在量子電動力學與量子場論，得以繼續展露長才，而薛丁格則未能在此領域有所貢

Chapter 6

量子力學中的角動量

6.1 角動量之定義及其交換關係

在古典力學中，運動質點相對於參考原點之軌道角動量，定義為

$$\vec{\ell} \equiv \vec{r} \times \vec{p} \tag{6.1}$$

其中 $\vec{r}$ 為原點至質點之位置向量，$\vec{p}$ 為質點之線動量。$\vec{\ell}$ 在直角坐標系上之三個垂直分量，則分別為

$$\ell_x = yp_z - zp_y \quad , \quad \ell_y = zp_x - xp_z \quad , \quad \ell_z = xp_y - yp_x \tag{6.2}$$

在量子力學中，由公設二，軌道角動量及其分量則應表示成運算子形式，即

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{R}} \times \hat{\boldsymbol{P}} \quad , \quad \hat{L}_x = Y\hat{P}_z - \hat{Z}\hat{P}_y \quad , \quad \hat{L}_y = \hat{Z}\hat{P}_x - \hat{X}\hat{P}_z \quad , \quad \hat{L}_z = \hat{X}\hat{P}_y - \hat{Y}\hat{P}_x \tag{6.3}$$

由位置—動量關係式

$$\boxed{[\hat{X}\,,\,\hat{P}_x] = i\hbar \;, \quad [\hat{Y}\,,\,\hat{P}_y] = i\hbar \;, \quad [\hat{Z}\,,\,\hat{P}_z] = i\hbar} \tag{6.4}$$

可得出角動量 $\hat{L}_x$ 、$\hat{L}_y$ 、$\hat{L}_z$ 之間的交換關係式，會有：

$$\begin{aligned}
[\,\hat{L}_x\,,\hat{L}_y\,] &= \hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x \\
&= (\,\hat{Y}\hat{P}_z - \hat{Z}\hat{P}_y\,)(\,\hat{Z}\hat{P}_x - \hat{X}\hat{P}_z\,) - (\,\hat{Z}\hat{P}_x - \hat{X}\hat{P}_z\,)(\,\hat{Y}\hat{P}_z - \hat{Z}\hat{P}_y\,) \\
&= \hat{P}_z\hat{Z}(\,\hat{Y}\hat{P}_x - \hat{X}\hat{P}_y\,) + \hat{Z}\hat{P}_z(\,\hat{P}_y\hat{X} - \hat{P}_x\hat{Y}\,) \\
&= (\,\hat{X}\hat{P}_y - \hat{Y}\hat{P}_x\,)(\,\hat{Z}\hat{P}_z - \hat{P}_z\hat{Z}\,) \\
&= i\hbar\hat{L}_z
\end{aligned} \tag{6.5}$$

同理可得

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad , \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \tag{6.6}$$

我們便利用此軌道角動量運算子特殊之交換關係，來推廣定義量子力學中的角動量。

> 量子力學中之**角動量** $\vec{J}$（不局限為軌道角動量 $\vec{\ell}$），是由三個可觀測量或厄米特運算子 $\hat{J}_x$、$\hat{J}_y$、$\hat{J}_z$ 所組成。且它們彼此間須滿足
>
> $$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z \quad , \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x \quad , \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y$$
>
> 或
>
> $$\hat{\boldsymbol{J}} \times \hat{\boldsymbol{J}} = i\hbar \hat{\boldsymbol{J}}$$
>
> 或 $[\hat{J}_\ell, \hat{J}_m] = i\varepsilon_{\ell mk} \hat{J}_k$ 的**循環關係式**（*cyclic relation*）。

另外，當我們再引進一厄米特運算子 $\hat{J}^2$

$$\hat{J}^2 \equiv \hat{J}_x^{\,2} + \hat{J}_y^{\,2} + \hat{J}_z^{\,2} \tag{6.7}$$

則

$$\begin{aligned}
[\hat{J}^2, \hat{J}_x] &= [\hat{J}_x^{\,2}, \hat{J}_x] + [\hat{J}_y^{\,2}, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z^{\,2}, \hat{J}_x] \\
&= \hat{J}_y [\hat{J}_y, \hat{J}_x] + [\hat{J}_y, \hat{J}_x] \hat{J}_y + \hat{J}_z [\hat{J}_z, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z, \hat{J}_x] \hat{J}_z \\
&= \hat{J}_y (-i\hbar \hat{J}_z) + (-i\hbar \hat{J}_z) \hat{J}_y + \hat{J}_z (i\hbar \hat{J}_y) + (i\hbar \hat{J}_y) \hat{J}_z = 0
\end{aligned} \tag{6.8}$$

同理

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_y] = 0, \qquad [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \tag{6.9}$$

如此，若能得到愈多彼此可交換的運算子關係，愈可以協助我們擴大和獲得更多訊息。量子力學中的角動量理論，可以完全由上述之交換關係建立起來。

由式(6.1)~(6.3)，**我們無法同時去測量與獲知，角動量三個分量之實驗值**，但由式(6.4)~(6.6)，卻**可以同時測量得** $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_x$、$\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_y$，或 $\hat{J}^2$ **和** $\hat{J}_z$。在不失其普遍性下，**一般皆選取** $\hat{J}^2$ **與** $\hat{J}_z$ **做為單一角動量之** ***C.S.C.O.***。以後將陸續可看到，如何利用 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 來進行討論。

Quantization of Angular Momentum 12/30/2016

From the definition of angular momentum $\mathbf{J}$ and its commutation relation with $\mathbf{J}^2$, we have

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z, \quad [J^2, J_i] = 0$$

where $i = x, y,$ or $z.$ and

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

By the mathematical fundamental theorem II, there exist certain common eigenstates for both J^2 and J_z, with corresponding eigenvalues, denoted by λ and $m\hbar$. Namely,

$$\mathbf{J}^2|\lambda\ m\rangle = \lambda|\lambda\ m\rangle$$

$$J_z|\lambda\ m\rangle = m\hbar|\lambda\ m\rangle$$

Now, we may construct two conjugate operators for J_x and J_y as follows

$$\boxed{J_+ = J_x + iJ_y, \qquad J_- = J_x - iJ_y}$$

(1) Some important commutation relations of J_+ and J_- with J_z are easily evaluated:

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+ \qquad [J_z, J_-] = -\hbar J_- \qquad [J_+, J_-] = 2\hbar J_z \tag{1}$$

Additionally,,

$$J_+J_- = (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 + i(J_yJ_x - J_xJ_y) = \mathbf{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z \tag{2}$$

Similarly,

$$J_-J_+ = (J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 - i(J_yJ_x - J_xJ_y) = \mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z \tag{3}$$

(2) We will show that J_+ and J_- are indeed raising and lowing operators. From eq (1), one has

$$J_zJ_+ = J_+(J_z + \hbar)$$

Hence,

$$J_zJ_+|\lambda\ m\rangle = J_+(J_z + \hbar)|\lambda\ m\rangle = (m+1)\hbar J_+|\lambda\ m\rangle$$

We can see that $J_+|\lambda\ m\rangle$ is an eigenstate of J_z with the eigenvalue $(m+1)\hbar$. Hence J_+ is a raising operator; it raises the eigenvalue of J_z by one unit of $\hbar$. By the similar way,

$$J_zJ_-|\lambda\ m\rangle = J_-(J_z - \hbar)|\lambda\ m\rangle = (m-1)\hbar J_-|\lambda\ m\rangle$$

同理可得

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad , \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \tag{6.6}$$

我們便利用此軌道角動量運算子特殊之交換關係，來推廣定義量子力學中的角動量。

量子力學中之**角動量** $\vec{J}$（不局限為軌道角動量 $\vec{\ell}$），是由三個可觀測量或厄米特運算子 $\hat{J}_x$、$\hat{J}_y$、$\hat{J}_z$ 所組成。且它們彼此間須滿足

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z \quad , \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x \quad , \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y$$

或

$$\hat{\boldsymbol{J}} \times \hat{\boldsymbol{J}} = i\hbar \hat{\boldsymbol{J}}$$

或 $[\hat{J}_\ell, \hat{J}_m] = i\varepsilon_{\ell mk} \hat{J}_k$ 的**循環關係式**（*cyclic relation*）。

另外，當我們再引進一厄米特運算子 $\hat{J}^2$

$$\hat{J}^2 \equiv \hat{J}_x{}^2 + \hat{J}_y{}^2 + \hat{J}_z{}^2 \tag{6.7}$$

則

$$\begin{aligned}
[\hat{J}^2, \hat{J}_x] &= [\hat{J}_x{}^2, \hat{J}_x] + [\hat{J}_y{}^2, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z{}^2, \hat{J}_x] \\
&= \hat{J}_y [\hat{J}_y, \hat{J}_x] + [\hat{J}_y, \hat{J}_x] \hat{J}_y + \hat{J}_z [\hat{J}_z, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z, \hat{J}_x] \hat{J}_z \\
&= \hat{J}_y (-i\hbar \hat{J}_z) + (-i\hbar \hat{J}_z) \hat{J}_y + \hat{J}_z (i\hbar \hat{J}_y) + (i\hbar \hat{J}_y) \hat{J}_z = 0
\end{aligned} \tag{6.8}$$

同理

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_y] = 0, \qquad [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \tag{6.9}$$

如此，若能得到愈多彼此可交換的運算子關係，愈可以協助我們擴大和獲得更多訊息。量子力學中的角動量理論，可以完全由上述之交換關係建立起來。

由式(6.1)~(6.3)，**我們無法同時去測量與獲知，角動量三個分量之實驗值**，但由式(6.4)~(6.6)，卻**可以同時測量得** $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_x$、$\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_y$，或 $\hat{J}^2$ **和** $\hat{J}_z$。在不失其普遍性下，**一般皆選取** $\hat{J}^2$ **與** $\hat{J}_z$ **做為單一角動量之** ***C.S.C.O.***。以後將陸續可看到，如何利用 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 來進行討論。

6.2 角動量的量子化及其觀測值

現定義兩個非常特殊的角動量之**上升**和**下降**（*raising and lowering*）**運算子**：

$$\hat{J}_+ \equiv \hat{J}_x + i\hat{J}_y \ , \ \hat{J}_- \equiv \hat{J}_x - i\hat{J}_y \tag{6.10}$$

我們底下將僅使用 $\hat{J}^2$ 、$\hat{J}_z$ 與 $\hat{J}_+$ 、$\hat{J}_-$，來揭示角動量的固有值不可能連續，而必須為量子化值。此四運算子彼此間，有下列常用之交換關係：

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_+] = [\hat{J}_z, \hat{J}_x] + i[\hat{J}_z, \hat{J}_y]$$
$$= i\hbar\hat{J}_y + i(-i\hbar\hat{J}_x) = \hbar(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) = \hbar\hat{J}_+ \tag{6.11}$$

同理
$$[\hat{J}_z, \hat{J}_-] = -\hbar\hat{J}_- \tag{6.12}$$

又
$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = [\hat{J}^2, \hat{J}_x] \pm i[\hat{J}^2, \hat{J}_y] = 0 \tag{6.13}$$

$$\hat{J}_+\hat{J}_- = (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) = \hat{J}_x{}^2 + \hat{J}_y{}^2 - i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}^2 - \hat{J}_z{}^2 + \hbar\hat{J}_z \tag{6.14}$$

同理
$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z{}^2 - \hbar\hat{J}_z \tag{6.15}$$

綜合上述，有

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\hat{J}_\pm \ , \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0 \ , \quad \hat{J}^2 = \hat{J}_\pm\hat{J}_\mp + \hat{J}_z^2 \mp \hbar\hat{J}_z \tag{6.16}$$

利用這些關係，我們將可證明重要的角動量量子化定理。

【定理 6-1】角動量的量子化

若 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 為一角動量算子，即遵守

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z \ , \ [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x \ , \ [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y$$

之交換關係，則 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的固有值將分別為 $j(j+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$，且

(1) j 值必為正整數、半整數或零，如： 0 , 1/2 , 1 ,… 等。

(2) 若 j 值確定，則 m 值可有 $(2j+1)$ 個可能值，並為

$$-j \ , \ -j+1 \ , \cdots , \ j-1 \ , \ j$$

此外，j 與 m 值，必同為整數或半整數。

Quantization of Angular Momentum 12/30/2016

From the definition of angular momentum $\mathbf{J}$ and its commutation relation with $\mathbf{J}^2$, we have

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z, \quad [J^2, J_i] = 0$$

where $i = x, y,$ or $z.$ and

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

By the mathematical fundamental theorem II, there exist certain common eigenstates for both J^2 and J_z, with corresponding eigenvalues, denoted by λ and $m\hbar$. Namely,

$$\mathbf{J}^2|\lambda\ m\rangle = \lambda|\lambda\ m\rangle$$

$$J_z|\lambda\ m\rangle = m\hbar|\lambda\ m\rangle$$

Now, we may construct two conjugate operators for J_x and J_y as follows

$$\boxed{J_+ = J_x + iJ_y, \qquad J_- = J_x - iJ_y}$$

(1) Some important commutation relations of J_+ and J_- with J_z are easily evaluated:

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+ \qquad [J_z, J_-] = -\hbar J_- \qquad [J_+, J_-] = 2\hbar J_z \tag{1}$$

Additionally,,

$$J_+J_- = (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 + i(J_yJ_x - J_xJ_y) = \mathbf{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z \tag{2}$$

Similarly,

$$J_-J_+ = (J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 - i(J_yJ_x - J_xJ_y) = \mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z \tag{3}$$

(2) We will show that J_+ and J_- are indeed raising and lowing operators. From eq (1), one has

$$J_zJ_+ = J_+(J_z + \hbar)$$

Hence,

$$J_zJ_+|\lambda\ m\rangle = J_+(J_z + \hbar)|\lambda\ m\rangle = (m+1)\hbar J_+|\lambda\ m\rangle$$

We can see that $J_+|\lambda\ m\rangle$ is an eigenstate of J_z with the eigenvalue $(m+1)\hbar$. Hence J_+ is a raising operator; it raises the eigenvalue of J_z by one unit of $\hbar$. By the similar way,

$$J_zJ_-|\lambda\ m\rangle = J_-(J_z - \hbar)|\lambda\ m\rangle = (m-1)\hbar J_-|\lambda\ m\rangle$$

Quantization of Angular Momentum 12/30/2016

From the definition of angular momentum $\mathbf{J}$ and its commutation relation with $\mathbf{J}^2$, we have

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z, \quad [J^2, J_i] = 0$$

where $i = x, y,$ or $z.$ and

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

By the mathematical fundamental theorem II, there exist certain common eigenstates for both J^2 and J_z, with corresponding eigenvalues, denoted by λ and $m\hbar$. Namely,

$$\mathbf{J}^2|\lambda\ m\rangle = \lambda|\lambda\ m\rangle$$

$$J_z|\lambda\ m\rangle = m\hbar|\lambda\ m\rangle$$

Now, we may construct two conjugate operators for J_x and J_y as follows

$$\boxed{J_+ = J_x + iJ_y, \qquad J_- = J_x - iJ_y}$$

(1) Some important commutation relations of J_+ and J_- with J_z are easily evaluated:

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+ \qquad [J_z, J_-] = -\hbar J_- \qquad [J_+, J_-] = 2\hbar J_z \tag{1}$$

Additionally,,

$$J_+J_- = (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 + i(J_yJ_x - J_xJ_y) = \mathbf{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z \tag{2}$$

Similarly,

$$J_-J_+ = (J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 - i(J_yJ_x - J_xJ_y) = \mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z \tag{3}$$

(2) We will show that J_+ and J_- are indeed raising and lowing operators. From eq (1), one has

$$J_zJ_+ = J_+(J_z + \hbar)$$

Hence,

$$J_zJ_+|\lambda\ m\rangle = J_+(J_z + \hbar)|\lambda\ m\rangle = (m+1)\hbar J_+|\lambda\ m\rangle$$

We can see that $J_+|\lambda\ m\rangle$ is an eigenstate of J_z with the eigenvalue $(m+1)\hbar$. Hence J_+ is a raising operator; it raises the eigenvalue of J_z by one unit of $\hbar$. By the similar way,

$$J_zJ_-|\lambda\ m\rangle = J_-(J_z - \hbar)|\lambda\ m\rangle = (m-1)\hbar J_-|\lambda\ m\rangle$$

Thus J_- is the *lowering* operator. When acting on an angular momentum eugenstate, it lowers the eigenvalue of J_z by $\hbar$.

(3) What are the eigenvalues for λ and $m\hbar$? We first claim that m is bounded. The mean value of $J_x^2 + J_y^2$ in the state $|\lambda\ m\rangle$ is nonnegative. Consequently,

$$0 \leq \langle \lambda\ m|J_x^2 + J_y^2|\lambda\ m\rangle = \langle\ m|\mathbf{J}^2 - J_z^2|\lambda\ m\rangle = \lambda - (m\hbar)^2 \quad \Rightarrow \quad \lambda \geq (m\hbar)^2$$

Therefore, for fixed λ, the value of m is bounded, and denote them m_{max} and m_{min}. Second, what are m_{max} and m_{min}? Since the eigenvalues $m\hbar$ can be increased or decreased by the raising and lowering operators in discrete steps of $\hbar$, m must be discrete forming a ladder of unit steps, and m_{min} is the lowest step of the ladder. The lowering operator cannot produce any effect, namely,

$$\boxed{J_-|\lambda\ m_{min}\rangle = 0}$$

Operating on this by J_+, we reach

$$J_+J_-|\lambda\ m_{min}\rangle = 0$$

By eq (2), we get

$$(\mathbf{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z)|\lambda\ m_{min}\rangle = 0$$

This gives

$$\lambda - m_{min}(m_{min} - 1)\hbar^2 = 0 \tag{4}$$

(4) Similarly, there is a top step among the ladder of J_z, say m_{max}, such that

$$\boxed{J_+|\lambda\ m_{max}\rangle = 0}$$

Applying J_- on this equation, and using $J_-J_+ = (\mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z)|\lambda\ m_{max}\rangle$, we obtain

$$\lambda - m_{max}(m_{max} + 1)\hbar^2 = 0 \tag{5}$$

Combining eqs (4) and (5) gives

$$\boxed{m_{max}(m_{max} + 1) = \quad m_{min}(m_{min} - 1)}$$

The reasonable solutions for the above equation is

$$\underline{m_{max} = -m_{min} = j} \tag{6}$$

Substituting eq (6) into eqs (4) or (5), we have

$$\boxed{\lambda = j(j+1)\hbar^2}$$

(5) Each time J_- operates, the value of J_z goes down by one unit of $\hbar$. Namely, by applying J_- on the state $|\lambda\ m_{max}\rangle$ for n-times, we may reach $|\lambda\ m_{min}\rangle$. It follows that the difference between m_{max} and m_{min} must be positive integer n. Namely,

$$m_{max} - n = m_{min} \quad \Rightarrow \quad m_{max} - m_{min} = n$$

On the other hand, by eq (6),

$$m_{max} - m_{min} = j - (-j) = 2j$$

Hence,

$$j = n/2 = \text{integer} \qquad \text{if n=even}$$

$$j = n/2 = \text{ half-integer} \qquad \text{if n=odd}$$

Finally, the eigenvalues of $\mathbf{J}^2$ are quantized, and the eigenvalues of m are also quantized and satisfy

$$\boxed{-j \leq m \leq j}$$

The values of m are integers if j is integer, and half-integers if j is half-integers, vice versa. We may summarize the results as follows

$$\boxed{\begin{array}{c} \mathbf{J}^2|j\ m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j\ m\rangle \\ \\ J_z|j\ m\rangle = m\hbar|j\ m\rangle \end{array}}$$

where $m = -j, -j+2, ...j-1, j$, j and m should be either integers or half-integers at the same time.

♡ ♠ ♡ ♠

Two useful relations for constructing the angular operators are

$$\boxed{J_+|j\ m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\hbar|j\ m+1\rangle}$$

$$\boxed{J_-|j\ m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\hbar|j\ m-1\rangle}$$

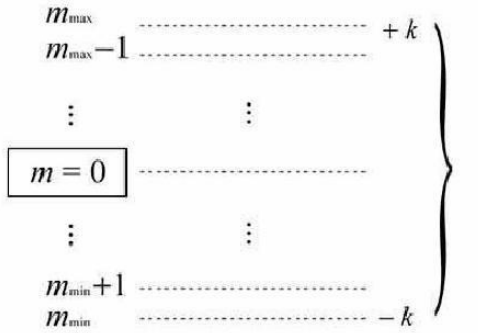
$$\hat{J}^2|\varphi_{m\min}\rangle = k^2\hbar^2|\varphi_{m\min}\rangle = (\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_z{}^2 - \hbar\hat{J}_z)|\varphi_{m\min}\rangle$$
$$= m_{\min}(m_{\min}-1)\hbar^2|\varphi_{m\min}\rangle$$

所以
$$k^2 = m_{\min}(m_{\min}-1)$$

因此
$$m_{\max}(m_{\max}+1) = m_{\min}(m_{\min}-1)$$

(4) 滿足上式的解須為
$$m_{\max} = -m_{\min}$$

即給定 k 值（或 $\hat{J}^2$ 的固有值），則可能之 m 值（或 $\hat{J}_z$ 之固有值）必以 $m=0$ 為中心，形成一對稱序列（如圖）：



或言，m 自最大值 $m_{\max} = j$，每次以一單位，經過 n 次步驟，下降至最小值 $m_{\min} = -j$，即

$$m_{\max} - n = m_{\min} \quad \text{或} \quad j - n = -j$$

故 $2j = n$(此處 n 為整數)，或

$$j = m_{\max} = \frac{n}{2} = \begin{cases} \text{整數} \\ \text{半整數} \end{cases}, \quad \text{若 } n \text{ 爲} \begin{matrix} \text{偶數（}m\text{ 含 0）} \\ \text{奇數（}m\text{ 不含 0）} \end{matrix}$$

最後，對 $\hat{J}^2$ 之固有值而言

$$k^2 = m_{\max}(m_{\max}+1) = j(j+1)$$

即
$$\hat{J}^2|\varphi_m\rangle = k^2\hbar^2|\varphi_m\rangle = j(j+1)\hbar^2|\varphi_m\rangle$$

此處 j 為整數或半整數。

Basic Quantum Mechanics- I – Quiz-3 *ID:*_____ *Name:*_____ *1/3/2017*

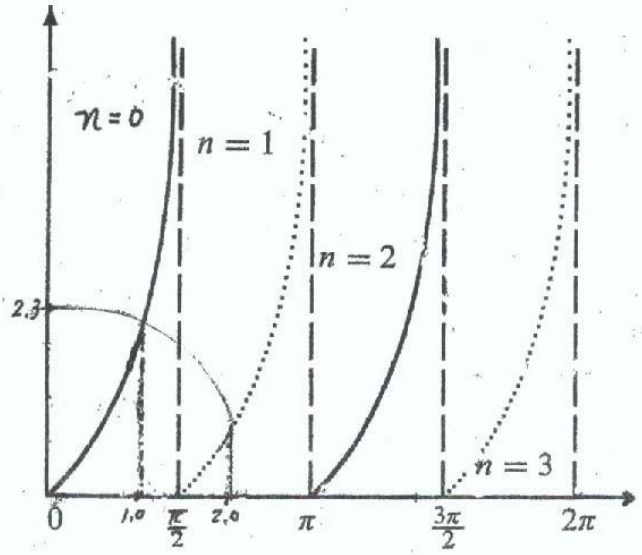
An electron is trapped in a rectangular potential well of width 8 Å and depth 1.2 eV.

(a) How many bound state does this system have? (60%)

(b) What are the possible energies emitted from this system? (40%)

Solution for Quiz 3

1-3-2016



$V_0 = 1.2eV = 1.2 \times 1.67 \times 10^{-19} J = 1.92 \times 10^{-19} J$

$a = 8\text{Å}/2 = 4\text{Å} = 4 \times 10^{-10} m$

(a) $\Rightarrow \underline{\lambda} = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar} a = \frac{(2 \times 9.1 \times 10^{-31} kg \times 1.92 \times 10^{-19} J)^{1/2}}{1.05 \times 10^{-34} J \cdot s} \times 4 \times 10^{-10} m = \underline{2.25}$ (或 2.3)

由图取半径为2.3，割出四分之一圆，可得 $\xi_1 = 1.0$，$\xi_2 = 2.0$

故有2个束缚态. 较最低能转高出 1.0 与 2.0 单位.

(b) $E_1 = \frac{\hbar^2 \xi_1^2}{2ma^2} = \frac{(1.05 \times 10^{-34} J \cdot s)^2 \cdot 1.0^2}{2 \times 9.1 \times 10^{-31} kg \cdot (4 \times 10^{-10} m)^2} = 3.19 \times 10^{-20} J = 0.23 eV$

$E_2 = \frac{\hbar^2 \xi_2^2}{2ma^2} = \frac{(1.05 \times 10^{-34} J \cdot s)^2 \cdot 2.0^2}{2 \times 9.1 \times 10^{-31} kg \cdot (4 \times 10^{-10} m)^2} = 15.2 \times 10^{-20} J = 0.92 eV$

$\underline{\Delta E = E_2 - E_1 = 0.92 - 0.23 = 0.69 (eV)}$

(若可由 $\xi_1 \approx 1.9$，$\xi_2 \approx 0.9$ $\Rightarrow \Delta E = \frac{\hbar^2}{2ma^2}(\xi_1^2 - \xi_2^2) \approx \underline{0.65 eV}$)

6.2 角動量的量子化及其觀測值

現定義兩個非常特殊的角動量之**上升**和**下降**（*raising and lowering*）**運算子**：

$$\hat{J}_+ \equiv \hat{J}_x + i\hat{J}_y \ , \ \hat{J}_- \equiv \hat{J}_x - i\hat{J}_y \tag{6.10}$$

我們底下將僅使用 $\hat{J}^2$ 、$\hat{J}_z$ 與 $\hat{J}_+$ 、 $\hat{J}_-$，來揭示角動量的固有值不可能連續，而必須為量子化值。此四運算子彼此間，有下列常用之交換關係：

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_+] = [\hat{J}_z, \hat{J}_x] + i[\hat{J}_z, \hat{J}_y]$$

$$= i\hbar\hat{J}_y + i(-i\hbar\hat{J}_x) = \hbar(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) = \hbar\hat{J}_+ \tag{6.11}$$

同理
$$[\hat{J}_z, \hat{J}_-] = -\hbar\hat{J}_- \tag{6.12}$$

又
$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = [\hat{J}^2, \hat{J}_x] \pm i[\hat{J}^2, \hat{J}_y] = 0 \tag{6.13}$$

$$\hat{J}_+\hat{J}_- = (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) = \hat{J}_x{}^2 + \hat{J}_y{}^2 - i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}^2 - \hat{J}_z{}^2 + \hbar\hat{J}_z \tag{6.14}$$

同理
$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z{}^2 - \hbar\hat{J}_z \tag{6.15}$$

綜合上述，有

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\hat{J}_\pm \ , \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0 \ , \quad \hat{J}^2 = \hat{J}_\pm\hat{J}_\mp + \hat{J}_z^2 \mp \hbar\hat{J}_z \tag{6.16}$$

利用這些關係，我們將可證明重要的角動量量子化定理。

【定理 6-1】角動量的量子化

若 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 為一角動量算子，即遵守

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z \ , \ [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x \ , \ [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y$$

之交換關係，則 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的固有值將分別為 $j(j+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$ ，且

(1) j 值必為正整數、半整數或零，如： 0 , 1/2 , 1 ,… 等。

(2) 若 j 值確定，則 m 值可有 $(2j+1)$ 個可能值，並為

$$-j \ , \ -j+1 \ , \cdots , \ j-1 \ , \ j$$

此外， j 與 m 值，必同為整數或半整數。

上述定理亦可描述為：

若角動量 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 作用在狀態空間中 V 上，由 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 共同的固有向量 $\{|j,m\rangle\}$，必可組成空間 V 的正交歸一基底，並有

$$\hat{J}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle \tag{6.17}$$

$$\hat{J}_z|j,m\rangle = m\hbar|j,m\rangle \tag{6.18}$$

此處 $m=-j,-j+1,\cdots,j-1,j$，有 $2j+1$ 個可能值，且 j 與 m 必同為整數或半整數。

我們將再列出上升與下降運算子的定量關係。對於此二運算子 $\hat{J}_+$ 與 $\hat{J}_-$ 而言，已知

$$\hat{J}_\pm|\varphi_m\rangle \propto |\varphi_{m\pm1}\rangle \quad 或 \quad \hat{J}_\pm|j,m\rangle = c_\pm|j,m+1\rangle$$

$c_\pm$ 為待定之比例常數，則由 $\hat{J}_+^{\dagger} = \hat{J}_-$ 可得

$$\left\|\hat{J}_\pm|j,m\rangle\right\|^2 = \langle j,m|\hat{J}_\mp\hat{J}_\pm|j,m\rangle$$

$$= \langle j,m|J^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hbar\hat{J}_z|j,m\rangle$$

$$= [j(j+1)] - m^2 \mp m]\hbar = |c_\pm|^2$$

$$\Rightarrow \qquad c_\pm = \sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,\hbar \tag{6.19}$$

即

$$\hat{J}_+|j,m\rangle = \sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,\hbar|j,m+1\rangle$$

$$\hat{J}_-|j,m\rangle = \sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,\hbar|j,m-1\rangle \tag{6.20}$$

我們現將，由 $\hat{J}^2$ **和** $\hat{J}_z$ **共同的固有向量** $|j,m\rangle$ **做為基底**（亦即可使 $\hat{J}^2$、$\hat{J}_z$ 同時表達成對角線形式）的狀況下，找出 $\hat{J}_x$、$\hat{J}_y$ 的矩陣表示。

（一）$\hat{J}=\frac{1}{2}$ ：在此角動量空間裡，基底

$$\{\,|j,m\rangle\}=\{\,|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle\ ,\ |\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle\} \tag{6.21}$$

或

$$=\{|+\rangle,\ |-\rangle\}=\{|\uparrow\rangle,\ |\downarrow\rangle\}=\{\chi_+,\chi_-\} \tag{6.22}$$

由式(6.16)得

$$\hat{J}^2|\frac{1}{2},m\rangle=\frac{1}{2}\times\frac{3}{2}\hbar^2|\frac{1}{2},m\rangle=\frac{3}{4}\hbar^2|\frac{1}{2},m\rangle \tag{6.23}$$

所以

$$\hat{J}^2=\begin{pmatrix}3\hbar^2/4 & 0\\ 0 & 3\hbar^2/4\end{pmatrix}=\frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} \tag{6.24}$$

又由式(6.17)得

$$\hat{J}_z|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\frac{1}{2}\hbar|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle$$

$$\hat{J}_z|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=-\frac{1}{2}\hbar|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle \tag{6.25}$$

所以

$$\hat{J}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\sigma_z \tag{6.26}$$

另外，由式(6.20)知

$$\hat{J}_\pm|\frac{1}{2},m\rangle=\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)-m(m+1)}\,\hbar|\frac{1}{2},m\pm1\rangle \tag{6.27}$$

得知

$$\hat{J}_+|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=0\ ,\qquad \hat{J}_+|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=\hbar|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle$$

$$\hat{J}_-|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\hbar|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle\ ,\qquad \hat{J}_-|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=0 \tag{6.28}$$

故由式(6.9)

$$\hat{J}_x|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\frac{1}{2}(\hat{J}_+ +\hat{J}_-)|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\frac{\hbar}{2}|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$$

$$\hat{J}_x|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=\frac{1}{2}(\hat{J}_+ +\hat{J}_-)|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=\frac{\hbar}{2}|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle$$

$$\hat{J}_y|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\frac{1}{2i}(\hat{J}_+ -\hat{J}_-)|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\frac{i\hbar}{2}|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$$

$$\hat{J}_y|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=\frac{1}{2i}(\hat{J}_+ -\hat{J}_-)|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=-\frac{i\hbar}{2}|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle \qquad (6.29)$$

所以

$$\hat{J}_x=\begin{pmatrix}0 & \hbar/2\\ \hbar/2 & 0\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\sigma_x \qquad (6.30)$$

$$\hat{J}_y=\begin{pmatrix}0 & -i\hbar/2\\ i\hbar/2 & 0\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\sigma_y \qquad (6.31)$$

（二）$\hat{J}=1$：在此角動量空間裡，基底

$$\{|j,m\rangle\}=\{|1,1\rangle\ ,\ |1,0\rangle\ ,\ |1,-1\rangle\} \qquad (6.32)$$

由式(6.16)得

$$\hat{J}^2|1,m\rangle=1\times 2\hbar^2|1,m\rangle=2\hbar^2|1,m\rangle \qquad (6.33)$$

故

$$\hat{J}^2=\begin{pmatrix}2\hbar^2 & 0 & 0\\ 0 & 2\hbar^2 & 0\\ 0 & 0 & 2\hbar^2\end{pmatrix}=2\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \qquad (6.34)$$

又由式(6.17)得

$$\hat{J}_z|1,1\rangle=\hbar|1,1\rangle\ ;\ \hat{J}_z|1,0\rangle=0\ ;\ \hat{J}_z|1,-1\rangle=-\hbar|1,-1\rangle \qquad (6.35)$$

故

$$\hat{J}_z = \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{6.36}$$

另外，由式(6.20)知

$$\hat{J}_{\pm} |1, m\rangle = \sqrt{1 \times 2 - m(m+1)}\, \hbar |1, m+1\rangle \tag{6.37}$$

得

$$\hat{J}_+ |1,1\rangle = 0 \ , \qquad \hat{J}_- |1,1\rangle = \sqrt{2}\,\hbar |1,0\rangle \ ,$$

$$\hat{J}_+ |1,0\rangle = \sqrt{2}\,\hbar |1,1\rangle \ , \quad \hat{J}_- |1,0\rangle = \sqrt{2}\,\hbar |1,-1\rangle \ ,$$

$$\hat{J}_+ |1,-1\rangle = \sqrt{2}\,\hbar |1,0\rangle, \quad \hat{J}_- |1,-1\rangle = 0 \tag{6.38}$$

故由式(6.9)

$$\hat{J}_x |1,1\rangle = \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-)|1,1\rangle = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}|1,0\rangle$$

$$\hat{J}_x |1,0\rangle = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}(|1,1\rangle \ + \ |1,-1\rangle)$$

$$\hat{J}_x |1,-1\rangle = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}|1,0\rangle$$

$$\hat{J}_y |1,1\rangle = \frac{1}{2i}(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)|1,1\rangle = \frac{i\hbar}{\sqrt{2}}|1,0\rangle$$

$$\hat{J}_y |1,0\rangle = \frac{-i\hbar}{\sqrt{2}}(|1,1\rangle \ - \ |1,-1\rangle)$$

$$\hat{J}_y |1,-1\rangle = \frac{-i\hbar}{\sqrt{2}}|1,0\rangle \tag{6.39}$$

所以

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{J}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \tag{6.40}$$

問題 6.7

若一系統的角動量為 $\hbar$，處於狀態 $\frac{1}{\sqrt{14}}\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$，那麼對 $\hat{L}_x$ 進行測量，得到結果為 0 的機率為何？得到為其他結果之機率又為何？

解 首先要找出以 $\hat{L}_z$ 為基底(或自然標準基底)所表示的 $\hat{L}_x$ 之固有向量，因

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

其特徵方程式

$$\det\begin{pmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{pmatrix} = -\lambda(\lambda^2 - 1) + \lambda = 2\lambda - \lambda^3 = 0 \Rightarrow \quad \lambda = 0, \pm\sqrt{2}$$

所以 $\hat{L}_x$ 的固有值為 0 或 $\pm\hbar$。對應於 0 的固有向量為

$$|0\rangle_x = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

滿足 $$\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} b = 0 \\ a + c = 0 \end{cases}$$

歸一化條件為 $$a^2 + 0 + a^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad a = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

所以 $$|0\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle)$$

對應於 $\hbar$ 的固有向量 $|1\rangle_x$ 滿足

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \hbar\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \text{ 或 } \begin{cases} b = \sqrt{2}a \\ a + c = \sqrt{2}b \\ b = \sqrt{2}c \end{cases} \Rightarrow \quad b = \sqrt{2}a = \sqrt{2}c$$

歸一化條件為 $a^2+(\sqrt{2}a)^2+a^2=1 \quad \Rightarrow \quad a=\frac{1}{2}$

所以 $|1\rangle_x=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ \sqrt{2}\\ 1\end{pmatrix}=\frac{1}{2}(|1\rangle+\sqrt{2}\,|0\rangle+|-1\rangle)$

對應於的固有向量 $|-1\rangle_x$ 滿足

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\\c\end{pmatrix}=-\hbar\begin{pmatrix}a\\b\\c\end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} b=-\sqrt{2}a \\ a+c=-\sqrt{2}b \\ b=-\sqrt{2}c \end{cases} \quad \Rightarrow \quad b=-\sqrt{2}a=-\sqrt{2}c$$

歸一化條件為 $a^2+(\sqrt{2}a)^2+a^2=1 \quad \Rightarrow \quad a=\frac{1}{2}$

所以 $|-1\rangle_x=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ -\sqrt{2}\\ 1\end{pmatrix}=\frac{1}{2}(|1\rangle-\sqrt{2}\,|0\rangle+|-1\rangle)$

故系統所處的狀態，以固有態為基底，並由完全性關係，可表為

$$|\alpha\rangle=\frac{1}{\sqrt{14}}\begin{pmatrix}1\\2\\3\end{pmatrix}=|1\rangle_{x\,x}\langle 1|\alpha\rangle+|0\rangle_{x\,x}\langle 0|\alpha\rangle+|-1\rangle_{x\,x}\langle -1|\alpha\rangle$$

其中 $${}_x\langle 1|\alpha\rangle=\frac{1}{2\sqrt{14}}(1+2\sqrt{2}+3)=\frac{2+\sqrt{2}}{\sqrt{14}}$$

$${}_0\langle 1|\alpha\rangle=\frac{1}{\sqrt{28}}(1-3)=-\frac{1}{\sqrt{7}} \quad , \quad {}_x\langle -1|\alpha\rangle=\frac{1}{2\sqrt{14}}(1-2\sqrt{2}+3)=\frac{2-\sqrt{2}}{\sqrt{14}}$$

所以測量 $\hat{L}_x$，得到結果為 0 的機率為

$$p_x(0)=|{}_x\langle 0|\alpha\rangle|^2=\frac{1}{7}$$

得到 $\hat{L}_x$ 為其他結果 $\hbar$ 與 $-\hbar$ 之機率，則分別為

$$P_x(1)=|{}_x\langle 1|\alpha\rangle|^2=\frac{3+\sqrt{2}}{7} \quad , \quad P_x(-1)=|{}_x\langle -1|\alpha\rangle|^2=\frac{3-\sqrt{2}}{7}$$

問題 6.8

假設有一旋轉子處於狀態 Y_1^{-1}，若對此旋轉子做 $\hat{L}_x$ 之測量，所得之觀察值為何？對應之可能性是多少？

解 得先求 $\hat{L}_x$ 之固有值 α 及固有狀態 $|\alpha\rangle_x$ 其中

$$\hat{L}_x|\alpha\rangle_x = \alpha\hbar|\alpha\rangle_x \tag{6.103}$$

又

$$\hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \tag{6.104}$$

且在角動量 $\ell=1$ 之空間中 $\hat{L}_x$ 之固有狀態 $|\alpha\rangle_x$ 均可以 $\hat{L}_z$ 之固有狀態

$$Y_1^m = |1m\rangle = |m\rangle \qquad m = 1, 0, -1$$

來表示，即

$$|\alpha\rangle_x = a|1\rangle + b|0\rangle + c|-1\rangle \tag{6.105}$$

上式之 a, b, c 為特定值，因

$$\begin{aligned} &\hat{L}_+|-1\rangle = \sqrt{2}\hbar|0\rangle \ , \quad \hat{L}_+|0\rangle = \sqrt{2}\hbar|1\rangle \\ &\hat{L}_-|1\rangle = \sqrt{2}\hbar|0\rangle \ , \quad \hat{L}_-|0\rangle = \sqrt{2}\hbar|-1\rangle \end{aligned} \tag{6.106}$$

故將式 (6.104) 代入 (6.103)，並利用 (6.105) 及 (6.106)，(6.103)可寫為

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[b|1\rangle + (a+c)|0\rangle + b|-1\rangle] = \alpha(a|1\rangle + b|0\rangle + c|-1\rangle)$$

或

$$\begin{pmatrix} -\sqrt{2}\alpha & 1 & 0 \\ 1 & -\sqrt{2}\alpha & 1 \\ 0 & 1 & -\sqrt{2}\alpha \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0$$

欲有非零解，對應之行列式值需為零，得

$$\alpha(\alpha^2 - 1) = 0 \Rightarrow \alpha = 0, 1, -1$$

對應之固有向量，當

$$\alpha = 0 \quad \Rightarrow \quad b = 0 \text{ 且 } a = -c \quad \Rightarrow \quad |0\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle)$$

$$\alpha = 1 \quad \Rightarrow \quad a = c = \frac{b}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad |1\rangle_x = \frac{1}{2}(|1\rangle + \sqrt{2}\,|0\rangle + |-1\rangle)$$

$$\alpha = -1 \quad \Rightarrow \quad a = c = -\frac{b}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad |-1\rangle_x = \frac{1}{2}(|1\rangle - \sqrt{2}\,|0\rangle + |-1\rangle)$$

故對 $\hat{L}_x$ 做測量，所得之觀測值為 0，$\hbar$ 及 $-\hbar$，對應機率為

$$P_0 = |{}_x\langle 0|-1\rangle|^2 = (\frac{1}{\sqrt{2}})^2 = \frac{1}{2}, \qquad P_1 = |{}_x\langle 1|-1\rangle|^2 = (\frac{1}{2})^2 = \frac{1}{4}$$

$$P_{-1} = |{}_x\langle -1|-1\rangle|^2 = (\frac{1}{2})^2 = \frac{1}{4}$$

問題 6.9

一慣性矩為 I 的剛體旋轉子其狀態為

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{14}}\begin{pmatrix}1\\2\\3\end{pmatrix}e^{-iEt/\hbar}\ ,\ E = \frac{\hbar^2}{\mathrm{I}}$$

(a) 對 $\hat{L}_x$ 進行測量，得到值為 $-\hbar$ 的機率為何？

(b) 經過測量得到 $\hat{L}_x = -\hbar$ 之後，此旋轉子與時間有關的狀態，如何以行向量來表示？

解 (a) 此旋轉子的狀態為

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{14}}\begin{pmatrix}1\\2\\3\end{pmatrix}e^{-iEt/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{14}}(|1\rangle + 2\,|0\rangle + 3\,|-1\rangle)e^{iEt/\hbar} \quad (\text{其中 } E = \frac{\hbar^2}{\mathrm{I}})$$

得到 $\hat{L}_x$ 為 $-\hbar$ 之狀態為

$$|-1\rangle_x = \frac{1}{2}(|1\rangle - \sqrt{2}\,|0\rangle + |-1\rangle)$$

故對 $\hat{L}_x$ 進行測量得到 $-\hbar$ 的機率為

$$\left|{}_x\langle -1|\psi(t)\rangle\right|^2 = \frac{1}{4}\times\frac{1}{14}\times\left|1 - 2\sqrt{2} + 3\right|^2 = \frac{1}{14}\left|2 - \sqrt{2}\right|^2 = \frac{3 - 2\sqrt{2}}{7}$$

(b) 經過測量得到 $\hat{L}_x$ 的固有值為 $-\hbar$ 之後，系統的狀態

$$\psi(t=0)=|-1\rangle_x=\frac{1}{2}(|1\rangle-\sqrt{2}\,|0\rangle+|-1\rangle)$$

得

$$\psi(t)=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{2}\\1\end{pmatrix}e^{-iEt/\hbar}$$

National Taiwan Normal University

Quantum Mechanics – Referenced Homework 3 *12-16-2016*

1. An electron is confined in a potential well with the width $3.0A$. The ionization energ of the highest state is $3.2eV$.
   (a) How many bound state does this system have? (10%)
   (b) Estimate the ground state energy above the bottom of the well. (10%)

2. The isotope ${}_{84}P_o^{208}$ produces ${}_{82}P_b^{204}$ through α decay. If the masses of P_o^{208}, P_b^{204} and α particle are 207.98122, 203.973020 and 4.002603 amu, respectively, where 1 amu = 931.5 MeV. The radius of this nucleus is about 7.5 fm.
   (a) What is the disintegration energy of this process? (5%)
   (b) Calculate the α decay half-lives for this necleus. (The measured value is 2.90 y.) (20%)

3. The wave function of a harmonic oscillator at time $t = 0$ is

$$\psi(x,0) = A[\sqrt{2}\phi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2(x) + \phi_3(x)],$$

   where $\phi_n(x) = (2^n n!\sqrt{\pi})^{-1/2} H_n(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x)e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$ is the normalized stationary eigenfuntion of the oscillator for the nth state and A is a normalization constant.
   (a) Compute the constant A. (10%)
   (b) Compute the eigenfunction $\psi(x,t)$ for all values of t. (15%)

4. An electron with mass m near the surface of a solid is described by

$$V(x) = \infty \qquad (if\ x < 0)$$
$$= \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \qquad (if\ x \geq 0).$$

   What are the energies that this electron can carry? (15%)

5. Construct the Pauli matrices σ_x and σ_y from the angular momentum operators $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$ with the relations

$$\hat{J}_\pm|j,m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}\hbar|j,m\pm 1\rangle \quad (15\%)$$

Department of Physics, National Taiwan Normal University

Quantum Mechanics – Final Exam *10:20-12:40 p.m.* *1/10/2017*

1. A particle of mass m is in the potential

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0), \\ -8\hbar^2/ma^2 & (0 \leq x \leq a), \\ 0 & (x > a). \end{cases}$$

Find out its allowed energies, and sketch the wave functions briefly. (10%)

2. The disintegration energy for the α-decay of ${}_{90}Th^{224}$ is 7.31 MeV. The radius of this nucleus is about 7.5 fm. Calculate the α-decay half-lives for this necleus. (15%)

3. If operators $\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{X} + i\frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}\hat{P})$ and $\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{X} - i\frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}\hat{P})$, the harmonic oscillator energy can then be expressed as $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2})$. Show that there is a lowest energy state. Furthermore, describe its property and find out its eigenvalue. (10%)

4. If an oscillator at time $t = 0$ is on the unnormailzed state

$$\psi(x, 0) = A\ (2\alpha x - 1)^2 e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2},$$

where A is some constant, and $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$. What is the value and with what probability that you can obtain in the energy measurement on this oscillator? (15%)

5. Construct the Pauli matrices σ_x and σ_y from the angular momentum operators J^2, J_z and the property of

$$J_- J_+ = \mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z, \qquad J_+ J_- = \mathbf{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z. \qquad (15\%)$$

6. Consider a physical system whose three-dimensional state space is spanned by the orthonormal basis formed by the three kets $|u_1\rangle, |u_2\rangle$, and $|u_3\rangle$. Two operators L_z and S defined by

$$L_z|u_1\rangle = |u_1\rangle, \quad L_z|u_2\rangle = 0, \quad L_z|u_3\rangle = -|u_3\rangle,$$

$$S|u_1\rangle = |u_3\rangle, \quad S|u_2\rangle = |u_2\rangle, \quad S|u_3\rangle = |u_1\rangle.$$

(a) Do $\{L_z^2\}$, $\{S\}$ or $\{L_z^2, S\}$ form a *C.S.C.O.*? (5%)

(b) Find a basis of common eigenstates to operators in the *C.S.C.O.* given above? (10%)

(c) Specify the eigenvalues of the operators in the *C.S.C.O.* given above? (5%)

7. An electron is in the spin state

$$|\phi\rangle = \begin{pmatrix} 2i \\ 1 \end{pmatrix}.$$

(a) What are the probabilities of getting $+\hbar/2$ and $-\hbar/2$, if you measure $\hat{S}_y$ on $|\phi\rangle$ state? (5%)

(b) If you measure $\hat{S}_x$ after the spin-down state along y-axis was obtained from the previous measurement on $|\phi\rangle$ what values might you get, and with what probabilities? (10%)

Appendix:

(A) $e^2/4\pi\epsilon_o = 1.44 MeV \cdot fm$, $\hbar = 6.58 \times 10^{-16} eV \cdot s$, $\hbar c = 197$, $m_p = 938 MeV$.

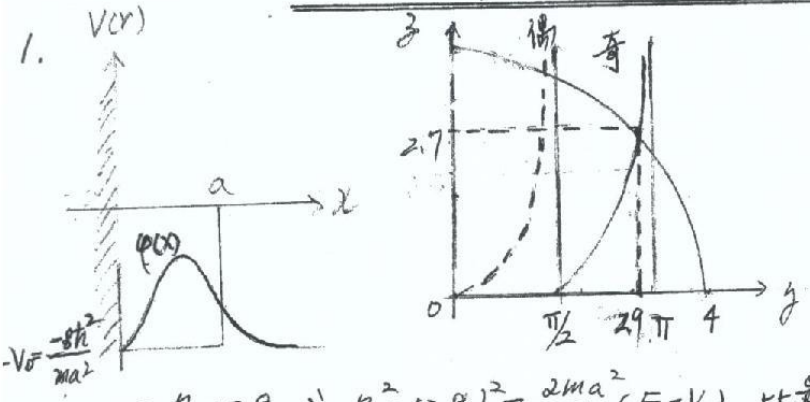
(B) Eigen functions of an oscillator:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x), \qquad H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = 2x, \quad H_2(x) = 4x^2 - 2.$$

(C) The angular momentum operators for $\mathbf{J} = \mathbf{1/2}$ are

$$J_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad J_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Solutions for QM Final Exam 1-10-2017

1. 

$\lambda^2=\frac{2mV_0}{\hbar^2}a^2=\frac{2m}{\hbar^2}\cdot\frac{8\hbar^2}{ma^2}a^2$

$=16$

$\Rightarrow \lambda=4$.

由左图，只取奇函数解.

$\Rightarrow \xi\sim 2.9$ 或 $\xi^2\simeq(2.9)^2=\frac{2ma^2}{\hbar^2}(E-V_0)$ 比最低能态高 $\frac{9.2\hbar^2}{ma^2}$

(或 $\xi\sim 2.7$ $\xi^2\simeq(2.7)^2=\frac{2ma^2}{\hbar^2}|E|$ 比零能量低 $\frac{3.2\hbar^2}{ma^2}$)

2. $B=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{2.88}{a}=1.44\,\text{MeV}\cdot\text{fm}\cdot\frac{2.88}{7.5\,\text{fm}}=33.8\,\text{MeV}$

$b=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{2.88}{Q}=1.44\,\text{MeV}\cdot\text{fm}\cdot\frac{2.88}{7.31\,\text{MeV}}=34.7\,\text{fm}$

$T=e^{-2\beta l}$ 其中 $2\beta l=2\sqrt{mc^2(B-Q)}\cdot\frac{1}{2}(b-a)/\hbar c=\sqrt{4\times938\times(33.8-7.31)}\,\frac{(34.7-7)}{197}$

$=43.5$

衰变率 $\Gamma=f\cdot T=\left(\frac{0.1c}{7.5\,\text{fm}}\right)\cdot e^{-43.5}=4\times10^{21}\cdot(1.28\times10^{-19})=51.3\,(s^{-1})$

平均寿命 $\tau=\frac{1}{\Gamma}=\frac{1}{51.3}$ 半衰期 $t_{1/2}=\tau\ln 2=0.68\,\tau=1.13\times10^{-3}\,s$

(实验值 $=1.05\,s$)

4. $\varphi(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}\,e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}\left(C_0H_0(\alpha x)+C_1\frac{1}{\sqrt{2}}H_1(\alpha x)+C_2\frac{1}{\sqrt{8}}H_2(\alpha x)\right)$ ← 归一化 S.H.O 波函数

$\varphi(x)=Ae^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}(4\alpha^2x^2-4\alpha x+1)=Ae^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}(3\cdot1-2(2\alpha x)+(4\alpha^2x^2-2))$

$=Ae^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}(3\cdot H_0(\alpha x)-2\cdot H_1(\alpha x)+H_2(\alpha x))$

比较系数 $\Rightarrow$ $C_0=3$; $C_1\frac{1}{\sqrt{2}}=-2$, $C_2\frac{1}{\sqrt{8}}=1$. $\Rightarrow C_1=-2\sqrt{2}$, $C_2=\sqrt{8}$.

获得 $\frac{1}{2}\hbar\omega:\frac{3}{2}\hbar\omega:\frac{5}{2}\hbar\omega=C_0^2:C_1^2:C_2^2=9:8:8$ (概率比)

5. 若 $J_+|j,m\rangle=C_{+1}|j,m+1\rangle\Rightarrow\langle j,m|J_-J_+|j,m\rangle=\langle j,m|J^2-J_3^2-\hbar J_3|j,m\rangle=(j(j+1)-m^2-m)\hbar^2$

$\Rightarrow J_+|j,m\rangle=\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,\hbar\,|j,m+1\rangle$. 同理 $J_-|j,m\rangle=\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,\hbar\,|j,m-1\rangle$

$J_+|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=0$, $J_+|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=\hbar|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle$, $J_-|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\hbar|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle$, $J_-|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=0$

$J_x|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\frac{1}{2}(J_++J_-)|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\frac{\hbar}{2}|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$, 同理 $J_x|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=\frac{\hbar}{2}|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle\Rightarrow J_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\sigma_x$

$J_y|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\frac{1}{2i}(J_+-J_-)|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=+\frac{i\hbar}{2}|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$, $J_y|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=\frac{-i\hbar}{2}|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle\Rightarrow J_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\sigma_y$

6. $L_z=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$ $S=\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}\Rightarrow L_z^2=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$

$L_z^2S=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&0&1\\0&0&0\\1&0&0\end{pmatrix}=SL_z^2=\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$

(a) L_z^2 有重根，S 有重根，$\{L_z^2\}$，$\{S\}$ 不是 C.S.C.O.

$|S-\lambda\mathbb{1}|=\begin{vmatrix}0-\lambda&0&1\\0&1-\lambda&0\\1&0&0-\lambda\end{vmatrix}=\lambda^2(1-\lambda)-(1-\lambda)=(\lambda^2-1)(1-\lambda)=0\Rightarrow\lambda=1,1,-1.$

对 $\lambda=1$. $\begin{pmatrix}0-1&0&1\\0&1-1&0\\1&0&0-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\\c\end{pmatrix}=0\Rightarrow -a+c=0$ 有二状态 $|S=1\rangle_1=\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$ $|S=1\rangle_2=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$

$\lambda=-1$ $\begin{pmatrix}0+1&0&1\\0&1+1&0\\0&0&0+1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\\c\end{pmatrix}=0\Rightarrow\begin{matrix}a+c=0\\2b=0\end{matrix}$ 有一状态 $|S=-1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix}$

$L_z^2\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}=1\cdot\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$, $L_z^2\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}=0\cdot\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$, $L_z^2\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix}=1\cdot\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix}$

故 $\{L_z^2,S\}$ 构成一 C.S.C.O

(b) L_z^2 与 S 共同之本征状态为 $\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$, 与 $\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix}$

(c) 共对应之本征值为 $|L_z^2=1,S=1\rangle$, $|L_z^2=0,S=1\rangle$ 与 $|L_z^2=1,S=-1\rangle$.

---

7. (a) $\hat{S}_y$ 之测量值所对应之机率，由公设四. $|\varphi\rangle=\begin{pmatrix}2i\\1\end{pmatrix}\rightarrow|\bar{\varphi}\rangle=\frac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix}2i\\1\end{pmatrix}$

$P(S_y=\frac{\hbar}{2})=|\langle\varphi|+\rangle_y|^2=|\frac{1}{\sqrt{5}}(-2i,1)\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix}|^2=\frac{1}{10}|-i|^2=\frac{1}{10}$

$P(S_y=-\frac{\hbar}{2})=|\langle\varphi|-\rangle_y|^2=|\frac{1}{\sqrt{5}}(-2i,1)\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix}|^2=\frac{1}{10}|-3i|^2=\frac{9}{10}$

(b) 测量 $|\varphi\rangle$ 得到沿 y 轴自旋向下状态为 $|-\rangle_y=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix}$，对此状态做 $\hat{S}_x$ 之测量

由公设三与四其实验值为 $\hat{S}_x$ 之本征值，对应之机率为

$P(S_x=\frac{\hbar}{2})=|\langle+|-\rangle_y|^2=|\frac{1}{\sqrt{2}}(1,1)\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix}|^2=\frac{1}{4}|1-i|^2=\frac{2}{4}=\frac{1}{2}$

$P(S_x=\frac{\hbar}{2})=|\langle-|-\rangle_y|^2=|\frac{1}{\sqrt{2}}(1,-1)\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix}|^2=\frac{1}{4}|1+i|^2=\frac{2}{4}=\frac{1}{2}$

附：

$|\sigma_x-\lambda\mathbb{1}|=\begin{pmatrix}0-\lambda&1\\1&0-\lambda\end{pmatrix}=\lambda^2-1=(\lambda+1)(\lambda-1)=0$, $\lambda=1,-1$, $\begin{pmatrix}-1&1\\1&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=0\Rightarrow a=b$

同理 $|+\rangle_x=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$ $|-\rangle_x=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$

3. The energy eigenstate equation for an oscillator can be expressed as $\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle$ If $|E\rangle$ is an eigenstate of $\hat{H}$, so is $\hat{a}|E\rangle$, but with different eigenvalues. Since

$$[\hat{H}, \hat{a}] = [\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}, a] = \hbar\omega[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]a = -\hbar\omega a$$

implies

$$\hat{H}\hat{a}|E\rangle - \hat{a}\hat{H}|E\rangle = -\hbar\omega\hat{a}|E\rangle \quad \text{or} \quad \hat{H}\hat{a}|E\rangle = (E - \hbar\omega)\hat{a}|E\rangle$$

Hence, $\hat{a}|E\rangle$ is an eigenstate of $\hat{H}$ with the eigenvale $E - \hbar\omega$, i.e. $\hat{a}|E\rangle \sim |E - \hbar\omega\rangle$. Because

$$\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle = \frac{1}{2m}\langle\phi|\hat{P}^2|\phi\rangle + \frac{1}{2}m\omega\langle\phi|\hat{X}^2|\phi\rangle \geq 0,$$

the eigenvalues of $\hat{H}$ must be greater than or equal to zero. Therefore $\hat{H}$ must have a state of non-negative lowest energy, a ground state, say $|u_0\rangle$, and the lowering procedures should also stop here. Even the operation by $\hat{a}$ cannot lower the energy further. This provides

$$\boxed{\hat{a}|u_0\rangle = 0}$$

This equation defines the ground state $|u_0\rangle$. Its eigenvalue is then given by

$$\hat{H}|u_0\rangle = (\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\hbar\omega)|u_0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega|u_0\rangle$$

$\frac{1}{2}\hbar\omega$ is the energy of the ground state.

♡ ♠ *Best Wishes!* ♡ ♠

Chapter 6

量子力學中的角動量

6.1 角動量之定義及其交換關係

在古典力學中，運動質點相對於參考原點之軌道角動量，定義為

$$\vec{\ell} \equiv \vec{r} \times \vec{p} \tag{6.1}$$

其中 $\vec{r}$ 為原點至質點之位置向量，$\vec{p}$ 為質點之線動量。$\vec{\ell}$ 在直角坐標系上之三個垂直分量，則分別為

$$\ell_x = yp_z - zp_y \ , \ \ell_y = zp_x - xp_z \ , \ \ell_z = xp_y - yp_x \tag{6.2}$$

在量子力學中，由公設二，軌道角動量及其分量則應表示成運算子形式，即

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{R}} \times \hat{\boldsymbol{P}} \ , \ \hat{L}_x = Y\hat{P}_z - \hat{Z}\hat{P}_y \ , \ \hat{L}_y = \hat{Z}\hat{P}_x - \hat{X}\hat{P}_z \ , \ \hat{L}_z = \hat{X}\hat{P}_y - \hat{Y}\hat{P}_x \tag{6.3}$$

由位置—動量關係式

$$\boxed{[\hat{X}, \hat{P}_x] = i\hbar \ , \quad [\hat{Y}, \hat{P}_y] = i\hbar \ , \quad [\hat{Z}, \hat{P}_z] = i\hbar} \tag{6.4}$$

可得出角動量 $\hat{L}_x$ 、 $\hat{L}_y$ 、 $\hat{L}_z$ 之間的交換關係式，會有：

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x \\
&= (\hat{Y}\hat{P}_z - \hat{Z}\hat{P}_y)(\hat{Z}\hat{P}_x - \hat{X}\hat{P}_z) - (\hat{Z}\hat{P}_x - \hat{X}\hat{P}_z)(\hat{Y}\hat{P}_z - \hat{Z}\hat{P}_y) \\
&= \hat{P}_z\hat{Z}(\hat{Y}\hat{P}_x - \hat{X}\hat{P}_y) + \hat{Z}\hat{P}_z(\hat{P}_y\hat{X} - \hat{P}_x\hat{Y}) \\
&= (\hat{X}\hat{P}_y - \hat{Y}\hat{P}_x)(\hat{Z}\hat{P}_z - \hat{P}_z\hat{Z}) \\
&= i\hbar\hat{L}_z
\end{aligned} \tag{6.5}$$

同理可得

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad , \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \tag{6.6}$$

我們便利用此軌道角動量運算子特殊之交換關係，來推廣定義量子力學中的角動量。

> 量子力學中之**角動量** $\bar{J}$（不局限為軌道角動量 $\bar{\ell}$），是由三個可觀測量或厄米特運算子 $\hat{J}_x$、$\hat{J}_y$、$\hat{J}_z$ 所組成。且它們彼此間須滿足
>
> $$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z \quad , \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x \quad , \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y$$
>
> 或 $$\hat{\boldsymbol{J}} \times \hat{\boldsymbol{J}} = i\hbar \hat{\boldsymbol{J}}$$
>
> 或 $[\hat{J}_\ell, \hat{J}_m] = i\varepsilon_{\ell mk} \hat{J}_k$ 的**循環關係式**（*cyclic relation*）。

另外，當我們再引進一厄米特運算子 $\hat{J}^2$

$$\hat{J}^2 \equiv \hat{J}_x^{\,2} + \hat{J}_y^{\,2} + \hat{J}_z^{\,2} \tag{6.7}$$

則

$$\begin{aligned}
[\hat{J}^2, \hat{J}_x] &= [\hat{J}_x^{\,2}, \hat{J}_x] + [\hat{J}_y^{\,2}, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z^{\,2}, \hat{J}_x] \\
&= \hat{J}_y [\hat{J}_y, \hat{J}_x] + [\hat{J}_y, \hat{J}_x] \hat{J}_y + \hat{J}_z [\hat{J}_z, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z, \hat{J}_x] \hat{J}_z \\
&= \hat{J}_y (-i\hbar \hat{J}_z) + (-i\hbar \hat{J}_z) \hat{J}_y + \hat{J}_z (i\hbar \hat{J}_y) + (i\hbar \hat{J}_y) \hat{J}_z = 0
\end{aligned} \tag{6.8}$$

同理

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_y] = 0, \qquad [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \tag{6.9}$$

如此，若能得到愈多彼此可交換的運算子關係，愈可以協助我們擴大和獲得更多訊息。量子力學中的角動量理論，可以完全由上述之交換關係建立起來。

由式(6.1)~(6.3)，**我們無法同時去測量與獲知，角動量三個分量之實驗值**，但由式(6.4)~(6.6)，卻**可以同時測量得** $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_x$、$\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_y$，或 $\hat{J}^2$ **和** $\hat{J}_z$。在不失其普遍性下，**一般皆選取** $\hat{J}^2$ **與** $\hat{J}_z$ **做為單一角動量之** ***C.S.C.O.***。以後將陸續可看到，如何利用 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 來進行討論。

6.2 角動量的量子化及其觀測值

現定義兩個非常特殊的角動量之**上升**和**下降**（*raising and lowering*）**運算子**：

$$\hat{J}_+ \equiv \hat{J}_x + i\hat{J}_y \ , \ \hat{J}_- \equiv \hat{J}_x - i\hat{J}_y \tag{6.10}$$

我們底下將僅使用 $\hat{J}^2$ 、$\hat{J}_z$ 與 $\hat{J}_+$ 、 $\hat{J}_-$，來揭示角動量的固有值不可能連續，而必須為量子化值。此四運算子彼此間，有下列常用之交換關係：

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_+] = [\hat{J}_z, \hat{J}_x] + i[\hat{J}_z, \hat{J}_y]$$

$$= i\hbar\hat{J}_y + i(-i\hbar\hat{J}_x) = \hbar(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) = \hbar\hat{J}_+ \tag{6.11}$$

同理
$$[\hat{J}_z, \hat{J}_-] = -\hbar\hat{J}_- \tag{6.12}$$

又
$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = [\hat{J}^2, \hat{J}_x] \pm i[\hat{J}^2, \hat{J}_y] = 0 \tag{6.13}$$

$$\hat{J}_+\hat{J}_- = (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) = \hat{J}_x{}^2 + \hat{J}_y{}^2 - i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}^2 - \hat{J}_z{}^2 + \hbar\hat{J}_z \tag{6.14}$$

同理
$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z{}^2 - \hbar\hat{J}_z \tag{6.15}$$

綜合上述，有

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\hat{J}_\pm \ , \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0 \ , \quad \hat{J}^2 = \hat{J}_\pm\hat{J}_\mp + \hat{J}_z^2 \mp \hbar\hat{J}_z \tag{6.16}$$

利用這些關係，我們將可證明重要的角動量量子化定理。

【定理 6-1】角動量的量子化

若 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 為一角動量算子，即遵守

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z \ , \ [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x \ , \ [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y$$

之交換關係，則 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的固有值將分別為 $j(j+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$，且

(1) j 值必為正整數、半整數或零，如： $0, 1/2, 1, \cdots$ 等。

(2) 若 j 值確定，則 m 值可有 $(2j+1)$ 個可能值，並為

$$-j, -j+1, \cdots, j-1, j$$

此外，j 與 m 值，必同為整數或半整數。

上述定理亦可描述為：

若角動量 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 作用在狀態空間中 V 上，由 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 共同的固有向量 $\{|j,m\rangle\}$，必可組成空間 V 的正交歸一基底，並有

$$\hat{J}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle \tag{6.17}$$

$$\hat{J}_z|j,m\rangle = m\hbar|j,m\rangle \tag{6.18}$$

此處 $m=-j,-j+1,\cdots,j-1,j$，有 $2j+1$ 個可能值，且 j 與 m 必同為整數或半整數。

我們將再列出上升與下降運算子的定量關係。對於此二運算子 $\hat{J}_+$ 與 $\hat{J}_-$ 而言，已知

$$\hat{J}_\pm|\varphi_m\rangle \propto |\varphi_{m\pm1}\rangle \quad 或 \quad \hat{J}_\pm|j,m\rangle = c_\pm|j,m+1\rangle$$

$c_\pm$ 為待定之比例常數，則由 $\hat{J}_+^{\dagger} = \hat{J}_-$ 可得

$$\begin{aligned}\left\|\hat{J}_\pm|j,m\rangle\right\|^2 &= \langle j,m|\hat{J}_\mp\hat{J}_\pm|j,m\rangle \\ &= \langle j,m|J^2-\hat{J}_z^2 \mp \hbar\hat{J}_z|j,m\rangle \\ &= [j(j+1)]-m^2\mp m]\hbar = |c_\pm|^2\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \qquad c_\pm = \sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,\hbar \tag{6.19}$$

即

$$\begin{aligned}\hat{J}_+|j,m\rangle &= \sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,\hbar|j,m+1\rangle \\ \hat{J}_-|j,m\rangle &= \sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,\hbar|j,m-1\rangle\end{aligned} \tag{6.20}$$

我們現將，由 $\hat{J}^2$ **和** $\hat{J}_z$ **共同的固有向量** $|j,m\rangle$ **做為基底**（亦即可使 $\hat{J}^2$、$\hat{J}_z$ 同時表達成對角線形式）的狀況下，找出 $\hat{J}_x$、$\hat{J}_y$ 的矩陣表示。

6.3 角動量量子化在軌道角動量上的應用

因軌道角動量是角動量中的一種特例，我們將應用上節角動量量子化的結果，來證明軌道角動量 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 之固有值 $\ell(\ell+1)\hbar^2$ 中之 ℓ 必為整數。其**固有狀態** $|j,m\rangle$ **，在位置空間上角度部分的振幅或投影值，將可以球面調和函數** $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ **來表示**，即

$$\langle\theta,\varphi\,|\,j,m\rangle = Y_\ell^m(\theta,\varphi) \tag{6.41}$$

其中 ℓ 、m 均為整數，且 $-\ell \le m \le \ell$ 。

在位置空間 $|\vec{\boldsymbol{r}}\rangle = |x,y,z\rangle = |r,\theta,\varphi\rangle$ 中，位置與動量之運算子 $\hat{\boldsymbol{R}}$ 、 $\hat{\boldsymbol{P}}$ 分別對應於

$$\hat{\boldsymbol{R}} \to R \quad , \quad \hat{\boldsymbol{P}} \to -i\hbar\nabla \tag{6.42}$$

故軌道角動量運算子 $\hat{\boldsymbol{L}} \to \hat{\boldsymbol{R}} \times \hat{\boldsymbol{P}}$ 中各分量，由式(6.3)

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right),\ \hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right),\ \hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{6.43}$$

茲以球面坐標 $|r,\theta,\varphi\rangle$ ，而非直角坐標 $|x,y,z\rangle$ ，來表示軌道角動量 $\hat{L}_x$ 、$\hat{L}_y$ 、$\hat{L}_z$ ，因

$$x = r\sin\theta\cos\varphi \quad , \quad y = r\sin\theta\sin\varphi \quad , \quad z = r\cos\theta \tag{6.44}$$

其中 $r>0$ ， $0 \le \theta \le \pi$ ， $0 \le \varphi \le 2\pi$ ；這是由球面坐標 r,θ,φ 表示直角坐標 x,y,z 的關係式。又微小體積單元

$$d^3r = r^2\sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi = r^2 dr\, d\Omega \tag{6.45}$$

其中固體角 $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ 。若以 x,y,z 表 r,θ,φ ，則有

$$r^2 = x^2+y^2+z^2 \quad , \quad \cos\theta = \frac{z}{r} \quad , \quad \tan\varphi = \frac{y}{x} \tag{6.46}$$

故

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2}\left(x^2+y^2+z^2\right)^{-1/2}\cdot 2x = \frac{x}{r} \tag{6.47}$$

同理 $$\frac{\partial r}{\partial y}=\frac{y}{r},\qquad \frac{\partial r}{\partial z}=\frac{z}{r} \tag{6.48}$$

又 $$-\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial x}=\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}\cos\theta=\frac{\partial}{\partial x}\cos\theta=z\frac{\partial}{\partial x}(\frac{1}{r})$$

$$=-\frac{z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x}=-\frac{zx}{r^3}=-\frac{1}{r}\cdot\frac{z}{r}\cdot\frac{x}{r}=-\frac{1}{r}\cos\theta\sin\theta\cos\varphi \tag{6.48}$$

所以 $$\frac{\partial\theta}{\partial x}=\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r} \tag{6.50}$$

同理 $$-\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial y}=\frac{1}{r}\cos\theta\sin\theta\sin\varphi,\qquad -\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial z}=\frac{1}{r}(1-\cos^2\theta) \tag{6.51}$$

故 $$\frac{\partial\theta}{\partial y}=\frac{\cos\theta\sin\varphi}{r},\qquad \frac{\partial\theta}{\partial z}=-\frac{\sin\theta}{r} \tag{6.52}$$

而 $$\sec^2\varphi\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\tan\varphi=y\frac{\partial}{\partial x}(\frac{1}{x})=-\frac{y}{x^2} \tag{6.53}$$

因此 $$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=-\frac{y}{x^2}\cos^2\varphi \tag{6.54}$$

同理 $$\frac{\partial\varphi}{\partial y}=-\frac{\cos^2\varphi}{x},\qquad \frac{\partial\varphi}{\partial z}=0 \tag{6.55}$$

利用以上的結果，可將對直角坐標 x,y,z 之偏導數，全部轉成對球面坐標 r,θ,φ 之偏導數：

$$\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}=\frac{x}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{y}{x^2}\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{6.56}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}=\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}=\frac{y}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\cos^2\varphi}{x}\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{6.57}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}=\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\varphi}=\frac{z}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} \tag{6.58}$$

再利用式(6.43)，遂可用 r,θ,φ 表示出角動量在直角坐標分量之運算子形式

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{yz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{y\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \cancel{\frac{yz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{z\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{z\cos^2\boldsymbol{\varphi}}{x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.59}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{xz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{z\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{yz}{x^2}\cos^2\boldsymbol{\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi} - \cancel{\frac{xz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} + \frac{x\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

$$= i\hbar\left(-\cos s\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.60}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{xy}{r}\frac{\partial}{\partial r}} + \cancel{\frac{x\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}}\right.$$

$$\left. + \frac{x\cos^2\boldsymbol{\varphi}}{x}\frac{\partial}{\partial\varphi} - \cancel{\frac{xy}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \cancel{\frac{y\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}} + \frac{y^2}{x^2}\cos^2\boldsymbol{\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{6.61}$$

因此得到

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\varphi}^2}\right) \tag{6.62}$$

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar e^{i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\varphi}}\right) \tag{6.63}$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hbar e^{-i\varphi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\varphi}}\right) \tag{6.64}$$

已知 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 滿足角動量的定義(6.4)~(6.5)，故由角動量量子化定理 6.1，所作用的狀態空間裡，$\hat{L}^2$ **和** $\hat{L}_z$ **享有共同之固有狀態** $|\ell, m\rangle$ **，並可給出對應之固有值** $\ell(\ell+1)\hbar^2$ **與** $m\hbar$ **。**

同理 $$\frac{\partial r}{\partial y}=\frac{y}{r},\qquad \frac{\partial r}{\partial z}=\frac{z}{r} \tag{6.48}$$

又 $$-\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial x}=\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}\cos\theta=\frac{\partial}{\partial x}\cos\theta=z\frac{\partial}{\partial x}(\frac{1}{r})$$

$$=-\frac{z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x}=-\frac{zx}{r^3}=-\frac{1}{r}\cdot\frac{z}{r}\cdot\frac{x}{r}=-\frac{1}{r}\cos\theta\sin\theta\cos\varphi \tag{6.48}$$

所以 $$\frac{\partial\theta}{\partial x}=\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r} \tag{6.50}$$

同理 $$-\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial y}=\frac{1}{r}\cos\theta\sin\theta\sin\varphi,\qquad -\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial z}=\frac{1}{r}(1-\cos^2\theta) \tag{6.51}$$

故 $$\frac{\partial\theta}{\partial y}=\frac{\cos\theta\sin\varphi}{r},\qquad \frac{\partial\theta}{\partial z}=-\frac{\sin\theta}{r} \tag{6.52}$$

而 $$\sec^2\varphi\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\tan\varphi=y\frac{\partial}{\partial x}(\frac{1}{x})=-\frac{y}{x^2} \tag{6.53}$$

因此 $$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=-\frac{y}{x^2}\cos^2\varphi \tag{6.54}$$

同理 $$\frac{\partial\varphi}{\partial y}=-\frac{\cos^2\varphi}{x},\qquad \frac{\partial\varphi}{\partial z}=0 \tag{6.55}$$

利用以上的結果，可將對直角坐標 x,y,z 之偏導數，全部轉成對球面坐標 r,θ,φ 之偏導數：

$$\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}=\frac{x}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{y}{x^2}\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{6.56}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}=\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}=\frac{y}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\cos^2\varphi}{x}\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{6.57}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}=\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\varphi}=\frac{z}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} \tag{6.58}$$

再利用式(6.43)，遂可用 r,θ,φ 表示出角動量在直角坐標分量之運算子形式

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{yz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{y\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \cancel{\frac{yz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{z\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{z\cos^2\boldsymbol{\varphi}}{x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.59}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{xz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{z\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{yz}{x^2}\cos^2\boldsymbol{\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi} - \cancel{\frac{xz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} + \frac{x\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

$$= i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.60}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{xy}{r}\frac{\partial}{\partial r}} + \cancel{\frac{x\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}}\right.$$

$$\left. + \frac{x\cos^2\boldsymbol{\varphi}}{x}\frac{\partial}{\partial\varphi} - \cancel{\frac{xy}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \cancel{\frac{y\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}} + \frac{y^2}{x^2}\cos^2\boldsymbol{\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{6.61}$$

因此得到

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\varphi}^2}\right) \tag{6.62}$$

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar e^{i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\varphi}}\right) \tag{6.63}$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hbar e^{-i\varphi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\varphi}}\right) \tag{6.64}$$

已知 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 滿足角動量的定義(6.4)~(6.5)，故由角動量量子化定理 6.1，所作用的狀態空間裡，$\hat{L}^2$ **和** $\hat{L}_z$ **享有共同之固有狀態** $|\ell, m\rangle$ **，並可給出對應之固有值** $\ell(\ell+1)\hbar^2$ **與** $m\hbar$ **。**

$$\hat{L}^2 \mid \ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 \mid \ell, m\rangle \tag{6.65}$$

$$\hat{L}_z \mid \ell, m\rangle = m\hbar \mid \ell, m\rangle \tag{6.66}$$

將上式投影在位置空間 $|\vec{r}\rangle = |r, \theta, \varphi\rangle$ 後，由式(6.65)與(6.66)得到

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\,\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{6.67}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = m\hbar\,\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{6.68}$$

式中 $\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi)$ 代表狀態 $|\ell, m\rangle$ 在 $|\vec{r}\rangle = |r, \theta, \varphi\rangle$ 上之投影值。令 $\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = f(r)\;Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ ，則

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\,Y_\ell^m(\theta,\varphi) \tag{6.69}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_\ell^m(\theta,\varphi) = m\hbar\,Y_\ell^m(\theta,\varphi) \tag{6.70}$$

再令 $Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\theta)$ ，得

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi) = m\hbar\,\Phi(\varphi) \tag{6.71}$$

故 $$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad 或 \quad Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta)\,e^{im\varphi} \tag{6.72}$$

因一函數在同一點，不能對應到不同函數值。故可形成 φ 之邊界條件：

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi=0) = Y_\ell^m(\theta,\varphi=2\pi) \tag{6.73}$$

也就是說， $e^0 = e^{im\cdot 2\pi}$ ，或

$$1 = \cos 2m\pi + i\sin 2m\pi \;\Rightarrow\; \boxed{m = 整數 = 0,\ \pm1,\ \pm2, \cdots} \tag{6.74}$$

但由定理 6.1 $m = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, \cdots, \ell-1, \ell$ ，所以必然地

$$\boxed{\ell = 整數} \tag{6.75}$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{yz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{y\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \cancel{\frac{yz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{z\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{z\cos^2\varphi}{x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.59}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{xz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{z\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{yz}{x^2}\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} - \cancel{\frac{xz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} + \frac{x\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

$$= i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.60}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{xy}{r}\frac{\partial}{\partial r}} + \cancel{\frac{x\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}}\right.$$

$$\left. + \frac{x\cos^2\varphi}{x}\frac{\partial}{\partial\varphi} - \cancel{\frac{xy}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \cancel{\frac{y\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}} + \frac{y^2}{x^2}\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{6.61}$$

因此得到

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \tag{6.62}$$

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar e^{i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.63}$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hbar e^{-i\varphi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.64}$$

已知 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 滿足角動量的定義(6.4)~(6.5)，故由角動量量子化定理 6.1，所作用的狀態空間裡，$\hat{L}^2$ **和** $\hat{L}_z$ **享有共同之固有狀態** $|\ell, m\rangle$ **，並可給出對應之固有值** $\ell(\ell+1)\hbar^2$ **與** $m\hbar$ **。**

$$\hat{L}^2 \mid \ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 \mid \ell, m\rangle \tag{6.65}$$

$$\hat{L}_z \mid \ell, m\rangle = m\hbar \mid \ell, m\rangle \tag{6.66}$$

將上式投影在位置空間 $|\vec{r}\rangle = |r, \theta, \varphi\rangle$ 後，由式(6.65)與(6.66)得到

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\,\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{6.67}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = m\hbar\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{6.68}$$

式中 $\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi)$ 代表狀態 $|\ell, m\rangle$ 在 $|\vec{r}\rangle = |r, \theta, \varphi\rangle$ 上之投影值。令 $\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = f(r)\ Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ ，則

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\,Y_\ell^m(\theta,\varphi) \tag{6.69}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_\ell^m(\theta,\varphi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta,\varphi) \tag{6.70}$$

再令 $Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\theta)$ ，得

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi) = m\hbar\,\Phi(\varphi) \tag{6.71}$$

故 $$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad 或 \quad Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta)\,e^{im\varphi} \tag{6.72}$$

因一函數在同一點，不能對應到不同函數值。故可形成 φ 之邊界條件：

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi=0) = Y_\ell^m(\theta,\varphi=2\pi) \tag{6.73}$$

也就是說， $e^0 = e^{im\cdot 2\pi}$ ，或

$$1 = \cos 2m\pi + i\sin 2m\pi \ \Rightarrow\ \boxed{m = 整數 = 0,\ \pm1,\ \pm2, \cdots} \tag{6.74}$$

但由定理 6.1 $m = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, \cdots, \ell-1, \ell$ ，所以必然地

$$\boxed{\ell = 整數} \tag{6.75}$$

亦即 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的固有值均為整數。現再以 $Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ 代入可得

$$(\frac{d^2}{d\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{d}{d\theta}+\frac{(im)^2}{\sin^2\theta})\Theta(\theta)=-\ell(\ell+1)\Theta(\theta) \tag{6.76}$$

或

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta})+[\ell(\ell+1)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}]\Theta(\theta)=0 \tag{6.77}$$

再令新變數 x（非直角坐標分量 x）

$$x=\cos\theta \quad , \quad \frac{d}{d\theta}=\frac{dx}{d\theta}\frac{d}{dx}=-\sin\theta\frac{d}{dx} \tag{6.78}$$

則

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2)\frac{d\Theta(x)}{dx}]+[\ell(\ell+1)-\frac{m^2}{1-x^2}]\Theta(x)=0 \tag{6.79}$$

$$(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}\Theta(x)-2x\frac{d}{dx}\Theta(x)+[\ell(\ell+1)-\frac{m^2}{1-x^2}]\Theta(x)=0 \tag{6.80}$$

這就是連帶的**勒建德**(*Legendre*)微分方程的形式，**其解已知為**（參考附錄）:

$$\Theta_{\ell m}(x)=P_\ell^m(x)=(1-x^2)^{m/2}\frac{d^m}{dx^m}P_\ell(x) \tag{6.81}$$

式中

$$P_\ell(x)=\frac{1}{2^\ell\,\ell!}\frac{d^\ell}{dx^\ell}(x^2-1)^\ell \tag{6.82}$$

而 $P_\ell(x)$ 和 $P_\ell^m(x)$，分別稱為 *Legendre*，和連帶的 *Legendre* **多項式**。因此

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi)=c\,\Theta_{\ell m}(\theta)\,e^{im\varphi}=cP_\ell^m(\theta)\,e^{im\varphi} \tag{6.83}$$

c 為待定之歸一化常數。由歸一化條件

$$1=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}Y_\ell^{m*}(\theta,\varphi)Y_\ell^m(\theta,\varphi)\sin\theta\,d\theta d\varphi=2\pi|c|^2\int_0^{\pi}P_\ell^{m*}(\theta)P_\ell^m(\theta)\sin\theta\,d\theta$$

$$=2\pi|c|^2\int_{-1}^{1}P_\ell^m(x)P_\ell^m(x)\,dx=|c|^2\frac{4\pi}{2\ell+1}\frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \tag{6.84}$$

$$\Rightarrow \quad |c|=\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} \tag{6.85}$$

所以
$$Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}P_\ell^m(\theta)e^{im\varphi} \tag{6.86}$$

稱為**球面調和函數**(*spherical harmonics*)。**它是** $\hat{L}^2$ **和** $\hat{L}_z$ **之固有態** $|\ell,m\rangle$ **在位置坐標** (θ,φ) **上之投影值**，即

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\langle\theta,\varphi|\ell,m\rangle \tag{6.87}$$

一些常用的球面諧和函數$Y_\ell^m(\theta,\varphi)$為（參考附錄）：

$$Y_0^0=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},\quad Y_1^0=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r},\quad Y_1^{\pm1}=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{\pm i\varphi}\sin\theta=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x\pm iy}{r}$$

$$Y_2^0=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{2z^2-x^2-y^2}{r^2}$$

$$Y_2^{\pm1}=\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}e^{\pm i\varphi}\cos\theta\sin\theta=\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\frac{(x\pm iy)z}{r^2}$$

$$Y_2^{\pm2}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}e^{\pm2i\varphi}\sin^2\theta=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\frac{(x\pm iy)^2}{r^2} \tag{6.88}$$

對軌道角動量的結果，現可結論於下：

滿足軌道角動量運算子 $\hat{L}^2$ 與 $\hat{L}_z$ 之固有值方程式

$$\hat{L}^2\Psi_{\ell m}=\ell(\ell+1)\hbar^2\Psi_{\ell m}\quad\text{與}\quad\hat{L}_z\Psi_{\ell m}=m\hbar\Psi_{\ell m}$$

其固有函數必為球面調和函數

$$\Psi_{\ell m}(\theta,\varphi)=Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

且固有值 ℓ、m 皆為整數。若 ℓ 已給定，則

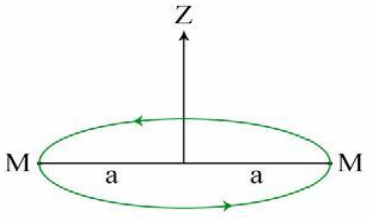
$$m=-\ell,-\ell+1,\cdots0,1,2,\cdots\ell-1,\ell$$

例 6.1 （剛體旋轉子的能譜）

有一剛體旋轉子，長度為 $2a$，兩端質量各為 M 的粒子（如氫或氧分子 H_2 或 O_2），求此旋轉子的轉動能量。

解 由定義，旋轉子繞其質量中心旋轉的轉動慣量與轉動動能，分別為

$$\mathrm{I} = 2Ma^2 \quad , \quad E = \frac{L^2}{2\mathrm{I}}$$



故旋轉子的轉動能量運算子

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mathrm{I}}\hat{L}^2$$

所觀測到的能量值，由固有值方程式 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ 之固有值 E 決定，即在解

$$\frac{1}{2\mathrm{I}}\hat{L}^2\Psi = E\Psi \quad \frac{\hbar^2}{\mathrm{I}}\ell$$

但由式(6.65)已知 $\hat{L}^2$ 運算子之固有值為 $\ell(\ell+1)\hbar^2$。

故轉動能量為

$$E = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mathrm{I}} = \frac{\ell(\ell+1)}{4Ma^2}\hbar^2$$

例 6.2

在某一特定時刻，剛體旋轉子處於狀態

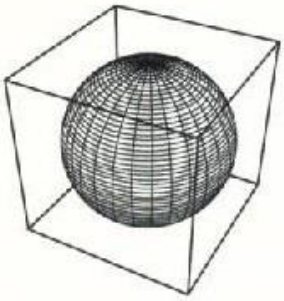
$$\Psi(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\varphi\sin\theta$$

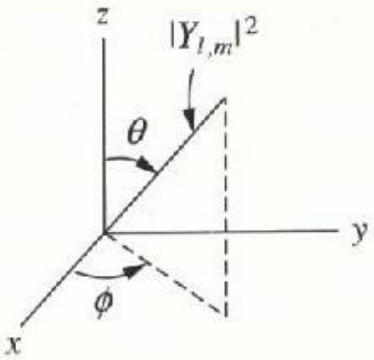
(a) 對 $\hat{L}_z$ 進行測量，$\hat{L}_z$ 有哪些可能值產生？此可能值發生的機率各為何？

(b) 在此狀態下的 $\langle\hat{L}^2\rangle$ 為何？

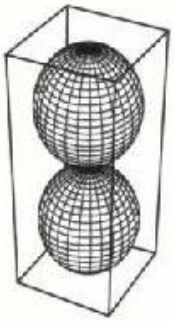
角動量的固有狀態--球面調和函數

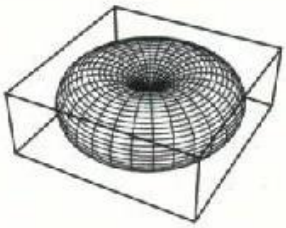
波函數	球面座標		直角坐標
$Y_1^{-1}(\theta,\varphi) =$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin\theta$	$=$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{(x-iy)}{r}$
$Y_1^{0}(\theta,\varphi) =$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos\theta$	$=$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \frac{z}{r}$
$Y_1^{1}(\theta,\varphi) =$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin\theta$	$=$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{(x+iy)}{r}$
$Y_2^{-2}(\theta,\varphi) =$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \sin^2\theta$	$=$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x-iy)^2}{r^2}$
$Y_2^{-1}(\theta,\varphi) =$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta$	$=$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x-iy)z}{r^2}$
$Y_2^{0}(\theta,\varphi) =$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot (3\cos^2\theta - 1)$	$=$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$
$Y_2^{1}(\theta,\varphi) =$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta$	$=$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x+iy)z}{r^2}$
$Y_2^{2}(\theta,\varphi) =$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \sin^2\theta$	$=$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x+iy)^2}{r^2}$





$l = 0, m = 0$



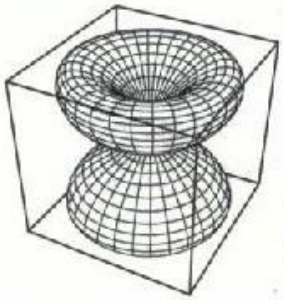


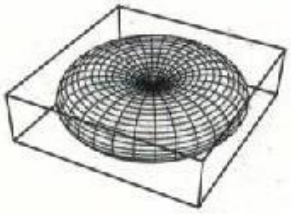
$l = 1, m = 0$

$l = 1, m = \pm 1$

球面調和函數平方圖





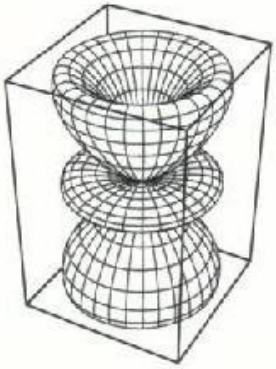


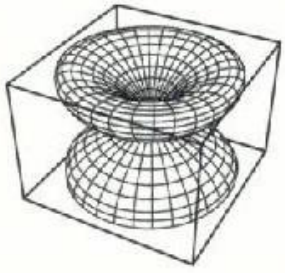
$l = 2, m = 0$

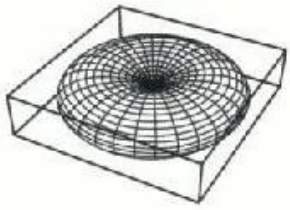
$l = 2, m = \pm 1$

$l = 2, m = \pm 2$









$l = 3, m = 0$

$l = 3, m = \pm 1$

$l = 3, m = \pm 2$

$l = 3, m = \pm 3$

$$\hat{L}^2 \mid \ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 \mid \ell, m\rangle \tag{6.65}$$

$$\hat{L}_z \mid \ell, m\rangle = m\hbar \mid \ell, m\rangle \tag{6.66}$$

將上式投影在位置空間 $|\vec{r}\rangle = |r, \theta, \varphi\rangle$ 後，由式(6.65)與(6.66)得到

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\,\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{6.67}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = m\hbar\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{6.68}$$

式中 $\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi)$ 代表狀態 $|\ell, m\rangle$ 在 $|\vec{r}\rangle = |r, \theta, \varphi\rangle$ 上之投影值。令 $\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = f(r)\;Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ ，則

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\,Y_\ell^m(\theta,\varphi) \tag{6.69}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_\ell^m(\theta,\varphi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta,\varphi) \tag{6.70}$$

再令 $Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\theta)$ ，得

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi) = m\hbar\,\Phi(\varphi) \tag{6.71}$$

故 $$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad 或 \quad Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta)\,e^{im\varphi} \tag{6.72}$$

因一函數在同一點，不能對應到不同函數值。故可形成 φ 之邊界條件：

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi=0) = Y_\ell^m(\theta,\varphi=2\pi) \tag{6.73}$$

也就是說， $e^0 = e^{im\cdot 2\pi}$ ，或

$$1 = \cos 2m\pi + i\sin 2m\pi \;\Rightarrow\; \boxed{m = 整數 = 0,\ \pm1,\ \pm2, \cdots} \tag{6.74}$$

但由定理 6.1 $m = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, \cdots, \ell-1, \ell$ ，所以必然地

$$\boxed{\ell = 整數} \tag{6.75}$$

所以
$$Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}P_\ell^m(\theta)e^{im\varphi} \tag{6.86}$$

稱為**球面調和函數**(*spherical harmonics*)。**它是** $\hat{L}^2$ **和** $\hat{L}_z$ **之固有態** $|\ell,m\rangle$ **在位置坐標**(θ,φ) **上之投影值**，即

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\langle\theta,\varphi|\ell,m\rangle \tag{6.87}$$

一些常用的球面諧和函數$Y_\ell^m(\theta,\varphi)$為（參考附錄）：

$$Y_0^0=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},\quad Y_1^0=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r},\quad Y_1^{\pm1}=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{\pm i\varphi}\sin\theta=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x\pm iy}{r}$$

$$Y_2^0=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{2z^2-x^2-y^2}{r^2}$$

$$Y_2^{\pm1}=\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}e^{\pm i\varphi}\cos\theta\sin\theta=\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\frac{(x\pm iy)z}{r^2}$$

$$Y_2^{\pm2}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}e^{\pm2i\varphi}\sin^2\theta=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\frac{(x\pm iy)^2}{r^2} \tag{6.88}$$

對軌道角動量的結果，現可結論於下：

滿足軌道角動量運算子 $\hat{L}^2$ 與 $\hat{L}_z$ 之固有值方程式

$$\hat{L}^2\Psi_{\ell m}=\ell(\ell+1)\hbar^2\Psi_{\ell m}\quad 與\quad \hat{L}_z\Psi_{\ell m}=m\hbar\Psi_{\ell m}$$

其固有函數必為球面調和函數

$$\Psi_{\ell m}(\theta,\varphi)=Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

且固有值 ℓ、m 皆為整數。若 ℓ 已給定，則

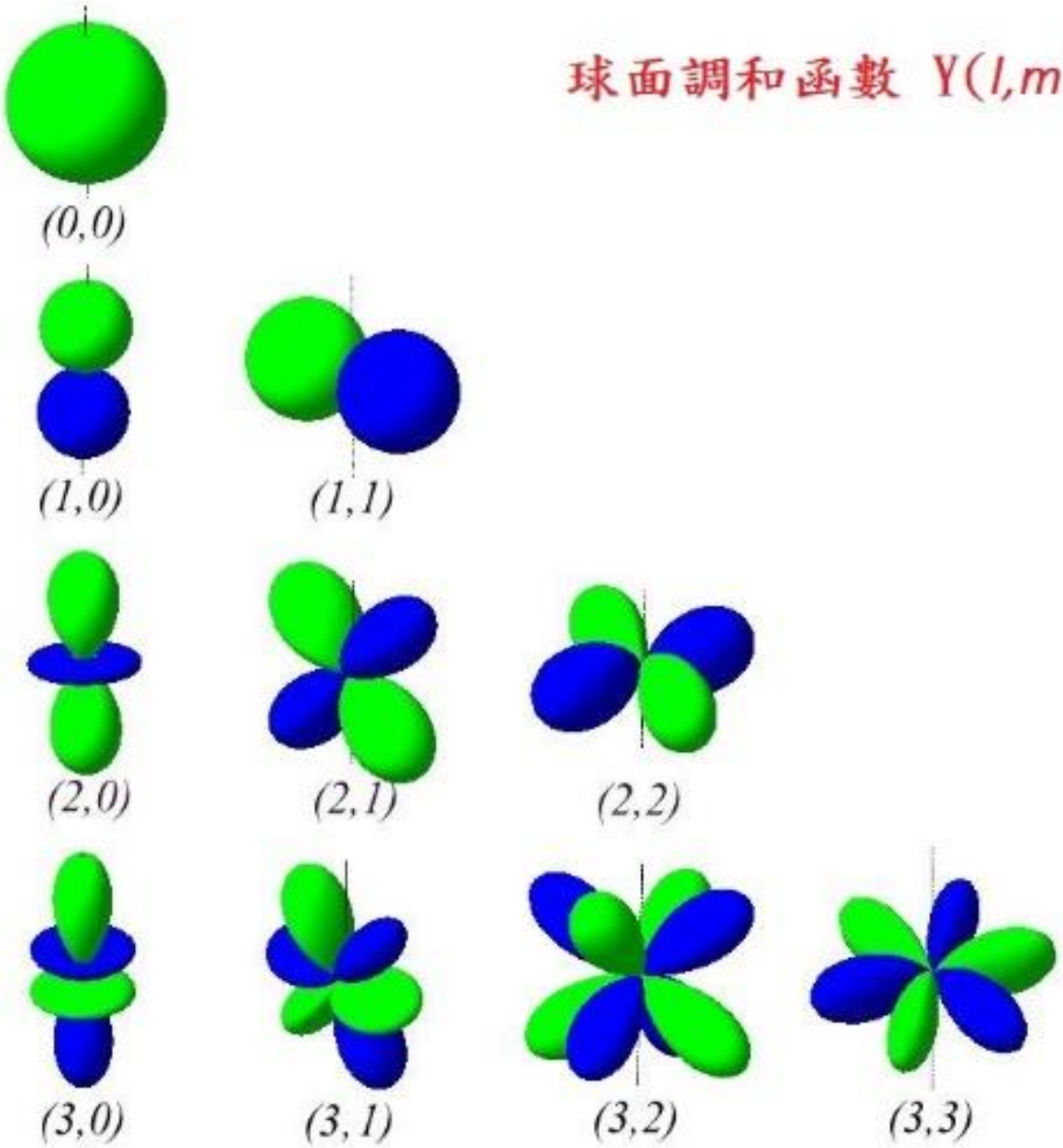
$$m=-\ell,-\ell+1,\cdots0,1,2,\cdots\ell-1,\ell$$

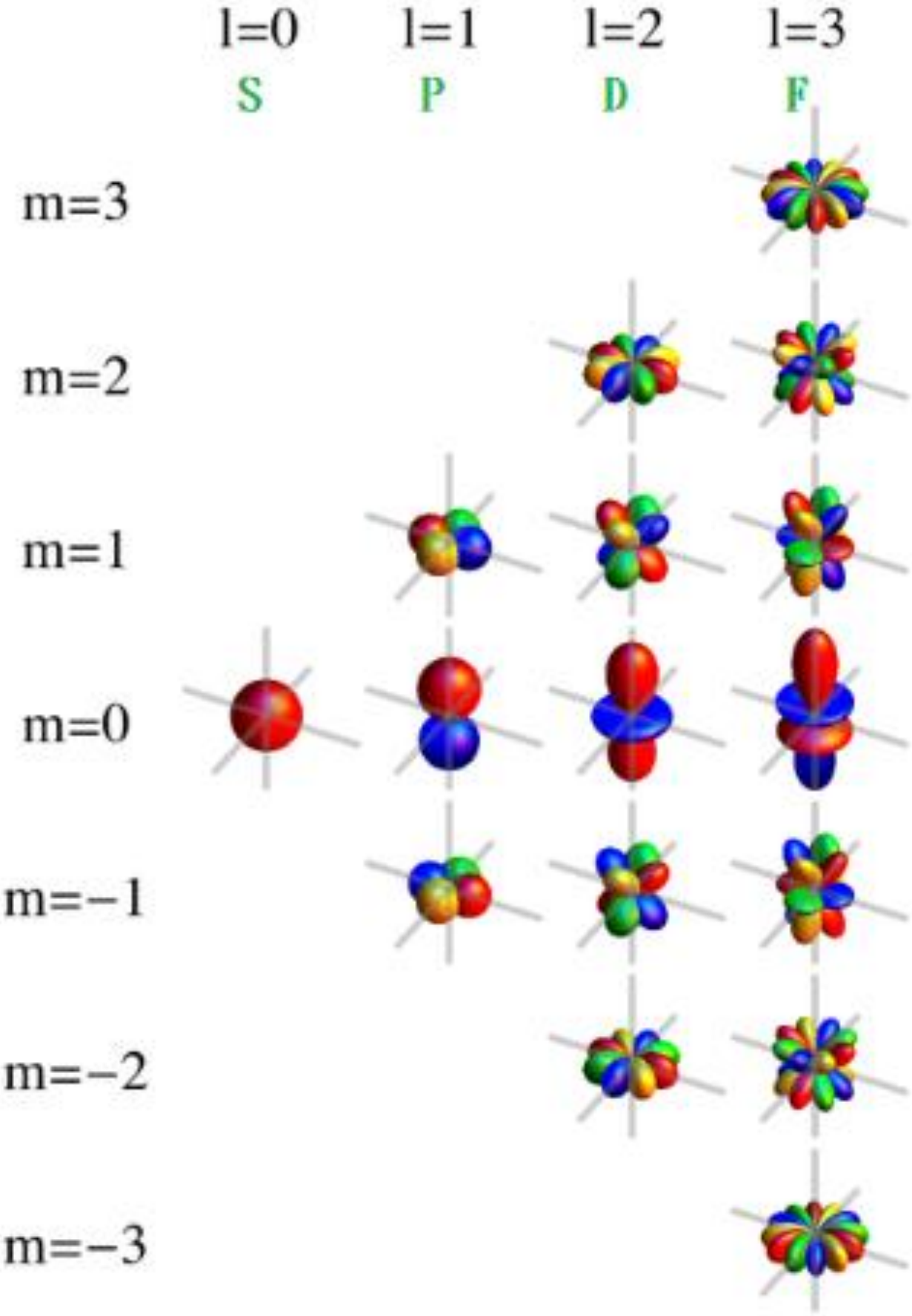
角動量的固有狀態

Symbol	球座標	直角坐標	規一化常數
Y_{00}	1	1	$\frac{1}{2}(1/\pi)^{1/2}$
Y_{10}	$\cos\theta$	z/r	$\frac{1}{2}(3/\pi)^{1/2}$
$Y_{1\pm1}$	$\mp(\sin\theta)e^{\pm i\phi}$	$\mp(x \pm iy)/r$	$\frac{1}{2}(3/2\pi)^{1/2}$
Y_{20}	$(3\cos^2\theta - 1)$	$(3z^2 - r^2)/r^2$	$\frac{1}{4}(5/\pi)^{1/2}$
$Y_{2\pm1}$	$\mp(\sin\theta)(\cos\theta)e^{\pm i\phi}$	$\mp z(x \pm iy)r^2$	$\frac{1}{2}(15/2\pi)^{1/2}$
$Y_{2\pm2}$	$(\sin^2\theta)e^{\pm 2i\phi}$	$(x \pm iy)^2/r^2$	$\frac{1}{4}(15/2\pi)^{1/2}$
Y_{30}	$(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$	$z(5z^2 - 3r^2)/r^3$	$\frac{1}{4}(7/\pi)^{1/2}$
$Y_{3\pm1}$	$\mp\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)e^{\pm i\phi}$	$\mp(x \pm iy)(5z^2 - r^2)/r^3$	$\frac{1}{8}(21/\pi)^{1/2}$
$Y_{3\pm2}$	$(\sin^2\theta)(\cos\theta)e^{\pm 2i\phi}$	$z(x \pm iy)^2/r^3$	$\frac{1}{4}(105/2\pi)^{1/2}$
$Y_{3\pm3}$	$\mp(\sin^3\theta)e^{\pm 3i\phi}$	$\mp(x \pm iy)^3/r^3$	$\frac{1}{8}(35/\pi)^{1/2}$

Douglas, Bodie E. and Hollingsworth, Charles A. *Symmetry in Bonding and Spectra – An Introduction* (Orlando, Florida: Academic Press, Inc., 1985) p. 88.

球面調和函数 Y(*l*,*m*)




l=0
S
l=1
P
l=2
D
l=3
F
m=3
m=2
m=1
m=0
m=−1
m=−2
m=−3

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{yz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{y\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \cancel{\frac{yz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{z\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{z\cos^2\varphi}{x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.59}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{xz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \frac{z\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{yz}{x^2}\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} - \cancel{\frac{xz}{r}\frac{\partial}{\partial r}} + \frac{x\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

$$= i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.60}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$= -i\hbar\left(\cancel{\frac{xy}{r}\frac{\partial}{\partial r}} + \cancel{\frac{x\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}}\right.$$

$$\left. + \frac{x\cos^2\varphi}{x}\frac{\partial}{\partial\varphi} - \cancel{\frac{xy}{r}\frac{\partial}{\partial r}} - \cancel{\frac{y\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}} + \frac{y^2}{x^2}\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{6.61}$$

因此得到

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \tag{6.62}$$

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar e^{i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.63}$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hbar e^{-i\varphi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{6.64}$$

已知 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 滿足角動量的定義(6.4)~(6.5)，故由角動量量子化定理 6.1，所作用的狀態空間裡，$\hat{L}^2$ **和** $\hat{L}_z$ **享有共同之固有狀態** $|\ell, m\rangle$ **，並可給出對應之固有值** $\ell(\ell+1)\hbar^2$ **與** $m\hbar$ **。**

$$\hat{L}^2 \mid \ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 \mid \ell, m\rangle \tag{6.65}$$

$$\hat{L}_z \mid \ell, m\rangle = m\hbar \mid \ell, m\rangle \tag{6.66}$$

將上式投影在位置空間 $|\vec{r}\rangle = |r, \theta, \varphi\rangle$ 後，由式(6.65)與(6.66)得到

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\,\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{6.67}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = m\hbar\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{6.68}$$

式中 $\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi)$ 代表狀態 $|\ell, m\rangle$ 在 $|\vec{r}\rangle = |r, \theta, \varphi\rangle$ 上之投影值。令 $\Psi_{\ell m}(r,\theta,\varphi) = f(r)\ Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ ，則

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\,Y_\ell^m(\theta,\varphi) \tag{6.69}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_\ell^m(\theta,\varphi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta,\varphi) \tag{6.70}$$

再令 $Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\theta)$ ，得

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi) = m\hbar\,\Phi(\varphi) \tag{6.71}$$

故 $$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad 或 \quad Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta)\,e^{im\varphi} \tag{6.72}$$

因一函數在同一點，不能對應到不同函數值。故可形成 φ 之邊界條件：

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi=0) = Y_\ell^m(\theta,\varphi=2\pi) \tag{6.73}$$

也就是說， $e^0 = e^{im\cdot 2\pi}$ ，或

$$1 = \cos 2m\pi + i\sin 2m\pi \ \Rightarrow\ \boxed{m = 整數 = 0,\ \pm1,\ \pm2, \cdots} \tag{6.74}$$

但由定理 6.1 $m = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, \cdots, \ell-1, \ell$ ，所以必然地

$$\boxed{\ell = 整數} \tag{6.75}$$

亦即 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的固有值均為整數。現再以 $Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ 代入可得

$$(\frac{d^2}{d\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{d}{d\theta}+\frac{(im)^2}{\sin^2\theta})\Theta(\theta)=-\ell(\ell+1)\Theta(\theta) \tag{6.76}$$

或

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta})+[\ell(\ell+1)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}]\Theta(\theta)=0 \tag{6.77}$$

再令新變數 x（非直角坐標分量 x）

$$x=\cos\theta \quad , \quad \frac{d}{d\theta}=\frac{dx}{d\theta}\frac{d}{dx}=-\sin\theta\frac{d}{dx} \tag{6.78}$$

則

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2)\frac{d\Theta(x)}{dx}]+[\ell(\ell+1)-\frac{m^2}{1-x^2}]\Theta(x)=0 \tag{6.79}$$

$$(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}\Theta(x)-2x\frac{d}{dx}\Theta(x)+[\ell(\ell+1)-\frac{m^2}{1-x^2}]\Theta(x)=0 \tag{6.80}$$

這就是連帶的**勒建德**(*Legendre*)微分方程的形式，**其解已知為**（參考附錄）:

$$\Theta_{\ell m}(x)=P_\ell^m(x)=(1-x^2)^{m/2}\frac{d^m}{dx^m}P_\ell(x) \tag{6.81}$$

式中

$$P_\ell(x)=\frac{1}{2^\ell\,\ell!}\frac{d^\ell}{dx^\ell}(x^2-1)^\ell \tag{6.82}$$

而 $P_\ell(x)$ 和 $P_\ell^m(x)$，分別稱為 *Legendre*，和連帶的 *Legendre* **多項式**。因此

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi)=c\,\Theta_{\ell m}(\theta)\,e^{im\varphi}=cP_\ell^m(\theta)\,e^{im\varphi} \tag{6.83}$$

c 為待定之歸一化常數。由歸一化條件

$$1=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}Y_\ell^{m*}(\theta,\varphi)Y_\ell^m(\theta,\varphi)\sin\theta\,d\theta d\varphi=2\pi|c|^2\int_0^{\pi}P_\ell^{m*}(\theta)P_\ell^m(\theta)\sin\theta\,d\theta$$

$$=2\pi|c|^2\int_{-1}^{1}P_\ell^m(x)P_\ell^m(x)\,dx=|c|^2\frac{4\pi}{2\ell+1}\frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \tag{6.84}$$

$$\Rightarrow \quad |c|=\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} \tag{6.85}$$

所以
$$Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}P_\ell^m(\theta)e^{im\varphi} \tag{6.86}$$

稱為**球面調和函數**(*spherical harmonics*)。**它是** $\hat{L}^2$ **和** $\hat{L}_z$ **之固有態** $|\ell,m\rangle$ **在位置坐標** (θ,φ) **上之投影值**，即

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\langle\theta,\varphi|\ell,m\rangle \tag{6.87}$$

一些常用的球面諧和函數$Y_\ell^m(\theta,\varphi)$為（參考附錄）：

$$Y_0^0=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},\quad Y_1^0=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r},\quad Y_1^{\pm1}=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{\pm i\varphi}\sin\theta=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x\pm iy}{r}$$

$$Y_2^0=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{2z^2-x^2-y^2}{r^2}$$

$$Y_2^{\pm1}=\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}e^{\pm i\varphi}\cos\theta\sin\theta=\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\frac{(x\pm iy)z}{r^2}$$

$$Y_2^{\pm2}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}e^{\pm2i\varphi}\sin^2\theta=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\frac{(x\pm iy)^2}{r^2} \tag{6.88}$$

對軌道角動量的結果，現可結論於下：

滿足軌道角動量運算子 $\hat{L}^2$ 與 $\hat{L}_z$ 之固有值方程式

$$\hat{L}^2\Psi_{\ell m}=\ell(\ell+1)\hbar^2\Psi_{\ell m}\quad\text{與}\quad\hat{L}_z\Psi_{\ell m}=m\hbar\Psi_{\ell m}$$

其固有函數必為球面調和函數

$$\Psi_{\ell m}(\theta,\varphi)=Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

且固有值 ℓ、m 皆為整數。若 ℓ 已給定，則

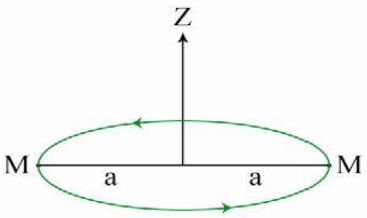
$$m=-\ell,-\ell+1,\cdots0,1,2,\cdots\ell-1,\ell$$

例 6.1 （剛體旋轉子的能譜）

有一剛體旋轉子，長度為 $2a$，兩端質量各為 M 的粒子（如氫或氧分子 H_2 或 O_2），求此旋轉子的轉動能量。

解 由定義，旋轉子繞其質量中心旋轉的轉動慣量與轉動動能，分別為

$$\mathrm{I} = 2Ma^2 \quad , \quad E = \frac{L^2}{2\mathrm{I}}$$



故旋轉子的轉動能量運算子

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mathrm{I}}\hat{L}^2$$

所觀測到的能量值，由固有值方程式 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ 之固有值 E 決定，即在解

$$\frac{1}{2\mathrm{I}}\hat{L}^2\Psi = E\Psi \quad \frac{\hbar^2}{\mathrm{I}}\ell$$

但由式(6.65)已知 $\hat{L}^2$ 運算子之固有值為 $\ell(\ell+1)\hbar^2$。

故轉動能量為

$$E = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mathrm{I}} = \frac{\ell(\ell+1)}{4Ma^2}\hbar^2$$

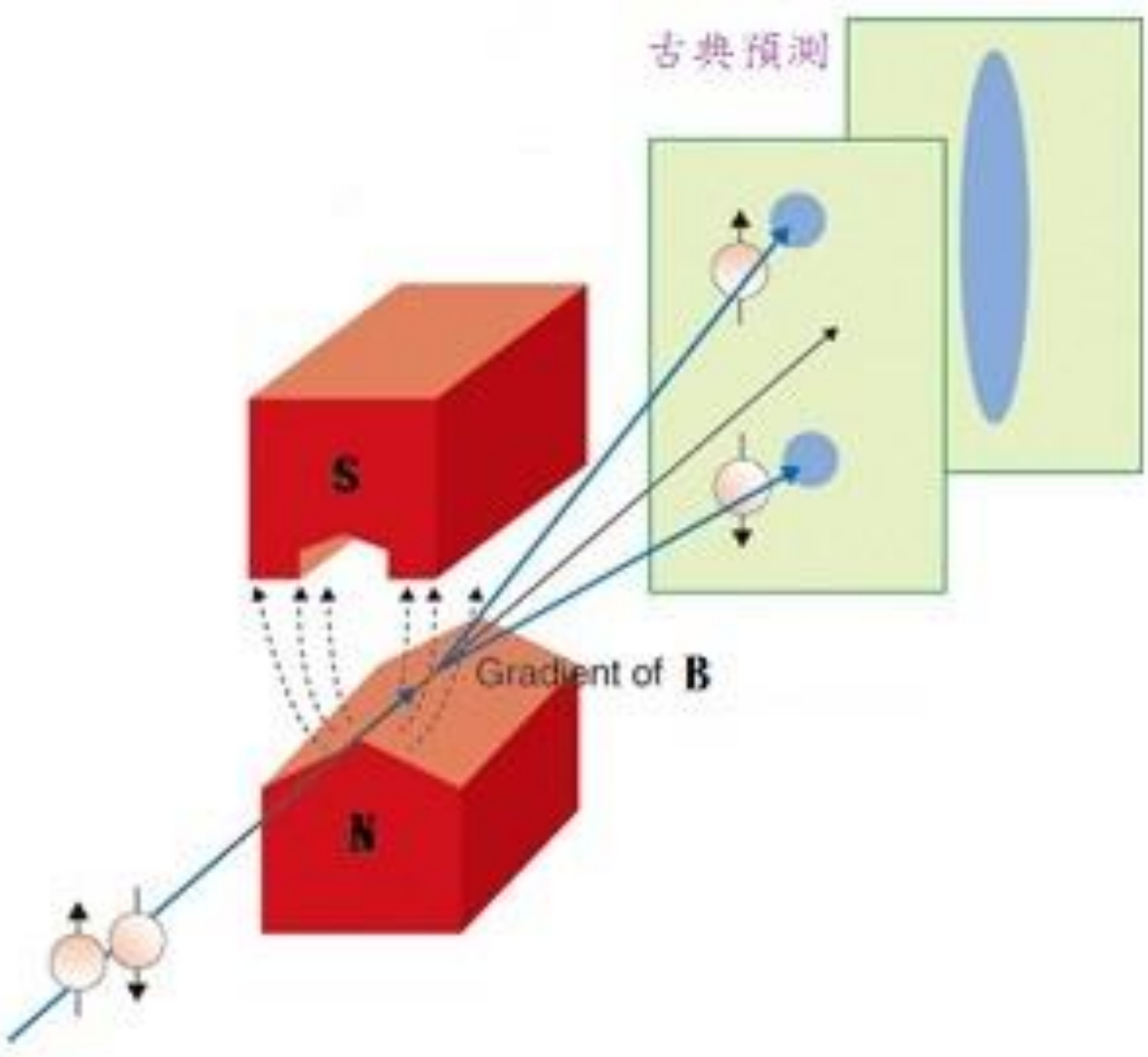
例 6.2

在某一特定時刻，剛體旋轉子處於狀態

$$\Psi(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\varphi\sin\theta$$

(a) 對 $\hat{L}_z$ 進行測量，$\hat{L}_z$ 有哪些可能值產生？此可能值發生的機率各為何？

(b) 在此狀態下的 $\langle\hat{L}^2\rangle$ 為何？


古典預測
S
N
Gradient of B

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e} = 5.788 \times 10^{-5} eV/T \tag{6.98}$$

g 為 *Lande* g-因子或稱電子之磁旋率（*gyromagnetic ratio*），由相對論性的 *Dirac* 方程式可推得出 g≅ 2。所以，若所有的效應可由最外層電子行為來表示，則總角動量

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \cancel{\vec{L}_{內層電子}} + \cancel{\vec{S}_{內層電子}} + \vec{L}_{外層電子} + \vec{S}_{外層電子} = \vec{L}_{外層電子} + \vec{S}_{外層電子} \tag{6.99}$$

此時銀原子的總磁偶極矩，也就等於由外層電子的軌道角動量，與自旋角動量，所各別提供的磁偶極矩 μ_L 與 μ_s 之和，即

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{銀原子} \equiv \vec{\mu}_{外層電子} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_s \tag{6.100}$$

若最外層電子的軌道角動量處於最低狀態 $(\vec{L} = 0)$，則由式(6.96) $\vec{\mu}_L = 0$，故銀原子之磁偶極矩運算子成為

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_S = -2(\frac{\mu_B}{\hbar})\hat{S} \tag{6.101}$$

原子沿著 z 軸所受之外力，則成為

$$\hat{F}_z = \hat{\mu}_z \frac{\partial B}{\partial z} = -2(\frac{\mu_B}{\hbar})\frac{\partial B}{\partial z}\hat{S}_z \tag{6.102}$$

其中因 μ_B 及 $\partial B/\partial z$（磁場強度沿 z 值逐漸減小，故為一負值）為一常數，由 *Gondmit* 和 *Uhlenbeck* 之假設，自旋角動量 $\hat{S}$ 為半整數，故 $\hat{S}_z$ 之值僅可為 $\hbar/2$。所以**原子只受固定的兩種外力，與在實驗上所見到的兩條銀原子束，完全吻合**。此種原子所受的外力或自旋角動量，在磁場方向上之值，僅可為特殊的分離值，此現象稱為**空間量子化**(*space quantization*)。推廣而言：

> 在微觀尺度內，有些物理量(如:能量、角動量、磁偶極矩、力…)，在**空間**中的一特定方向(如:外加磁場、外加電場、兩原子核的連線…)上，僅能攜帶特別的**不連續值**，此性質稱為**空間量子化**。

矩陣 σ_x 或 $\hat{S}_x$ 之固有值可解得為 1 , –1 或 $\frac{\hbar}{2}$, $-\frac{\hbar}{2}$ 。

其固有向量亦可解出分別為

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix} \quad 或 \quad |+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle+|-\rangle)$$

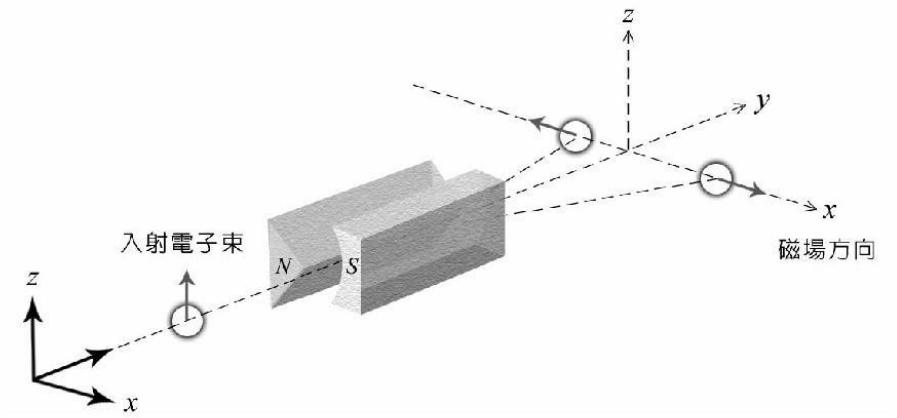
及

$$|-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix} \quad 或 \quad |-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle-|-\rangle)$$

所以上方之束線，或自旋向上之 $|+\rangle$ 狀態，通過沿著 x 軸之不均勻磁場後，仍受到不連續的兩種力量，使得狀態 $|+\rangle$ 分裂成兩條束線，其狀態分別由

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle+|-\rangle) \quad 及 \quad |-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle-|-\rangle)$$

來描述。



附　　註

庖立矩陣的一些重要性質：

- $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I \qquad Det\sigma_{x,y,z} = -1 \qquad T_r\sigma_x = T_r\sigma_y = T_r\sigma_z = 0$
- $[\sigma_x, \sigma_y] = \sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2i\sigma_z$
- $\{\sigma_x, \sigma_y\} = \sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0$

Chapter

7 氫原子

量子力學初期很成功的地方，在於它能正確清楚地描述原子光譜、齊曼效應（*Zeeman effect*）、史塔克效應（*Stark effect*）、以及許多分子與離子之鍵結問題。這些現象都可由簡單的原子——氫原子之波函數、與對應能階及各量子數（或固有值）出發，來近似模擬和推廣處理，故此章我們將討論如何以量子力學，來描述氫原子的行為。

7.1 二互相作用的粒子所成的系統（二體問題）

前面第五章我們所討論的，都是單一質點在各種不同環境(或位能)下，所呈現的特殊能階和出現機率。然氫原子為含有原子核及核外電子的二質點系統，我們須先將它化為二個單一質點的獨立系統，再來處理。現先從古典物理出發。

(一) 古典力學的觀點

兩粒子 m_1 、 m_2，若其交互作用位能為 $V(\vec{r}_1-\vec{r}_2)$，則此系統的動力變數——拉格朗吉量為：

$$L(\vec{r}_1,\dot{\vec{r}}_1;\ \vec{r}_2,\dot{\vec{r}}_2)=T-V=\frac{1}{2}m_1\dot{\vec{r}}_1{}^2+\frac{1}{2}m_2\dot{\vec{r}}_2{}^2-V(\vec{r}_1-\vec{r}_2) \qquad (7.1)$$

引入質心位置 $\vec{R}$ ，與相對位置 $\vec{r}$ ，如下：

$$\vec{R}=\frac{m_1\vec{r}_1+m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2}\ ,\quad \vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2 \qquad (7.2)$$

則

$$\vec{r}_1=\vec{R}+\frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{r}\ ,\quad \vec{r}_2=\vec{R}-\frac{m_1}{m_1+m_2}\vec{r} \qquad (7.3)$$

故一旦獲知 $\vec{R}$ 與 $\vec{r}$ 的運動行為，也就可得到 $\vec{r}_1$ 與 $\vec{r}_2$ 的運動情形。二體問題也由此可獲解決。

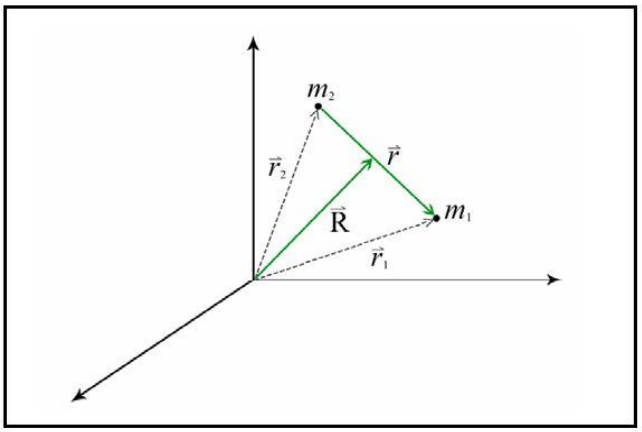


圖 7.1

此時，二質點 m_1 、 m_2 原來的拉格朗吉量，亦可等同寫為：

$$L(\vec{R},\dot{\vec{R}};\vec{r},\dot{\vec{r}})=\frac{1}{2}M\dot{\vec{R}}^{2}+\frac{1}{2}m\dot{\vec{r}}^{2}-V(\vec{r}) \tag{7.4}$$

其中

$$M=m_1+m_2\ ,\quad m=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \tag{7.5}$$

可視為二虛擬質點之質量，並分別稱為總質量與縮減質量（*reduced mass*）。

另一方面，若以動量取代速度，

$$\vec{p}_1=m_1\dot{\vec{r}}_1\ ,\ \vec{p}_2=m_2\dot{\vec{r}}_2 \tag{7.6}$$

則總動量與相對動量分別為

$$\vec{P}_G=M\dot{\vec{R}}=m_1\dot{\vec{r}}_1+m_2\dot{\vec{r}}_2=\vec{p}_1+\vec{p}_2 \tag{7.7}$$

$$\vec{p}=m\dot{\vec{r}}=\frac{m_2\vec{p}_1-m_1\vec{p}_2}{m_1+m_2} \tag{7.8}$$

而系統的漢米頓量（或總能量）：

$$H(\vec{R},\ \vec{P}_G;\vec{r},\vec{p})=T+V$$

$$=\frac{1}{2}M(\frac{\vec{P}_G}{M})^2+\frac{1}{2}m\ (\frac{\vec{p}}{m})^2+V(\vec{r})=\frac{\vec{P}_G^2}{2M}+\frac{\vec{p}^2}{2m}+V(\vec{r}) \qquad (7.9)$$

其中 $\vec{R}$ 、$\vec{P}_G$ 、$\vec{r}$ 、$\vec{p}$ 彼此互為獨立變數，若解出下列的運動方程式：

$$\begin{cases} \dot{P}_{G\ i}=\dfrac{\partial H}{\partial R_i}\Rightarrow \dot{\vec{P}}_G=\nabla_R H=0 \text{（質心的運動；對自由粒子而言，}\vec{P}_G\text{ = 常數）} \\ \dot{p}_i=\dfrac{\partial H}{\partial\, r_i}\Rightarrow \dot{\vec{p}}=\nabla H=-\nabla V(r) \text{（粒子之間的相對運動）} \end{cases}$$

就可知 $\vec{R}$ 和 $\vec{r}$ 的運動情形。圖 7-2 表示，如何將二體問題 m_1 與 m_2 轉換為兩個單一質點 M 與 m 問題。

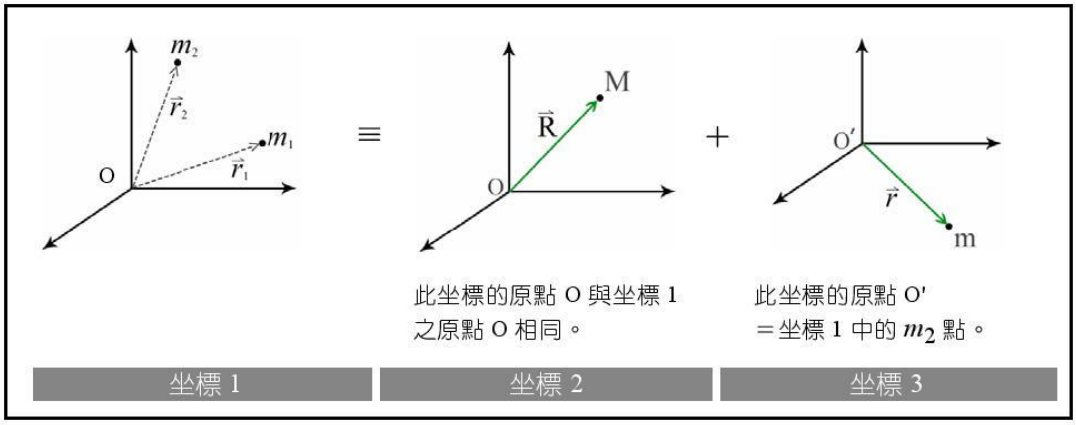


圖 7.2

進一步而言，在質心坐標系中（質點 M 靜止）

$$\vec{P}_G=0\ ,\ \text{或}\ \ \vec{R}=\text{定值} \qquad (7.10)$$

$$H(\vec{R},\ \vec{P}_G;\vec{r},\vec{p})=H(\vec{r},\vec{p})=\frac{\vec{p}^2}{2m}+V(\vec{r}) \qquad (7.11)$$

兩個交互作用粒子的運動，遂可簡化為攜帶縮減質量 m 之單一虛擬質點的運動，即僅須考慮坐標 3 上質點 m 之運動。

7.2 單一質點在中心力位能作用下的穩定態

一質點在中心力位能 $V(\vec{r})=V(r,\theta,\varphi)=V(r)$ 下運動，代表此質點所受之位能，只與質點到原點或力心的距離大小有關，而與方向角度無關。由於此時質點角動量 $\vec{L}$ 之變率為

$$\frac{d\vec{L}}{dt}=\frac{d}{dt}(\vec{r}\times\vec{p})=\frac{d\vec{r}}{dt}\times\vec{p}+\vec{r}\times\frac{d\vec{p}}{dt}$$

$$=\cancelto{0}{\vec{v}\times\vec{p}}+\vec{r}\times\frac{d\vec{p}}{dt}=\vec{r}\times\vec{F}=-\vec{r}\times\nabla V(r)=-\vec{r}\times\frac{\partial V}{\partial r}\vec{e}_r=0 \qquad (7.19)$$

故角動量 $\vec{L}=$ 常數，亦即質點之 $\vec{r}$ 和 $\vec{P}$ 永遠在同一平面上，因為此平面之法線，即為角動量 $\vec{L}$ ，維持恆常不變。所以，一質點若受中心力場作用，必有角動量守恆，以及運動軌跡為一平面運動。

在中心力場作用下，此質點之能量固有值方程式，由式(7.18)得

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right]\Psi(\vec{r})=E\Psi(\vec{r}) \qquad (7.20)$$

其中

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{r^2}(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}) \qquad (7.21)$$

又由角動量運算子 $\hat{L}^2$ 之定義式(6.62)，故

$$[\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2+V(r)]\Psi(r,\theta,\varphi)=E\Psi(r,\theta,\varphi) \qquad (7.22)$$

因 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 僅為 θ 和 φ 的函數，所以任何僅與 r 有關，而與 θ,φ 無關的運算子，皆可與它們交換，即

$$[\hat{H},\hat{L}^2]=[\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2+V(r),\ \hat{L}^2]=0 \qquad (7.23)$$

同理，$[\hat{H},\hat{L}_z]=0$。

(二) 量子力學的觀點

將古典力學中的能量：

$$H(\vec{R},\ \vec{P}_G;\vec{r},\vec{p})=\frac{\vec{P}_G^2}{2M}+\frac{\vec{p}^2}{2m}+V(\vec{r}) \tag{7.12}$$

由量子力學公設二，代換成運算子後，而成為

$$\hat{H}=\frac{\hat{P}_G^2}{2M}+\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\hat{r})\ =\hat{H}_G+\hat{H}_r \tag{7.13}$$

其中

$$\hat{H}_G=\frac{\hat{P}_G^2}{2M}\ ,\quad \hat{H}_r=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\hat{r}) \tag{7.14}$$

若不考慮總質量為 $m_1+m_2=M$ 質心之直線運動，或僅討論在質心坐標系統 $\vec{P}_G=0$ ，則

$$\hat{H}=\hat{H}_r=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\hat{r}) \tag{7.15}$$

其固有值方程式為

$$[\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\hat{r})]\,|\Psi\rangle=E\,|\Psi\rangle \tag{7.16}$$

投影在相對位置空間 $\langle\vec{r}|$ 上，得

$$[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\,]\langle\vec{r}\,|\Psi\rangle=E\langle\vec{r}\,|\Psi\rangle \tag{7.17}$$

或

$$[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\,]\ \Psi(\vec{r})=E\Psi(\vec{r}) \tag{7.18}$$

此式有如攜帶縮減質量為 m 之單一質點，在原先交互位能 $V(\hat{r})$ 作用下的固有值問題，即二體（質點 m_1 與 m_2 ）問題已簡化為一體（質點 m ）問題。

7.3 似氫原子（$H, Li^{+}, Be^{2+}, B^{3+}, \cdots$）

利用二體問題之處理方法與中心力場之特性，現在我們可探討氫原子系統之能量與行為。氫原子或似氫原子(核外僅有單一電子)，包含兩個部分，一個是帶有 Zq 正電荷之原子核，另一個是核外之單一電子。其交互作用的庫倫力為

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_1 q_2}{r^2}\vec{e}_r = -\nabla V(r) \tag{7.30}$$

對應的交互作用庫倫位能則為

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{(Zq)(-q)}{r} = \frac{-Ze^2}{r} \tag{7.31}$$

其中 $$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \quad , \quad q = 1.6\times 10^{-19} C$$

若不考慮總質量為 M（原子核質量與電子之質量和 = $m_n + m_e$），之直線運動所攜帶的動能，則在此質心坐標下，能量固有值方程式，由式(7.20) (為方便起見底下均設 Z=1, 對似氫原子僅需以 Ze^2 取代 e^2 即可)

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}]\,\Psi(\vec{r}) = E\,\Psi(\vec{r}) \tag{7.32}$$

其中

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad , \quad m = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \tag{7.33}$$

$\vec{r}_1$ 、$\vec{r}_2$ 分別為電子、與原子核之位置向量。則似氫原子之二體問題（原子核與電子）簡化為攜帶縮減質量 m（既不是原子核，也不是電子）之一體問題。又因庫倫位能為一中心力位能，故由式(7.28)，其解含有徑向與角度部分。而角度部分必為球面調和函數 $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$，而徑向部分 $R(r)$ 則滿足

$$[\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr}) + \frac{1}{2mr^2}\ell(\ell+1) - \frac{e^2}{r}]R(r) = ER(r) \tag{7.34}$$

且因在無限遠處找到質點 m 之機率為 0，故在 $r \to \infty$ 時，**徑向部分需滿足邊界條件**

$$R(r \to \infty) = 0 \tag{7.35}$$

1. The wave function of a particle subjected to a spherically symmetrical potential $V(r)$ is given by

$$\psi(x,y,z) = (x - y + 2z)f(r).$$

   (a) Is ψ an eigenfunction of L^2?

   (b) What are the possibilities for the particle to be found in various m state?

2. If the wave function for a rigid rotator with moment of inertia I at time $t = 0$ is in the state

$$\psi(0) = \tfrac{1}{\sqrt{6}}(Y_1^1 + 2Y_1^0 + Y_1^{-1}).$$

   What is the probability if the measurement on L_y yields $-\hbar$?

3. The eigenvalue equation for the radial part of the wave function of the hydrogeon atom is given by

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr})R(r) + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V - \frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1)]R(r) = 0.$$

   Consider a wave function for a hydrogeon atom

$$\psi(r,\theta,\phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}re^{-r/2}cos\theta,$$

   where r is expressed in terms of the Bohr radius a.

   (a) Find the corresponding values of the quantum numbers n, l and m by introducing the wave function $\psi(r,\theta,\phi)$ into the eigenvalue equation . (10%)

   (b) Calculate the most probable value of r for an electron in this state. (20%)

4. A hydrogen atom is at the following state

$$\psi(r) = \frac{1}{(2a)^{3/2}}[\sqrt{\frac{2}{\pi}}e^{-r/a} + A\frac{r}{a}e^{-r/2a}Y_1^{-1}]$$

   (a) What is the value of the normalization constant A? (10%)

   (b) What is the probability density that the electron is found between the radius r and $r + dr$ from the proton? (15%)

   (c) Where is the most probable position that the electron locates? (15%)

5. Find the value of r where the radial probability density of the hydrogen atom at $n = 2,\ l = 0,\ m = 0$ reaches its maximum. (30%)

Spectroscopic Notation	Normalized Time-Independent Eigenstates
$1S$	$\varphi_{100} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} Y_0^{\,0}(\theta, \phi)$
$2S$	$\varphi_{200} = \frac{2}{(2a_0)^{3/2}} (1 - r/2a_0) e^{-r/2a_0} Y_0^{\,0}(\theta, \phi)$
$2P$	$\begin{pmatrix} \varphi_{211} \\ \varphi_{210} \\ \varphi_{21-1} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}\,(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \begin{pmatrix} Y_1^{\,1}(\theta, \phi) \\ Y_1^{\,0}(\theta, \phi) \\ Y_1^{\,-1}(\theta, \phi) \end{pmatrix}$
$3S$	$\varphi_{300} = \frac{2}{3(3a_0)^{3/2}} [3 - 2r/a_0 + 2(r/3a_0)^2] e^{-r/3a_0} Y_0^{\,0}(\theta, \phi)$
$3P$	$\begin{pmatrix} \varphi_{311} \\ \varphi_{310} \\ \varphi_{31-1} \end{pmatrix} = \frac{4\sqrt{2}}{9(3a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} (1 - r/6a_0) e^{-r/3a_0} \begin{pmatrix} Y_1^{\,1}(\theta, \phi) \\ Y_1^{\,0}(\theta, \phi) \\ Y_1^{\,-1}(\theta, \phi) \end{pmatrix}$
$3D$	$\begin{pmatrix} \varphi_{322} \\ \varphi_{321} \\ \varphi_{320} \\ \varphi_{32-1} \\ \varphi_{32-2} \end{pmatrix} = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}\,(3a_0)^{3/2}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \begin{pmatrix} Y_2^{\,2}(\theta, \phi) \\ Y_2^{\,1}(\theta, \phi) \\ Y_2^{\,0}(\theta, \phi) \\ Y_2^{\,-1}(\theta, \phi) \\ Y_2^{\,-2}(\theta, \phi) \end{pmatrix}$

7.2 單一質點在中心力位能作用下的穩定態

一質點在中心力位能 $V(\vec{r})=V(r,\theta,\varphi)=V(r)$ 下運動，代表此質點所受之位能，只與質點到原點或力心的距離大小有關，而與方向角度無關。由於此時質點角動量 $\vec{L}$ 之變率為

$$\frac{d\vec{L}}{dt}=\frac{d}{dt}(\vec{r}\times\vec{p})=\frac{d\vec{r}}{dt}\times\vec{p}+\vec{r}\times\frac{d\vec{p}}{dt}$$

$$=\cancel{\vec{v}\times\vec{p}}^{\,0}+\vec{r}\times\frac{d\vec{p}}{dt}=\vec{r}\times\vec{F}=-\vec{r}\times\nabla V(r)=-\vec{r}\times\frac{\partial V}{\partial r}\vec{e}_r=0 \qquad (7.19)$$

故角動量 $\vec{L}=$ 常數，亦即質點之 $\vec{r}$ 和 $\vec{P}$ 永遠在同一平面上，因為此平面之法線，即為角動量 $\vec{L}$ ，維持恆常不變。所以，一質點若受中心力場作用，必有角動量守恆，以及運動軌跡為一平面運動。

在中心力場作用下，此質點之能量固有值方程式，由式(7.18)得

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right]\Psi(\vec{r})=E\Psi(\vec{r}) \qquad (7.20)$$

其中

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{r^2}(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}) \qquad (7.21)$$

又由角動量運算子 $\hat{L}^2$ 之定義式(6.62)，故

$$[\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2+V(r)]\Psi(r,\theta,\varphi)=E\Psi(r,\theta,\varphi) \qquad (7.22)$$

因 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 僅為 θ 和 φ 的函數，所以任何僅與 r 有關，而與 θ,φ 無關的運算子，皆可與它們交換，即

$$[\hat{H},\hat{L}^2]=[\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2+V(r),\ \hat{L}^2]=0 \qquad (7.23)$$

同理，$[\hat{H},\hat{L}_z]=0$。

由數學基本定理 II，當

$$[\hat{H},\hat{L}^2]=[\hat{H},\hat{L}_z]=[\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0 \tag{7.24}$$

$\hat{H}$ 、$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 分享有共同的固有向量 $\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$，並具有對應的固有值，即

$$\hat{H}\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)=E_n\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{7.25}$$

$$\hat{L}^2\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)=\ell(\ell+1)\hbar^2\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{7.26}$$

$$\hat{L}_z\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)=m\hbar\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{7.27}$$

由式(6.69)與(6.70)，已知 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 之固有值方程式之解為 $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$，故**質點在中心力位能下的穩定態函數，可分為徑向距離部分與角度部分，**

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_\ell^m(\theta,\varphi) \tag{7.28}$$

其中**徑向部分** $R(r)$ **須滿足**

$$[\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr})+\frac{1}{2mr^2}\ell(\ell+1)+V(r)]R(r)=ER(r) \tag{7.29}$$

而**角度部分，永遠為球面調和函數** $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$，不須重新再去解它。

7.3 似氫原子（$H, L_i^+, B_e^{2+}, B^{3+}, \cdots$）

利用二體問題之處理方法與中心力場之特性，現在我們可探討氫原子系統之能量與行為。氫原子或似氫原子(核外僅有單一電子)，包含兩個部分，一個是帶有 Zq 正電荷之原子核，另一個是核外之單一電子。其交互作用的庫倫力為

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_1 q_2}{r^2}\vec{e}_r = -\nabla V(r) \tag{7.30}$$

對應的交互作用庫倫位能則為

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{(Zq)(-q)}{r} = \frac{-Ze^2}{r} \tag{7.31}$$

其中 $$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \quad , \quad q = 1.6\times 10^{-19} C$$

若不考慮總質量為 M（原子核質量與電子之質量和 = $m_n + m_e$），之直線運動所攜帶的動能，則在此質心坐標下，能量固有值方程式，由式(7.20)（為方便起見底下均設 Z=1，對似氫原子僅需以 Ze^2 取代 e^2 即可）

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}]\,\Psi(\vec{r}) = E\,\Psi(\vec{r}) \tag{7.32}$$

其中

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad , \quad m = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \tag{7.33}$$

$\vec{r}_1$、$\vec{r}_2$ 分別為電子、與原子核之位置向量。則似氫原子之二體問題（原子核與電子）簡化為攜帶縮減質量 m（既不是原子核，也不是電子）之一體問題。又因庫倫位能為一中心力位能，故由式(7.28)，其解含有徑向與角度部分。而角度部分必為球面調和函數 $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$，而徑向部分 $R(r)$ 則滿足

$$[\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr}) + \frac{1}{2mr^2}\ell(\ell+1) - \frac{e^2}{r}]R(r) = ER(r) \tag{7.34}$$

且因在無限遠處找到質點 m 之機率為 0，故在 $r \to \infty$ 時，**徑向部分需滿足邊界條件**

$$R(r \to \infty) = 0 \tag{7.35}$$

若令

$$u(r) \equiv rR(r) \tag{7.36}$$

則**函數** $u(r)$ **有兩邊界條件**

$$u(r=0)=0\ ,\quad u(r\to\infty)=rR(r\to\infty)=0 \tag{7.37}$$

而

$$\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr})R(r)=\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\frac{u(r)}{r}=\frac{d}{dr}[ru'(r)-u(r)]=ru''(r) \tag{7.38}$$

故式(7.34)乘上 $2m/\hbar^2$ 後得

$$-\frac{1}{r^2}\cdot ru''(r)+\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R(r)-\frac{2m}{\hbar^2}\cdot\frac{e^2}{r}R(r)-\frac{2mE}{\hbar^2}R(r)=0 \tag{7.39}$$

乘上 r 後得

$$(-\frac{d^2}{dr^2}-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}-\frac{2m}{\hbar^2}\frac{e^2}{r}+\frac{2m|E|}{\hbar^2})u(r)=0 \tag{7.40}$$

若電子之總能量 $E>0$，則電子將游離成為自由粒子，若僅討論侷限在氫原子內之電子，則其總能量 $E<0$，故此處設 $E=-|E|$ 。令 $k^2=\frac{2m|E|}{\hbar^2}$ 並將 $-1/4k^2$ 乘上式(7.40)，得

$$(\frac{d^2}{d(2kr)^2}-\frac{\ell(\ell+1)}{(2kr)^2}+\frac{me^2}{k\hbar^2}\frac{1}{2kr}-\frac{1}{4k^2}\frac{2m|E|}{\hbar^2})u(r)=0 \tag{7.41}$$

現引進無因次的參數 ρ 與 τ ，設

$$\rho \equiv 2kr \tag{7.42}$$

$$\tau^2=\frac{1}{(ka_0)^2}=(\frac{me^2}{k\hbar^2})^2=\frac{2m}{\hbar^2k^2}\cdot\frac{me^4}{2\hbar^2}=\frac{1}{|E|}\cdot\frac{me^4}{2\hbar^2}=\frac{|E_0|}{|E|} \tag{7.43}$$

其中 $a_0=\hbar^2/me^2=0.53\overset{\circ}{A}=$ 波爾半徑，$|E_0|=me^4/2\hbar^2$ 。對氫原子而言，$|E_0|=13.6\ eV$ 。而 E，k 或 τ 均**為待決定值**。式(7.41)則可化簡為

$$\frac{d^2}{d\rho^2}u(\rho)-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u(\rho)+(\frac{\tau}{\rho}-\frac{1}{4})u(\rho)=0 \tag{7.44}$$

7.2 單一質點在中心力位能作用下的穩定態

一質點在中心力位能 $V(\vec{r})=V(r,\theta,\varphi)=V(r)$ 下運動，代表此質點所受之位能，只與質點到原點或力心的距離大小有關，而與方向角度無關。由於此時質點角動量 $\vec{L}$ 之變率為

$$\frac{d\vec{L}}{dt}=\frac{d}{dt}(\vec{r}\times\vec{p})=\frac{d\vec{r}}{dt}\times\vec{p}+\vec{r}\times\frac{d\vec{p}}{dt}$$

$$=\cancelto{0}{\vec{v}\times\vec{p}}+\vec{r}\times\frac{d\vec{p}}{dt}=\vec{r}\times\vec{F}=-\vec{r}\times\nabla V(r)=-\vec{r}\times\frac{\partial V}{\partial r}\vec{e}_r=0 \qquad (7.19)$$

故角動量 $\vec{L}=$ 常數，亦即質點之 $\vec{r}$ 和 $\vec{P}$ 永遠在同一平面上，因為此平面之法線，即為角動量 $\vec{L}$ ，維持恆常不變。所以，一質點若受中心力場作用，必有角動量守恆，以及運動軌跡為一平面運動。

在中心力場作用下，此質點之能量固有值方程式，由式(7.18)得

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right]\Psi(\vec{r})=E\Psi(\vec{r}) \qquad (7.20)$$

其中

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{r^2}(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}) \qquad (7.21)$$

又由角動量運算子 $\hat{L}^2$ 之定義式(6.62)，故

$$[\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2+V(r)]\Psi(r,\theta,\varphi)=E\Psi(r,\theta,\varphi) \qquad (7.22)$$

因 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 僅為 θ 和 φ 的函數，所以任何僅與 r 有關，而與 θ,φ 無關的運算子，皆可與它們交換，即

$$[\hat{H},\hat{L}^2]=[\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2+V(r),\ \hat{L}^2]=0 \qquad (7.23)$$

同理，$[\hat{H},\hat{L}_z]=0$。

由數學基本定理 II，當

$$[\hat{H},\hat{L}^2]=[\hat{H},\hat{L}_z]=[\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0 \tag{7.24}$$

$\hat{H}$ 、$\hat{L}^2$ **和** $\hat{L}_z$ **分享有共同的固有向量** $\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$，並具有對應的固有值，即

$$\hat{H}\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)=E_n\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{7.25}$$

$$\hat{L}^2\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)=\ell(\ell+1)\hbar^2\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{7.26}$$

$$\hat{L}_z\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)=m\hbar\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{7.27}$$

由式(6.69)與(6.70)，已知 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 之固有值方程式之解為 $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$，故**質點在中心力位能下的穩定態函數，可分為徑向距離部分與角度部分**，

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_\ell^m(\theta,\varphi) \tag{7.28}$$

其中**徑向部分** $R(r)$ **須滿足**

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)+\frac{1}{2mr^2}\ell(\ell+1)+V(r)\right]R(r)=ER(r) \tag{7.29}$$

而**角度部分，永遠為球面調和函數** $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$，不須重新再去解它。

7.3 似氫原子（$H, L_i^+, B_e^{2+}, B^{3+}, \cdots$）

利用二體問題之處理方法與中心力場之特性，現在我們可探討氫原子系統之能量與行為。氫原子或似氫原子(核外僅有單一電子)，包含兩個部分，一個是帶有 Zq 正電荷之原子核，另一個是核外之單一電子。其交互作用的庫倫力為

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_1 q_2}{r^2}\vec{e}_r = -\nabla V(r) \tag{7.30}$$

對應的交互作用庫倫位能則為

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{(Zq)(-q)}{r} = \frac{-Ze^2}{r} \tag{7.31}$$

其中 $$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \quad , \quad q = 1.6\times 10^{-19} C$$

若不考慮總質量為 M（原子核質量與電子之質量和 = $m_n + m_e$），之直線運動所攜帶的動能，則在此質心坐標下，能量固有值方程式，由式(7.20) (為方便起見底下均設 Z=1, 對似氫原子僅需以 Ze^2 取代 e^2 即可)

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}]\,\Psi(\vec{r}) = E\,\Psi(\vec{r}) \tag{7.32}$$

其中

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad , \quad m = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \tag{7.33}$$

$\vec{r}_1$ 、$\vec{r}_2$ 分別為電子、與原子核之位置向量。則似氫原子之二體問題（原子核與電子）簡化為攜帶縮減質量 m（既不是原子核，也不是電子）之一體問題。又因庫倫位能為一中心力位能，故由式(7.28)，其解含有徑向與角度部分。而角度部分必為球面調和函數 $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$，而徑向部分 $R(r)$ 則滿足

$$[\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr}) + \frac{1}{2mr^2}\ell(\ell+1) - \frac{e^2}{r}]R(r) = ER(r) \tag{7.34}$$

且因在無限遠處找到質點 m 之機率為 0，故在 $r \to \infty$ 時，**徑向部分需滿足邊界條件**

$$\boxed{R(r\to\infty) = 0} \tag{7.35}$$

若令

$$u(r) \equiv rR(r) \tag{7.36}$$

則**函數** $u(r)$ **有兩邊界條件**

$$u(r=0)=0\ ,\quad u(r\to\infty)=rR(r\to\infty)=0 \tag{7.37}$$

而

$$\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr})R(r)=\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\frac{u(r)}{r}=\frac{d}{dr}[\,ru'(r)-u(r)\,]=ru''(r) \tag{7.38}$$

故式(7.34)乘上 $2m/\hbar^2$ 後得

$$-\frac{1}{r^2}\cdot ru''(r)+\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R(r)-\frac{2m}{\hbar^2}\cdot\frac{e^2}{r}R(r)-\frac{2mE}{\hbar^2}R(r)=0 \tag{7.39}$$

乘上 r 後得

$$(-\frac{d^2}{dr^2}-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}-\frac{2m}{\hbar^2}\frac{e^2}{r}+\frac{2m|E|}{\hbar^2})\,u(r)=0 \tag{7.40}$$

若電子之總能量 $E>0$，則電子將游離成為自由粒子，若僅討論侷限在氫原子內之電子，則其總能量 $E<0$，故此處設 $E=-|E|$ 。令 $k^2=\dfrac{2m|E|}{\hbar^2}$ 並將 $-1/4k^2$ 乘上式(7.40)，得

$$(\frac{d^2}{d(2kr)^2}-\frac{\ell(\ell+1)}{(2kr)^2}+\frac{me^2}{k\hbar^2}\frac{1}{2kr}-\frac{1}{4k^2}\frac{2m|E|}{\hbar^2})\,u(r)=0 \tag{7.41}$$

現引進無因次的參數 ρ 與 τ ，設

$$\rho\equiv 2kr \tag{7.42}$$

$$\tau^2=\frac{1}{(ka_0)^2}=(\frac{me^2}{k\hbar^2})^2=\frac{2m}{\hbar^2k^2}\cdot\frac{me^4}{2\hbar^2}=\frac{1}{|E|}\cdot\frac{me^4}{2\hbar^2}=\frac{|E_0|}{|E|} \tag{7.43}$$

其中 $a_0=\hbar^2/me^2=0.53\overset{\circ}{A}=$ 波爾半徑，$|E_0|=me^4/2\hbar^2$ 。對氫原子而言，$|E_0|=13.6\ eV$ 。而 E，k 或 τ 均**為待決定值**。式(7.41)則可化簡為

$$\frac{d^2}{d\rho^2}u(\rho)-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u(\rho)+(\frac{\tau}{\rho}-\frac{1}{4})\,u(\rho)=0 \tag{7.44}$$

式中利用了 $2m|E|=\hbar^2k^2$ ， $\tau=\dfrac{me^2}{k\hbar^2}$ (7.45)

若解得固有值 τ ，即可求得能階，或能量固有值 E 。

(一) **檢視無限遠處** $\rho>>1$ **之漸近行為：**

在此情況下，式(7.44)可近似為

$$\frac{d^2}{d\rho^2}u(\rho)-\frac{1}{4}u(\rho)=0 \tag{7.46}$$

其解為 $u(\rho)=Ae^{-\rho/2}+Be^{\rho/2}$ (7.47)

由邊界條件式(7.37)： $u(\rho\to\infty)=0$ ， $e^{\rho/2}$ 之部分不可存在。故當 $\rho\to\infty$ 時，

$$u(\rho)\sim e^{-\rho/2} \tag{7.48}$$

(二) **檢視原點附近** $\rho\sim 0$ **之漸進行為：**

在此情形下，式(7.44)可近似為

$$\frac{d^2}{d\rho^2}u(\rho)-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u(\rho)=0 \tag{7.49}$$

試 $u(\rho)=\rho^s$ ，則上式(7.49)成為

$$s(s-1)\rho^{s-2}-\ell(\ell+1)\rho^{s-2}=0 \tag{7.50}$$

得 $s=\ell+1$ 或 $-\ell$ ，或

$$u(\rho)=C\rho^{\ell+1}+D\rho^{-\ell} \tag{7.51}$$

由邊界條件式(7.37)： $u(\rho\to 0)=0$ ， $\rho^{-\ell}$ 部分不可存在。故當 $\rho\to 0$ 時，

$$u(\rho)\sim\rho^{\ell+1} \tag{7.52}$$

綜合以上二漸近行為，可設

$$u(\rho)=e^{-\rho/2}\rho^{\ell+1}F(\rho) \tag{7.53}$$

則
$$u'(\rho)=[\,(-\frac{1}{2}\rho+\ell+1)\,F(\rho)+\rho\,F'(\rho)\,]\,e^{-\rho/2}\rho^{\ell} \tag{7.54}$$

且
$$u''(\rho)=[\,\rho F''(\rho)+(2\ell+2-\rho)F'(\rho)+(-1-\ell+\frac{\ell}{\rho}+\frac{\ell^2}{\rho}+\frac{1}{4}\rho)F(\rho)\,]\;e^{-\rho/2}\rho^{\ell} \tag{7.55}$$

而
$$-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u(\rho)=[-\frac{\ell\,(\ell+1)}{\rho}F(\rho)]\;e^{-\rho/2}\rho^{\ell} \tag{7.56}$$

及
$$(\frac{\tau}{\rho}-\frac{1}{4})\,u(\rho)=(\frac{\tau}{\rho}-\frac{1}{4})\,e^{-\rho/2}\rho^{\ell+1}F(\rho)=[\,\tau F(\rho)-\frac{1}{4}\rho\,F(\rho)\,]e^{-\rho/2}\rho^{\ell} \tag{7.57}$$

將式(7.55)~(7.57)代入(7.44)得

$$[\,\rho\frac{d^2}{d\rho^2}+(\,2\ell+2-\rho\,)\frac{d}{d\rho}-(\,\ell+1-\tau\,)\,]F(\rho)=0 \tag{7.58}$$

利用級數展開法，令
$$F(\rho)=\sum_{i=0}^{\infty}c_i\rho^i \tag{7.59}$$

則
$$F'(\rho)=\sum_{i=0}^{\infty}i\,c_i\rho^{i-1},\qquad F''(\rho)=\sum_{i=0}^{\infty}i\,(i-1)\,c_i\rho^{i-2} \tag{7.60}$$

故式(7.58)成為
$$\sum_{i=0}^{\infty}i\,(i-1)\,c_i\rho^{i-1}+(2\ell+2)\sum_{i=0}^{\infty}i\,c_i\rho^{i-1}-\sum_{i=0}^{\infty}i\,c_i\rho^{i}-(\ell+1-\tau)\sum_{i=0}^{\infty}i\,c_i\rho^{i}=0 \tag{7.61}$$

或
$$\sum_{i=0}^{\infty}(i+1)\,i\,c_{i+1}\rho^{i}+(2\ell+2)\sum_{i=0}^{\infty}(i+1)c_{i+1}\rho^{i}-\sum_{i=0}^{\infty}i\,c_i\rho^{i}-(\ell+1-\tau)\sum_{i=0}^{\infty}ic_i\rho^{i}=0 \tag{7.62}$$

$$\sum_{i=0}^{\infty}\{\,[\,(i+1)\,i+(2\ell+2)(i+1)\,]\,c_{i+1}-(i+\ell+1-\tau)\,c_i\,\}\rho^{i}=0 \tag{7.63}$$

上式無窮級數對任意 ρ 均成立，故唯一可能，是每一項之係數皆須為 0，

即 $$(i+1)(i+2\ell+2)\,c_{i+1}-(i+\ell+1-\tau)\,c_i=0 \tag{7.64}$$

得 $$\boxed{c_{i+1}=\frac{i+\ell+1-\tau}{(i+1)(i+2\ell+2)}c_i} \tag{7.65}$$

當 $i\to\infty$ ，

$$\frac{c_{i+1}}{c_i}\cong\frac{i}{i^2}=\frac{1}{i} \tag{7.66}$$

由無窮級數相鄰兩項之比值測試，知此級數為指數函數，即 $F(\rho)\sim e^{\rho}$ 。然在 $\rho\to\infty$ 時，

$$u(\rho)=e^{-\rho/2}\rho^{\ell+1}F(\rho)\sim e^{-\rho/2}\rho^{\ell+1}e^{\rho}=e^{\rho/2}\rho^{\ell+1}\to\infty \tag{7.67}$$

與邊界條件 $u(r\to\infty)=0$ 相抵觸。由此可知，$F(\rho)$ 不能為一無窮級數，而必須為一有限的多項式，即必須終止於某一項，或

$$c_{i+1}=0 \text{ ，對某一整數 } i \tag{7.68}$$

由式(7.65)，故 $i+\ell+1-\tau=0$ ，即

$$\boxed{\tau=i+\ell+1=n=\text{整數}} \tag{7.69}$$

且

$$\ell\le n-1 \qquad \text{或} \qquad \boxed{\ell=0,1,2,\cdots,n-1} \tag{7.70}$$

因此

$$\tau^2\equiv\frac{1}{|E|}\cdot\frac{me^4}{2\hbar^2}=n^2 \tag{7.71}$$

故**氫**或似氫**原子系統之束縛能量**（茲以 Ze^2 代回 e^2）為

$$\boxed{|E|=\frac{Z^2}{n^2}\cdot\frac{me^4}{2\hbar^2}=\frac{Z^2\,|E_0|}{n^2}} \tag{7.72}$$

此值為特定之分離值或量子化值，而非任意連續值。

簡諧振子 vs. 氫原子能階與波函數求解之標準步驟

106-3-17

	簡諧振子	氫原子
1. 變數變換 固有值方程式	$q=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x,\quad \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}$ $u''(q)+(\lambda-q^2)u(q)=0$	$\rho=2kr,\quad k^2=\frac{-2mE}{\hbar^2},\quad \tau=\frac{me^2}{\hbar^2 k}$ $u''(\rho)-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u(\rho)+(\frac{\tau}{\rho}-\frac{1}{4})u(\rho)=0$
2. 漸進行為	$u(q)=e^{-q^2/2}H(q)$	$u(\rho)=e^{-\rho/2}\rho^{\ell+1}F(\rho)$
3. 正規函數	$H''(q)-2qH'(q)+(\lambda-1)H(q)=0$	$[\rho\frac{d^2}{d\rho^2}+(2\ell+2-\rho)\frac{d}{d\rho}+(\tau-\ell-1)]F(\rho)=0$
4. 級數解	$a_{n+2}=\frac{2n+1-\lambda}{(n+2)(n+1)}a_n$	$c_{i+1}=-\frac{\tau-i-\ell-1}{(i+1)(i+2\ell+2)}c_i$
5. 邊界條件 ⇒ 能階	$\varphi(x\to\infty)=0\ \Rightarrow\ \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}=2n+1$	$u(\rho\to\infty)=0\ \Rightarrow\ \tau=i+\ell+1=n$
特殊函數	Hermite 方程式 $H_n''(x)-2xH_n'(x)+2nH_n(x)=0$	Laguerre 方程式 $[\rho\frac{d^2}{d\rho^2}+(q+1-\rho)\frac{d}{d\rho}+p]L_p^q(\rho)=0$
解 波函數	$\varphi(x)=e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}H_n(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x)$	$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi)=A_{n\ell}\,\rho^{\ell}e^{-\rho/2}L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)Y_\ell^m(\theta,\phi)$

簡諧振子 vs. 氫原子能階與波函數求解之標準步驟

106-3-17

	簡諧振子	氫原子
1. 變數變換 固有值方程式	$q=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x,\quad \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}$ $u''(q)+(\lambda-q^2)u(q)=0$	$\rho=2kr,\quad k^2=\frac{-2mE}{\hbar^2},\quad \tau=\frac{me^2}{\hbar^2 k}$ $u''(\rho)-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u(\rho)+(\frac{\tau}{\rho}-\frac{1}{4})u(\rho)=0$
2. 漸進行為	$u(q)=e^{-q^2/2}H(q)$	$u(\rho)=e^{-\rho/2}\rho^{\ell+1}F(\rho)$
3. 正規函數	$H''(q)-2qH'(q)+(\lambda-1)H(q)=0$	$[\rho\frac{d^2}{d\rho^2}+(2\ell+2-\rho)\frac{d}{d\rho}+(\tau-\ell-1)]F(\rho)=0$
4. 級數解	$a_{n+2}=\frac{2n+1-\lambda}{(n+2)(n+1)}a_n$	$c_{i+1}=-\frac{\tau-i-\ell-1}{(i+1)(i+2\ell+2)}c_i$
5. 邊界條件 ⇒ 能階	$\varphi(x\to\infty)=0\ \Rightarrow\ \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}=2n+1$	$u(\rho\to\infty)=0\ \Rightarrow\ \tau=i+\ell+1=n$
特殊函數	Hermite 方程式 $H_n''(x)-2xH_n'(x)+2nH_n(x)=0$	Laguerre 方程式 $[\rho\frac{d^2}{d\rho^2}+(q+1-\rho)\frac{d}{d\rho}+p]L_p^q(\rho)=0$
解 波函數	$\varphi(x)=e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}H_n(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x)$	$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi)=A_{n\ell}\,\rho^{\ell}e^{-\rho/2}L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)Y_\ell^m(\theta,\phi)$

上式無窮級數對任意 ρ 均成立，故唯一可能，是每一項之係數皆須為 0，

即 $$(i+1)(i+2\ell+2)\,c_{i+1}-(i+\ell+1-\tau)\,c_i=0 \tag{7.64}$$

得 $$\boxed{c_{i+1}=\frac{i+\ell+1-\tau}{(i+1)(i+2\ell+2)}c_i} \tag{7.65}$$

當 $i\to\infty$ ，

$$\frac{c_{i+1}}{c_i}\cong\frac{i}{i^2}=\frac{1}{i} \tag{7.66}$$

由無窮級數相鄰兩項之比值測試，知此級數為指數函數，即 $F(\rho)\sim e^{\rho}$ 。然在 $\rho\to\infty$ 時，

$$u(\rho)=e^{-\rho/2}\rho^{\ell+1}F(\rho)\sim e^{-\rho/2}\rho^{\ell+1}e^{\rho}=e^{\rho/2}\rho^{\ell+1}\to\infty \tag{7.67}$$

與邊界條件 $u(r\to\infty)=0$ 相抵觸。由此可知，$F(\rho)$ 不能為一無窮級數，而必須為一有限的多項式，即必須終止於某一項，或

$$c_{i+1}=0 \quad \text{，對某一整數 } i \tag{7.68}$$

由式(7.65)，故 $i+\ell+1-\tau=0$ ，即

$$\boxed{\tau=i+\ell+1=n=\text{整數}} \tag{7.69}$$

且

$$\ell\le n-1 \qquad \text{或} \qquad \boxed{\ell=0,1,2,\cdots,n-1} \tag{7.70}$$

因此

$$\tau^2\equiv\frac{1}{|E|}\cdot\frac{me^4}{2\hbar^2}=n^2 \tag{7.71}$$

故**氫**或似氫**原子系統之束縛能量**（茲以 Ze^2 代回 e^2）為

$$\boxed{|E|=\frac{Z^2}{n^2}\cdot\frac{me^4}{2\hbar^2}=\frac{Z^2\,|E_0|}{n^2}} \tag{7.72}$$

此值為特定之分離值或量子化值，而非任意連續值。

Balmer（1885）指出氫原子可見光譜的波數 k（波長的倒數）有以下規則：

$$k = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)\ ,\ n = 3,4,5,\cdots \tag{1.28}$$

其中 $R = 109677.6\ cm^{-1}$，此公式與觀測結果非常吻合。*Rydberg*（1885）分析鹼金屬元素的光譜，發現它們可分為主要、尖銳與擴散（*principal* , *sharp* , *diffusive*）等三種線系，而每一線系中各條譜線的波數，都有如 *Balmer* 公式的相似規律。到底氫和鹼金屬原子的什麼機制和結構，會造成這些規律的譜線？

當時大多數的實驗與理論均投注在放射線、原子及其譜線的探討與分析上。熱力學的黑體輻射與金屬表面的光電效應，雖然指出了作用量新觀念，但多數人以為那只是對電磁波與物質交互作用的一種描述，而完全無法想像，它與原子會有何關係。1913 年，年輕的 *Bohr* 認為 *Planck* 與 *Einstein* 所言之作用量 h ，有根本之深刻意涵，它應該遍布在所有微觀現象之中，原子結構也應不例外。他利用了 *Einstein* 之光量子觀念，再詳視 *Balmer* 之譜線規則，大膽地提出其革命性的觀念：**穩定態**（*stationary state*）、**量子化**（*quantization*）及**躍遷**（*transition*）。他假設：

(一) 核外的電子僅能存在於一些特定軌道，稱之為**穩定軌道或穩定態**。

(二) 在任何包含有正電荷之原子核及其電子的分子系統裡，…電子均以圓周軌道運動，而每個電子繞其軌道中心運動的角動量必須是 *Planck* 作用常數 h 除上 2π 的整數倍（稱做**角動量量子化**）。

$$L = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar\ \ (\ n = 1,2,3,\cdots\ ) \tag{1.29}$$

(三) 原子系統可以藉著吸收或放射出光輻射，而自一穩定態**轉換(或躍遷)**至另一穩定態，此光輻射之頻率 ν 由

$$E_i - E_f = h\nu \tag{1.30}$$

決定，其中 E_i 與 E_f 為起初與後來之**穩定態的能量**，$E_i - E_f$ 為其能量差。

如此，對一電子在做圓周運動的氫原子而言，其向心力由庫倫力提供

$$m\frac{v^2}{r}=\frac{e^2}{r^2} \tag{1.31}$$

或

$$mv^2=\frac{e^2}{r} \tag{1.32}$$

此處 $e^2=\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}$，另一方面由角動量 L 與線動量 mv 知

$$\frac{e^2}{r}=mv^2=\frac{(rmv)^2}{mr^2}=\frac{L^2}{mr^2} \tag{1.33}$$

而可得到半徑 r 與角動量 L 之關係

$$r=\frac{L^2}{me^2} \tag{1.34}$$

故氫原子系統內之總能量——動能與位能之和，由式 (1.32)、(1.33) 與 (1.34) 知

$$E=\frac{1}{2}mv^2-\frac{e^2}{r}=-\frac{1}{2}mv^2=-\frac{L^2}{2mr^2}=-\frac{me^4}{2L^2} \tag{1.35}$$

或

$$E_n=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2}=-\frac{E_0}{n^2} \tag{1.36}$$

此處

$$E_0=\frac{me^4}{2\hbar^2}=13.6\,eV \tag{1.37}$$

所以 *Balmer* 光譜線系之波數 k

$$k=\frac{1}{\lambda}=\frac{\nu}{c}=\frac{1}{hc}(E_i-E_f)=\frac{E_0}{hc}\left(\frac{1}{n_f^2}-\frac{1}{n_i^2}\right) \tag{1.38}$$

若末態 $n_f=2$，且

$$\frac{E_0}{hc}=\frac{13.6\,eV}{12400\,eV\cdot\mathring{A}}=109677.6\ cm^{-1} \tag{1.39}$$

即為式(1.28)中之 *Rydberg* 常數，可以圓滿地詮釋氫原子光譜線。

波爾成功地將黑體輻射作用量，與光電效應之光量子統合起來，應用在原子結構上，不論其設定與古典物理有多少的突兀，量子物理所開啟的新紀元已不容再否定。

則
$$u'(\rho)=[\,(-\frac{1}{2}\rho+\ell+1)\,F(\rho)+\rho\,F'(\rho)\,]\,e^{-\rho/2}\rho^{\ell} \tag{7.54}$$

且
$$u''(\rho)=[\,\rho\,F''(\rho)+(2\ell+2-\rho)F'(\rho)+(-1-\ell+\frac{\ell}{\rho}+\frac{\ell^2}{\rho}+\frac{1}{4}\rho)F(\rho)\,]\;e^{-\rho/2}\rho^{\ell} \tag{7.55}$$

而
$$-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u(\rho)=[-\frac{\ell\,(\ell+1)}{\rho}F(\rho)]\;e^{-\rho/2}\rho^{\ell} \tag{7.56}$$

及
$$(\frac{\tau}{\rho}-\frac{1}{4})\,u(\rho)=(\frac{\tau}{\rho}-\frac{1}{4})\,e^{-\rho/2}\rho^{\ell+1}F(\rho)=[\,\tau F(\rho)-\frac{1}{4}\rho\,F(\rho)\,]e^{-\rho/2}\rho^{\ell} \tag{7.57}$$

將式(7.55)~(7.57)代入(7.44)得

$$[\,\rho\frac{d^2}{d\rho^2}+(\,2\ell+2-\rho\,)\frac{d}{d\rho}-(\,\ell+1-\tau\,)\,]F(\rho)=0 \tag{7.58}$$

利用級數展開法，令
$$F(\rho)=\sum_{i=0}^{\infty}c_i\rho^{i} \tag{7.59}$$

則
$$F'(\rho)=\sum_{i=0}^{\infty}i\,c_i\rho^{i-1},\qquad F''(\rho)=\sum_{i=0}^{\infty}i\,(i-1)\,c_i\rho^{i-2} \tag{7.60}$$

故式(7.58)成為
$$\sum_{i=0}^{\infty}i\,(i-1)\,c_i\rho^{i-1}+(2\ell+2)\sum_{i=0}^{\infty}i\,c_i\rho^{i-1}-\sum_{i=0}^{\infty}i\,c_i\rho^{i}-(\ell+1-\tau)\sum_{i=0}^{\infty}i\,c_i\rho^{i}=0 \tag{7.61}$$

或
$$\sum_{i=0}^{\infty}(i+1)\,i\,c_{i+1}\rho^{i}+(2\ell+2)\sum_{i=0}^{\infty}(i+1)c_{i+1}\rho^{i}-\sum_{i=0}^{\infty}i\,c_i\rho^{i}-(\ell+1-\tau)\sum_{i=0}^{\infty}ic_i\rho^{i}=0 \tag{7.62}$$

$$\sum_{i=0}^{\infty}\{\,[\,(i+1)\,i+(2\ell+2)(i+1)\,]\,c_{i+1}-(i+\ell+1-\tau)\,c_i\,\}\rho^{i}=0 \tag{7.63}$$

另一方面，氫原子之波函數，其徑向部分，可藉比較式(7.58)與底下特殊微分方程式

$$[\rho\frac{d^2}{d\rho^2}+(q+1-\rho)\frac{d}{d\rho}+p]L_p^q(\rho)=0 \tag{7.73}$$

其中 $L_p^q(\rho)$ 為**連帶的拉格耳(*Laguerre*)多項式**，故

$$p=n-\ell-1 \quad 與 \quad q=2\ell+1 \tag{7.74}$$

所以

$$F(\rho)=L_p^q(\rho)=L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)=F_{n\ell}(\rho)=\sum_{i=0}^{n-\ell-1}\frac{(-1)^i\ [(n+\ell)!\ ]^2\ \rho^i}{i!\ (n-\ell-1-i)!\ (2\ell+1+i)!} \tag{7.75}$$

此處徑向部分中的 $F(\rho)$ 已用二整數指標 n 與 ℓ 來代表。最後，氫原子波函數由式(7.28) (7.36) (7.53)及(7.75)，得知 (參考附錄):

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi)=A_{n\ell}\ \rho^\ell e^{-\rho/2}F_{n\ell}(\rho)Y_\ell^m(\theta,\phi)=R_{n\ell}(r)Y_\ell^m(\theta,\phi) \tag{7.76}$$

其中

$$A_{n\ell}=\sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!\ ]^3}}\ (\frac{2Z}{na_0})^{3/2},\quad \rho=2kr,\ \ F_{n\ell}(\rho)=L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \tag{7.77}$$

而 $A_{n\ell}$ 為歸一化常數， $R(r)=R_{n\ell}(r)$ 為徑向波函數，分別可使得

$$\int_0^\infty\int_\Omega|\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)|^2\ r^2drd\Omega=1,\qquad \int_0^\infty|R_{n\ell}(r)|^2\ r^2\ dr=1 \tag{7.78}$$

若以 $\hat{H},\hat{L}^2,\hat{L}_z$ 之量子狀態 $|\psi\rangle=|n,\ell,m\rangle$ 來表示波函數 $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$，則其關係為

$$\langle r,\theta,\varphi|\psi\rangle=\langle r,\theta,\varphi|n,\ell,m\rangle=\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) \tag{7.79}$$

7.4 氫原子之體積與徑向機率密度

若一實驗所觀測到的量，不是分離值而為連續值，譬如原子中電子所在之位置。則我們將無法像在處理對能量或角動量測量，可使用或明顯指出電子位於某一能階或狀態之機率的方法，來描述電子被測得在某一特定位置的機率（因位置不可被分割為有限的分離值）。而只能說電子被測得在某一小段位置的機率，或說在一特定位置上的機率密度。

【量子公設四（連續且非簡併的情況）】

若對一個處於歸一化狀態 $|\varphi\rangle$ 進行物理量 A 的測量，則獲得觀測結果介於 α 和 $\alpha+d\alpha$ 之間的機率大小為

$$dP(\alpha)=|\langle u_\alpha|\varphi\rangle|^2\,d\alpha$$

此處 $|u_\alpha\rangle$ 為對應於物理量 A 可產生固有值為 α 的固有向量。

因機率之差分（*differential*）

$$dP=|\langle u_\alpha|\varphi\rangle|^2\,d\alpha=\rho(\alpha)\,d\alpha \tag{7.80}$$

則

$$\rho(\alpha)=\frac{dP}{d\alpha}=|\langle u_\alpha|\varphi\rangle|^2 \tag{7.81}$$

代表質點被觀測到介於 α 和 $\alpha+d\alpha$ 之機率，除以觀測寬度 $d\alpha$ 之比值，又稱之為**機率密度**（*probability density*）。

例 7.2

在一維空間上狀態為 $|\varphi\rangle$ 之運動粒子，求此粒子被觀測到位置介於 x 與 $x+dx$ 之間的機率為何？

解 因給出位置觀測結果為 x 之固有狀態為 $|u_\alpha\rangle=|x\rangle$，由上述量子公設四，此粒子被觀測到介於 x 至 $x+dx$ 之間的機率為

$$dP(x)=|\langle x|\varphi\rangle|^2\,dx=|\varphi(x)|^2\,dx$$

或說此狀態處在位置 x 上之機率密度為 $\rho(x)=|\varphi(x)|^2$。

7.5 有解練習題

問題 7.1

今有一似氫原子的波函數為

$$\psi(r,\theta)=\frac{1}{18}\sqrt{\frac{2}{\pi}}Z^{3/2}(6-Zr)Zre^{-Zr/3}\cos\theta$$

其中 r 是以 a_0 為單位

(a) 求出各量子數 n，ℓ 和 m 的值

(b) 由 $\psi(r,\theta)$ 建立另一個波函數，具有相同的 n ℓ，但磁量子數為 $m+1$。

(c) 對處於狀態 ψ 且 $Z=1$ 的電子而言，若只問徑向距離，求此電子最可能出現在何處？

解 (a) 因 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 的指數部分均具有 $e^{-Zr/na}$ 或 $e^{-Zr/n}$（若 r 是以 a_0 為單位）的型式，故由 $e^{-Zr/3}$ 可知此狀態處於 $n=3$，而角動量量子數 ℓ，可由 $\hat{L}^2$ 作用在 $\psi(r,\theta)$ 上後，得

$$\hat{L}^2\psi(r,\theta)=\hat{L}^2 f(r)\cos\theta=\hbar^2\ f(r)\ (-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\frac{\partial}{\partial\theta}\cos\theta))$$

$$=\hbar^2 f(r)(\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta)^2)=2\hbar^2 f(r)\cos\theta=\ell(\ell+1)\hbar^2\psi(r,\theta)$$

故 $2=\ell(\ell+1)$ 或 $\ell=1$。

磁量子數 m，則利用 $\hat{L}_z$ 作用在 $\psi(r,\theta)$ 後，得

$$\hat{L}_z\psi(r,\theta)=-i\ \hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}(f(r)\cos\theta)=0=m\ \hbar\ \psi(r,\theta)$$

故 $m=0$。$\hat{L}_+\psi_m=\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}\psi_{m+1}=\sqrt{2}\psi_{m+1}$

(b) 若要建立一個新的似氫原子，且磁量子數為 $m+1$ 的波函數，我們可以利用上升運算子 $\hat{L}_+$ 來處理。因為 $\ell=1$，$m=0$

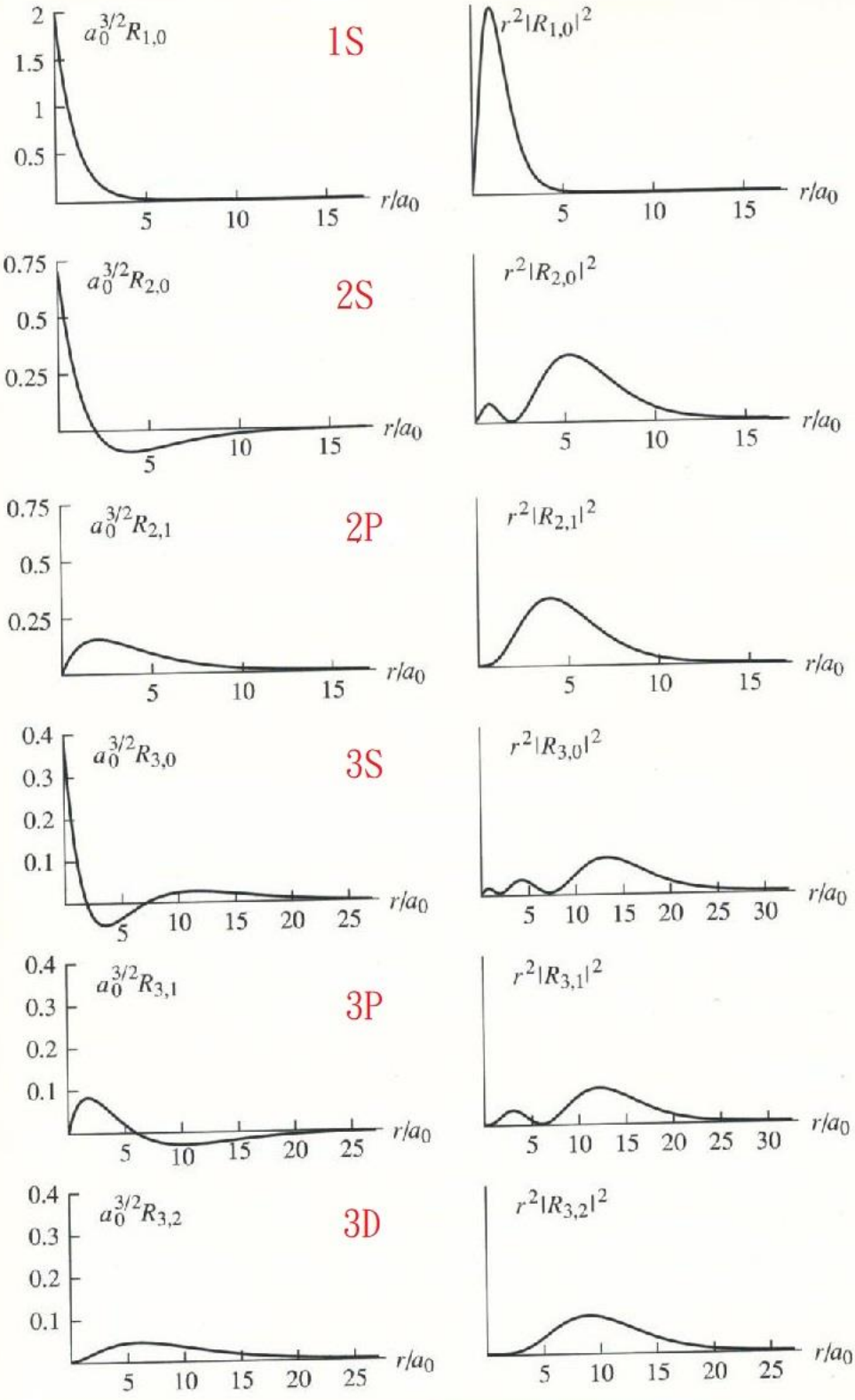
$$\hat{L}_+\psi_m=\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}\ \hbar\ \psi_{m+1}(r,\theta)=\sqrt{2}\hbar\ \psi_{m+1}(r,\theta)$$

又 $\hat{L}_+=\hat{L}_x+iL_y=i\ (\sin\varphi-i\cos\varphi)\frac{\partial}{\partial\theta}+i\ \hbar\ (\cos\varphi+i\sin\varphi)\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}$

可得 $\hat{L}_+\psi_{m=0}=\hbar\ e^{i\varphi}\frac{\partial}{\partial\theta}f(r)\cos\theta=-\ \hbar e^{i\varphi}f(r)\sin\theta$

The Hydrogen Atom

Spectroscopic Notation	Normalized Time-Independent Eigenstates
$1S$	$\varphi_{100} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} Y_0^0(\theta, \phi)$
$2S$	$\varphi_{200} = \frac{2}{(2a_0)^{3/2}} (1 - r/2a_0) e^{-r/2a_0} Y_0^0(\theta, \phi)$
$2P$	$\begin{pmatrix} \varphi_{211} \\ \varphi_{210} \\ \varphi_{21-1} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}\,(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \begin{pmatrix} Y_1^1(\theta, \phi) \\ Y_1^0(\theta, \phi) \\ Y_1^{-1}(\theta, \phi) \end{pmatrix}$
$3S$	$\varphi_{300} = \frac{2}{3(3a_0)^{3/2}} [3 - 2r/a_0 + 2(r/3a_0)^2] e^{-r/3a_0} Y_0^0(\theta, \phi)$
$3P$	$\begin{pmatrix} \varphi_{311} \\ \varphi_{310} \\ \varphi_{31-1} \end{pmatrix} = \frac{4\sqrt{2}}{9(3a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} (1 - r/6a_0) e^{-r/3a_0} \begin{pmatrix} Y_1^1(\theta, \phi) \\ Y_1^0(\theta, \phi) \\ Y_1^{-1}(\theta, \phi) \end{pmatrix}$
$3D$	$\begin{pmatrix} \varphi_{322} \\ \varphi_{321} \\ \varphi_{320} \\ \varphi_{32-1} \\ \varphi_{32-2} \end{pmatrix} = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}\,(3a_0)^{3/2}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \begin{pmatrix} Y_2^2(\theta, \phi) \\ Y_2^1(\theta, \phi) \\ Y_2^0(\theta, \phi) \\ Y_2^{-1}(\theta, \phi) \\ Y_2^{-2}(\theta, \phi) \end{pmatrix}$



Plots of the radial wave function $R_{n,l}(r)$ and the radial probability density $r^2|R_{n,l}(r)|^2$ for the wave functions in (10.43), (10.44), and (10.45).

7.4 氫原子之體積與徑向機率密度

若一實驗所觀測到的量，不是分離值而為連續值，譬如原子中電子所在之位置。則我們將無法像在處理對能量或角動量測量，可使用或明顯指出電子位於某一能階或狀態之機率的方法，來描述電子被測得在某一特定位置的機率（因位置不可被分割為有限的分離值）。而只能說電子被測得在某一小段位置的機率，或說在一特定位置上的機率密度。

【量子公設四（連續且非簡併的情況）】

若對一個處於歸一化狀態 $|\varphi\rangle$ 進行物理量 A 的測量，則獲得觀測結果介於 α 和 $\alpha+d\alpha$ 之間的機率大小為

$$dP(\alpha)=|\langle u_\alpha|\varphi\rangle|^2\,d\alpha$$

此處 $|u_\alpha\rangle$ 為對應於物理量 A 可產生固有值為 α 的固有向量。

因機率之差分（*differential*）

$$dP=|\langle u_\alpha|\varphi\rangle|^2\,d\alpha=\rho(\alpha)\,d\alpha \tag{7.80}$$

則

$$\rho(\alpha)=\frac{dP}{d\alpha}=|\langle u_\alpha|\varphi\rangle|^2 \tag{7.81}$$

代表質點被觀測到介於 α 和 $\alpha+d\alpha$ 之機率，除以觀測寬度 $d\alpha$ 之比值，又稱之為**機率密度**（*probability density*）。

例 7.2

在一維空間上狀態為 $|\varphi\rangle$ 之運動粒子，求此粒子被觀測到位置介於 x 與 $x+dx$ 之間的機率為何？

解 因給出位置觀測結果為 x 之固有狀態為 $|u_\alpha\rangle=|x\rangle$，由上述量子公設四，此粒子被觀測到介於 x 至 $x+dx$ 之間的機率為

$$dP(x)=|\langle x|\varphi\rangle|^2\,dx=|\varphi(x)|^2\,dx$$

或說此狀態處在位置 x 上之機率密度為 $\rho(x)=|\varphi(x)|^2$。

例 7.3

一狀態為 $|\varphi\rangle$ 在直線上運動之粒子，求觀測到此粒子介於 0 至 a 之間的機率為多少？

解 由於觀測到粒子介於 0 至 a 之間的機率 $P(0\le x\le a)$，為觀測到粒子在 x 至 $x+dx$ 之間的機率 $dP(x)$ 之總和，其中 $0\le x\le a$，即

$$P(0\le x\le a)=\int_{P(0)}^{P(a)} dP(x)=\int_0^a |\langle x|\varphi\rangle|^2\,dx=\int_0^a |\varphi(x)|^2\,dx$$

例 7.4

一狀態為 $|\varphi\rangle$ 在三維空間運動之粒子，求在 x 軸上之 $[x_1,x_2]$ 區間中，發現此粒子的機率為何？

解 找到此粒子介於 $x_1\le x\le x_2$，而在 y 與 z 上不受限制，其機率為

$$\begin{aligned}P(x_1\le x\le x_2)&=P(x_1\le x\le x_2\ ,\ -\infty\le y\le\infty\ ,\ -\infty\le z\le\infty)\\&=\int dP(x,y,z)=\int_{x_2}^{x_1}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}|\langle x,y,z|\varphi\rangle|^2\,dz\,dy\,dx\\&=\int_{x_2}^{x_1}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi(x,y,z)|^2\,dz\,dy\,dx\end{aligned}$$

例 7.5

在時間 t=0 時，有 1000 個中子局限在 10^{-5} 公分的一維空間裡，其中有 100 個中子的能量處於 $4E_1$，900 個中子的能量攜帶 $225E_1$，E_1 為基態的能量。

(a) 建立一個具有上述性質之中子的狀態函數。

(b) 有多少個中子會在此空間的左半邊？

解 假設所有的中子都在 0 到 $a=10^{-5}$ 公分之間運動，則由式知可能之能階與波函數為

$$E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2=n^2E_1\ ,\ \varphi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$$

(a) 能量為 $4E_1$ 與 $225E_1$ 的中子，分別代表處在 $n=2$ 與 $n=15$ 之狀態，其出現機率分別為1/10與 9/10 ，故其中任一中子的狀態函數，由量子公設四，得

$$\varphi(x)=\sqrt{\frac{1}{10}}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi}{a}x+\sqrt{\frac{9}{10}}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{15\pi}{a}x$$

(b) 出現在左半邊之機率為各點機率點之總和或積分，即

$$P(0\le x\le\frac{a}{2})=\int_0^{a/2}|\varphi(x)|^2\,dx$$

$$=\frac{1}{10\pi}\int_0^{a/2}\sin^2\frac{2\pi}{a}xd(\frac{2\pi}{a}x)+\frac{6}{5\pi}\int_0^{a/2}\sin\frac{2\pi}{a}x\sin\frac{15\pi}{a}xd(\frac{\pi}{a}x)$$

$$+\frac{9}{5\pi}\int_0^{a/2}\sin^2\frac{15\pi}{a}xd(\frac{\pi}{a}x)=\frac{1}{20}+\frac{3}{5\pi}\left[\frac{1}{13}-\frac{1}{17}\right]+\frac{9}{20}\cong 0.5$$

對於在三維空間中運動的質點，如原子中之電子，當對它從事某一物理量（如位置）之觀測結果為連續值時，由量子公設四，所能明白掌握的是機率差分 $dP(r,\theta,\varphi)$，而觀測到出現在較大範圍的機率，則為此機率差分之和，即

$$P=\int dP \tag{7.82}$$

若欲求得電子出現在體積範圍 ΔV 之機率，由例 7.4 則為

$$P=\int_{\triangle v}dP(r,\theta,\varphi)=\int_{\triangle v}|\langle r,\theta,\phi|\psi\rangle|^2\,dV=\int_{\triangle v}\int_{\Omega}|\psi(r,\theta,\phi)|^2\,d\Omega\,r^2dr \tag{7.83}$$

另一方面，由**體積機率密度**（*probability volume density*）ρ_v之定義

$$\rho_v=\frac{dP}{dV} \tag{7.84}$$

及機率差分 dP 之意義，有

$$P=\int_{\triangle v}dP=\int_{\triangle v}\frac{dP}{dV}dV=\int_{\triangle v}\rho_v dV=\int_{\triangle v}\rho_v\,r^2drd\Omega \tag{7.85}$$

比較式(7.83)與(7.85)，故體積機率密度

$$\rho_v = \frac{dP}{dV} = |\psi(r,\theta,\varphi)|^2 \tag{7.86}$$

對似氫原子中處於某一穩定態之電子而言，由式(7.76)，則為

$$\rho_v = |R(r)Y_\ell^m(\theta,\varphi)|^2 \tag{7.87}$$

代表此電子出現在體積範圍 $\Delta V = r^2 dr\, d\Omega$ **之機率大小，除上其體積值** ΔV ，如式(7.84)所示。

而由**徑向機率密度**（*Probability radial density*） ρ_r 之定義

$$\rho_r = \frac{dP}{dr} \tag{7.88}$$

及機率差分 dP 之意義，

$$P = \int_{\Delta v} dP = \int_{\Delta v} \frac{dP}{dr} dr = \int_{\Delta v} \rho_r dr \tag{7.89}$$

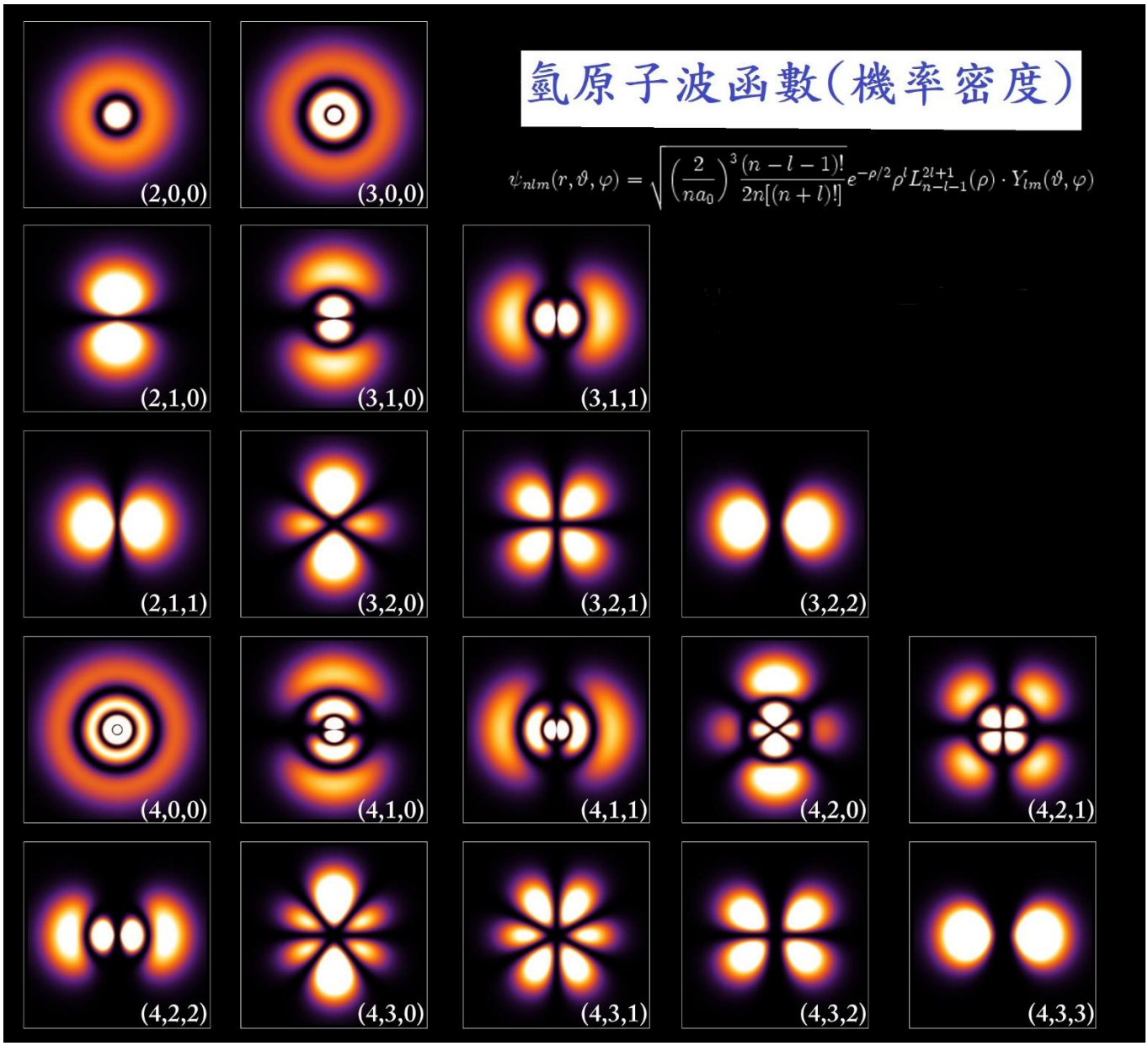
比較式(7.83)與(7.89)，故徑向機率密度

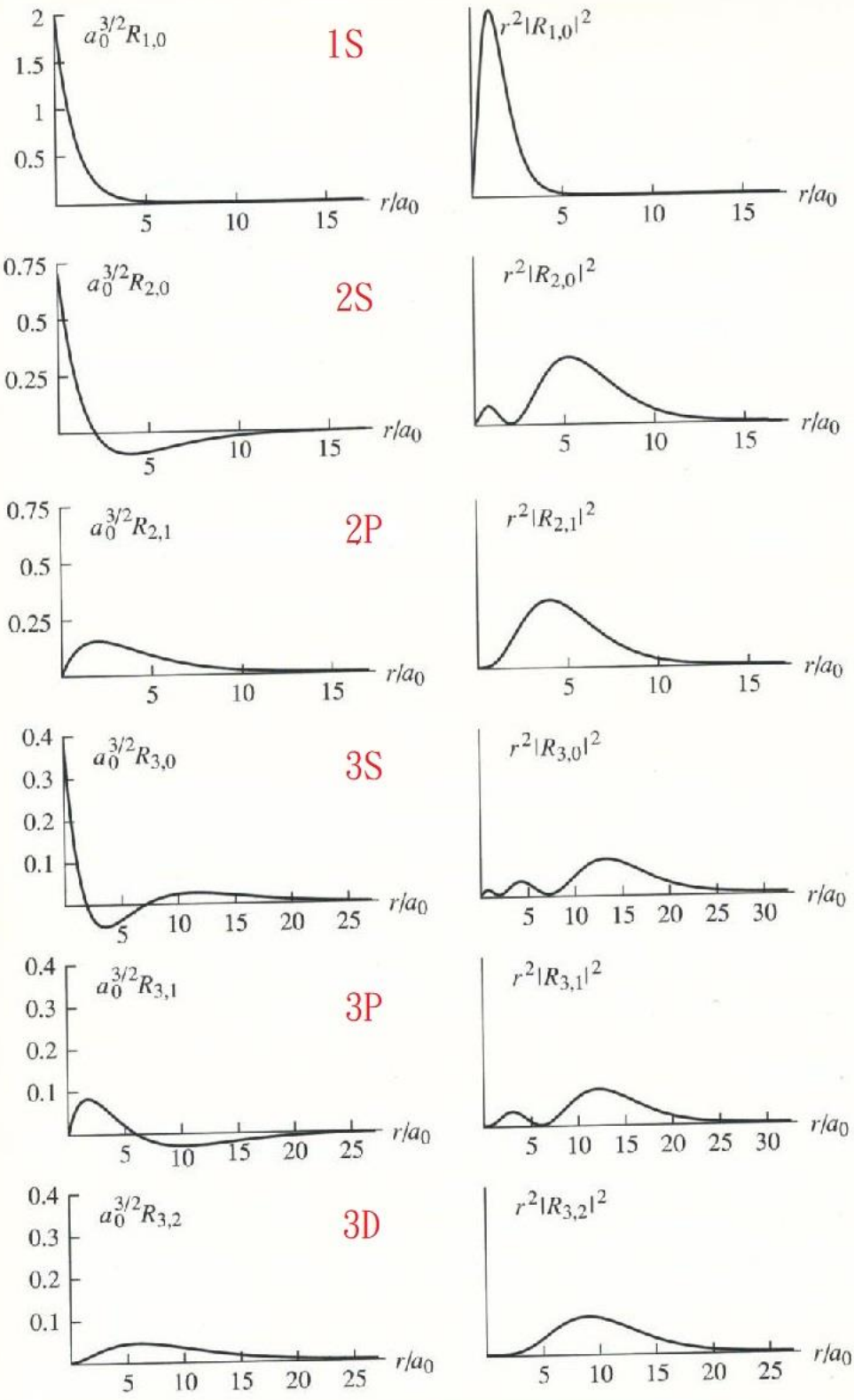
$$\rho_r = \frac{dP}{dr} = r^2 \int_\Omega |\psi(r,\theta,\varphi)|^2 \, d\Omega \tag{7.90}$$

對似氫原子中處於某一穩定態之電子而言，則為

$$\begin{aligned} \rho_r &= r^2 \int_\Omega |R(r)Y_\ell^m(\theta,\varphi)|^2 \, d\Omega \\ &= r^2 |R(r)|^2 \int_\Omega |Y_\ell^m(\theta,\varphi)|^2 \, d\Omega = r^2 |R(r)|^2 = |u(r)|^2 \end{aligned} \tag{7.91}$$

代表此電子出現在半徑範圍在 r **至** $r+\Delta r$ （或落在由半徑 r 至半徑 $r+\Delta r$ 之球殼內）**的機率值，除以其厚度** Δr 。


氫原子波函數(機率密度)
$\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi)=\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}}e^{-\rho/2}\rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)\cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$
(2,0,0)
(3,0,0)
(2,1,0)
(3,1,0)
(3,1,1)
(2,1,1)
(3,2,0)
(3,2,1)
(3,2,2)
(4,0,0)
(4,1,0)
(4,1,1)
(4,2,0)
(4,2,1)
(4,2,2)
(4,3,0)
(4,3,1)
(4,3,2)
(4,3,3)



Plots of the radial wave function $R_{n,l}(r)$ and the radial probability density $r^2|R_{n,l}(r)|^2$ for the wave functions in (10.43), (10.44), and (10.45).

比較式(7.83)與(7.85)，故體積機率密度

$$\rho_v = \frac{dP}{dV} = |\psi(r,\theta,\varphi)|^2 \tag{7.86}$$

對似氫原子中處於某一穩定態之電子而言，由式(7.76)，則為

$$\rho_v = |R(r)Y_\ell^m(\theta,\varphi)|^2 \tag{7.87}$$

代表此電子出現在體積範圍 $\Delta V = r^2 dr\, d\Omega$ **之機率大小，除上其體積值** ΔV ，如式(7.84)所示。

而由**徑向機率密度**（*Probability radial density*） ρ_r 之定義

$$\rho_r = \frac{dP}{dr} \tag{7.88}$$

及機率差分 dP 之意義，

$$P = \int_{\Delta v} dP = \int_{\Delta v} \frac{dP}{dr} dr = \int_{\Delta v} \rho_r dr \tag{7.89}$$

比較式(7.83)與(7.89)，故徑向機率密度

$$\rho_r = \frac{dP}{dr} = r^2 \int_\Omega |\psi(r,\theta,\varphi)|^2 \, d\Omega \tag{7.90}$$

對似氫原子中處於某一穩定態之電子而言，則為

$$\begin{aligned} \rho_r &= r^2 \int_\Omega |R(r)Y_\ell^m(\theta,\varphi)|^2 \, d\Omega \\ &= r^2 |R(r)|^2 \int_\Omega |Y_\ell^m(\theta,\varphi)|^2 \, d\Omega = r^2 |R(r)|^2 = |u(r)|^2 \end{aligned} \tag{7.91}$$

代表此電子出現在半徑範圍在 r **至** $r+\Delta r$ （或落在由半徑 r 至半徑 $r+\Delta r$ 之球殼內）**的機率值，除以其厚度** Δr 。

例 7.6

在時間 $t=0$ 時，氫原子處於組合態：

$$\psi(r,0)=\frac{4}{(2a_0)^{3/2}}\left[\frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{4\pi}}+A\cdot\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\left(-iY_1^1+Y_1^{-1}+\sqrt{7}Y_1^0\right)\right]$$

求電子出現於與質子距離 r，厚度為 dr 的球殼上的機率密度 ρ_r 為何？

解 電子出現在距離質子 r 至 $r+dr$ 球殼上的機率密度，即為徑向機率密度，

故 $\rho_r=r^2\int_\Omega|\psi(r,\theta,\varphi)|^2\,d\Omega$

$$=r^2\cdot\frac{16}{(2a_0)^3}\int_\Omega\left[\frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{4\pi}}+A\cdot\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\left(-iY_1^1+Y_1^{-1}+\sqrt{7}Y_1^0\right)\right]^2\,d\Omega$$

$$=\frac{16r^2}{(2a_0)^3}\left[e^{-2r/a_0}+A^2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2e^{-r/a_0}(1+1+7)\right]$$

$$=\frac{2}{a_0^3}\cdot r^2e^{-r/a_0}\left(e^{-r/a_0}+9A^2(r/a_0)^2\right)\text{（式中使用}\int_\Omega Y_\ell^{m*}Y_\ell^n d\Omega=\delta_{mn}\text{）}$$

例 7.7

具有能量為 E_2 狀態的氫原子，求其徑向機率密度的表示式。

解 因能量 E_2 之氫原子含有四個狀態，設其平均分配於其中，則

$$\psi_{n=2}(r,\theta,\varphi)=(\psi_{200}+\psi_{211}+\psi_{210}+\psi_{21-1})/\sqrt{4}$$

則由式(7.90)徑向機率密度

$$\rho_r=r^2\int_\Omega|\psi(\mathrm{r},\theta,\varphi)|^2\,d\Omega=\frac{r^2}{4}\int_\Omega|\psi_{200}+\psi_{211}+\psi_{210}+\psi_{21-1}|^2\,d\Omega$$

$$=\frac{r^2}{4}\left\{\int_\Omega\psi_{200}^*\psi_{200}\,d\Omega+\int_\Omega\psi_{211}^*\psi_{211}\,d\Omega+\int_\Omega\psi_{210}^*\psi_{210}\,d\Omega+\int_\Omega\psi_{21-1}^*\psi_{21-1}\,d\Omega\right\}$$

$$=\frac{r^2}{4}\{R_{20}^2(\mathrm{r})+3R_{21}^2(\mathrm{r})\}$$

$$=\frac{r^2}{4}\left\{\left(\frac{1}{2a_0}\right)^3\cdot4\cdot\left(1-\frac{r}{2a_0}\right)^2\cdot e^{-r/a_0}+3\cdot\left(\frac{1}{2a_0}\right)^3\cdot\frac{1}{3}\cdot\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\cdot e^{-r/a_0}\right\}$$

$$=\frac{r^2}{32}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3\cdot e^{-r/a_0}\left[\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2+\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right]$$

7.5 有解練習題

問題 7.1

今有一似氫原子的波函數為

$$\psi(r,\theta)=\frac{1}{18}\sqrt{\frac{2}{\pi}}Z^{3/2}(6-Zr)Zre^{-Zr/3}\cos\theta$$

其中 r 是以 a_0 為單位

(a) 求出各量子數 n，ℓ 和 m 的值

(b) 由 $\psi(r,\theta)$ 建立另一個波函數，具有相同的 n ℓ，但磁量子數為 $m+1$。

(c) 對處於狀態 ψ 且 $Z=1$ 的電子而言，若只問徑向距離，求此電子最可能出現在何處？

解 (a) 因 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 的指數部分均具有 $e^{-Zr/na}$ 或 $e^{-Zr/n}$（若 r 是以 a_0 為單位）的型式，故由 $e^{-Zr/3}$ 可知此狀態處於 $n=3$，而角動量量子數 ℓ，可由 $\hat{L}^2$ 作用在 $\psi(r,\theta)$ 上後，得

$$\hat{L}^2\psi(r,\theta)=\hat{L}^2 f(r)\cos\theta=\hbar^2\ f(r)\ (-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\frac{\partial}{\partial\theta}\cos\theta))$$

$$=\hbar^2 f(r)(\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta)^2)=2\hbar^2 f(r)\cos\theta=\ell(\ell+1)\hbar^2\psi(r,\theta)$$

故 $2=\ell(\ell+1)$ 或 $\ell=1$。

磁量子數 m，則利用 $\hat{L}_z$ 作用在 $\psi(r,\theta)$ 後，得

$$\hat{L}_z\psi(r,\theta)=-i\ \hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}(f(r)\cos\theta)=0=m\ \hbar\ \psi(r,\theta)$$

故 $m=0$。$\hat{L}_+\psi_m=\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}\psi_{m+1}=\sqrt{2}\psi_{m+1}$

(b) 若要建立一個新的似氫原子，且磁量子數為 $m+1$ 的波函數，我們可以利用上升運算子 $\hat{L}_+$ 來處理。因為 $\ell=1$，$m=0$

$$\hat{L}_+\psi_m=\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}\ \hbar\ \psi_{m+1}(r,\theta)=\sqrt{2}\hbar\ \psi_{m+1}(r,\theta)$$

又 $\hat{L}_+=\hat{L}_x+iL_y=i\ (\sin\varphi-i\cos\varphi)\frac{\partial}{\partial\theta}+i\ \hbar\ (\cos\varphi+i\sin\varphi)\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}$

可得 $\hat{L}_+\psi_{m=0}=\hbar\ e^{i\varphi}\frac{\partial}{\partial\theta}f(r)\cos\theta=-\ \hbar e^{i\varphi}f(r)\sin\theta$

量子公設四:測量值的機率

106-3-28 yao

(量子力學中的積分)

情況	量子化值(單一態)	量子化值(多重態)	連續值
機率	$P(a_n)=\|\langle u_n\|\varphi\rangle\|^2$	$P(a_n)=\sum_{i=1}^{\ell}\|\langle u_n^i\|\varphi\rangle\|^2$	$dP(x)=\|\langle x\|\varphi\rangle\|^2\,dx=\|\varphi(x)\|^2\,dx$ $P(a\le x\le b)=\int\|\varphi(x)\|^2\,dx$
機率密度	(無)	(無)	$\rho=dP(x)/dx=\|\varphi(x)\|^2$ $\rho_v=dP/dV=\|\varphi(r,\theta,\varphi)\|^2$
積分	有—對能量測量 有—對角動量測量, 狀態為$Y_l^m(\theta,\varphi)$時 無—對自旋角動量測量 狀態為$\|s,m_s\rangle$時	(同左)	必定要積分
原因	連續函數的內積定義	(同左)	對差分機率累加求和
程序	兩不同波函數 $\varphi(x)$, $u_n(x)$ 相乘平方後積分	(同左)	對給定的單一波函數$\varphi(x)$平方後 在不同位置上累加而積

~~~
~~~

7.5 有解練習題

問題 7.1

今有一似氫原子的波函數為

$$\psi(r,\theta)=\frac{1}{18}\sqrt{\frac{2}{\pi}}Z^{3/2}(6-Zr)Zre^{-Zr/3}\cos\theta$$

其中 r 是以 a_0 為單位

(a) 求出各量子數 n，ℓ 和 m 的值

(b) 由 $\psi(r,\theta)$ 建立另一個波函數，具有相同的 n ℓ，但磁量子數為 $m+1$。

(c) 對處於狀態 ψ 且 $Z=1$ 的電子而言，若只問徑向距離，求此電子最可能出現在何處？

解 (a) 因 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 的指數部分均具有 $e^{-Zr/na}$ 或 $e^{-Zr/n}$（若 r 是以 a_0 為單位）的型式，故由 $e^{-Zr/3}$ 可知此狀態處於 $n=3$，而角動量量子數 ℓ，可由 $\hat{L}^2$ 作用在 $\psi(r,\theta)$ 上後，得

$$\hat{L}^2\psi(r,\theta)=\hat{L}^2 f(r)\cos\theta=\hbar^2\ f(r)\ (-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\frac{\partial}{\partial\theta}\cos\theta))$$

$$=\hbar^2 f(r)(\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta)^2)=2\hbar^2 f(r)\cos\theta=\ell(\ell+1)\hbar^2\psi(r,\theta)$$

故 $2=\ell(\ell+1)$ 或 $\ell=1$。

磁量子數 m，則利用 $\hat{L}_z$ 作用在 $\psi(r,\theta)$ 後，得

$$\hat{L}_z\psi(r,\theta)=-i\ \hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}(f(r)\cos\theta)=0=m\ \hbar\ \psi(r,\theta)$$

故 $m=0$。$\hat{L}_+\psi_m=\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}\psi_{m+1}=\sqrt{2}\psi_{m+1}$

(b) 若要建立一個新的似氫原子，且磁量子數為 $m+1$ 的波函數，我們可以利用上升運算子 $\hat{L}_+$ 來處理。因為 $\ell=1$，$m=0$

$$\hat{L}_+\psi_m=\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}\ \hbar\ \psi_{m+1}(r,\theta)=\sqrt{2}\hbar\ \psi_{m+1}(r,\theta)$$

又 $\hat{L}_+=\hat{L}_x+iL_y=i\ (\sin\varphi-i\cos\varphi)\frac{\partial}{\partial\theta}+i\ \hbar\ (\cos\varphi+i\sin\varphi)\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}$

可得 $\hat{L}_+\psi_{m=0}=\hbar\ e^{i\varphi}\frac{\partial}{\partial\theta}f(r)\cos\theta=-\ \hbar e^{i\varphi}f(r)\sin\theta$

綜合以上，故

$$\psi_{m+1}=-\frac{1}{\sqrt{2}}f(r)\sin\theta\ e^{i\varphi}=-\frac{1}{18\sqrt{\pi}}Z^{3/2}(6-Zr)Zre^{-Zr/3}\sin\theta\ e^{i\varphi}$$

(c) 若只問徑向距離，則電子最可能出現在徑向機率密度

$$\rho_r=r^2\int_\Omega|\psi(r,\theta)|^2\,d\Omega=r^2\frac{4\pi/3}{162\pi}((6-r)re^{-r/3})^2=\frac{2}{243}r^2f^2(r)$$

最大值之處，亦為 $rf(r)$ 之極大值處，即

$$\frac{d}{dr}rf(r)=0=\frac{d}{dr}(6-r)r^2e^{-r/3}=e^{-r/3}(\frac{r^3}{3}-5r+12r)$$

$$\Rightarrow\quad r^2-15r+36=0\quad 或\quad r=12,\ 3$$

檢驗 $rf(r)$ 可知當 $r=12$ 時，會有最大值。所以，電子最可能出現在 $12a_0$ 處。(試證 $r^2f^2(r)$ 與 $rf(r)$ 產生極值之位置相同。)

問題 7.2

在 $n=2,\ \ell=1,\ m=0$ 的情況下，計算當氫原子的徑向機率密度，達到最大值時，r 會是多少？

解 對 $n=2$，$\ell=1$，$m=0$ 之徑向波函數為

$$R_{21}(r)=\frac{1}{2\sqrt{6}a_0^{5/2}}r^2e^{-r/2a_0}$$

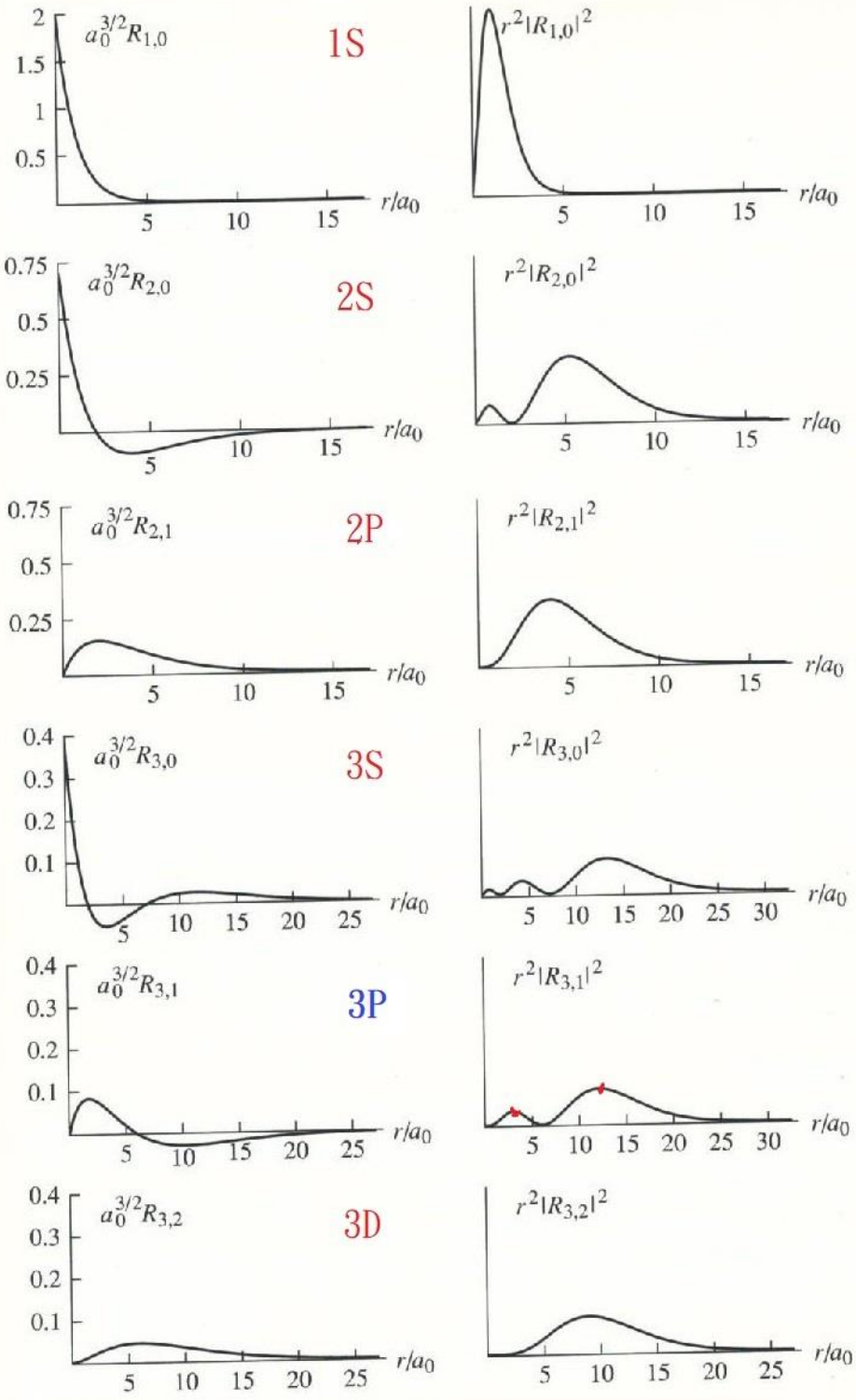
故由式(7.91)徑向機率密度為

$$P_{21}(r)=r^2|R_{21}(r)|^2=\frac{1}{24a_0^{5/2}}r^4e^{-r/a_0}$$

此機率密度之最大值發生在

$$\frac{dP_{21}(r)}{dr}=0\Rightarrow 4r^3-\frac{r^4}{a_0}=0\Rightarrow r=4a_0$$

或 $\frac{d}{dr}(rR_{21})=0\Rightarrow\frac{d}{dr}(r^2e^{-r/2a_0})=(2r-\frac{1}{2a_0}r^2)\,e^{-r/2a_0}=0\quad\Rightarrow\quad r=4a_0$



Plots of the radial wave function $R_{n,l}(r)$ and the radial probability density $r^2|R_{n,l}(r)|^2$ for the wave functions in (10.43), (10.44), and (10.45).

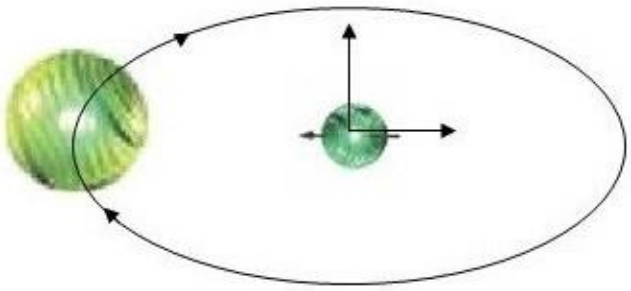
量子公設四:測量值的機率

106-3-28 yao

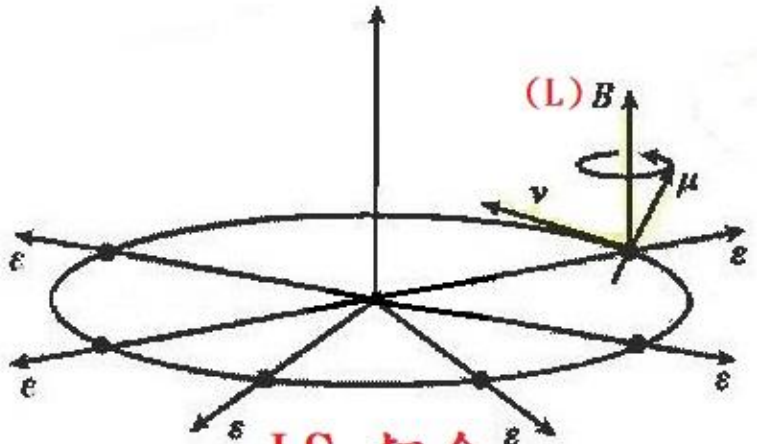
(量子力學中的積分)

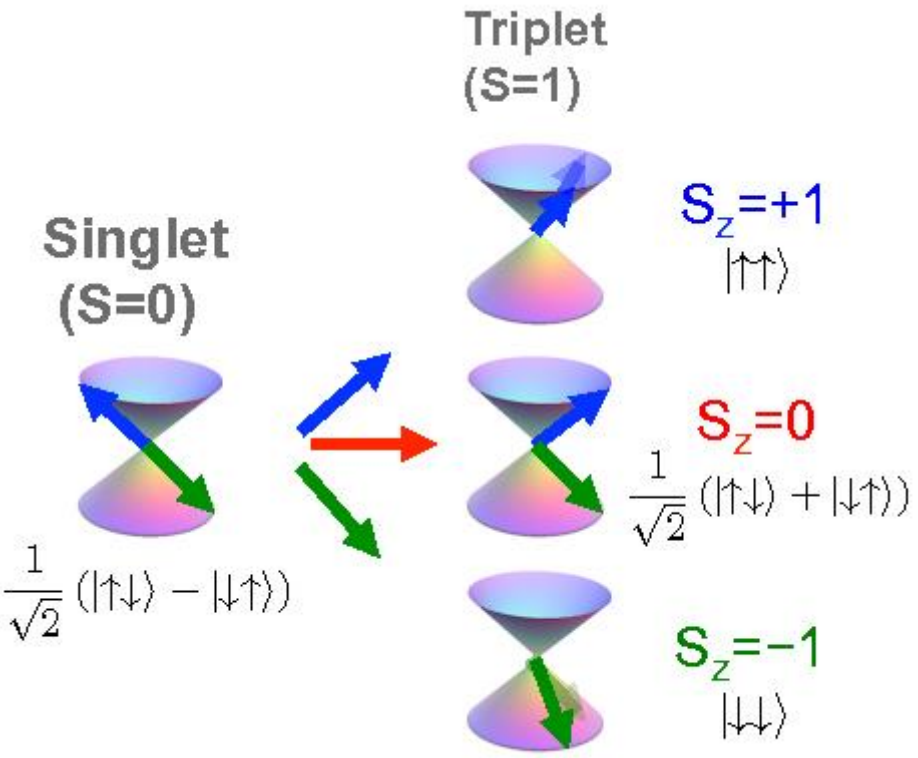
情況	量子化值(單一態)	量子化值(多重態)	連續值
機率	$P(a_n)=\|\langle u_n\|\varphi\rangle\|^2$	$P(a_n)=\sum_{i=1}^{\ell}\|\langle u_n^i\|\varphi\rangle\|^2$	$dP(x)=\|\langle x\|\varphi\rangle\|^2\,dx=\|\varphi(x)\|^2\,dx$ $P(a\le x\le b)=\int\|\varphi(x)\|^2\,dx$
機率密度	(無)	(無)	$\rho=dP(x)/dx=\|\varphi(x)\|^2$ $\rho_v=dP/dV=\|\varphi(r,\theta,\varphi)\|^2$
積分	有—對能量測量 有—對角動量測量, 狀態為 $Y_l^m(\theta,\varphi)$ 時 無—對自旋角動量測量 狀態為 $\|s,m_s\rangle$ 時	(同左)	**必定要積分**
原因	連續函數的**內積**定義	(同左)	對差分機率**累加求和**
程序	**兩不同波函數** $\varphi(x)$, $u_n(x)$ 相乘平方後積分	(同左)	對給定的**單一波函數** $\varphi(x)$ 平方後 在不同位置上累加而積

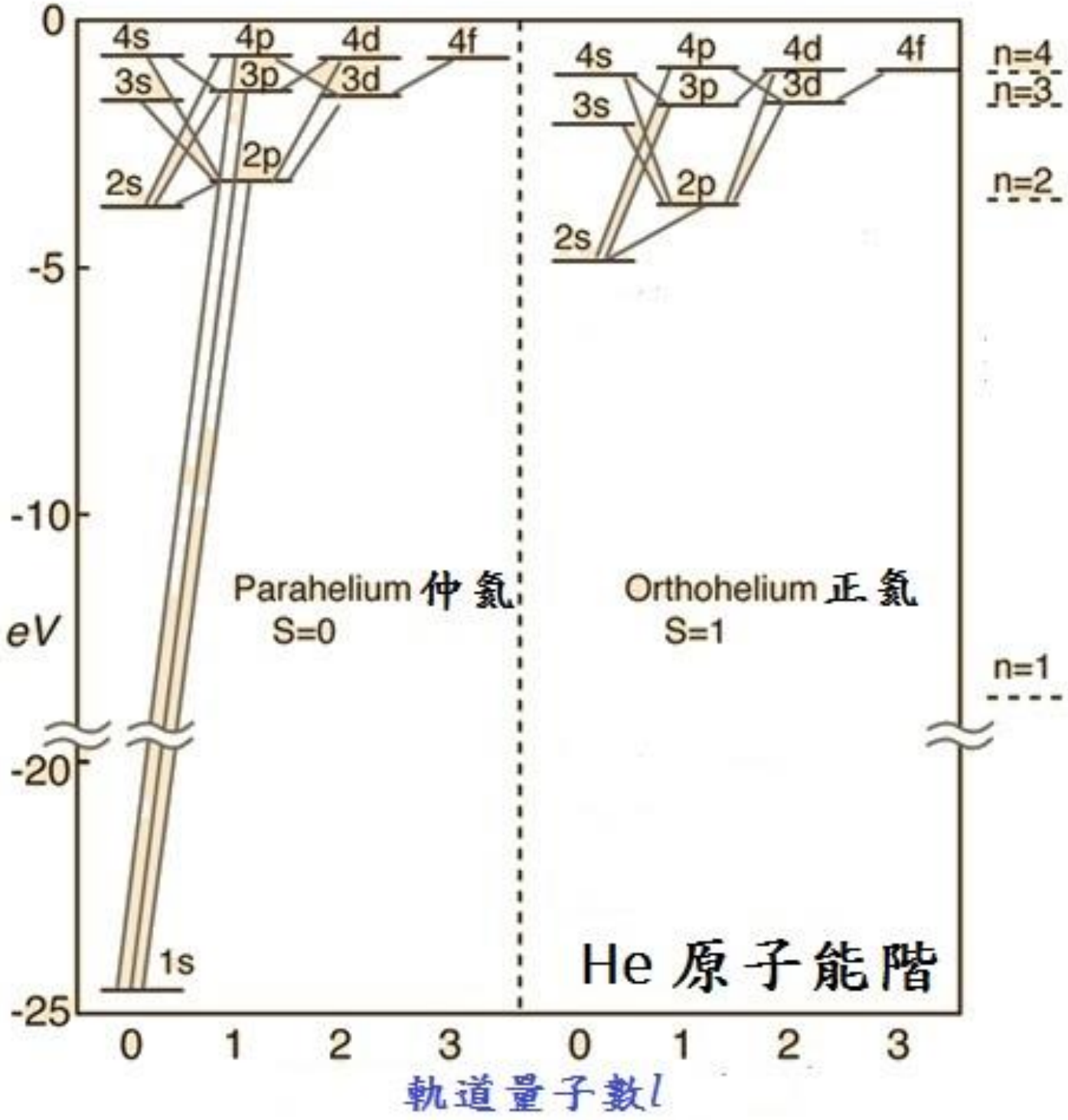
~~~
~~~

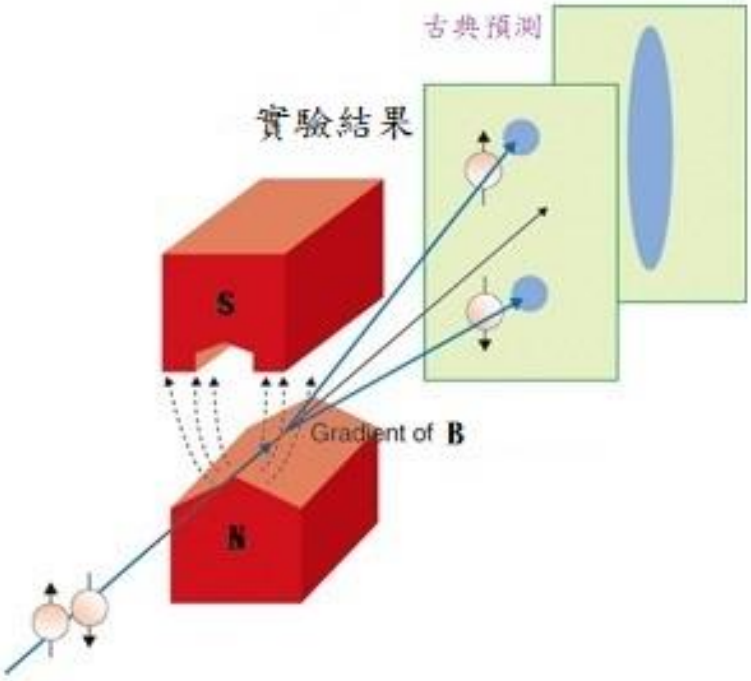


靜止於電子的慣性坐標

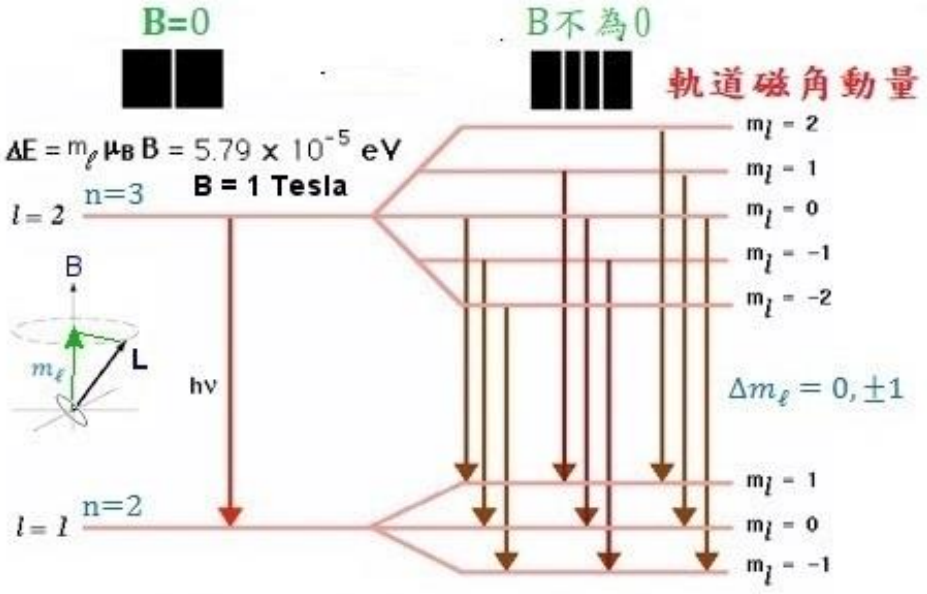

(L) B
ν
μ
LS 耦合


Triplet
(S=1)
Singlet
(S=0)
S_z=+1
$|\uparrow\uparrow\rangle$
S_z=0
$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$
S_z=−1
$|\downarrow\downarrow\rangle$
$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$

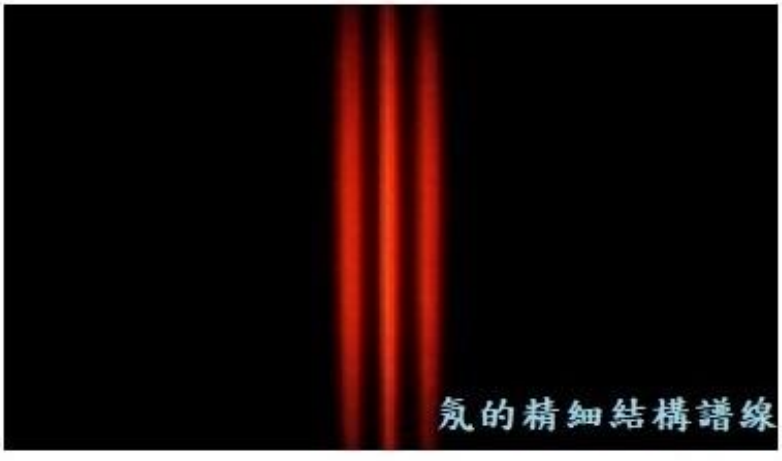

0
-5
-10
-20
-25
eV
4s
4p
4d
4f
3s
3p
3d
2p
2s
1s
n=4
n=3
n=2
n=1
Parahelium 仲氦
S=0
Orthohelium 正氦
S=1
He 原子能階
0
1
2
3
0
1
2
3
軌道量子数l

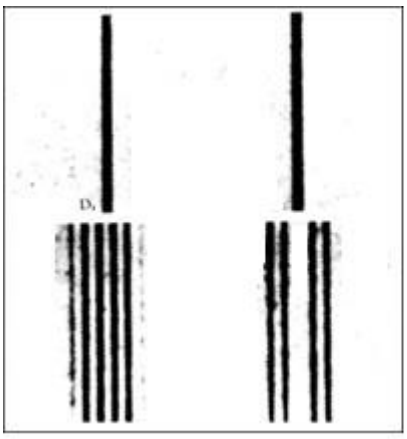


"正常"齊曼效應

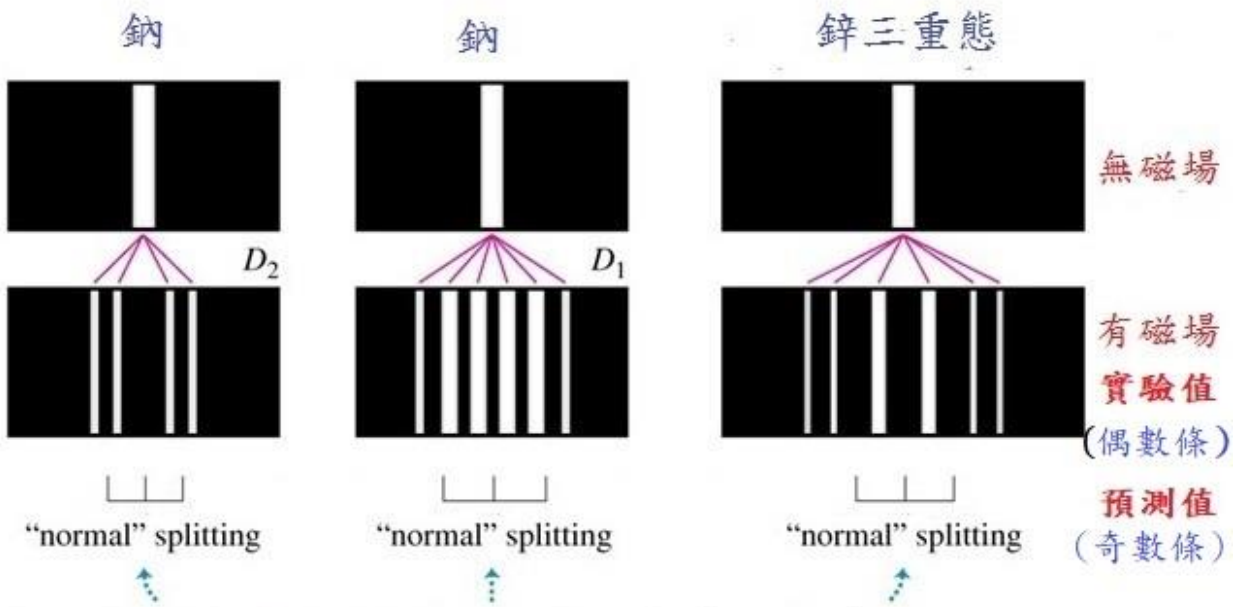


作用 $V \sim L \cdot B = BL_Z \sim Bm_l$





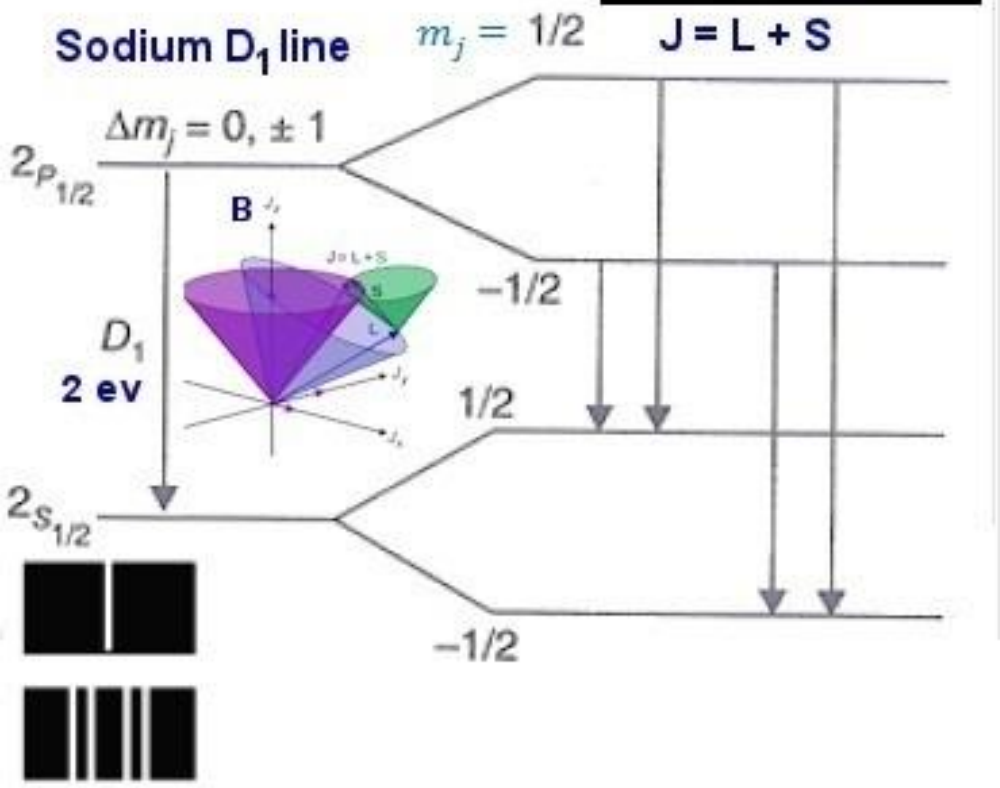
1896年　齊曼
所發現的原圖



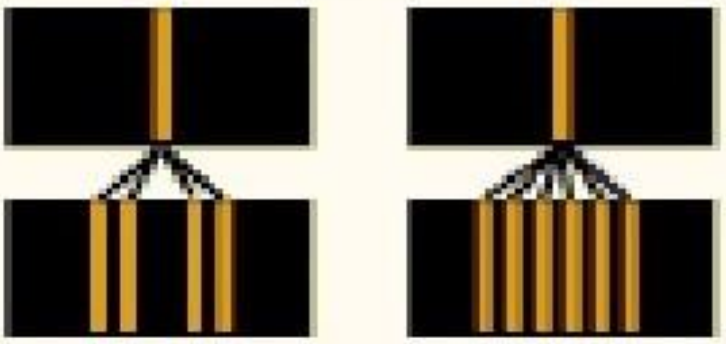
異常譜線--預測結果與實驗不符

"異常"齊曼效應

何謂 j ？

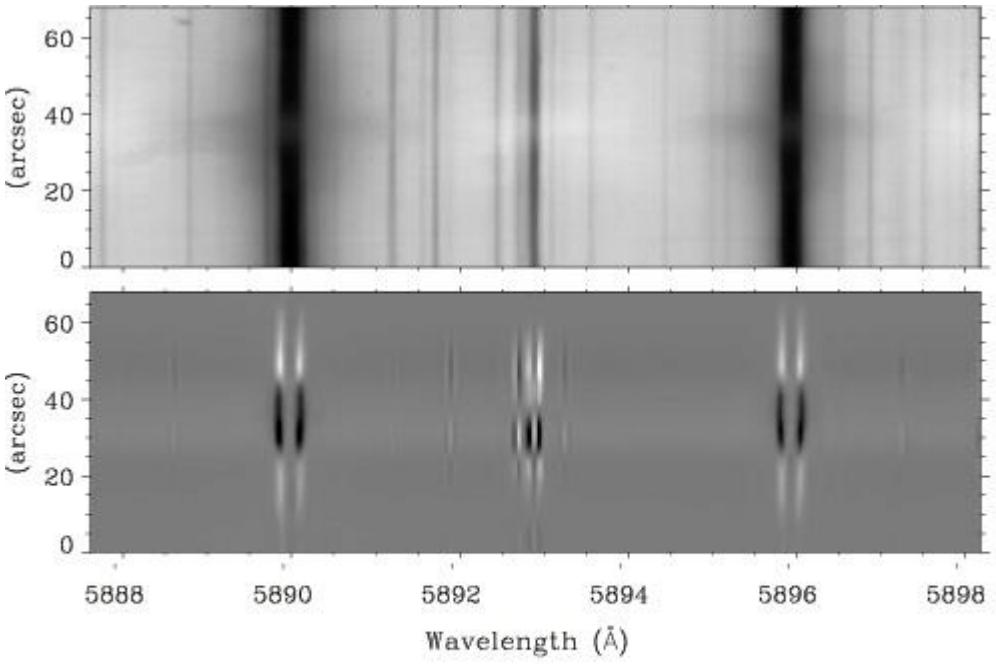


作用 $V \sim (L+S) \cdot B \sim BJ_z \sim Bm_j$

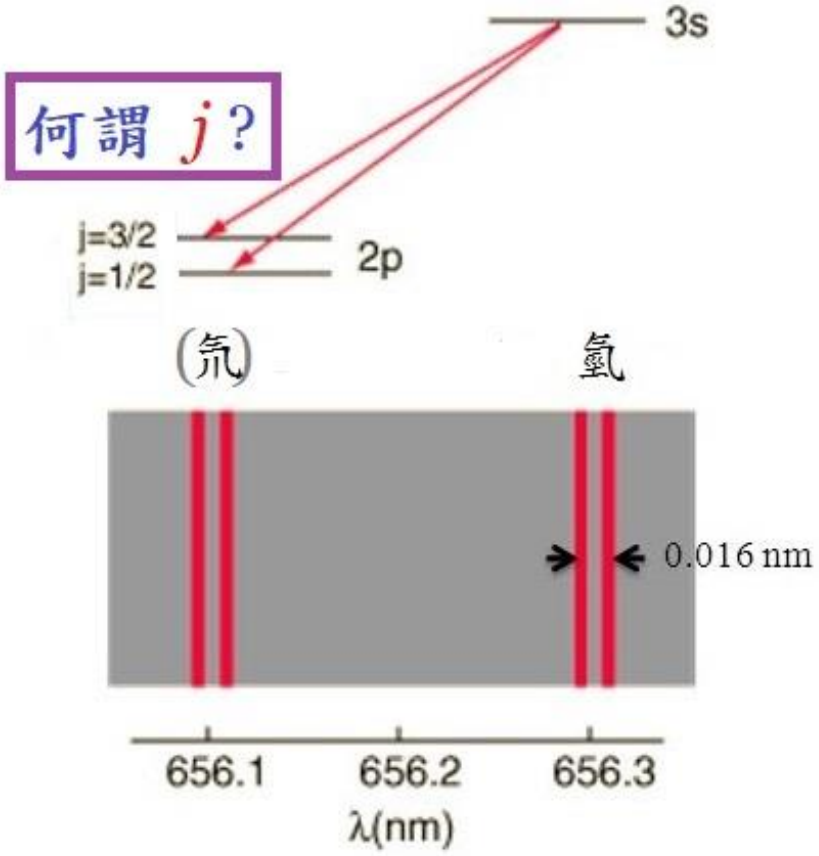


B=0

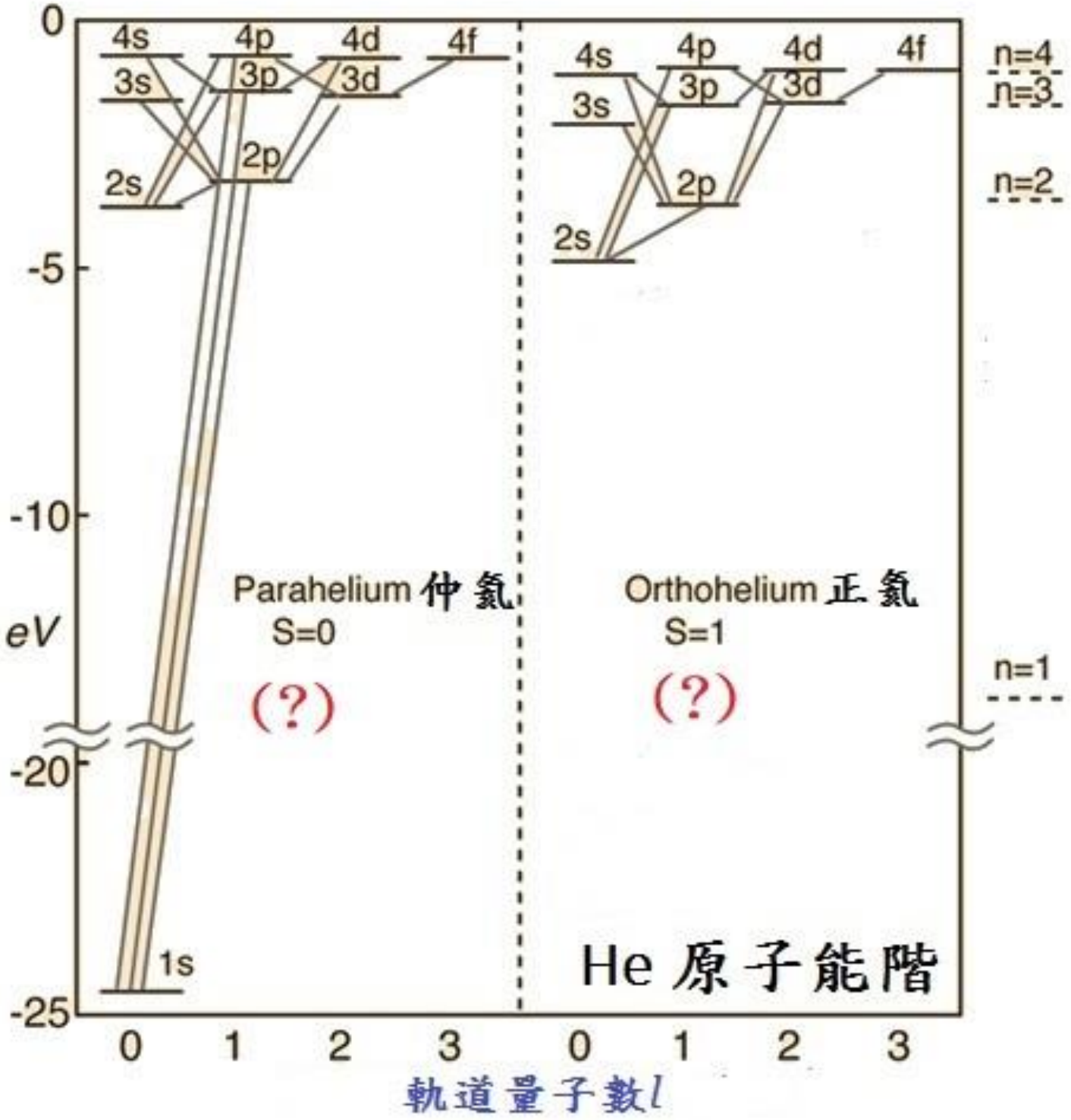
B≠0



高解析度下所見到的精細結構



氫原子的精細結構圖


0
-5
-10
-20
-25
eV
4s
4p
4d
4f
3s
3p
3d
2p
2s
1s
n=4
n=3
n=2
n=1
Parahelium 仲氦
S=0
(?)
Orthohelium 正氦
S=1
(?)
He 原子能階
0 1 2 3 0 1 2 3
軌道量子數l

簡言之，僅以二自旋在 z 方向投影運算子之固有值 ε_1 與 ε_2（或 m_1 與 m_2 ），來指定此四個角動量所代表的狀態即可，並不會帶來什麼模糊不清。現**定義總自旋**

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \tag{8.6}$$

為兩自旋角動量相加或兩自旋角動量之和，即

$$\hat{S}_x = \hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x}, \qquad \hat{S}_y = \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y}, \qquad \hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} \tag{8.7}$$

則**兩角動量相加後的運算子會是一角動量嗎**？因為

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = [\hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x}, \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y}] = [\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{1y}] + [\hat{S}_{2x}, \hat{S}_{2y}]$$

$$= i\hbar \hat{S}_{1z} + i\hbar \hat{S}_{2z} = i\hbar (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) = i\hbar \hat{S}_z \tag{8.8}$$

同理可證，所有其他的**遞迴關係** $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k$ **均成立**，**故** $\hat{S}$ **亦會是一角動量，且其固有值必為整數或半整數。**

Chapter 8

角動量的合成

在鈣原子裡，最外層有兩個價電子 $\hat{S}_1 = 1/2$ 、 $\hat{S}_2 = 1/2$ ，然而我們能偵測得到的則是單一態（總自旋為 0）以及三重態（總自旋為 1）。亦即，只有總自旋角動量 $\hat{S}_1 + \hat{S}_2$ 是運動常量，或是好的量子數。所以，一般而言任意兩個角動量 $\hat{J}_1$ 和 $\hat{J}_2$ ，雖與其相對應在 z 軸方向的投影運算子 $\hat{J}_{1z}$ 和 $\hat{J}_{2z}$ 共享有相同的固有態。但是 $\hat{J}_1$ 和 $\hat{J}_2$ 並非運動常量，只有總角動量 $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ 才是運動常量。在這一章中，我們將試著：

1. 建立一種新的基底，此基底是由總角動量 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的固有狀態構成。
2. 找出總角動量 $\hat{J}^2$ 、$\hat{J}_z$ 與個別角動量 $\hat{J}_{1z}$ 、$\hat{J}_{2z}$ 之間的關係。
3. 找出總角動量 $\hat{J}^2$ 的固有值 j 或 $j(j+1)\hbar^2$ 之限制條件。

8.1 兩自旋角動量的合成

(一) 問題的陳述

有兩個自旋皆為 1/2 的粒子，茲以 $\hat{S}_1 = 1/2$ 、 $\hat{S}_2 = 1/2$ 來表示。因每一粒子之 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}\}$ 或 $\{\hat{S}_2^2, \hat{S}_{2z}\}$ 各自形成 *C.S.C.O.*，且二粒子天生內定（*intrinsic*）的自旋狀態均各自獨立，不受另一粒子之影響，故 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}\}$ 亦可形成一組 *C.S.C.O.*，即其固有狀態可以

$$\{|(s_1, s_2)\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\} = \{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\} = \{|+,+\rangle, |+,-\rangle, |-,+\rangle, |-,-\rangle\}$$

或

$$\{|s_1, s_2, m_1, m_2\rangle\} = \{|m_1, m_2\rangle\} = \left\{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\right\} \quad (8.1)$$

表示。

式中 $s_1 = 1/2$ ， $s_2 = 1/2$ 的標示可省略， ε_1 與 ε_2 表第 1 與第 2 質點之自旋向上或向下， m_1 與 m_2 表第 1 與第 2 質點之自旋投影值為 $1/2$ 或 $-1/2$ 。兩者所代表之物理意義完全等同，可任取一種表示。其中

$$\hat{S}_1^2 \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \hat{S}_z^2 \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle \tag{8.2}$$

$$\hat{S}_{1z} \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \varepsilon_1 \hbar \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle, \quad \hat{S}_{2z} \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \varepsilon_2 \hbar \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle \tag{8.3}$$

或

$$\hat{S}_1^2 \,|m_1, m_2\rangle = \hat{S}_2^2 \,|m_1, m_2\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \,|m_1, m_2\rangle \tag{8.4}$$

$$\hat{S}_{1z} \,|m_1, m_2\rangle = m_1 \hbar \,|m_1, m_2\rangle, \quad \hat{S}_{2z} \,|m_1, m_2\rangle = m_2 \hbar \,|m_1, m_2\rangle \tag{8.5}$$

簡言之，僅以二自旋在 z 方向投影運算子之固有值 ε_1 與 ε_2（或 m_1 與 m_2 ），來指定此四個角動量所代表的狀態即可，並不會帶來什麼模糊不清。現**定義總自旋**

$$\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 \tag{8.6}$$

為兩自旋角動量相加或兩自旋角動量之和，即

$$\hat{S}_x = \hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x}, \qquad \hat{S}_y = \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y}, \qquad \hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} \tag{8.7}$$

則**兩角動量相加後的運算子會是一角動量嗎**？因為

$$\begin{aligned}[\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= [\hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x}, \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y}] = [\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{1y}] + [\hat{S}_{2x}, \hat{S}_{2y}] \\ &= i\hbar \hat{S}_{1z} + i\hbar \hat{S}_{2z} = i\hbar (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) = i\hbar \hat{S}_z \end{aligned} \tag{8.8}$$

同理可證，所有其他的**遞迴關係** $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k$ **均成立，故** $\hat{\boldsymbol{S}}$ **亦會是一角動量，且其固有值必為整數或半整數。**

總角動量運算子建立之後，它可與那些運算子配合，以獲得最多訊息？或可提問： $\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2$ 與總角動量 $\hat{S}^2$ ，及其投影運算子 $\hat{S}_z$ 可否形成 — *C.S.C.O.*？

由式(6.16)與(6.17)， $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$ 與其 z 軸方向之投影運算子 $\hat{S}_z$ 可交換，即 $[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$ 。又由

$$\hat{S}^2 = \hat{\boldsymbol{S}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} = (\hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2) \cdot (\hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2) = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\,\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 \tag{8.9}$$

而
$$\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 = \hat{S}_{1x}\,\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\,\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\,\hat{S}_{2z} \tag{8.10}$$

因

$$\begin{aligned}[\hat{S}_1^2, \hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2] &= [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}] \\ &= [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1x}]\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1x}[\hat{S}_1^2, \hat{S}_{2x}] + \cdots + [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}]\hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1z}[\hat{S}_1^2, \hat{S}_{2z}] \\ &= 0 \end{aligned} \tag{8.11}$$

故
$$[\hat{S}_1^2, \hat{S}^2] = [\hat{S}_1^2, \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\,\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2] = 0 \tag{8.12}$$

同理
$$[\hat{S}_2^2, \hat{S}^2] = 0 \tag{8.13}$$

此外

$$[\hat{S}_1^2, \hat{S}_z] = [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}] + [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{2z}] = 0 \tag{8.14}$$

同理
$$[\hat{S}_2^2, \hat{S}_z] = 0 \tag{8.15}$$

因 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, S_z\}$ 運算之間所有的六個交換關係，均為 0，所以 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 可形成 *C.S.C.O.*。由 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 出發，其中 $\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2$，則：

$\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ **之固有態可表為** $|s_1, s_2, S, M\rangle = |S, M\rangle$

式中 $s_1 = \frac{1}{2}$，$s_2 = \frac{1}{2}$ 的標示可省略。此狀態滿足的固有值方程式為：

$$\hat{S}_1^2 |S, M\rangle = \hat{S}_2^2 |S, M\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |S, M\rangle \tag{8.16}$$

$$\hat{S}^2 |S, M\rangle = S(S+1)\hbar^2 |S, M\rangle \tag{8.17}$$

$$\hat{S}_z |S, M\rangle = M\hbar |S, M\rangle \tag{8.18}$$

我們接著將討論總角動量式中 $\hat{S}$ 、$\hat{S}_z$ 之固有值 S 及 M 為何？以及狀態 $|S_1, M\rangle$ 如何以 $|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle \dashv |m_1, m_2\rangle$ 來表示？

(二) $\hat{S}_z$ 的固有值以及它們的退化度

因為

$$[\hat{S}_z,\hat{S}_{1z}]=[\hat{S}_z,\hat{S}_{2z}]=[\hat{S}_z,\hat{S}_1^2]=[\hat{S}_z,\hat{S}_2^2]=0 \tag{8.19}$$

$\hat{S}_z$ 與 $\{\hat{S}_1^2,\hat{S}_2^2,\hat{S}_{1z},\hat{S}_{2z}\}$ 中任一運算子可交換，故狀態

$$|s_1,s_2,m_1,m_2\rangle = |m_1,m_2\rangle$$

亦為 $\hat{S}_z$ 之固有態，且

$$\begin{aligned}\hat{S}_z|m_1,m_2\rangle &= (\hat{S}_{1z}+\hat{S}_{2z})|m_1,m_2\rangle \\ &= (m_1+m_2)\hbar|m_1,m_2\rangle = M\hbar|m_1,m_2\rangle\end{aligned} \tag{8.20}$$

所以

$$M=\begin{cases}+1 & m_1,m_2=1/2,1/2 & |+,+\rangle \\ -1 \quad 若 & m_1,m_2=-1/2,-1/2 \quad 或 & |-,-\rangle \\ 0 & m_1,m_2=1/2,-1/2 & |+,-\rangle,|-,+\rangle\end{cases} \tag{8.21}$$

例如

$$\hat{S}_z|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\hbar|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\hbar\,(|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle+0|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle+0|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle+0|-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle)$$

四個基底前之係數 1, 0, 0, 0 為運算子 $\hat{S}_z$ 矩陣之第一行元素，餘皆類同。故 $\hat{S}_z$ 在以 $|m_1,m_2\rangle$ 為基底的矩陣表示為

$$\hat{S}_z=\hbar\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&0&0&0\\0&0&0&0\\0&0&0&-1\end{pmatrix} \tag{8.22}$$

(三) $\hat{S}^2$ 對角化

因為 $[\hat{S}^2,\hat{S}_{1z}]\neq 0$ ，$[\hat{S}^2,\hat{S}_{2z}]\neq 0$ ，故 $|m_1,m_2\rangle$ 並非 $\hat{S}^2$ 之固有狀態，或 $\hat{S}^2$ 在以 $|m_1,m_2\rangle$ 為基底的矩陣表示並非對角線形式。因

$$\hat{\boldsymbol{S}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{S}}_2=\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x}+\hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y}+\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}=\frac{1}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-}+\hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+})+\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} \tag{8.23}$$

Department of Physics, National Taiwan Normal University

Quantum Mechanics – Midterm-I Exam *10:20-11:10 a.m.* *4/11/2017*

1. The wave function of a particle subjected to a spherically symmetrical potential is given by

$$\psi(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} z e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)^{1/2}}.$$

   (a) Is ψ an eigenfunction of L^2? Why? (10%)

   (b) What are the possibilities for the particle to be found in various m state? (10%)

2. Calculate the energy eigenvalues of an axially symmetric rotator and find the degeneracy of each energy level. The Hamiltonian of an axially symmetric rotator is given by

$$\hat{\mathbf{H}} = \frac{\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2}{2I_1} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_2},$$

   where I_1 and I_2 are the moment of inertia. (20%)

3. An electron is in the spin state

$$|\chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

   What are the probabilities of getting $+\hbar/2$ and $-\hbar/2$, if you measure $\hat{S}_x$ on $|\chi\rangle$ state? (25%)

4. A hydrogen atom is at the following state

$$\psi(r) = \frac{1}{(2a)^{3/2}} [\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r/a} + A\frac{r}{a} e^{-r/2a} Y_1^1]$$

   (a) What is the value of the normalization constant A? (10%)

   (b) What is the probability density that the electron is found between the radius r and $r + dr$ from the proton? (10%)

   (c) Where is the most probable position that the electron locates? (15%)

Appendix :

(A) The angular momentum operators for $\mathbf{J} = \mathbf{1/2}$ are

$$J_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

(B) The angular momentum operators for $\mathbf{J} = \mathbf{1}$ are

$$J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad J_z = \hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

(C) $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = n!/a^{n+1}$, $\int_{-\infty}^\infty x e^{-a^2x^2} dx = 1/a^2$, $\int_{-\infty}^\infty x^2 e^{-a^2x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^3}$.

(D) Spherical harmonics functions:

师大物理系 量力 期中考一 卷解答 4-11-2017

1. 由 Spherical harmonics $x-iy=2\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\cdot r Y_1^{-1}$, $x+iy=-2\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r Y_1^{1}$

$\Rightarrow x=\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_1^{-1}-Y_1^{1})$

故 $\psi(x,y,z)=\sqrt{\frac{2}{3}} r e^{-r}(Y_1^{-1}-Y_1^{1})=f(r)(Y_1^{-1}-Y_1^{1})$

(a) $f(r)$ 与 L^2 无关，Y_l^m 皆为 L^2 之固有状态，因此 ψ 为 L^2 之固有态

(b) $m=1$ 或 -1，机率比为 $1:1$.

2. $L_x^2+L_y^2=L^2-L_z^2$ 整理後 $\hat{H}=\frac{1}{2I_1}\hat{L}^2+(\frac{1}{2I_2}-\frac{1}{2I_1})L_z^2$

能階为 $E_{lm}=\frac{1}{2I_1}l(l+1)\hbar^2+(\frac{1}{2I_2}-\frac{1}{2I_1})m^2\hbar^2$

3. $\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$ 其固有值为 $\hbar/2$ 及 $-\hbar/2$，对应之状态为 $|+\rangle_x=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$

$|-\rangle_x=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$

因此测得 $\hbar/2$ 之机率分别为

$P(+)_x=|\langle +|\chi\rangle|^2=|\frac{1}{\sqrt{2}}(1\ 1)\frac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix}2\\1\end{pmatrix}|^2=|\frac{3}{\sqrt{10}}|^2=\frac{9}{10}$

$P(-)_x=|\langle -|\chi\rangle|^2=|\frac{1}{\sqrt{2}}(1\ -1)\frac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix}2\\1\end{pmatrix}|^2=|\frac{1}{\sqrt{10}}|^2=\frac{1}{10}$

4. (a) $\psi_{200}=\frac{2}{(2a)^{3/2}}(1-r/2a)e^{-r/2a}Y_0^0$

径向机率密度 $P_r=r^2\int_\Omega|\psi_{200}|^2 d\Omega=\frac{r^2}{2a^3}(1-r/2a)^2e^{-r/a}$

(b)

$$\frac{d}{dr}P_r=0=\frac{1}{2a^3}\left[2r(1-\frac{r}{2a})^2+r^2\cdot 2(1-\frac{r}{2a})(\frac{-1}{2a})+r^2(1-\frac{r}{2a})^2(\frac{-1}{a})\right]e^{-r/a}$$

$$=\frac{1}{2a^3}\frac{1}{2a^2}r(1-\frac{r}{2a})(4a^2-6ra+r^2)e^{-r/a}$$

$$=\frac{1}{4a^5}r(1-\frac{r}{2a})[r-(3-\sqrt{5})a][r-(3+\sqrt{5})a]$$

故 $r=0$, $2a$, $(3-\sqrt{5})a$ 与 $(3+\sqrt{5})a$ 有极值

其中 $\psi_{200}(0)=0=\psi_{200}(2a)$, $r=(3-\sqrt{5})a=0.76a$ 与 $(3+\sqrt{5})a=5.24a$ 有极大值

Chapter

8 角動量的合成

在鈣原子裡，最外層有兩個價電子 $\hat{S}_1 = 1/2$ 、 $\hat{S}_2 = 1/2$ ，然而我們能偵測得到的則是單一態（總自旋為 0）以及三重態（總自旋為 1）。亦即，只有總自旋角動量 $\hat{S}_1 + \hat{S}_2$ 是運動常量，或是好的量子數。所以，一般而言任意兩個角動量 $\hat{J}_1$ 和 $\hat{J}_2$ ，雖與其相對應在 z 軸方向的投影運算子 $\hat{J}_{1z}$ 和 $\hat{J}_{2z}$ 共享有相同的固有態。但是 $\hat{J}_1$ 和 $\hat{J}_2$ 並非運動常量，只有總角動量 $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ 才是運動常量。在這一章中，我們將試著：

1. 建立一種新的基底，此基底是由總角動量 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的固有狀態構成。
2. 找出總角動量 $\hat{J}^2$ 、$\hat{J}_z$ 與個別角動量 $\hat{J}_{1z}$ 、$\hat{J}_{2z}$ 之間的關係。
3. 找出總角動量 $\hat{J}^2$ 的固有值 j 或 $j(j+1)\hbar^2$ 之限制條件。

8.1 兩自旋角動量的合成

(一) 問題的陳述

有兩個自旋皆為 1/2 的粒子，茲以 $\hat{S}_1 = 1/2$ 、 $\hat{S}_2 = 1/2$ 來表示。因每一粒子之 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}\}$ 或 $\{\hat{S}_2^2, \hat{S}_{2z}\}$ 各自形成 *C.S.C.O.*，且二粒子天生內定（*intrinsic*）的自旋狀態均各自獨立，不受另一粒子之影響，故 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}\}$ 亦可形成一組 *C.S.C.O.*，即其固有狀態可以

$$\begin{aligned} &\{|(s_1, s_2)\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\} = \{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\} = \{|+,+\rangle, |+,-\rangle, |-,+\rangle, |-,-\rangle\} \\ \text{或} \quad &\{|s_1, s_2, m_1, m_2\rangle\} = \{|m_1, m_2\rangle\} \\ &= \left\{|\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle, |\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle, |-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle, |-\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle\right\} \end{aligned} \tag{8.1}$$

表示。

式中 $s_1 = 1/2$ ， $s_2 = 1/2$ 的標示可省略， ε_1 與 ε_2 表第 1 與第 2 質點之自旋向上或向下， m_1 與 m_2 表第 1 與第 2 質點之自旋投影值為 $1/2$ 或 $-1/2$ 。兩者所代表之物理意義完全等同，可任取一種表示。其中

$$\hat{S}_1^2 \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \hat{S}_z^2 \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle \tag{8.2}$$

$$\hat{S}_{1z} \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \varepsilon_1 \hbar \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle, \quad \hat{S}_{2z} \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \varepsilon_2 \hbar \,|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle \tag{8.3}$$

或

$$\hat{S}_1^2 \,|m_1, m_2\rangle = \hat{S}_2^2 \,|m_1, m_2\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \,|m_1, m_2\rangle \tag{8.4}$$

$$\hat{S}_{1z} \,|m_1, m_2\rangle = m_1 \hbar \,|m_1, m_2\rangle, \quad \hat{S}_{2z} \,|m_1, m_2\rangle = m_2 \hbar \,|m_1, m_2\rangle \tag{8.5}$$

簡言之，僅以二自旋在 z 方向投影運算子之固有值 ε_1 與 ε_2（或 m_1 與 m_2 ），來指定此四個角動量所代表的狀態即可，並不會帶來什麼模糊不清。現**定義總自旋**

$$\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 \tag{8.6}$$

為兩自旋角動量相加或兩自旋角動量之和，即

$$\hat{S}_x = \hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x}, \qquad \hat{S}_y = \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y}, \qquad \hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} \tag{8.7}$$

則**兩角動量相加後的運算子會是一角動量嗎**？因為

$$\begin{aligned}[\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= [\hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x}, \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y}] = [\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{1y}] + [\hat{S}_{2x}, \hat{S}_{2y}] \\ &= i\hbar \hat{S}_{1z} + i\hbar \hat{S}_{2z} = i\hbar (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) = i\hbar \hat{S}_z\end{aligned} \tag{8.8}$$

同理可證，所有其他的**遞迴關係** $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k$ **均成立**，**故** $\hat{\boldsymbol{S}}$ **亦會是一角動量，且其固有值必為整數或半整數。**

總角動量運算子建立之後，它可與那些運算子配合，以獲得最多訊息？或可提問： $\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2$ 與總角動量 $\hat{S}^2$ ，及其投影運算子 $\hat{S}_z$ 可否形成 — *C.S.C.O.*？

由式(6.16)與(6.17)， $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$ 與其 z 軸方向之投影運算子 $\hat{S}_z$ 可交換，即 $[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$ 。又由

$$\hat{S}^2 = \hat{\boldsymbol{S}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} = (\hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2) \cdot (\hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2) = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\,\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 \tag{8.9}$$

而
$$\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 = \hat{S}_{1x}\,\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\,\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\,\hat{S}_{2z} \tag{8.10}$$

因

$$\begin{aligned}[\hat{S}_1^2, \hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2] &= [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}] \\ &= [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1x}]\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1x}[\hat{S}_1^2, \hat{S}_{2x}] + \cdots + [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}]\hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1z}[\hat{S}_1^2, \hat{S}_{2z}] \\ &= 0 \end{aligned} \tag{8.11}$$

故
$$[\hat{S}_1^2, \hat{S}^2] = [\hat{S}_1^2, \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\,\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2] = 0 \tag{8.12}$$

同理
$$[\hat{S}_2^2, \hat{S}^2] = 0 \tag{8.13}$$

此外

$$[\hat{S}_1^2, \hat{S}_z] = [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}] + [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{2z}] = 0 \tag{8.14}$$

同理
$$[\hat{S}_2^2, \hat{S}_z] = 0 \tag{8.15}$$

因 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, S_z\}$ 運算之間所有的六個交換關係，均為 0，所以 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 可形成 *C.S.C.O.*。由 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 出發，其中 $\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2$，則：

$\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ **之固有態可表為** $|s_1, s_2, S, M\rangle = |S, M\rangle$

式中 $s_1 = \frac{1}{2}$，$s_2 = \frac{1}{2}$ 的標示可省略。此狀態滿足的固有值方程式為：

$$\hat{S}_1^2 |S, M\rangle = \hat{S}_2^2 |S, M\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |S, M\rangle \tag{8.16}$$

$$\hat{S}^2 |S, M\rangle = S(S+1)\hbar^2 |S, M\rangle \tag{8.17}$$

$$\hat{S}_z |S, M\rangle = M\hbar |S, M\rangle \tag{8.18}$$

我們接著將討論總角動量式中 $\hat{S}$ 、$\hat{S}_z$ 之固有值 S 及 M 為何？以及狀態 $|S_1, M\rangle$ 如何以 $|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle \dashv m_1, m_2\rangle$ 來表示？

(二) $\hat{S}_z$ 的固有值以及它們的退化度

因為

$$[\hat{S}_z,\hat{S}_{1z}]=[\hat{S}_z,\hat{S}_{2z}]=[\hat{S}_z,\hat{S}_1^2]=[\hat{S}_z,\hat{S}_2^2]=0 \tag{8.19}$$

$\hat{S}_z$ 與 $\{\hat{S}_1^2,\hat{S}_2^2,\hat{S}_{1z},\hat{S}_{2z}\}$ 中任一運算子可交換，故狀態

$$|s_1,s_2,m_1,m_2\rangle = |m_1,m_2\rangle$$

亦為 $\hat{S}_z$ 之固有態，且

$$\begin{aligned}\hat{S}_z|m_1,m_2\rangle &= (\hat{S}_{1z}+\hat{S}_{2z})|m_1,m_2\rangle \\ &= (m_1+m_2)\hbar|m_1,m_2\rangle = M\hbar|m_1,m_2\rangle\end{aligned} \tag{8.20}$$

所以

$$M=\begin{cases}+1 & m_1,m_2=1/2,1/2 & |+,+\rangle \\ -1 \quad 若 & m_1,m_2=-1/2,-1/2 \quad 或 & |-,-\rangle \\ 0 & m_1,m_2=1/2,-1/2 & |+,-\rangle,|-,+\rangle\end{cases} \tag{8.21}$$

例如

$$\hat{S}_z|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\hbar|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\hbar\,(|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle+0|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle+0|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle+0|-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle)$$

四個基底前之係數 1, 0, 0, 0 為運算子 $\hat{S}_z$ 矩陣之第一行元素，餘皆類同。故 $\hat{S}_z$ 在以 $|m_1,m_2\rangle$ 為基底的矩陣表示為

$$\hat{S}_z=\hbar\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&0&0&0\\0&0&0&0\\0&0&0&-1\end{pmatrix} \tag{8.22}$$

(三) $\hat{S}^2$ 對角化

因為 $[\hat{S}^2,\hat{S}_{1z}]\neq 0$，$[\hat{S}^2,\hat{S}_{2z}]\neq 0$，故 $|m_1,m_2\rangle$ 並非 $\hat{S}^2$ 之固有狀態，或 $\hat{S}^2$ 在以 $|m_1,m_2\rangle$ 為基底的矩陣表示並非對角線形式。因

$$\hat{\boldsymbol{S}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{S}}_2=\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x}+\hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y}+\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}=\frac{1}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-}+\hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+})+\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} \tag{8.23}$$

其中 $\hat{S}_{1\pm}=\hat{S}_{1x}\pm i\hat{S}_{1y}$ ，$\hat{S}_{2\pm}=\hat{S}_{2x}\pm i\hat{S}_{2y}$ ， 故

$$\hat{S}^2=\hat{S}_1^2+\hat{S}_2^2+2\,\hat{S}_{1z}\,\hat{S}_{2z}+\hat{S}_{1+}\,\hat{S}_{2-}+\hat{S}_{1-}\,\hat{S}_{2+} \tag{8.24}$$

利用

$$\begin{cases} \hat{S}^2|\pm\rangle=\dfrac{3}{4}\hbar^2|\pm\rangle \ , \ \hat{S}_z|\pm\rangle=\pm\dfrac{\hbar}{2}|\pm\rangle \\ \hat{S}_+|+\rangle=0 \ , \ \hat{S}_+|-\rangle=\hbar\sqrt{\dfrac{1}{2}\cdot\dfrac{3}{2}-(-\dfrac{1}{2})\dfrac{1}{2}}\,|+\rangle=\hbar|+\rangle \\ \hat{S}_-|+\rangle=\hbar|-\rangle \ , \ \hat{S}_-|-\rangle=0 \end{cases} \tag{8.25}$$

可得

$$\hat{S}^2|+,+\rangle=(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2)|+,+\rangle+\frac{1}{2}\hbar^2|+,+\rangle=2\hbar^2|+,+\rangle$$

$$=\hbar^2\ [2|+,+\rangle+0|+,-\rangle+0|-,+\rangle+0|-,-\rangle] \tag{8.26}$$

四個基底前之係數 2, 0, 0, 0 為運算子 $\hat{S}$ 矩陣之第一行元素，同理，

$$\hat{S}^2|+,-\rangle=(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2)|+,-\rangle-\frac{1}{2}\hbar^2|+,-\rangle+\hbar^2|-,+\rangle$$

$$=\hbar^2\,[|+,-\rangle+|-,+\rangle] \tag{8.27}$$

$$\hat{S}^2|-,+\rangle=(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2)|-,+\rangle-\frac{1}{2}\hbar^2|-,+\rangle+\hbar^2|+,-\rangle$$

$$=\hbar^2\,[|-,+\rangle+|+,-\rangle] \tag{8.28}$$

$$\hat{S}^2|-,-\rangle=(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2)|-,-\rangle+\frac{1}{2}\hbar^2|-,-\rangle=2\hbar^2|-,-\rangle \tag{8.29}$$

所以在 $|m_1,m_2\rangle$ 基底下， $\hat{S}^2$ 運算子之矩陣表示為

$$\hat{S}^2=\hbar^2\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \tag{8.30}$$

其中 $\hat{S}_{1\pm}=\hat{S}_{1x}\pm i\hat{S}_{1y}$ ，$\hat{S}_{2\pm}=\hat{S}_{2x}\pm i\hat{S}_{2y}$ ， 故

$$\hat{S}^2=\hat{S}_1^2+\hat{S}_2^2+2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}+\hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-}+\hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+} \tag{8.24}$$

利用

$$\begin{cases}\hat{S}^2|\pm\rangle=\dfrac{3}{4}\hbar^2|\pm\rangle \quad , \hat{S}_z|\pm\rangle=\pm\dfrac{\hbar}{2}|\pm\rangle \\ \hat{S}_+|+\rangle=0 \qquad\quad , \hat{S}_+|-\rangle=\hbar\sqrt{\dfrac{1}{2}\cdot\dfrac{3}{2}-(-\dfrac{1}{2})\dfrac{1}{2}}\,|+\rangle=\hbar|+\rangle \\ \hat{S}_-|+\rangle=\hbar|-\rangle \qquad , \hat{S}_-|-\rangle=0\end{cases} \tag{8.25}$$

可得

$$\hat{S}^2|+,+\rangle=(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2)|+,+\rangle+\frac{1}{2}\hbar^2|+,+\rangle=2\hbar^2|+,+\rangle$$

$$=\hbar^2\ [2|+,+\rangle+0|+,-\rangle+0|-,+\rangle+0|-,-\rangle] \tag{8.26}$$

四個基底前之係數 2, 0, 0, 0 為運算子 $\hat{S}$ 矩陣之第一行元素，同理，

$$\hat{S}^2|+,-\rangle=(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2)|+,-\rangle-\frac{1}{2}\hbar^2|+,-\rangle+\hbar^2|-,+\rangle$$

$$=\hbar^2\,[|+,-\rangle+|-,+\rangle] \tag{8.27}$$

$$\hat{S}^2|-,+\rangle=(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2)|-,+\rangle-\frac{1}{2}\hbar^2|-,+\rangle+\hbar^2|+,-\rangle$$

$$=\hbar^2\,[|-,+\rangle+|+,-\rangle] \tag{8.28}$$

$$\hat{S}^2|-,-\rangle=(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2)|-,-\rangle+\frac{1}{2}\hbar^2|-,-\rangle=2\hbar^2|-,-\rangle \tag{8.29}$$

所以在 $|m_1,m_2\rangle$ 基底下， $\hat{S}^2$ 運算子之矩陣表示為

$$\hat{S}^2=\hbar^2\begin{pmatrix}2&0&0&0\\0&1&1&0\\0&1&1&0\\0&0&0&2\end{pmatrix} \tag{8.30}$$

欲求 $\hat{S}^2$ **之固有值與固有狀態**，可由 $\hat{S}^2$ 之特徵方程式

$$\det(S^2-\lambda \mathrm{I})=\hbar^2(2-\lambda)\det\begin{pmatrix}1-\lambda & 1 & 0\\ 1 & 1-\lambda & 0\\ 0 & 0 & 2-\lambda\end{pmatrix}$$

$$=\hbar^2(2-\lambda)(2-\lambda)\lambda(\lambda-2)=0 \tag{8.31}$$

得 $\lambda=2,0$，或固有值**為** $2\hbar^2$ **和** 0。當 $\lambda=2$ 時

$$(S^2-\lambda \mathrm{I})\begin{pmatrix}a\\ b\\ c\\ d\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 1 & 0\\ 0 & 1 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\ b\\ c\\ d\end{pmatrix}=0 \tag{8.32}$$

得 $b=c$ 且 a,d 可為任意值。則歸一化的**固有態**之三個獨立解，分別**為**

$$|+,+\rangle,\quad |-,-\rangle\ ,\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|+,-\rangle+|-,+\rangle) \tag{8.33}$$

同理，當 $\lambda=0$ 時，可得 $b=-c$ 且 $a=d=0$，則**固有態為**

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|+,-\rangle-|-,+\rangle) \tag{8.34}$$

(四) 三重態和單一態

由上所得，$\hat{S}$ 的固有值為 1 或 0（或說 $\hat{S}^2$ 之固有值為 $2\hbar^2$ 或 $0\hbar^2$），其所對應之固有狀態遂為

$$|S,M\rangle=\begin{cases}|1,1\rangle=|+,+\rangle\\ |1,0\rangle=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(|+,-\rangle+|-,+\rangle) \quad (triplet)\\ |1,-1\rangle=|-,-\rangle\end{cases} \tag{8.35}$$

$$|S,M\rangle=|0,0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|+,-\rangle-|-,+\rangle) \quad (singlet) \tag{8.36}$$

上式即為以 $|m_1,m_2\rangle$ 所代表之 $|S,M\rangle$ 狀態，且分別稱為三度退化的**三重態**、及未退化的**單一態**。

8.2 任意兩角動量的加法

有了兩角動量為 1/2 所形成總角動量的固有值，及固有狀態的經驗後，現可推廣探討：任意二角動量相加後，所形成角動量的量子數值與量子狀態。欲討論二粒子的組合系統，以足標 1、2 代表二不同粒子。第一粒子所對應的角動量狀態空間 E_1，其**標準基底**可以 $\{|k_1, j_1, m_1\rangle\}$（其中 k_1 代表角動量 $\hat{J}_1^2$ 、$\hat{J}_{1z}$ 量子數以外的所有固有值），或簡寫**為** $\{|j_1, m_1\rangle\}$，因此

$$\hat{J}_1^2 |j_1, m_1\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2 |j_1, m_1\rangle \tag{8.37}$$

$$\hat{J}_{1z} |j_1, m_1\rangle = m_1\hbar |j_1, m_1\rangle \tag{8.38}$$

$$\hat{J}_{1\pm} |j_1, m_1\rangle = \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1\pm 1)}\ \hbar |j_1, m_1\pm 1\rangle \tag{8.39}$$

類似的關係式同樣適用於第二粒子的角動量狀態空間 E_2。

定義：向量空間 $\mathbb{C} = A \otimes B$ 稱為空間 A 與 B 的**張量積**（*tensor product*），若對於 $\mathbb{C}$ 中所有的向量 $|c\rangle$，皆可在空間 A 中找到一向量 $|a\rangle$，在空間 B 中找到一向量 $|b\rangle$，使得 $|c\rangle = |a\rangle \otimes |b\rangle$；亦可稱狀態 $|c\rangle$ 為 $|a\rangle$ 與 $|b\rangle$ 的張量積。

附　註

若 $\{|u_{i(1)}\rangle\}$ 及 $\{|v_{j(2)}\rangle\}$ 分別為兩向量空間 E_1、E_2 之基底，則 $|u_{i(1)}\rangle \otimes |v_{j(2)}\rangle$ 亦會是張量積空間 $E_1 \otimes E_2 = E$ 之一組基底。若 n_1 和 n_2 分別為 E_1 和 E_2 的維度，則 E 之維度為 $n_1 n_2$。

定義：設 V 為一向量空間，U_1、U_2、…、U_n 為其子空間，若 V 中的每一向量 v 都可以唯一的方式寫成 $v = u_1 + u_2 + \cdots + u_n$，其中 u_i 為 U_i 中之元素，則 V 稱為 U_1、U_2、…、U_n 之**直和**（*direct sum*），並記為 $V = U_1 \oplus U_2 \oplus \cdots \oplus U_n$。

對二組互相獨立的角動量運算子 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}$ 與 $\hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$，由式(6.16)與(6.17)已知它們在其自身的體系中，各自可為一 *C.S.C.O.*，可將 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}$ 與 $\hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 之固有態 $|j_1, m_1\rangle$ 與 $|j_2, m_2\rangle$ 為基底所組成的空間，分別設為 E_1 與 E_2，因這二組運算子分別作用在自身的空間上，而與另一空間無關，即 E_1 與 E_2 空間上之運算子彼此可交換，故 $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}\}$ **可形成一組 *C.S.C.O.***。

而此四個運算子所作用的空間，則擴大為 $E = E_1 \otimes E_2$，其**基底則為此四運算子的固有態所組成**，即 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 或 $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$。此**四運算子所對應的固有值則為** $j_1(j_1+1)\hbar^2$，$j_2(j_2+1)\hbar^2$，$m_1\hbar$ 與 $m_2\hbar$。

現考慮二角動量運算子 $\hat{J}_1$ 與 $\hat{J}_2$ 之合成或相加，即

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2 \tag{8.40}$$

或其對應分量

$$\hat{J}_x = \hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x} \text{、} \hat{J}_y = \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y} \text{、} \hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z} \tag{8.41}$$

則 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 有

$$\begin{aligned}[\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= [\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y}] = [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{2y}] \\ &= i\hbar(\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) = i\hbar\hat{J}_z\end{aligned} \tag{8.42}$$

同理，$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$。故 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 滿足角動量之定義，稱其為 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 之總角動量或角動量之和。由式(6.16)與(6.17)，總角動量必可以 $\hat{J}^2$ 與 $\hat{J}_z$ 成雙出現，彼此可交換，且其量子數值同為整數或半整數。即

$$\hat{J}^2|J,M\rangle = J(J+1)\hbar^2|J,M\rangle \quad , \quad \hat{J}_z|J,M\rangle = M\hbar|J,M\rangle \tag{8.43}$$

因

$$\hat{J}^2 = \hat{J}\cdot\hat{J} = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)\cdot(\hat{J}_1 + \hat{J}_2) = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1\cdot\hat{J}_2 \tag{8.44}$$

故

$$\begin{aligned}[\hat{J}^2, \hat{J}_1^2] &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1\cdot\hat{J}_2, \hat{J}_1^2] \\ &= 2[\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{2y} + \hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z}, \hat{J}_1^2] = 0\end{aligned} \tag{8.45}$$

同理，$[\hat{J}^2, \hat{J}_2^2] = 0$。又

$$[\hat{J}_1^2, \hat{J}_z] = [\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}] = 0 \tag{8.46}$$

同理，$[\hat{J}_2^2, \hat{J}_z] = 0$。但

$$\begin{aligned}[\hat{J}^2, \hat{J}_{1z}] &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1\cdot\hat{J}_2, \hat{J}_{1z}] \\ &= 2[\hat{J}_1\cdot\hat{J}_2, \hat{J}_{1z}] = 2[\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{2y} + \hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z}, \hat{J}_{1z}] \\ &= 2\{[\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1z}]\hat{J}_{2x} + [\hat{J}_{1y}, \hat{J}_{1z}]\hat{J}_{2y}\} = 2i\hbar(-\hat{J}_{1y}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y}) \neq 0\end{aligned}$$

同樣地，$[\hat{J}^2, \hat{J}_{2z}] = 2i\hbar(-\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y} + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{2x}) \neq 0$。然而，再次

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = [\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}] + [\hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}]$$
$$= 2i\hbar(-\hat{J}_{1y}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y} - \hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y} + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{2x}) = 0 \quad (8.47)$$

上述呈現了 $\hat{J}_1^2$, $\hat{J}_2^2$, $\hat{J}^2$ 與 $\hat{J}_z$ 運算子之間五個可交換關係，此外 $[\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2] = 0$，所以有且僅有 $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ **可形成另一組**不同於 $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}\}$ 之 ***C.S.C.O***。這四個運算子可共享有相同的固有狀態，此固有狀態的集合便可構成空間 $E = E_1 \otimes E_2$ 之新基底。而這個新基底也就被選取用來探討，總角動量 $\hat{J}^2$ 及其投影運算子 $\hat{J}_z$。特別是它們的固有值與固有狀態。亦即，我們欲瞭解

- $\hat{J}^2$ 對應之固有值 J 與 j_1、j_2 有何關係？
- $\hat{J}_z$ 對應之固有值 M 與 m_1、m_2 各有何關係？
- $\hat{J}_1^2$、$\hat{J}_2^2$、$\hat{J}^2$、$\hat{J}_z$ 的固有狀態與 $\hat{J}_1^2$、$\hat{J}_2^2$、$\hat{J}_{1z}$、$\hat{J}_{2z}$ 之固有狀態 $|j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle$ 有何關係？

(一) 若 $\hat{J}^2$ 之固有值為 $J(J+1)\hbar^2$，給定 j_1 與 j_2，則 J 值為何？

因 $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$，則

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_{1z}] = [\hat{J}_z, \hat{J}_{2z}] = [\hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}] = 0 \quad (8.48)$$

故此三運算子共享有相同的固有狀態，茲以 $|m_1, m_2, M\rangle$ 表示。則

$$\hat{J}_z|m_1, m_2, M\rangle = (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z})|m_1, m_2, M\rangle \quad (8.49)$$
$$M\hbar|m_1, m_2, M\rangle = (m_1 + m_2)\hbar|m_1, m_2, M\rangle \quad (8.50)$$

所以，$M = m_1 + m_2$ 恆成立，而 M 可能擁有之最大值，則來自於 m_1, m_2 之最大值，即

$$M_{\max} = (m_{1_{\max}} + m_{2_{\max}}) = j_1 + j_2 \quad (8.51)$$

因
$$-j_1 \leq m_1 \leq j_1,\ -j_2 \leq m_2 \leq j_2 \quad (8.52)$$

而 $M_{\max}$ 亦為總角動量 $\hat{J}^2$ 固有值 $J(J+1)\hbar^2$ 中之 J 的最大值，故

$$J_{\max} = M_{\max} = j_1 + j_2 \quad (8.53)$$

(二) 如何以基底 $\{|j_1 j_2, m_1 m_2\rangle\}$ 來表示 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的固有狀態？

因為 $\hat{J}_1^2$、$\hat{J}_2^2$、$\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 彼此都可交換，故享有共同的固有狀態，因此可以其對應之固有值來（或量子數）來標示，即可以 $|j_1\ j_2, J\ M\rangle$ 來表示。且

$$\hat{J}_1^2|j_1\ j_2, J\ M\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1\ j_2, J\ M\rangle \tag{8.57}$$

$$\hat{J}_2^2|j_1\ j_2, J\ M\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1\ j_2, J\ M\rangle \tag{8.58}$$

$$\hat{J}^2|j_1\ j_2, J\ M\rangle = J(J+1)\hbar^2|j_1\ j_2, J\ M\rangle \tag{8.59}$$

$$\hat{J}_z|j_1\ j_2, J\ M\rangle = M\hbar|j_1\ j_2, J\ M\rangle \tag{8.60}$$

我們先以二電子自旋角動量的合成為例，做完整的探討，尋找各別的角動量與合成的總角動量之間的關係，然後再用類比方式，推廣至任意二角動量的合成相加。

(1) 兩角動量均為 $\frac{1}{2}$ 的情形：

兩粒子自旋均為 $\frac{1}{2}$ 及其對應投影值的狀態

$$|j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle = |s_1\ s_2, m_1\ m_2\rangle = |m_1\ m_2\rangle \tag{8.61}$$

可有四種情形（為方便計，$s_1 = s_2 = 1/2$ 可省略不寫），即

$$|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\rangle = |++\rangle,\ |\tfrac{1}{2}\tfrac{-1}{2}\rangle = |+-\rangle,\ |\tfrac{-1}{2}\tfrac{1}{2}\rangle = |-+\rangle,\ |\tfrac{-1}{2}\tfrac{-1}{2}\rangle = |--\rangle \tag{8.62}$$

我們將討論，如何用此四狀態，來表示總角動量狀態

$$|j_1\ j_2, J\ M\rangle = |s_1\ s_2, S\ M\rangle = |S\ M\rangle \tag{8.63}$$

因 $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$ 且 $[\hat{S}, \hat{S}_{1z}] = [\hat{S}, \hat{S}_{2z}] = [S_{1z}, S_{2z}] = 0$ (8.64)

故 $\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}, \hat{S}$ 共享有相同的固有狀態，並可設為 $|m_1\ m_2\ M\rangle$，且有

$$\hat{S}_z|m_1, m_2, M\rangle = (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z})|m_1, m_2, M\rangle \tag{8.65}$$

$$M\hbar|m_1, m_2, M\rangle = (m_1 + m_2)\hbar|m_1, m_2, M\rangle \tag{8.66}$$

表：任意二角動量所形成之總角動量及其對應之固有狀態

第一	第二	系統	總角動量	C.S.C.O.	固有狀態
s_1	s_2	二粒子之自旋	$\hat{S}_1+\hat{S}_2=\hat{S}$	$\{\hat{S}_1^2,\hat{S}_2^2,\hat{S},\hat{S}_z\}$	$\lvert s_1,s_2;S,M_S\rangle$
l_1	l_2	二粒子之軌道角動量	$\hat{L}_1+\hat{L}_2=\hat{L}$	$\{\hat{L}_1^2,\hat{L}_2^2,\hat{L}^2,\hat{L}_z\}$	$\lvert l_1,l_2;L,M_L\rangle$
L	S	同粒子之軌道與自旋	$\hat{L}_1+\hat{S}=\hat{J}$	$\{\hat{L}^2,\hat{S}^2,\hat{J}^2,\hat{J}_z\}$	$\lvert l,s;J,M_S\rangle$
j_1	j_2	二粒子之各別總角動量	$\hat{J}_1+\hat{J}_2=\hat{J}$	$\{\hat{J}_1^2,\hat{J}_2^2,\hat{J}^2,\hat{J}_z\}$	$\lvert j_1,j_2;J,M_J\rangle$

因角動量量子數 J 值，只可能是整數或半整數；又由於 M 值可自 $M_{\max}$，以一個單位逐次遞減，則 J 值亦應有如此限制和變化，即自最大的 $J_{\max}$，每次以一個單位下降至最小值 $J_{\min}$，則 $J_{\min}$ 該為何值？

合成角動量系統 $E = E_1 \otimes E_2$ 的維度，若以 $\hat{J}_1^2$、$\hat{J}_2^2$、$\hat{J}_{1z}$ 和 $\hat{J}_{2z}$ 此完備集之固有狀態 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 為基底來表示，則為 $(2j_1+1)(2j_2+1)$。若將此基底轉換成以 $\hat{J}_1^2$、$\hat{J}_2^2$、$\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 之共同固有狀態為基底，雖然兩者所呈現的表示法有所不同，但合成系統 E 的維度仍應維持不變，即 E 之維度為

$$\sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}}(2J+1) = 2\sum_{J=J_{\min}}^{j_1+j_2} J + \sum_{J=J_{\min}}^{j_1+j_2} 1$$

$$= 2\times\frac{1}{2}(J_{\min} + j_1 + j_2)(j_1 + j_2 - J_{\min} + 1) + (j_1 + j_2 - J_{\min} + 1)$$

$$= (j_1 + j_2 - J_{\min} + 1)(j_1 + j_2 + J_{\min} + 1)$$

$$\equiv (2j_1+1)(2j_2+1) \tag{8.54}$$

所以

$$J_{\min} = j_1 - j_2 \text{（若 } j_1 > j_2\text{）或 } j_2 - j_1 \text{（若 } j_1 < j_2\text{）} \tag{8.55}$$

即

$$J_{\min} = |j_1 - j_2| \tag{8.56}$$

故一旦 j_1 與 j_2 給定，則總角動量 $\hat{J}^2$ 之固有值為 $J(J+1)\hbar^2$，其中 $J = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2|+1, \cdots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2$。

例 8.1

兩個自旋為 $\frac{1}{2}$ 的粒子，其總自旋角動量為何？

解 因 $j_1 = s_1 = \frac{1}{2}$，$j_2 = s_2 = \frac{1}{2}$，故總自旋角動量為

$$J = S = |j_1 - j_2|, \cdots, j_1 + j_2 = |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}|, \cdots, \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0, 1$$

(二) 如何以基底 $\{|j_1 j_2\ ,\ m_1 m_2\rangle\}$ 來表示 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的固有狀態？

因為 $\hat{J}_1^2$、$\hat{J}_2^2$、$\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 彼此都可交換，故享有共同的固有狀態，因此可以其對應之固有值來（或量子數）來標示，即可以 $|j_1\ j_2\ , J\ M\rangle$ 來表示。且

$$\hat{J}_1^2|j_1\ j_2\ , J\ M\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1\ j_2\ , J\ M\rangle \tag{8.57}$$

$$\hat{J}_2^2|j_1\ j_2\ , J\ M\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1\ j_2\ , J\ M\rangle \tag{8.58}$$

$$\hat{J}^2|j_1\ j_2\ , J\ M\rangle = J(J+1)\hbar^2|j_1\ j_2\ , J\ M\rangle \tag{8.59}$$

$$\hat{J}_z|j_1\ j_2\ , J\ M\rangle = M\hbar|j_1\ j_2\ , J\ M\rangle \tag{8.60}$$

我們先以二電子自旋角動量的合成為例，做完整的探討，尋找各別的角動量與合成的總角動量之間的關係，然後再用類比方式，推廣至任意二角動量的合成相加。

(1) 兩角動量均為 $\frac{1}{2}$ 的情形：

兩粒子自旋均為 $\frac{1}{2}$ 及其對應投影值的狀態

$$|j_1\ j_2\ , m_1\ m_2\rangle = |s_1\ s_2\ , m_1\ m_2\rangle = |m_1\ m_2\rangle \tag{8.61}$$

可有四種情形（為方便計，$s_1 = s_2 = 1/2$ 可省略不寫），即

$$|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\rangle = |++\rangle,\ |\tfrac{1}{2}\tfrac{-1}{2}\rangle = |+-\rangle,\ |\tfrac{-1}{2}\tfrac{1}{2}\rangle = |-+\rangle,\ |\tfrac{-1}{2}\tfrac{-1}{2}\rangle = |--\rangle \tag{8.62}$$

我們將討論，如何用此四狀態，來表示總角動量狀態

$$|j_1\ j_2\ , J\ M\rangle = |s_1\ s_2\ , S\ M\rangle = |S\ M\rangle \tag{8.63}$$

因 $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$ 且 $[\hat{S}, \hat{S}_{1z}] = [\hat{S}, \hat{S}_{2z}] = [S_{1z}, S_{2z}] = 0$ (8.64)

故 $\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}, \hat{S}$ 共享有相同的固有狀態，並可設為 $|m_1\ m_2\ M\rangle$，且有

$$\hat{S}_z|m_1, m_2, M\rangle = (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z})|m_1, m_2, M\rangle \tag{8.65}$$

$$M\hbar|m_1, m_2, M\rangle = (m_1 + m_2)\hbar|m_1, m_2, M\rangle \tag{8.66}$$

即
$$\boxed{M = m_1 + m_2} \tag{8.67}$$

此處 M 為 $\hat{S}_z$ 的固有值。現首先，考慮最大的投影值狀態，即

$$m_1 = \frac{1}{2} \quad , \quad m_2 = \frac{1}{2} \quad , \quad 或 \ |++\rangle \tag{8.68}$$

則總角動量的投影運算子 $\hat{S}_z$ 之固有值，為

$$M = m_1 + m_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \tag{8.69}$$

且此狀態僅可能來自於總角動量 $S = 1$ 的情形（定理 6-1），故對狀態 $|S\,M\rangle$ 與 $|m_1\,m_2\rangle$ 之間，有一對應恆等式永遠存在，即

$$\boxed{|S\,M\rangle = |11\rangle = |++\rangle = |m_1\,m_2\rangle} \tag{8.70}$$

接著引用下降運算子 $\hat{J}_- = \hat{S}_-$ 作用於 $|11\rangle$ 之狀態，即式(6.20)，得

$$\hat{S}_-|11\rangle = \sqrt{S(S+1) - M(M-1)}\,\hbar|10\rangle = \sqrt{2}\,\hbar|10\rangle \tag{8.71}$$

另一方面

$$\hat{S}_-|11\rangle = (\hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-})|++\rangle = \hat{S}_{1-}|++\rangle + \hat{S}_{2-}|++\rangle$$

$$= \sqrt{s_1(s_1+1) - m_1(m_1-1)}\,\hbar|-+\rangle + \sqrt{s_2(s_2+1) - m_2(m_2-1)}\,\hbar|+-\rangle$$

$$= \hbar|-+\rangle + \hbar|+-\rangle \tag{8.72}$$

故由上二等式之右邊，知

$$\boxed{|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-+\rangle + |+-\rangle)} \tag{8.73}$$

同理，再引用 $\hat{S}_-$ 作用於 $|10\rangle$ 狀態，得

$$\hat{S}_-|10\rangle = \sqrt{2}\,\hbar|1-1\rangle = (\hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-})\frac{1}{\sqrt{2}}(|-+\rangle + |+-\rangle)$$

$$= \frac{\hbar}{\sqrt{2}}(|--\rangle + |--\rangle) = \sqrt{2}\,\hbar|--\rangle \tag{8.74}$$

故

$$|1-1\rangle = |--\rangle \tag{8.75}$$

如此，遂完成利用 $|m_1\, m_2\rangle$ 之基底，表示在空間 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{S}=1)$ 之中的三個 $|S\, M\rangle$ 狀態或三重態。對空間 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{S}=0)$ 而言，則僅有一狀態或單一態，即 $|S\, M\rangle = |00\rangle$。利用單一態屬於 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{S}=0)$ 空間，而與 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{S}=1)$ 空間中基底之三元素 $|11\rangle$、$|10\rangle$、$|1-1\rangle$ 彼此不可互表，或彼此正交之性質，可求得以 $|m_1\, m_2\rangle$ 表示出 $|00\rangle$ 狀態。設

$$|00\rangle = a|++\rangle + b|+-\rangle + c|-+\rangle + d|--\rangle \tag{8.76}$$

其中 a、b、c、d 為待求之未定係數。利用正交條件

$$\langle 11|00\rangle = 0 = \langle ++|00\rangle = a\langle ++|++\rangle = a \tag{8.77}$$

$$\langle 1-1|00\rangle = 0 = \langle --|00\rangle = d\langle --|--\rangle = d \tag{8.78}$$

因此

$$|00\rangle = b|+-\rangle + c|-+\rangle \tag{8.79}$$

又

$$\langle 10|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle -+| + \langle +-|)(b|+-\rangle + c|-+\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(c+b) = 0$$

及歸一化條件：$\langle 00|00\rangle = b^2 + c^2 = 1$，故

$$b = \frac{1}{\sqrt{2}} = -c \quad （亦可取\ b = \frac{i}{\sqrt{2}} = -c\ ，但大多取實數） \tag{8.80}$$

或

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \tag{8.81}$$

這樣，便以 $\hat{J}_{1z}$ 與 $\hat{J}_{2z}$ 之固有態 $|m_1\, m_2\rangle$ 表示出三重態和單一態。此結果與 8.1 節中尋找運算子矩陣 $\hat{S}^2$ 之固有向量的結果完全相同。而總自旋空間因此可表示為

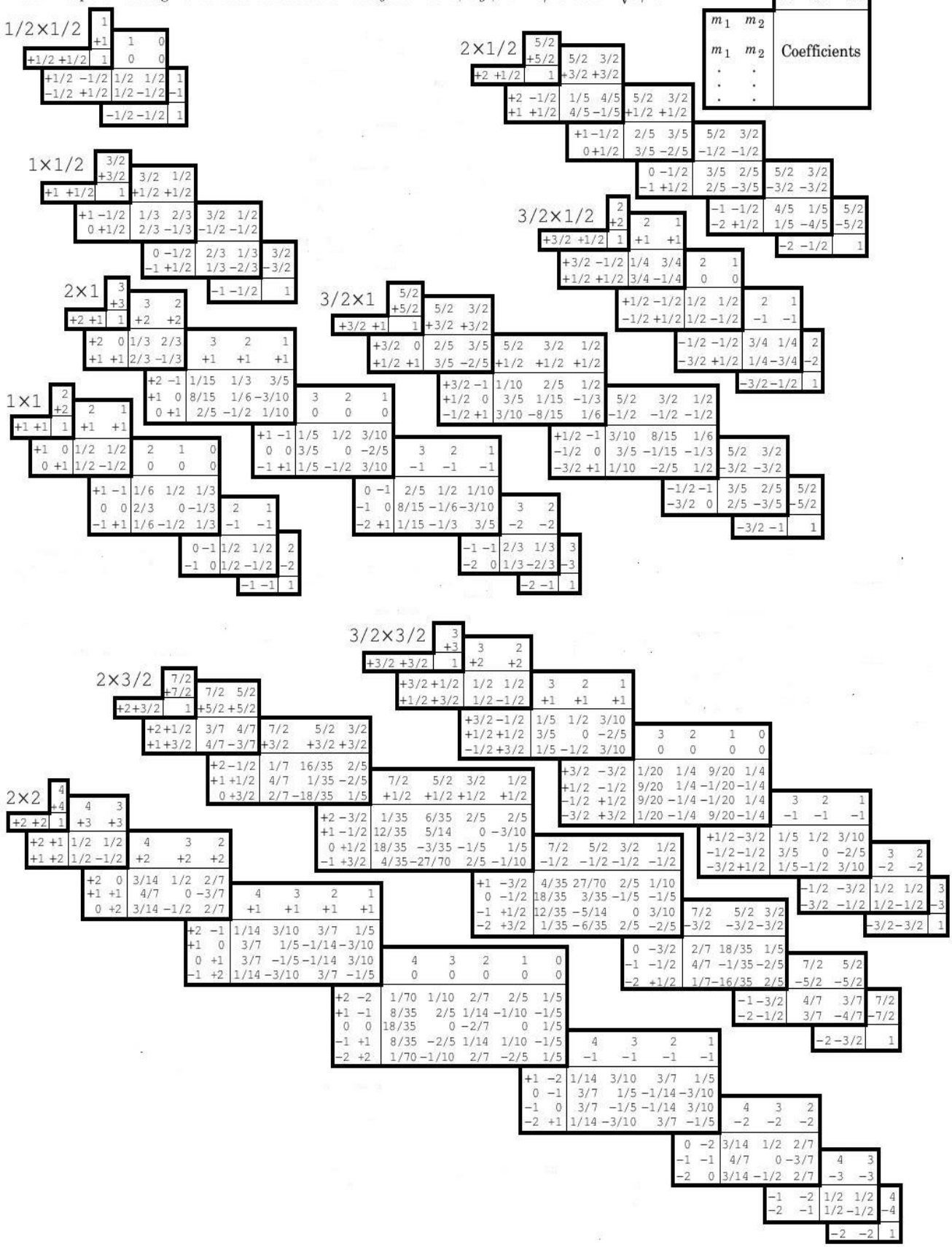
$$E = E_1 \otimes E_2 = E(S_1 = \frac{1}{2}) \otimes E(S_2 = \frac{1}{2}) = E(S=1) \oplus E(S=0) \tag{8.82}$$

Clebsch-Gordan Coefficients

Note: A square-root sign is to be understood over *every* coefficient, *e.g.*, for $-8/15$ read $-\sqrt{8/15}$.

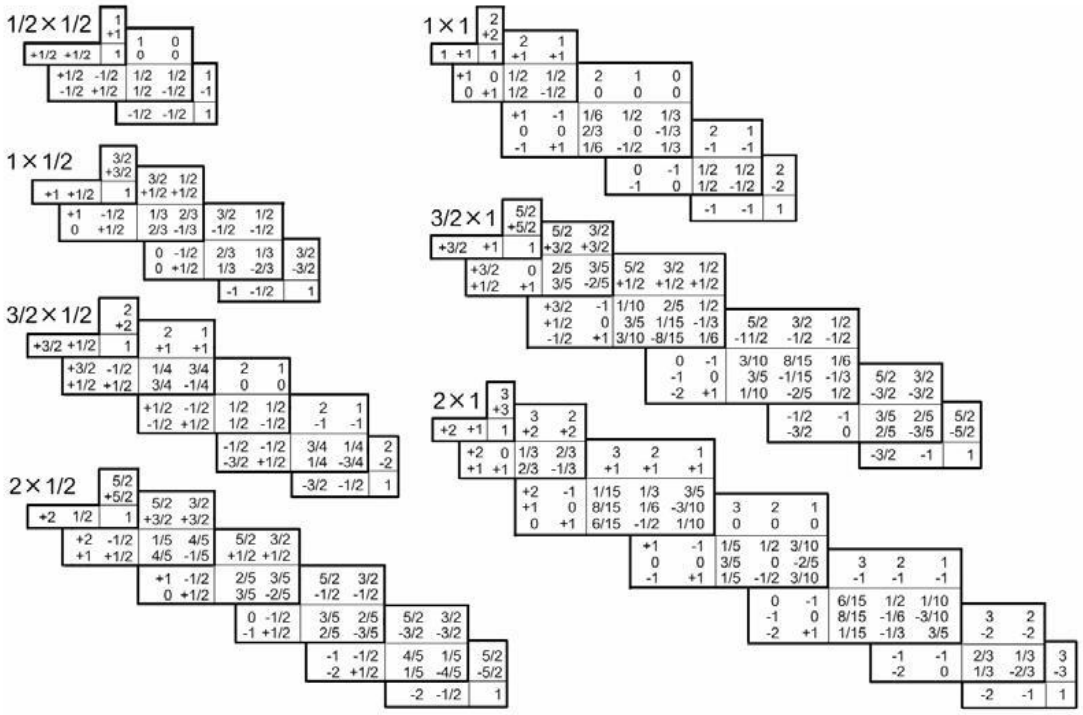
Notation:

J J ...
M M ...
m_1 m_2
m_1 m_2 Coefficients
. .
. .
. .



(2) 兩角動量 j_1 、 j_2 為任意值的情形：

完全依照類似上述(1)的步驟，**可將任意總角動量狀態** $|J_1J_2JM\rangle$ **，以各別角動量投影狀態所成的基底** $\{|j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle\}$ **來表示**。其細節在此省略，不再推導。數學家已將它們其間的關係一一推得，並整理成表（參考附錄）。茲僅列舉少數常用狀況如下：



另一方面，由式(8.82)可推廣至，任意二角動量 j_1 、 j_2 所組合而成的空間，而有

$$\boldsymbol{E}(j_1, j_2) = \boldsymbol{E}_1(j_1) \otimes \boldsymbol{E}_2(j_2) \doteq \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \boldsymbol{E}(j)$$
$$= \boldsymbol{E}(|j_1 - j_2|) \oplus \boldsymbol{E}(|j_1 - j_2| + 1) \oplus \cdots \oplus \boldsymbol{E}(j_1 + j_2)$$

對直和裡之任一空間 $\boldsymbol{E}(J)$ ，其基底 $|JM\rangle$ 均可以張量積空間 $\boldsymbol{E}_1(j_1) \otimes \boldsymbol{E}_2(j_2)$ 之基底 $\{|j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle\}$ 來表示。即 $|JM\rangle$ 必可由 $|j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle$ 線性組合而成，意謂：

$$|j_1\ j_2, J\ M\rangle = \sum_{m_1\ m_2} c_{m_1\ m_2} |j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle \tag{8.83}$$

其中 $c_{m_1\ m_2}$ **稱為克萊布希－戈登**（*Clebsch-Gorden*）**係數或 *C-G* 係數**。而上表即為部份角動量空間中的 *C-G* 係數值。*C-G* 係數的物理意義，由式(8.83)及量子公設四，則代表

> $|c_{m_1\ m_2}|^2$=在給定的 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$，或固定 J、M 下做測量時，獲得子系統 1 之 $J_{1z} = m_1\hbar$ 及子系統 2 之 $J_{2z} = m_2\hbar$ 的機率值

因 $\{|j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle\}$ 形成一組基底，由完備性關係

$$1 = \sum_{m_1\ m_2} |j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle\langle j_1\ j_2, m_1\ m_2| \tag{8.84}$$

可知

$$|j_1\ j_2, J\ M\rangle = \sum_{m_1\ m_2} |j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle\langle j_1\ j_2, m_1\ m_2 | j_1\ j_2, J\ M\rangle \tag{8.85}$$

比較二式，故 *C-G* 係數亦可表為

$$c_{m_1\ m_2} = \langle j_1\ j_2, m_1\ m_2 | j_1\ j_2, J\ M\rangle \tag{8.86}$$

所以，總角動量狀態 $|j_1\ j_2, J\ M\rangle$ 可以各別角動量及其投影運算子之固有狀態 $|j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle$ 表示如下

$$\begin{aligned} &|j_1\ j_2, J\ M\rangle \\ &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_2} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1\ j_2, m_1\ m_2 | j_1\ j_2, J\ M\rangle |j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle \end{aligned} \tag{8.87}$$

其中 M 與 m_1, m_2 有何關係？由 $|j_1\ j_2, J\ M\rangle$ 為 J_z 之固有態知

$$\begin{aligned} \hat{J}_z |j_1\ j_2, J\ M\rangle &= M\hbar |j_1\ j_2, J\ M\rangle = M\hbar \sum_{m_1\ m_2} c_{m_1\ m_2} |j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle \\ &= \sum_{m_1\ m_2} M\hbar\, c_{m_1\ m_2} |j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle \end{aligned} \tag{8.88}$$

另一方面，使用運算子之線性條件

$$\hat{J}_z \mid j_1\ j_2, J\ M\rangle = \hat{J}_z \sum_{m_1 m_2} c_{m_1 m_2} \mid j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle$$

$$= \sum_{m_1 m_2} c_{m_1 m_2}\ \hat{J}_z \mid j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle = \sum_{m_1 m_2} c_{m_1 m_2}\ (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) \mid j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle$$

$$= \sum_{m_1 m_2} (m_1 + m_2)\hbar\, c_{m_1 m_2} \mid j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle \tag{8.89}$$

由上二式相減得知

$$\sum_{m_1 m_2} (M - m_1 - m_2)\hbar\, c_{m_1 m_2} \mid j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle = 0 \tag{8.90}$$

但 $\mid j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle$ 互為線性獨立，故對任意 m_1 、m_2 而言，

$$(M - m_1 - m_2)\, c_{m_1 m_2} = 0 \tag{8.91}$$

故若

$$M \neq m_1 + m_2 \quad \text{則} \quad c_{m_1 m_2} = \langle j_1 j_2, m_1 m_2 \mid j_1 j_2, JM\rangle = 0 \tag{8.92}$$

又因總角動量 $J = J_1 + J_2$ ，則 J^2 固有值 $j(j+1)\hbar^2$ 之 j 必滿足

$$\mid j_1 - j_2 \mid \leq j \leq j_1 + j_2$$

所以 ***C-G* 係數僅當以下二條件均成立時**

$$M = m_1 + m_2\ ,\ \mid j_1 - j_2 \mid \leq j \leq j_1 + j_2 \tag{8.93}$$

方有值存在。除此之外，*C-G* 係數

$$\langle j_1\ j_2, m_1\ m_2 \mid j_1\ j_2, J\ M\rangle = 0 \tag{8.94}$$

相對於式(8.83)，同樣的，任意二角動量及其投影運算子的狀態 $\mid j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle$，亦皆可以總角動量狀態 $\mid j_1\ j_2, J\ M\rangle$ 為基底來表示，即 $\mid j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle$ 可以 $\mid j_1\ j_2, J\ M\rangle$ 線性組合而成。

$$\mid j_1\ j_2, m_1\ m_2\rangle = \sum_{M\ J} c_{M\ J} \mid j_1\ j_2, J\ M\rangle \tag{8.95}$$

此外，利用完備性關係

$$1=\sum_{M\,J}|\,j_1\;j_2\,,J\;M\,\rangle\langle\;j_1\;j_2\,,J\;M\,| \tag{8.96}$$

得 $$|\,j_1\;j_2\,,m_1\;m_2\,\rangle=\sum_{M\,J}|\,j_1\;j_2\,,J\;M\,\rangle\langle\;j_1\;j_2\,,J\;M\,|\,j_1\;j_2\,,m_1\;m_2\,\rangle \tag{8.97}$$

比較式(8.95)及(8.97)，所以

$$c_{M\,J}=\langle\;j_1\;j_2\,,J\;M\,|\,j_1\;j_2\,,m_1\;m_2\,\rangle=\langle\;j_1\;j_2\,,m_1\;m_2\,|\,j_1\;j_2\,,J\;M\,\rangle=c_{m_1\,m_2} \tag{8..98}$$

此處，我們使用了 *C-G* 係數為實數之性質。

例 8.2

在自旋為 $1/2$ 的二電子系統，試以三重態與單一態之基底，表示各別分離之自旋狀態 $|++\rangle$、$|+-\rangle$、$|-+\rangle$ 與 $|--\rangle$。

解 查 *C-G* 係數表可知

$$|++\rangle=|11\rangle\;,\;|+-\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle+|00\rangle)\;,$$

$$|-+\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle-|00\rangle)\;,\;|--\rangle=|1-1\rangle$$

另外，利用總角動量有四個固有狀態，所形成之完備性

$$1=|11\rangle\langle 11|+|10\rangle\langle 10|+|1-1\rangle\langle 1-1|+|00\rangle\langle 00|$$

展開 $|+-\rangle$ 狀態

$$|+-\rangle=|11\rangle\langle 11|+-\rangle+|10\rangle\langle 10|+-\rangle+|1-1\rangle\langle 1-1|+-\rangle+|00\rangle\langle 00|+-\rangle$$

可得知 *C-G* 係數

$$\langle 11|+-\rangle=0=\langle 1-1|+-\rangle\;,\;\langle 10|+-\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}=\langle 00|+-\rangle$$

同理，展開 $|+-\rangle$ 狀態後，可得知

$$\langle 11|-+\rangle=0=\langle 1-1|-+\rangle\;,\;\langle 10|-+\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}=\langle 00|-+\rangle$$

8.3 應用 (L-L 和 L-S 耦合)

(一)L-L 耦合 ($j_1 = L_1$ ， $j_2 = L_2$)

例 8.3

軌道角動量均為 1 的二電子，所處狀態為

$$|\ell_1\ \ell_2, \ell m\rangle = |11, 1-1\rangle$$

當對 L_{1z} 進行測量，可能得到哪些值？這些測量值出現的機率又為何？

解 查 *C-G* 係數表可知：

$$|j_1\ j_2, J\ M\rangle = |11, 1-1\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}|11, m_1 = 0, m_2 = -1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|11, m_1 = -1, m_2 = 0\rangle$$

故對 L_{1z} 進行測量，可能得到的觀測值為

$$m_1 = 0 \text{ 或 } -1 \text{ ，即 } 0 \text{ 或 } -\hbar$$

其對應機率各為 $(\frac{1}{\sqrt{2}})^2 = \frac{1}{2}$ 。

例 8.4

求內積 $\langle 11, 00|11, 20\rangle$ 值為多少？

解 由 *C-G* 係數表知：

$$|11, 20\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}}|11, 1-1\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|11, 00\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|11, -11\rangle$$

故 $$\langle 11, 00|11, 20\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}\langle 11, 00|11, 00\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

(二)L-S 耦合 ($j_1 = L$ ， $j_2 = S$)

$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\} = \{\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ 形成一組 *C.S.C.O*，故享有共同固有狀態，並可標示為 $|\ell s, J\ M\rangle$。由

$$\hat{J}^2 = (\hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$$

故

$$\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

則

$$\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} | \ell s, J M \rangle = \frac{\hbar^2}{2}[J(J+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)] | \ell s, J M \rangle$$

此值常用在原子之精細結構分析上，即**原子核繞著電子所產生之磁場** $\vec{B} = \frac{e}{2mc^2 r^3}\vec{L}$ **，作用在電子之磁偶極距** $\vec{\mu}_S = \frac{e}{m}\vec{S}$ **，其交互作用位能為**

$$V = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = \frac{e^2}{2m^2 c^2 r^3}\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$$

例 8.5

若 $\ell = 2$，$s = 7/2$，則它們所能產生之總角動量有那些？其對應之光譜學符號表示又為何？

解 因 $|\ell - s| \le J \le \ell + s$，即 $|2 - \frac{7}{2}| \le J \le 2 + \frac{7}{2}$，故 $J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}$。

光譜學符號定義為 ${}^{2s+1}L_J$，等同於 $|\ell s, J M\rangle$ 狀態之表示，並以下列之英文字母來代表軌道量子數 ℓ：

ℓ	0	1	2	3	⋯
光譜學符號	S	P	D	F	⋯

因此對 $\ell = 2$，$s = \frac{7}{2}$，$J = \frac{3}{2}, \cdots, \frac{11}{2}$ 之光譜學符號表示為 ${}^8D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots, \frac{11}{2}}$。

例 8.6

若一物理狀態之光譜學表示，分別為：(a) ${}^3D_2$，(b) ${}^4P_{5/2}$；求其 ℓ, s, J 之值及 J 值之多重性（*multiplicities*）？

解 (a) $\ell = 2$，$s = 1$，$J = 2$，J 值之多重性 $= 2J + 1 = 5$。

(b) $\ell = 1$，$s = \frac{3}{2}$，$J = \frac{5}{2}$，J 值之多重性 $= 2J + 1 = 6$。

8.4 有解練習題

問題 8.1

今有兩個不等同粒子，其角動量均為 1，而能量運算子為

$$\hat{H}=\frac{\varepsilon_1}{\hbar^2}(\hat{\boldsymbol{L}}_1+\hat{\boldsymbol{L}}_2)\cdot\hat{\boldsymbol{L}}_2+\frac{\varepsilon_2}{\hbar^2}(\hat{L}_{1z}+\hat{L}_{2z})^2$$

其中 ε_1 和 ε_2 均為常數，並具有能量的因次。找出當總角動量等於 $2\hbar$ 時，系統所有的能階，及其退化狀況。

解 因系統之總角動量 $\hat{\boldsymbol{L}}=\hat{\boldsymbol{L}}_1+\hat{\boldsymbol{L}}_2$ ，故

$$\hat{L}^2=(\hat{\boldsymbol{L}}_1+\hat{\boldsymbol{L}}_2)^2=\hat{L}_1^2+\hat{L}_2^2+2\,\hat{\boldsymbol{L}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{L}}_2 \quad \text{或} \quad \hat{\boldsymbol{L}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{L}}_2=\frac{1}{2}(\hat{L}^2-\hat{L}_1^2-\hat{L}_2^2)$$

所以

$$\hat{H}=\frac{\varepsilon_1}{\hbar^2}(\hat{\boldsymbol{L}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{L}}_2+\hat{L}_2^2)+\frac{\varepsilon_2}{\hbar^2}\hat{L}_z^2=\frac{\varepsilon_1}{\hbar^2}(\hat{L}^2-\hat{L}_1^2+\hat{L}_2^2)+\frac{\varepsilon_2}{\hbar^2}\hat{L}_z^2$$

現在 $\hat{H},\hat{L}^2,\hat{L}_1^2,\hat{L}_2^2,\hat{L}_z^2$ 都是可交換的，故共享一相同之固有狀態 $|\ell_1,\ell_2;\ell,m\rangle$ ，能量固有值遂為

$$E_{\ell m}=\frac{\varepsilon_1}{2}\big[\ell(\ell+1)-\ell_1(\ell_1+1)+\ell_2(\ell_2+1)\big]+\varepsilon_2 m^2=\frac{\varepsilon_1}{2}\ell(\ell+1)+\varepsilon_2 m^2$$

此處 $\ell_1=\ell_2=1$ 。

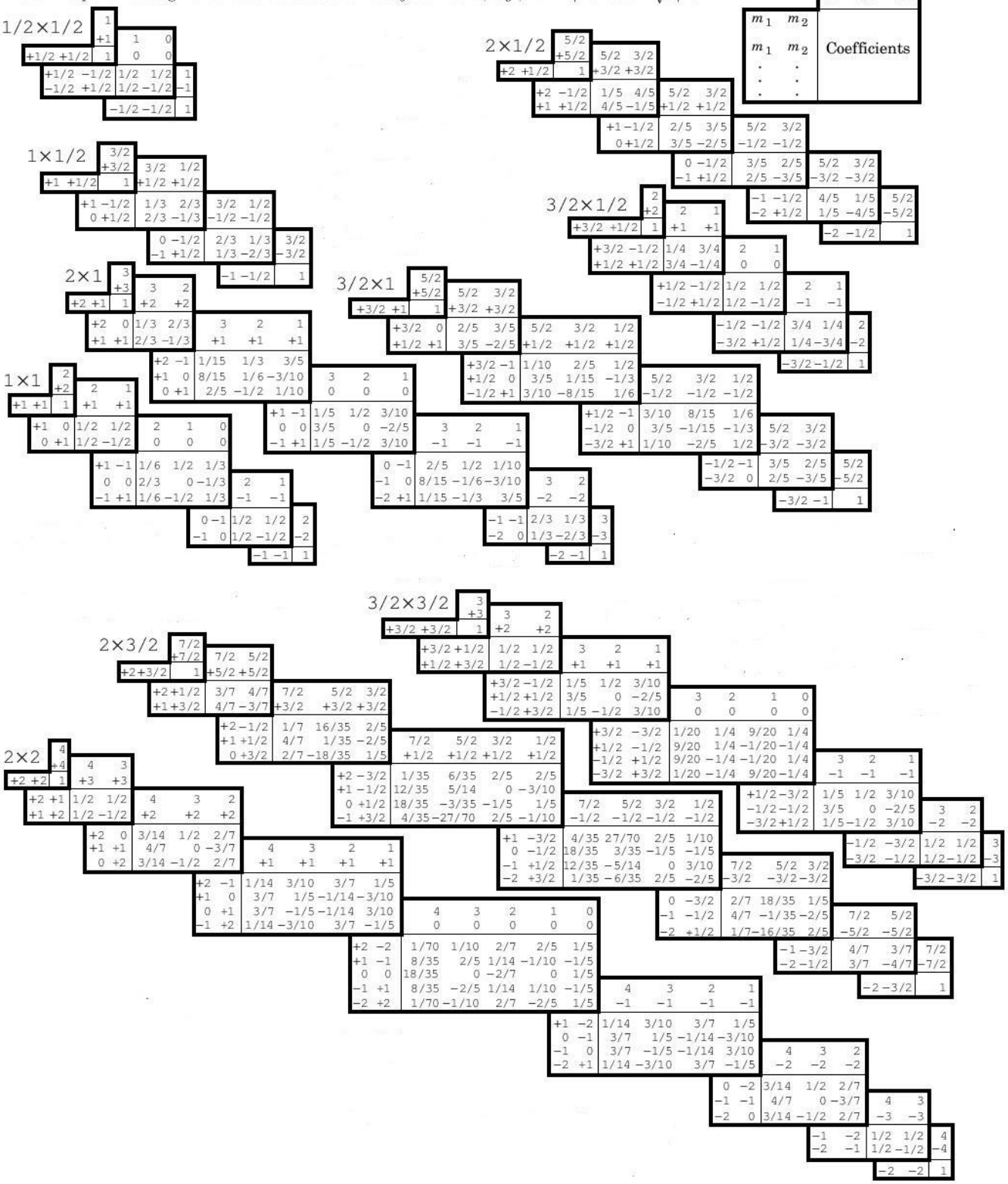
故總角動量為 $2\hbar$ 或 $\ell=2$ 時，對應於能量 $E=3\varepsilon_1+4\varepsilon_2$ ，為二重退化，它們可來自於 $|2,+2\rangle$ 或 $|2,-2\rangle$ 。而對能量 $E=3\varepsilon_1+\varepsilon_2$ ，亦為二重退化，它們可來自於 $|2,+1\rangle$ 或 $|2,-1\rangle$ 。至於 $E_{20}=3\varepsilon_1$ ，對應的 $|2,0\rangle$ ，則是非退化的狀態。

Clebsch-Gordan Coefficients

Note: A square-root sign is to be understood over *every* coefficient, *e.g.*, for $-8/15$ read $-\sqrt{8/15}$.

Notation:

J J ...
M M ...
m_1 m_2
m_1 m_2 Coefficients
. .
. .
. .



C-G 係數各種符號表示法

$S^{j_1 j_2 j}_{m_1 m_2 m}$	Wigner [13]
$(j_1 j_2 m_1 m_2 \vert j_1 j_2 j m)$	Condon and Shortley [28] Racah [29] Biedenharn *et al.* [54] Biedenharn [56] Arima *et al.* [64] Edmonds [16] Jucys *et al.* [55]
$(j_1 m_1 j_2 m_2 \vert j m)$	Hamermesh [35]
$(j m \vert m_1 m_2)$ $(j_1 j_2 j m \vert j_1 m_1, j_2 m_2)$	Fano and Racah [59]
$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 \vert (j_1 j_2) j m \rangle$	Fano [76]
$(j_1 m_1 j_2 m_2 \vert j_1 j_2 j m)$	de-Shalit and Talmi [77]
$(j_1 j_2 m_1 m_2 \vert j m)$	Heine [78], Judd [79] Davydov [80] Shelepin [62]
$\underline{\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \vert j m \rangle}$	Brink and Satchler [81]
$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 \vert j m \rangle$	Bohr and Mottelson [82]
$\underline{\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \vert j_1 j_2 j m \rangle}$	Merzbacher [83] Messiah [84] Hagedorn [45] Abragam and Bleany [85]
$C(j_1 m_1 j_2 m_2, j m)$	Bethe and Jackiw [75]
$C_{j_1 j_2}(j m; m_1 m_2)$	Blatt and Weisskopf [86]
$C^{j m}_{j_1 m_1 j_2 m_2}$	Jahn [87] Alder [88]
$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$	Rose [17]
$C^{j}_{m_1 m_2}$	van der Waerden [31] Landau and Lifshitz [89]
$c^{j_1 j_2}_{j m}(m_1, m_2)$	Fock [90]
$A^{j_1 j_2 j}_{m m_1 m_2}$	Eckart [27]
$A^{j_1 j_2 j}_{m_1 m_2 m}$	Tinkham [91]
$C^{j_1 j_2 j}_{m_1 m_2 m}$	Biedenharn [92] Lomont [93] Redmond [94]
$B^{j m}_{j_1 m_1 j_2 m_2}$	Gel'fand *et al.* [44]
$X(j, m, j_1, j_2, m_1)$	Boys and Sahni [95]

Chapter

9 穩定態之微擾理論

由前所述，在簡諧振子和氫原子系統中，我們皆可得到正確嚴謹的固有值解。然而，絕大部分的物理系統卻都是相當複雜，以至於無法得到其完全的解析解形式。例如：

名　稱	簡　述	能量運算子
$L-S$ 耦合（精細結構）	單電子原子軌道與電子自旋角動量之作用	$\hat{H}=\hat{H}_0+f(r)\hat{L}\cdot\hat{S}$ $(\hat{H}_0=\hat{p}^2/2m-Ze^2/r)$
Zeeman 效應	單電子原子受均勻外加磁場 $\vec{B}$ 作用	$\hat{H}=\hat{H}_0+\frac{e}{2mc}\hat{J}\cdot\vec{B}$
Stark 效應	單電子原子置於均勻外加電場 $\vec{E}=E_0\vec{e}_Z$ 中	$\hat{H}=\hat{H}_0+eE_0\hat{Z}$
自由電子模型	電子在週期性的晶格中運動	$\hat{H}=\hat{H}_0+\sum V_n e^{i(2\pi nx/a)}$ $(\hat{H}_0=\hat{p}^2/2m)$
非簡諧振子	質點受非線性恢復力的作用	$\hat{H}(\lambda)=\hat{H}_0+k'\hat{X}^4$ $(\hat{H}_0=\hat{p}^2/2m+k\hat{X}^2/2)$

幸運的是，這些複雜系統，對氫原子或簡諧振子而言，僅是增加了一些微小的干擾項，一般而言，**該項的強度約略是原先能量值的 1%左右**。因此，不需要將它視為一個全新的固有值問題，從頭尋找其解析解，而只需要對原先的能量固有值做一些修正即可。如此，不但方法上較簡單，同時也可保留一些物理內涵，而不會茫然毫無頭緒。

9.1 與時間無關的微擾理論

茲考慮一個物理系統

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \tag{9.1}$$

其中 $\hat{H}_0$ 為未受干擾前的能量運算子，$\hat{H}'$ 為新增微小**干擾**（*perturbation*）項。若 $\hat{H}'$ 與時間無關，且 $\hat{H}'$ 遠比 $\hat{H}_0$ 小很多，則我們就在處理一穩定態（或與時間無關）的**微擾問題**。設：

$$\hat{H}' = \lambda \hat{V} \quad , \quad \lambda << 1 \tag{9.2}$$

其中等號右邊 $\hat{V}$ 與 $\hat{H}_0$ 之大小約略相同，即微小量的因子由 λ 來吸收呈現，若 $\hat{H}_0$ 的固有值問題已經解出，並得 E_p^0 為 $\hat{H}_0$ 不連續之能量固有值，即

$$E_p^0 \neq E_q^0 \quad , \text{當} \quad p \neq q \tag{9.3}$$

且 $|\varphi_p^i\rangle$ 為對應於 E_p^0 的固有狀態，上標 i 代表可能會有的退化狀態數，於是

$$\hat{H}_0 |\varphi_p^i\rangle = E_p^0 |\varphi_p^i\rangle \tag{9.4}$$

其中，由厄米特運算子的固有狀態之正交性與完全性，有

$$\langle \varphi_p^i | \varphi_{p'}^j \rangle = \delta_{pp'}\delta_{ij} \quad , \quad \sum_p \sum_i |\varphi_p^i\rangle\langle\varphi_{p'}^j| = 1 \tag{9.5}$$

今穩定微擾問題中之運算子為

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (\ \lambda << 1\ ) \tag{9.6}$$

它所對應之固有值方程式則為

$$\hat{H}(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle \tag{9.7}$$

對函數 $E(\lambda)$ 而言，由泰勒展開式，恆有

$$E(\lambda) = E(0) + \left.\frac{dE(\lambda)}{d\lambda}\right|_{\lambda=0} \lambda + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2E(\lambda)}{d\lambda^2}\right|_{\lambda=0} \lambda^2 + \cdots + \frac{1}{n!}\left.\frac{d^nE(\lambda)}{d\lambda^n}\right|_{\lambda=0} \lambda^n + \cdots$$

或
$$E(\lambda)=\varepsilon_0+\varepsilon_1\lambda+\varepsilon_2\lambda^2+\cdots+\varepsilon_n\lambda^n+\cdots \tag{9.8}$$

假設狀態 $|\varphi(\lambda)\rangle$ 亦可以 λ 之多次式展開（非泰勒級數）表示為

$$|\varphi(\lambda)\rangle=|0\rangle+\lambda|1\rangle+\lambda^2|2\rangle+\cdots+\lambda^n|n\rangle+\cdots \tag{9.9}$$

（上式為微擾理論中之唯一假設）其中 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_n$，及 $|0\rangle,|1\rangle,\cdots,|n\rangle$ 即為我們所要解出的結果。將式(9.8)、(9.9)代入(9.7)得

$$(\hat{H}_0+\lambda\hat{V})(|0\rangle+\lambda|1\rangle+\lambda^2|2\rangle+\cdots)$$
$$=(\varepsilon_0+\varepsilon_1\lambda+\varepsilon_2\lambda^2+...)(|0\rangle+\lambda|1\rangle+\lambda^2|2\rangle+\cdots) \tag{9.10}$$

比較等號兩邊 λ 各次方之係數，可得

λ^0 之係數
$$\hat{H}_0|0\rangle=\varepsilon_0|0\rangle \tag{9.11}$$

λ^1 之係數
$$\hat{H}_0|1\rangle+\hat{V}|0\rangle=\varepsilon_0|1\rangle+\varepsilon_1|0\rangle \tag{9.12}$$

或
$$(\hat{H}_0-\varepsilon_0)|1\rangle+(\hat{V}-\varepsilon_1)|0\rangle=0 \tag{9.13}$$

λ^2 之係數
$$\hat{H}_0|2\rangle+\hat{V}|1\rangle=\varepsilon_0|2\rangle+\varepsilon_1|1\rangle+\varepsilon_2|0\rangle \tag{9.14}$$

或
$$(\hat{H}_0-\varepsilon_0)|2\rangle+(\hat{V}-\varepsilon_1)|1\rangle-\varepsilon_2|0\rangle=0 \tag{9.15}$$

若要求固有向量 $|\varphi(\lambda)\rangle$ 具有歸一化條件

$$\langle\varphi(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle=1 \tag{9.16}$$

則在零級或對 λ^0 之係數而言

Department of Physics, National Taiwan Normal University

Quantum Mechanics *Homework 2* *4/25/2017*

1. For a system of two particles with the angular momentum $j = 1$, respectively, work out the couplings of the total angular momenta explictly by finding out the coupling states and the corresponding Clebsch-Gordan coefficients starting from applying the total lowing operator $\hat{J}_-$ on the highest state $|2,2\rangle = |1,1;1,1\rangle$.

2. If two electrons carry the orbital angular momentum $2\hbar$ and $\hbar$, respectively, and in the state $|l_1 l_2; lm\rangle = |2,1;2,0\rangle$. If the measurement of L_{1z} is made in this state, What values may be found and with what probabilities?

3. If a hydrogen atom in at D-state with $j = 3/2, m_j = -1/2$, what is the probability of finding its electron with the spin pointing upward?

4. Consider two nonidentical spin $s = 1/2$ particles with Hamiltonian

$$\hat{\mathbf{H}} = \frac{\epsilon_o}{\hbar^2}(\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2 + \frac{\epsilon_o}{\hbar^2}(\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z})^2,$$

where ϵ_o is a constant having the dimensions of energy. Find the energy levels and their degeneracies.

5. Consider a quantum system with just three independent states. The Hamiltonian, in matrix form, is

$$H = V_o \begin{pmatrix} 2 & -\epsilon & 0 \\ \epsilon & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3+\epsilon \end{pmatrix},$$

where V_o is a constant and ϵ is some small number ($\epsilon \ll 1$).

(a) Write down the unpeturbated and peturbated Hamiltonian.

(b) Find the 2nd order corrected energies and 1st order corrected wave functions for H by peturbation theory.

(c) Solve for the exact eigenvalues of H. Expand each of them as a power series in ϵ, up to second order.

或
$$E(\lambda)=\varepsilon_0+\varepsilon_1\lambda+\varepsilon_2\lambda^2+\cdots+\varepsilon_n\lambda^n+\cdots \tag{9.8}$$

假設狀態 $|\varphi(\lambda)\rangle$ 亦可以 λ 之多次式展開（非泰勒級數）表示為

$$|\varphi(\lambda)\rangle=|0\rangle+\lambda|1\rangle+\lambda^2|2\rangle+\cdots+\lambda^n|n\rangle+\cdots \tag{9.9}$$

（上式為微擾理論中之唯一假設）其中 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_n$，及 $|0\rangle,|1\rangle,\cdots,|n\rangle$ 即為我們所要解出的結果。將式(9.8)、(9.9)代入(9.7)得

$$(\hat{H}_0+\lambda\hat{V})(|0\rangle+\lambda|1\rangle+\lambda^2|2\rangle+\cdots)$$
$$=(\varepsilon_0+\varepsilon_1\lambda+\varepsilon_2\lambda^2+\ldots)(|0\rangle+\lambda|1\rangle+\lambda^2|2\rangle+\cdots) \tag{9.10}$$

比較等號兩邊 λ 各次方之係數，可得

λ^0 之係數
$$\hat{H}_0|0\rangle=\varepsilon_0|0\rangle \tag{9.11}$$

λ^1 之係數
$$\hat{H}_0|1\rangle+\hat{V}|0\rangle=\varepsilon_0|1\rangle+\varepsilon_1|0\rangle \tag{9.12}$$

或
$$(\hat{H}_0-\varepsilon_0)|1\rangle+(\hat{V}-\varepsilon_1)|0\rangle=0 \tag{9.13}$$

λ^2 之係數
$$\hat{H}_0|2\rangle+\hat{V}|1\rangle=\varepsilon_0|2\rangle+\varepsilon_1|1\rangle+\varepsilon_2|0\rangle \tag{9.14}$$

或
$$(\hat{H}_0-\varepsilon_0)|2\rangle+(\hat{V}-\varepsilon_1)|1\rangle-\varepsilon_2|0\rangle=0 \tag{9.15}$$

若要求固有向量 $|\varphi(\lambda)\rangle$ 具有歸一化條件

$$\langle\varphi(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle=1 \tag{9.16}$$

則在零級或對 λ^0 之係數而言

$$\boxed{\langle 0|0\rangle = 1} \tag{9.17}$$

對一級或 λ^1 之係數而言

$$\begin{aligned}&\langle \varphi(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle = 1\\&= (\langle 0| + \lambda\langle 1|)(|0\rangle + \lambda|1\rangle) + \lambda^2 \text{以上之高次項（記作 } O(\lambda^2)\text{）}\\&= \langle 0|0\rangle + \lambda(\langle 1|0\rangle + \langle 0|1\rangle) + O(\lambda^2)\end{aligned} \tag{9.18}$$

故

$$\langle 1|0\rangle + \langle 0|1\rangle = 0 \tag{9.19}$$

若

$$\langle 0|1\rangle = \text{實數} = \langle 1|0\rangle \tag{9.20}$$

由式(9.19)與(9.20)，所以

$$\boxed{\langle 1|0\rangle = 0 = \langle 0|1\rangle} \tag{9.21}$$

同理，對二級或 λ^2 之係數而言

$$\begin{aligned}&\langle \varphi(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle = 1\\&= (\langle 0| + \lambda\langle 1| + \lambda^2\langle 2|)(|0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle) + O(\lambda^4)\\&= \langle 0|0\rangle + \lambda(\langle 0|1\rangle + \langle 1|0\rangle) + \lambda^2(\langle 1|1\rangle + \langle 2|0\rangle + \langle 0|2\rangle) + O(\lambda^3)\end{aligned} \tag{9.22}$$

因要求

$$\langle 0|\varphi(\lambda)\rangle = \text{實數} = \langle 0|0\rangle + \lambda\langle 0|1\rangle + \lambda^2\langle 0|2\rangle \tag{9.23}$$

故

$$\langle 0|2\rangle = \text{實數} = \langle 2|0\rangle \tag{9.24}$$

由式(9.21)和(9.22)知

$$\langle 1|1\rangle + \langle 2|0\rangle + \langle 0|2\rangle = 0 \tag{9.25}$$

再由式(9.24)，所以

$$\langle 1|1\rangle = -2\langle 0|2\rangle \quad \text{或} \quad \boxed{\langle 0|2\rangle = \langle 2|0\rangle = -\frac{1}{2}\langle 1|1\rangle} \tag{9.26}$$

9.2 對無退化狀態的微擾

若 $\hat{H}_0$ 的固有值 E_n^0 不含退化狀態，則所對應的固有狀態僅有唯一的 $|\varphi_n\rangle$，即

$$\hat{H}_0|\varphi_n\rangle = E_n^0|\varphi_n\rangle \tag{9.27}$$

因在 $\lambda \to 0$ 時

$$\begin{aligned}\hat{H}(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle &= \hat{H}_0|\varphi(\lambda=0)\rangle = \hat{H}_0|0\rangle \\ &= E(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle = E_n^0|\varphi(\lambda=0)\rangle = E_n^0|0\rangle\end{aligned} \tag{9.28}$$

與零級方程式(9.11)比較，得

$$\varepsilon_0 = E_n^0 \quad , \quad |0\rangle = |\varphi_n\rangle \tag{9.29}$$

我們將於底下，推導並求得 $E(\lambda)$ 之一級與二級修正項，即 ε_1 與 ε_2 ，以及 $|\varphi(\lambda)\rangle$ 之一級修正項，即狀態 $|1\rangle$ 。

(一) **一級修正**（求得能量解 ε_1 與狀態 $|1\rangle$ 之形式）

(1) 將式(9.13)投影在 $|\varphi_n\rangle$ 上，得

$$\langle\varphi_n|\hat{H}_0 - \varepsilon_0|1\rangle + \langle\varphi_n|\hat{V} - \varepsilon_1|0\rangle = 0 \tag{9.30}$$

$$E_n^0\langle\varphi_n|1\rangle - \varepsilon_0\langle\varphi_n|1\rangle + \langle\varphi_n|\hat{V}|0\rangle - \varepsilon_1\langle\varphi_n|0\rangle = 0 \tag{9.31}$$

由式(9.29)及(9.31)，得

$$\varepsilon_1 = \langle\varphi_n|\hat{V}|0\rangle = \langle\varphi_n|\hat{V}|\varphi_n\rangle \tag{9.32}$$

所以，能量修正為

$$E_n(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 + O(\lambda^2) = E_n^0 + \lambda\langle\varphi_n|\hat{V}|\varphi_n\rangle + O(\lambda^2) \tag{9.33}$$

或

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn}} \qquad \textbf{（一級修正）} \tag{9.34}$$

此處

$$H'_{nn} = \langle\varphi_n|\hat{H}'|\varphi_n\rangle = \langle\varphi_n|\lambda\hat{V}|\varphi_n\rangle \tag{9.35}$$

故對於不含退化狀態的能量 E_n^0 之一級修正，就只是在計算微擾項 $\hat{H}'$ 在不受干擾前之狀態 $|\varphi_n\rangle$ 上之平均值而已。

(2) 將式(9.13)投影在除了 $|\varphi_n\rangle$ 以外的所有 $|\varphi_p^i\rangle$ 上（i 表退化指標）得

$$\langle\varphi_p^i|(\hat{H}_0-\varepsilon_0)|1\rangle+\langle\varphi_p^i|(\hat{V}-\varepsilon_1)|\varphi_n\rangle=0 \quad （其中 $p\neq n$ ）$$

$$(E_p^0-E_n^0)\langle\varphi_p^i|1\rangle+\langle\varphi_p^i|\hat{V}|\varphi_n\rangle-\varepsilon_1\langle\varphi_p^i|\varphi_n\rangle=0 \tag{9.36}$$

由式(9.5)正交關係，故

$$\langle\varphi_p^i|1\rangle=\frac{1}{E_n^0-E_p^0}\langle\varphi_p^i|\hat{V}|\varphi_n\rangle \tag{9.37}$$

另一方面，由

$$\langle\varphi_n|1\rangle=\langle 0|1\rangle=0 \tag{9.38}$$

及完全集關係式(9.5)知：

$$|1\rangle=\sum_p\sum_i|\varphi_p^i\rangle\langle\varphi_p^i|1\rangle=|\varphi_n\rangle\overset{0}{\langle\varphi_n|1\rangle}+\sum_{p\neq n}\sum_i|\varphi_p^i\rangle\langle\varphi_p^i|1\rangle$$

$$=\sum_{p\neq n}\sum_i\frac{\langle\varphi_p^i|\hat{V}|\varphi_n\rangle}{E_n^0-E_p^0}|\varphi_p^i\rangle \tag{9.39}$$

所以，波函數 $|\varphi_n(\lambda)\rangle$ 為

$$|\varphi_n(\lambda)\rangle=|0\rangle+\lambda|1\rangle+O(\lambda^2)$$

$$=|\varphi_n\rangle+\lambda\sum_{p\neq n}\sum_i\frac{\langle\varphi_p^i|\hat{V}|\varphi_n\rangle}{E_n^0-E_p^0}|\varphi_p^i\rangle+O(\lambda^2) \tag{9.40}$$

或

$$\varphi_n=\varphi_n^{(0)}+\sum_{p\neq n}\frac{\hat{H}'_{pn}}{E_n^{(0)}-E_p^{(0)}}\varphi_p^{i(0)} \quad （一級修正） \tag{9.41}$$

此處 $$H'_{pn}=\langle\varphi_p|\hat{H}'|\varphi_n\rangle \quad 或 \quad \langle\varphi_p^i|H'|\varphi_n\rangle \tag{9.42}$$

所以，**如果**第二項中之分子值愈大，即 $\hat{H}'$ 在 $|\varphi_p\rangle$ 與 $|\varphi_n\rangle$ 之間造成的作用愈強，或者分母值愈小，即 E_p^0 **與** E_n^0 **之間的能**

階愈接近（或 $|\varphi_p\rangle$ 愈靠近 $|\varphi_n\rangle$），則修正項含有狀態 $|\varphi_p\rangle$ 的成分也就愈大。

(二) **二級修正**（求得能量 ε_2 之形式）：

將式(9.15)投影在 $|\varphi_n\rangle$ 上，得

$$\langle\varphi_n|\hat{H}_0-E_n^0|2\rangle+\langle\varphi_n|\hat{V}-\varepsilon_1|1\rangle-\varepsilon_2\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle=0 \qquad (9.43)$$

$$E_n^0\langle\varphi_n|2\rangle-E_n^0\langle\varphi_n|2\rangle+\langle\varphi_n|\hat{V}|1\rangle-\varepsilon_1\langle\varphi_n|1\rangle-\varepsilon_2=0 \qquad (9.44)$$

由式(9.41)，故

$$\varepsilon_2=\langle\varphi_n|\hat{V}|1\rangle$$

$$=\langle\varphi_n|\hat{V}|\sum_{p\neq n}\sum_i\frac{\langle\varphi_p^i|\hat{V}|\varphi_n\rangle}{E_n^0-E_p^0}|\varphi_p^i\rangle=\sum_{p\neq n}\sum_i\frac{|\langle\varphi_p^i|\hat{V}|\varphi_n\rangle|^2}{E_n^0-E_p^0} \qquad (9.45)$$

所以能量修正為

$$E_n(\lambda)=\varepsilon_0+\lambda\varepsilon_1+\lambda^2\varepsilon_2+O(\lambda^3)$$

$$=E_n^0+\lambda\langle\varphi_n|\hat{V}|\varphi_n\rangle+\lambda^2\sum_{p\neq n}\sum_i\frac{|\langle\varphi_p^i|\hat{V}|\varphi_n\rangle|^2}{E_n^0-E_p^0}+O(\lambda^3) \qquad (9.46)$$

$$E_n=E_n^{(0)}+H'_{nn}+\sum_{p\neq n}\frac{|H'_{pn}|^2}{E_n^{(0)}-E_p^{(0)}} \quad \textbf{（二級修正）} \qquad (9.47)$$

在能量二級修正上，若 $\hat{H}'$ 在 $|\varphi_p\rangle$ 與 $|\varphi_n\rangle$ 之間造成的耦合愈強，或者 E_p^0 與 E_n^0 愈接近（即 $|\varphi_p\rangle$ 愈靠近 $|\varphi_n\rangle$），則引起的排斥反而愈大。因由第三項之分母值知，若狀態 $|\varphi_p\rangle$ 在原狀態 $|\varphi_n\rangle$ 之上，即

$E_p^0>E_n^0$ (原能量值)，則修正能量 E_n 反而降低，變得較小

反之，

$E_p^0<E_n^0$ (原能量值)，則修正能量 E_n 反而升高，變得較大

對於二級波函數的修正，因不常用到，故在此省略其討論。

解 對邊界位於$\pm L/2$的位能井而言，

$$\varphi_{2n-1}(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\cos\frac{(2n-1)\pi x}{L} \qquad E^{(0)}_{2n-1}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(2n-1)^2 \qquad \text{且為奇數}(n\text{為整數})$$

$$\varphi_{2n}(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\cos\frac{2n\pi x}{L} \qquad E^{(0)}_{2n}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(2n)^2 \qquad \text{且為偶數}(n\text{為整數})$$

微擾為 $\begin{cases}\hat{H}'=V_0 & ,\ -a/2\le x\le 0\\ \hat{H}'=-V_0 & ,\ 0<x\le a/2\end{cases}$

故一級修正能量為

$$E^{(1)}_n=\langle\varphi_n|\hat{H}'|\varphi_n\rangle=V_0\int_{-a/2}^{0}\langle\varphi_n|x\rangle\langle x|\varphi_n\rangle dx-V_0\int_{0}^{a/2}\langle\varphi_n|x\rangle\langle x|\varphi_n\rangle dx$$

$$=V_0\int_{-a/2}^{0}\varphi_n^2(x)dx-V_0\int_{0}^{a/2}\varphi_n^2(x)dx$$

對奇數而言，

$$E^{(1)}_n=V_0\cdot\frac{2}{L}\left[\int_{-a/2}^{0}\cos^2\frac{(2n-1)\pi x}{L}dx-\int_{0}^{a/2}\cos^2\frac{(2n-1)\pi x}{L}dx\right]=0$$

對偶數而言，

$$E^{(1)}_n=V_0\cdot\frac{2}{L}\left[\int_{-a/2}^{0}\cos^2\frac{(2n-1)\pi x}{L}dx-\int_{0}^{a/2}\cos^2\frac{(2n-1)\pi x}{L}dx\right]=0$$

所以，若僅修正至一級，固有能量與未受微擾時一樣。

問題 9.4

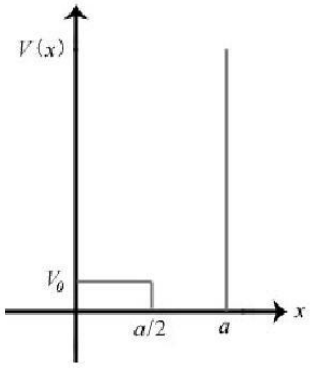
質量為 m 的粒子，在不對稱的一維盒子中（如圖）

(a) 利用一級微擾理論，計算粒子的固有能量。

(b) 波函數的一級修正項為何？

(c) 若此例子是個電子，與未受微擾的系統相比較，在這樣的微擾系統中，頻率會如何發射？

(d) V_0 的最小假設是多少才會合適？



解 (a) 一級能量修正為

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n^{(0)} | \hat{H}' | \varphi_n^{(0)} \rangle = V_0 \int_0^{L/2} \frac{L}{2} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx$$

$$= \frac{V_0}{L} \int_0^{L/2} (1 - \cos \frac{2n\pi x}{L}) dx = \frac{V_0}{2}$$

(b) 因

$$\langle \varphi_\ell^{(0)} | \hat{H}' | \varphi_n^{(0)} \rangle = V_0 \int_0^{L/2} \frac{L}{2} \sin \frac{\ell\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} dx$$

$$= \frac{V_0}{L} \int_0^{L/2} (\cos \frac{(\ell - n)\pi x}{L} - \cos \frac{(\ell + n)\pi x}{L}) dx$$

$$= \frac{V_0}{\pi} \left[\frac{\sin \frac{(\ell - n)\pi}{2}}{\ell - n} - \frac{\sin \frac{(\ell + n)\pi}{2}}{\ell + n} \right]$$

故一級波函數修正為

$$\varphi_n^{(1)} = \frac{V_0}{\pi E_1} \sum_{\ell \neq n} \frac{1}{n^2 - \ell^2} \left[\frac{\sin \frac{(\ell - n)\pi}{2}}{\ell - n} - \frac{\sin \frac{(\ell + n)\pi}{2}}{\ell + n} \right] \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\ell\pi x}{L}$$

(c) $E_n = E_n^{(0)} + \frac{V_0}{2}$，與 $E_n^{(0)}$ 只差一個常數 $\frac{V_0}{2}$

所以

$$E_n - E_n' = E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}$$

即

$$\Delta E_n = h\nu_n = h\nu_n^{(0)} = \Delta E_n^{(0)} \Rightarrow \nu_n = \nu_n^{(0)}$$

無論系統有無受到常微擾的作用，電子發射出來的頻率均相同。

(d) 能夠造成微擾的條件為

$$V_0 \cdot \frac{1}{2} \ll E_1^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

若微擾寬度 $L/2$ 變小時，則高度 V_0 可增高，但 V_0 與寬度比（譬如 $1/2$）乘積需遠小於基態能量。

在電場作用下的簡諧振子

106-5-2

一帶正電q粒子被侷限在簡諧位能 $V=\frac{1}{2}m\omega x^2$內，若置於穩定的外加電場$\boldsymbol{E}$裡，求在此微擾下，對第n階狀態至二級修正的能量值為多少?

解:

$$H = H_0 + H' = H_0 - qE\hat{X}$$

且 $$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega|n\rangle$$

由 $$\hat{X} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\hat{q} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}(\hat{a}+\hat{a}^+) = \frac{1}{\sqrt{2}\beta}(\hat{a}+\hat{a}^+)$$

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad \text{及} \quad \hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

一級能量修正為 $$E_n^{(1)} = |\langle n|H'|n\rangle| = \frac{q^2E^2}{2\beta^2}|\langle n|\hat{a}+\hat{a}^+|n\rangle| = 0$$

利用 $$\langle m|H'|n\rangle = \frac{-qE}{\sqrt{2}\beta}\langle m|\hat{a}+\hat{a}^+|n\rangle = \frac{-qE}{\sqrt{2}\beta}(\sqrt{n}\delta_{m,n-1}+\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1})$$

二級能量修正為

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n}\frac{|\langle m|H'|n\rangle|^2}{E_n - E_m} = (\frac{qE}{\sqrt{2}\beta})^2(\frac{n}{E_n - E_{n-1}} + \frac{n+1}{E_n - E_{n+1}}) = -\frac{q^2E^2}{2m\omega^2}$$

問題 9.5

在三維的情況中，一系統之能量，以一組正交歸一的基底，所表示的矩陣形式為

$$\hat{H}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&3&0\\0&0&-2\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0&c&0\\c&0&0\\0&0&c\end{pmatrix}$$

這裡的 $\hat{H}=\hat{H}^0+\hat{H}'$，$c$ 為一常數。

(a) 求出 $\hat{H}$ 的正確固有值；

(b) 利用二級微擾來決定固有值；

(c) 比較(a)和(b)的結果。

解 (a) $\hat{H}$ 的正確固有值，可由特徵方程式 $\det(\hat{H}-\lambda \mathrm{I})=0$ 來解得

$$0=\begin{vmatrix}1-\lambda&c&0\\c&3-\lambda&0\\0&0&c-2-\lambda\end{vmatrix}=(c-2-\lambda)\begin{vmatrix}1-\lambda&c\\c&3-\lambda\end{vmatrix}$$

$$=(c-2-\lambda)(\lambda^2-4\lambda+3-c^2)\quad\Rightarrow\quad\lambda=c-2\ ,\ 2\pm\sqrt{1+c^2}$$

(b) 能量的二級修正，可表為 $E_n=E_n^{(0)}+E_n^{(1)}+E_n^{(2)}$ 或

$$(E)_i=(\hat{H}^0)_{ii}+(\hat{H}')_{ii}+\sum_{k\neq i}\frac{\hat{H}'_{ik}\hat{H}'_{ki}}{E_i^{(0)}-E_k^0}$$

其中 $(\hat{H}^0)_{ii}=1,3,-2$，而能量的一級修正為

$$\hat{H}'_{11}=0\ ,\ \hat{H}'_{22}=0\ ,\ \hat{H}'_{33}=0$$

二級修正則為

$$E_1^{(2)}=\frac{\hat{H}'_{12}\hat{H}'_{21}}{E_1^{(0)}E_2^{(0)}}+\frac{\hat{H}'_{13}\hat{H}'_{31}}{E_1^{(0)}E_3^{(0)}}=\frac{c^2}{-2}+\frac{0}{3}=-\frac{c^2}{2}$$

$$E_2^{(2)}=\frac{\hat{H}'_{21}\hat{H}'_{12}}{E_2^{(0)}E_1^{(0)}}+\frac{\hat{H}'_{23}\hat{H}'_{32}}{E_2^{(0)}E_3^{(0)}}=\frac{c^2}{3-1}+\frac{0\cdot 0}{3}=\frac{c^2}{2}$$

$$E_3^{(2)}=\frac{\hat{H}'_{31}\hat{H}'_{13}}{E_3^{(0)}E_1^{(0)}}+\frac{\hat{H}'_{32}\hat{H}'_{23}}{E_3^{(0)}E_2^{(0)}}$$

所以 $$E_1=1-\frac{c^2}{2}\ ,\ E_2=3+\frac{c^2}{2}\ ,\ E_3=-2+c$$

(c) 將(a)中之固有值 $\lambda = 2 \pm \sqrt{1+c^2}$ 展開 ($c^2 << 1$)

$$2 \pm \sqrt{1+c^2} = 2 \pm (1 + \frac{1}{2}c^2 + \cdots) = 3 + \frac{c^2}{2} \ , \ 1 - \frac{c^2}{2}$$

這部分的結果與(c)中二級修正的能量 E_1 與 E_2 一樣。而(a)中之 $\lambda = c - 2$ 亦與(c)中之 E_3 相同。

問題 9.6

對氫原子的電子而言，自旋－軌道的交互作用可以 $\hat{H}_{so} = f(r)\hat{L} \cdot \hat{S}$ 來表示，其中

$$f(r) = \frac{1}{2m_e^2 c^2}(\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}) \ , \ V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

(a) 推導出計算能階的式子，以量子數 ℓ 和 j 來表示。

(b) 證明因自旋－軌道的作用，而對未受微擾的能階所做的修正，是與 α^4 成正比例，此處 $\alpha = e^2 / \hbar c$ 為精密結構常數。

解 (a) 系統之能量為 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{so}$，其中

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(\hat{R}) = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m_e r^2}\hat{L}^2(\theta,\phi) + V(\hat{R})$$

而 $\hat{H}_{so}$ 則可視為微擾，今將 $\hat{H}_0$ 未受微擾的波函數視為 $\{\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ 的共同固有函數，其中 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$，則有

$$\hat{H}_0 R_{n\ell}^0(r)\left|JM\right\rangle = E_{n\ell}^0 R_{n\ell}^0(r)\,|JM\rangle$$

其中 $R_{n\ell}^0(r)$ 是 $\hat{H}_0$ 的徑向波函數，而 $E_{n\ell}^0$ 則為相對應的能階。$|JM\rangle$ 是 $\hat{H}_0$ 與角度有關的波函數，包含自旋的狀態。利用一級微擾理論，

$$E(n,\ell,J) = E_{n\ell}^0 + \langle n\ell, JM\,|\hat{H}_{so}|\,n\ell, JM\rangle \ , \ 其中 \langle r\,|\,n\ell\rangle \equiv R_{n\ell}^0(r)$$

再定義

$$f_{n\ell} \equiv \left\langle n\ell\left|f(r)\right|n\ell\right\rangle = \int r^2 R_{n\ell}^{0*}(r) f(r) R_{n\ell}^0(r) dr$$

受到外加磁場作用之後，退化的狀態便被排除了。

對 $J=\ell+\frac{1}{2}=1+\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$ 而言，會因 $M=-\frac{3}{2},-\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+\frac{3}{2}$ 而分裂成四個次級能階。同樣地，對 $J=\ell-\frac{1}{2}=1-\frac{1}{2}=\frac{1}{2}$ 而言，也會因 $M=-\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$ 而分裂成兩個次級能階。能量的變化為 ΔE

$$\Delta E(\ell,J)=g(\ell,J)\mu_B BM$$

其中 $g(\ell,J)=[1\pm\frac{1}{2\ell+1}]$，稱之為 *Lande* 因子。且

$$g(1,\frac{3}{2})=\frac{4}{3}\ ,\ g(1,\frac{1}{2})=\frac{2}{3}$$

問題 9.9

今有一系統的能量運算子為

$$\hat{H}=E_0\begin{pmatrix}1+\lambda & 0 & 0 & 0\\ 0 & 8 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 3 & -2\lambda\\ 0 & 0 & -2\lambda & 7\end{pmatrix},\ \text{其中}\ \lambda<<1$$

(a) 將 $\hat{H}$ 拆成 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$，求出未受微擾的能量運算子 $\hat{H}_0$ 之固有值及固有態。

(b) 利用對角化的方式，找出其 $\hat{H}$ 之固有值，並展開至 λ 的平方項。

(c) 利用一級與二級非退化微擾理論，求出 $\hat{H}$ 固有能量之近似值，和一級修正的固有狀態。與(b)的結果比較。

解 (a) 總能量 $\hat{H}$ 可分解為

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'=E_0\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 8 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 3 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 7\end{pmatrix}+E_0\begin{pmatrix}\lambda & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & -2\lambda\\ 0 & 0 & -2\lambda & 0\end{pmatrix}$$

其中 $\hat{H}_0$ 已被對角化，所以其固有值與固有態，分別為

$$E_1^{(0)}=E_0\ ,\ E_2^{(0)}=8E_0\ ,\ E_3^{(0)}=3E_0\ ,\ E_4^{(0)}=7E_0$$

$$|\varphi_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\ |\varphi_2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix},\ |\varphi_3\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix},\ |\varphi_4\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$$

(b) 將 $\hat{H}$ 對角化可得特徵方程式

$$\begin{vmatrix}(1+\lambda)E_0-E & 0 & 0 & 0\\ 0 & 8E_0-E & 0 & 0\\ 0 & 0 & 3E_0-E & -2\lambda E_0\\ 0 & 0 & -2\lambda E_0 & 7E_0-E\end{vmatrix}=0$$

$$\Rightarrow (E_0+\lambda E_0-E)(8E_0-E)\left[(3E_0-E)(7E_0-E)-4\lambda^2E_0^2\right]=0$$

解得固有值為

$$E_1=(1+\lambda)E_0\ ,\qquad E_2=8E_0$$

$$E_3=(5-2\sqrt{1+\lambda^2})E_0\ ,\quad E_4=(5+2\sqrt{1+\lambda^2})E_0$$

因為 $\lambda<<1$，所以 $\sqrt{1+\lambda^2}$ 可展開至 λ^2 項：$\sqrt{1+\lambda^2}\cong 1+\frac{\lambda^2}{2}$。於是

$$E_3\cong(3-\lambda)E_0\ ,\ E_4\cong(7+\lambda^2)E_0$$

(c) 由非退化微擾理論，能量的一級修正項為

$$E_1^{(1)}=\langle\varphi_1|\hat{H}_p|\varphi_1\rangle=E_0\begin{pmatrix}1&0&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\lambda&0&0&0\\0&0&0&0\\0&0&0&-2\lambda\\0&0&-2\lambda&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix}=\lambda E_0$$

同理，對第二、第三和第四個固有能量值的修正量為

$$E_2^{(1)}=\langle\varphi_2|\hat{H}_p|\varphi_2\rangle=0\ ,\ E_3^{(1)}=\langle\varphi_3|\hat{H}_p|\varphi_3\rangle=0$$

$$E_4^{(1)}=\langle\varphi_4|\hat{H}_p|\varphi_4\rangle=0$$

其次，能量的二級修正項則為

$$E_1^{(1)}=\sum_{m=2,3,4}\frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_1\rangle|^2}{E_1^{(0)}-E_m^{(0)}}=0$$

這是由於 $\langle\varphi_2|\hat{H}'|\varphi_1\rangle=\langle\varphi_3|\hat{H}'|\varphi_1\rangle=\langle\varphi_4|\hat{H}'|\varphi_1\rangle=0$ 。

同理可証

$$E_2^{(1)}=\sum_{m=1,3,4}\frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_2\rangle|^2}{E_2^{(0)}-E_m^{(0)}}=0$$

$$E_3^{(1)}=\sum_{m=1,2,4}\frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_3\rangle|^2}{E_3^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|\langle\varphi_4|\hat{H}'|\varphi_3\rangle|}{E_3^{(0)}-E_4^{(0)}}=\frac{(-2\lambda E_0)^2}{(3-7)E_0}=-\lambda^2E_0$$

又因

$$\langle\varphi_4|\hat{H}'|\varphi_3\rangle=E_0\begin{pmatrix}0&0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\lambda&0&0&0\\0&0&0&0\\0&0&0&-2\lambda\\0&0&-2\lambda&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix}=-2\lambda E_0$$

$$\langle\varphi_3|\hat{H}'|\varphi_4\rangle=E_0\begin{pmatrix}0&0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\lambda&0&0&0\\0&0&0&0\\0&0&0&-2\lambda\\0&0&-2\lambda&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}=-2\lambda E_0$$

使得我們可以確定

$$E_4^{(2)}=\sum_{m=1,2,3}\frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_4\rangle|^2}{E_4^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|\langle\varphi_3|\hat{H}'|\varphi_4\rangle|}{E_4^{(0)}-E_3^{(0)}}=\frac{(-2\lambda E_0)^2}{(7-3)E}=\lambda^2E_0$$

綜合以上可知，各能量之二級修正值為

$$E_1=E_1^{(0)}+E_1^{(1)}+E_1^{(2)}=(1+\lambda)E_0$$

$$E_2=E_2^{(0)}+E_2^{(1)}+E_2^{(2)}=8E_0$$

$$E_3=E_3^{(0)}+E_3^{(1)}+E_3^{(2)}=(3-\lambda^2)E_0$$

$$E_4=E_4^{(0)}+E_4^{(1)}+E_4^{(2)}=(7+\lambda^2)E_0$$

最後，固有態的一級修正為

$$|\varphi_1^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_1\rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}|\varphi_m\rangle$$

於是 $$|\varphi_1^{(1)}\rangle = \sum_{m=2,3,4} \frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_1\rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_1^{(0)}}|\varphi_m\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

類似的方法可得知，$|\varphi_2^{(1)}\rangle$ 也是元素均為 0 的行矩陣，但 $|\varphi_3^{(1)}\rangle$ 與 $|\varphi_4^{(1)}\rangle$ 則不是

$$|\varphi_3^{(1)}\rangle = \sum_{m=1,2,4} \frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_3\rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_3^{(0)}}|\varphi_m\rangle = \frac{\langle\varphi_4|\hat{H}'|\varphi_3\rangle}{E_4^{(0)} - E_3^{(0)}}|\varphi_4\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\lambda/2 \end{pmatrix}$$

$$|\varphi_4^{(1)}\rangle = \sum_{m=1,2,3} \frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_4\rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_4^{(0)}}|\varphi_m\rangle = \frac{\langle\varphi_3|\hat{H}'|\varphi_4\rangle}{E_3^{(0)} - E_4^{(0)}}|\varphi_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \lambda/2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

所以由 $|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + |\varphi_n^{(1)}\rangle$，得到一級修正後的波函數為

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},\ |\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},\ |\psi_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -\lambda/2 \end{pmatrix},\ |\psi_4\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \lambda/2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

問題 9. 10

一系統在未受到干擾的能量運算子，及加諸其上的能量微擾，分別為

$$\hat{H}_0 = E\begin{pmatrix} 15 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix},\ \hat{H}_1 = \frac{E_0}{100}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

9.3 對有退化狀態的微擾

(一) 理論形式

若微擾發生在能量 E_n^0 上，但**此能量含有 f 個退化狀態**，若以 $|\varphi_n^i\rangle$，$i = 1,2,..f$ 表示原初厄米特運算子 $\hat{H}_0$ 可給出相同固有值 E_n^0 之固有態，即

$$\hat{H}_0|\varphi_n^i\rangle = E_n^0|\varphi_n^i\rangle \tag{9.48}$$

則對應此退化能量之所有固有狀態 $\{|\varphi_n^i\rangle\}_{(i=1,2,\cdots,f)}$ 可形成一子空間 V_n^0 之基底。亦即，若某一狀態 $|0\rangle$ 亦可給出 $\hat{H}_0$ 之固有值 E_n^0，即

$$\hat{H}_0|0\rangle = \varepsilon_0|0\rangle = E_n^0|0\rangle \tag{9.49}$$

則 $|0\rangle$ 必落在 V_n^0 子空間中，並可以基底 $\{|\varphi_n^k\rangle, k = 1,2,...f\}$ 的線性組合來表示。即

$$|0\rangle = \sum_{k=1}^{f} a_k |\varphi_n^k\rangle \tag{9.50}$$

我們將探討並欲求得，對一含有許多退化狀態在內之能階，在受到微擾 $\hat{H}'$ 影響後，總能量 $\hat{H}$ 之一級修正值，及對應之固有狀態之零級修正，即欲決定 ε_1 和 $|0\rangle$。將式(9.13)投影至 f 個向量 $|\varphi_n^i\rangle$ 上得

$$\langle\varphi_n^i|(\hat{H}_0 - \varepsilon_0)|1\rangle + \langle\varphi_n^i|(\hat{V} - \varepsilon_1)|0\rangle = 0 \tag{9.51}$$

因為

$$\hat{H}_0|\varphi_n^i\rangle = E_n^0|\varphi_n^i\rangle = \varepsilon_0|\varphi_n^i\rangle \tag{9.52}$$

我們可得 f 個代數關係式（分別對應於 i=1,2,...f）

$$\varepsilon_0\langle\varphi_n^i|1\rangle - \varepsilon_0\langle\varphi_n^i|1\rangle + \langle\varphi_n^i|\hat{V}|0\rangle = \varepsilon_1\langle\varphi_n^i|0\rangle \tag{9.53}$$

利用 $\{|\varphi_m^j\rangle\}$ 為整個空間基底的完全性（其中 m 為 $\hat{H}_0$ 之所有可能的能量量子數，j 為其對應之退化度），代入上式(9.53)，得

$$\sum_j \sum_m \langle\varphi_n^i|\hat{V}|\varphi_m^j\rangle\langle\varphi_m^j|0\rangle = \varepsilon_1\langle\varphi_n^i|0\rangle \tag{9.54}$$

若 $|0\rangle$ 對應固有值為 E_n^0 之固有狀態，則可被表為式(9.50)，且其組合中之係數 a_k 為

$$a_k = \langle \varphi_n^k | 0 \rangle \tag{9.55}$$

能量為 E_n^0 之狀態 $|0\rangle$ 與所有其他能階 E_p^0 之狀態 $|\varphi_p^j\rangle$ 必正交，因

$$\langle \varphi_m^j | 0 \rangle = \sum_{k=1}^{f} a_k \langle \varphi_m^j | \varphi_n^k \rangle = 0 \qquad (\text{當 } m \neq n) \tag{9.56}$$

所以，式(9.54)之左邊僅在 $m = n$ 時方有貢獻，即雙重求和可化簡為單一求和，且對應之退化度為 f 度，而有

$$\sum_{j=1}^{f} \langle \varphi_n^i | \hat{V} | \varphi_n^j \rangle \langle \varphi_n^j | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_n^i | 0 \rangle \tag{9.57}$$

兩邊同乘 λ ，得

$$\sum_{j=1}^{f} \langle \varphi_n^i | \hat{H}' | \varphi_n^j \rangle \langle \varphi_n^j | 0 \rangle = \lambda \varepsilon_1 \langle \varphi_n^i | 0 \rangle = \varepsilon_1' \langle \varphi_n^i | 0 \rangle \tag{9.58}$$

故所有的求和項，僅需在 $|\varphi_n^i\rangle$ 所組成之子空間 V_n^0 上討論即可。此處未知數 $\varepsilon_1' = \lambda \varepsilon_1$ 即為一級能量修正項，而 f 個未知數 $\langle \varphi_n^i | 0 \rangle = a_i$ ，由式(9.50)與(9.55)，即為零級固有向量 $|0\rangle$ 之分量。然式(9.58)能形成 f 個代數方程組，並可設右式恆為 0，即

$$\begin{aligned}
&(\langle \varphi_n^1 | \hat{H}' | \varphi_n^1 \rangle - \varepsilon_1') \langle \varphi_n^1 | 0 \rangle + \langle \varphi_n^1 | \hat{H}' | \varphi_n^2 \rangle \langle \varphi_n^2 | 0 \rangle \\
&\qquad + \cdots + \langle \varphi_n^1 | \hat{H}' | \varphi_n^f \rangle \langle \varphi_n^f | 0 \rangle = 0 \\
&\langle \varphi_n^1 | \hat{H}' | \varphi_n^1 \rangle \langle \varphi_n^1 | 0 \rangle + (\langle \varphi_n^1 | \hat{H}' | \varphi_n^2 \rangle - \varepsilon_1') \langle \varphi_n^2 | 0 \rangle \\
&\qquad + \cdots + \langle \varphi_n^1 | \hat{H}' | \varphi_n^f \rangle \langle \varphi_n^f | 0 \rangle = 0 \\
&\qquad \vdots
\end{aligned} \tag{9.59}$$

或

$$\begin{pmatrix}
\langle \varphi_n^1 | \hat{H}' | \varphi_n^1 \rangle - \varepsilon_1' & \langle \varphi_n^1 | \hat{H}' | \varphi_n^2 \rangle & \langle \varphi_n^1 | \hat{H}' | \varphi_n^3 \rangle & \cdots \\
\langle \varphi_n^2 | \hat{H}' | \varphi_n^1 \rangle & \langle \varphi_n^2 | \hat{H}' | \varphi_n^2 \rangle - \varepsilon_1' & \langle \varphi_n^2 | \hat{H}' | \varphi_n^3 \rangle & \cdots \\
\langle \varphi_n^3 | \hat{H}' | \varphi_n^1 \rangle & \langle \varphi_n^3 | \hat{H}' | \varphi_n^2 \rangle & \langle \varphi_n^3 | \hat{H}' | \varphi_n^3 \rangle - \varepsilon_1' & \cdots \\
\vdots & \vdots & \vdots & \ddots
\end{pmatrix}_{f \times f}
\begin{pmatrix}
\langle \varphi_n^1 | 0 \rangle \\
\langle \varphi_n^2 | 0 \rangle \\
\langle \varphi_n^3 | 0 \rangle \\
\vdots
\end{pmatrix}
= 0 \tag{9.60}$$

欲得到不為 0 之解，則必須要**求各係數所形成之 f 階方形矩陣行列式為 0**，即

$$\det\ (\hat{H}' - \varepsilon_1' \mathrm{I})\ = 0 \tag{9.61}$$

此處 $\hat{H}'$ 之**矩陣元** H_{ij}' 為

$$H_{ij}' = \langle \varphi_n^i | \hat{H}' | \varphi_n^j \rangle \ , \quad i, j = 1,2,\cdots, f \tag{9.62}$$

行列式方程式(9.61)，又稱為**世俗方程式**（*secular equation*）。由它可解得**一級修正能量** ε_1'，再代入式(9.60)，便可得到 f 個代數方程式，而得知 f 個未知數 $\langle \varphi_n^i | 0 \rangle = a_i$，即可求得**零級固有狀態** $|0\rangle = \sum_{i=1}^{f} a_i | \varphi_n^i \rangle$ 之確定表示式。

所以，對應於一未受微擾前具退化性的狀態 E_n^0，欲計算在外加微擾下，修正過的**一級固有值與零級固有態**，其實就是將矩陣 $\hat{H}'$ 對角化。換言之，即在求於 V_n^0 空間中，$\hat{H}'$ 之固有值與固有向量。若 ε_{1m}'（m=1,2,... g）為 $\mathbf{det}(\hat{H}' - \varepsilon_1' \mathbf{I}) = \mathbf{0}$ 之相異根，則退化狀態將會分裂成 g 個次級狀態，並攜帶能量

$$E_n = E_n^0 + \varepsilon_{1m}' \ , \quad (m=1,2,\ldots g) \tag{9.63}$$

例 9.2

一粒子侷限在二維方形位能井中，其邊界分別為 0 及 L，每一能階均為二度退化 (*doubly degenerate*)，並由波函數

$$\varphi_{np}(x,y) = \frac{2}{L}\sin(\frac{n\pi x}{L})\sin(\frac{p\pi y}{L}) \quad 或 \quad \varphi_{np}(x,y) = \frac{2}{L}\sin(\frac{p\pi y}{L})\sin(\frac{n\pi x}{L})$$

所描述，其對應之能量為

$$E_{np} = (n^2 + p^2)E = E_{np}$$

求在微擾 $H' = 10^{-3}E_1 \sin(\frac{\pi x}{L})$ 影響下，此能階將有何變化？

欲得到不為 0 之解，則必須要**求各係數所形成之 f 階方形矩陣行列式為 0**，即

$$\det\ (\hat{H}' - \varepsilon_1' \mathrm{I}) = 0 \tag{9.61}$$

此處 $\hat{H}'$ 之**矩陣元** H_{ij}' 為

$$H_{ij}' = \langle \varphi_n^i | \hat{H}' | \varphi_n^j \rangle \ , \quad i, j = 1,2,\cdots, f \tag{9.62}$$

行列式方程式(9.61)，又稱為**世俗方程式**（*secular equation*）。由它可解得**一級修正能量** ε_1'，再代入式(9.60)，便可得到 f 個代數方程式，而得知 f 個未知數 $\langle \varphi_n^i | 0 \rangle = a_i$，即可求得**零級固有狀態** $|0\rangle = \sum_{i=1}^{f} a_i | \varphi_n^i \rangle$ 之確定表示式。

所以，對應於一未受微擾前具退化性的狀態 E_n^0，欲計算在外加微擾下，修正過的**一級固有值與零級固有態**，其實就是將矩陣 $\hat{H}'$ 對角化。換言之，即在求於 V_n^0 空間中，$\hat{H}'$ 之固有值與固有向量。若 ε_{1m}'（m=1,2,... g）為 $\mathbf{det}(\hat{H}' - \varepsilon_1' \mathbf{I}) = \mathbf{0}$ 之相異根，則退化狀態將會分裂成 g 個次級狀態，並攜帶能量

$$E_n = E_n^0 + \varepsilon_{1m}' \ , \quad (m=1,2,\ldots g) \tag{9.63}$$

例 9.2

一粒子侷限在二維方形位能井中，其邊界分別為 0 及 L，每一能階均為二度退化 (*doubly degenerate*)，並由波函數

$$\varphi_{np}(x,y) = \frac{2}{L}\sin(\frac{n\pi x}{L})\sin(\frac{p\pi y}{L}) \quad 或 \quad \varphi_{np}(x,y) = \frac{2}{L}\sin(\frac{p\pi y}{L})\sin(\frac{n\pi x}{L})$$

所描述，其對應之能量為

$$E_{np} = (n^2 + p^2)E = E_{np}$$

求在微擾 $H' = 10^{-3} E_1 \sin(\frac{\pi x}{L})$ 影響下，此能階將有何變化？

$$|\varphi_1^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_1\rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}|\varphi_m\rangle$$

於是 $$|\varphi_1^{(1)}\rangle = \sum_{m=2,3,4} \frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_1\rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_1^{(0)}}|\varphi_m\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

類似的方法可得知，$|\varphi_2^{(1)}\rangle$ 也是元素均為 0 的行矩陣，但 $|\varphi_3^{(1)}\rangle$ 與 $|\varphi_4^{(1)}\rangle$ 則不是

$$|\varphi_3^{(1)}\rangle = \sum_{m=1,2,4} \frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_3\rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_3^{(0)}}|\varphi_m\rangle = \frac{\langle\varphi_4|\hat{H}'|\varphi_3\rangle}{E_4^{(0)} - E_3^{(0)}}|\varphi_4\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\lambda/2 \end{pmatrix}$$

$$|\varphi_4^{(1)}\rangle = \sum_{m=1,2,3} \frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_4\rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_4^{(0)}}|\varphi_m\rangle = \frac{\langle\varphi_3|\hat{H}'|\varphi_4\rangle}{E_3^{(0)} - E_4^{(0)}}|\varphi_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \lambda/2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

所以由 $|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + |\varphi_n^{(1)}\rangle$，得到一級修正後的波函數為

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},\ |\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},\ |\psi_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -\lambda/2 \end{pmatrix},\ |\psi_4\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \lambda/2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

問題 9. 10

一系統在未受到干擾的能量運算子，及加諸其上的能量微擾，分別為

$$\hat{H}_0 = E\begin{pmatrix} 15 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix},\ \hat{H}_1 = \frac{E_0}{100}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(a) 求出未受干擾的能量運算子 $\hat{H}_0$ 之固有態以及總能量運算子 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$ 的固有值。

(b) 求出 $\hat{H}$ 的一級微擾能量，與 (a) 之結果比較。

解 (a) 因 $\hat{H}_0$ 已是對角化矩陣，固有態即為自然基底

$$|\varphi_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\ |\varphi_2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix},\ |\varphi_3\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix},\ |\varphi_4\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$$

未受微擾的能量值，有一非退化的 $E_1^{(0)}=15E_0$ 以及三重退化的 $E_2^{(0)}=E_3^{(0)}=E_4^{(0)}=3E_0$ 。

總能量 $\hat{H}$ 固有值，可由特徵方程式

$$\begin{vmatrix}15E_0-E & 0 & 0 & 0\\ 0 & 3E_0-E & \lambda E & 0\\ 0 & \lambda E & 3E_0-E & 0\\ 0 & 0 & 0 & 3E_0-E\end{vmatrix}=0$$

求得，此處 $\lambda=1/100$ ，故解得各解的能量的正確解為

$$E_1^{(0)}=15E_0\ ,\ E_2^{(0)}=3E_0\ ,\ E_3^{(0)}=(3-\lambda)E_0\ ,\ E_4^{(0)}=(3+\lambda)E_0$$

(b) 因為 $\hat{H}_0$ 的固有值中，有一非退化的 $15E_0$ ，以及三重退化的 $3E_0$，所以若要計算 $\hat{H}$ 的一級微擾能量，我們就必須同時處理非退化及退化的情況。先看非退化態，其能量為

$$E_1=15E_0+\langle\varphi_1|\hat{H}'|\varphi_1\rangle$$

$$=15E_0+\frac{E_0}{100}\begin{pmatrix}1&0&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&0&0&0\\0&0&\lambda E_0&0\\0&\lambda E_0&0&0\\0&0&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix}=15E_0$$

此值與(a)中的正確固有能量相同。其次，若要找出能量為 $3E_0$ 之三重退化態，即是在其退化空間中，形成世俗方程式

$$\begin{vmatrix} 0-\lambda' & \lambda E_0 & 0 \\ \lambda E_0 & 0-\lambda' & 0 \\ 0 & 0 & 0-\lambda' \end{vmatrix} = 0$$

得 $-\lambda'^3 + \lambda^2 E_0^2 \lambda' = 0 = -\lambda'(\lambda'^2 - \lambda^2 E_0^2)$，或修正量為 $\lambda' = 0, -\lambda E_0$ 與 λE_0。換言之對 $H_0 = 3E_0$ 之一級能量修正為

$$E_2 = 3E_0 \ ,\ E_3 = 3E_0 - \lambda E_0 = (3-\lambda)E_0 \ ,\ E_4 = (3+\lambda)E_0$$

與(a)中之能量固有值完全相同。

問題 9.11

一位於基態的氫原子處於沿著 Z 方向的均勻電場中。此交互作用的能量為 $\hat{H}' = e\varepsilon\hat{z} = e\varepsilon\hat{r}\cos\theta$。

(a) 指出在此電場下的氫原子，其基態能量至一級修正項並無變化。

(b) 二級能量修正項之矩陣元 $\langle n\ell m|\hat{H}'|100\rangle = 0$ 若 $\ell \neq 1$。

解 (a) 基態之一級能量修正項為

$$E_1^{(1)} = \langle 100|\hat{H}'|100\rangle = eE\langle 100|\hat{Z}|100\rangle$$

$$= e\varepsilon \int\int d^3r\, d^3r' \ \langle 100|\mathbf{r}'\rangle\langle \mathbf{r}'|\ \hat{Z}\ |\mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r}|100\rangle$$

$$= e\varepsilon \int d^3r \psi_{100}^*(r)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\, 2rY_1^0\psi_{100}(r)$$

$$= e\varepsilon \int r^2 R_{10}^2(r)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\, 2r dr \int_\Omega Y_0^0(\theta,\varphi)\, Y_1^0(\theta,\varphi)\, Y_0^0(\theta,\varphi) d\Omega$$

式中使用了 $\langle \mathbf{r}'|\hat{Z}|\mathbf{r}\rangle = z\ \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$，$z = r\cos\theta = \sqrt{\pi/3}\, 2rY_1^0$

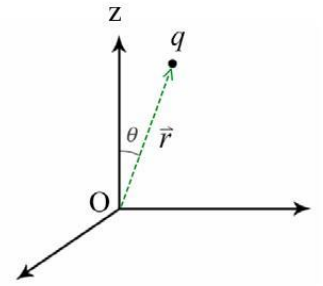
由式知，因 $\ell_1 + \ell_2 + \ell_3 = 0+1+0 = 1 \neq$ 偶數，對立體角積分為零，故一級能量修正項 $E_1^{(1)} = 0$。

(b) 基態二級能量修正項

$$E_1^{(2)} = \sum_{n\neq 1} \frac{|\langle n\ell m|\hat{H}'|100\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_1^{(0)}}$$

其中矩陣元

（二）史塔克效應（The Stark effect）



將氫原子置於沿 z 軸方向的外加均勻電場中，會引起如何的能階分裂。在外加磁場下，**原子可視為一由電子繞核運轉所形成之磁偶極矩**；同理在外加電場下，原子可視為正負電荷對立分布之電偶極矩

$$\vec{p} = q\vec{d} = -q\vec{r} \tag{9.64}$$

此處 q 為氫原子核之質子或核外之電子的電量絕對值大小，$\vec{d} = -\vec{r}$ 為自電子(負電)指向原子核(正電)之位置向量。則此**電偶極矩在外加電場 $\vec{E}$ 下形成之位能**為

$$\Delta U = -\vec{p}\cdot\vec{E} = q\vec{r}\cdot\vec{E} = qEr\cos\theta = qEZ \tag{9.65}$$

若此交互作用遠小於氫原子能階，而可被視為微小干擾項，則

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \frac{\hat{P}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + qE\hat{Z} \tag{9.66}$$

其中

$$\hat{H}' = qE\hat{Z} = qE\cos\theta\,\hat{R} \tag{9.67}$$

$\hat{H}_0$ 的每個固有能量均含 n^2 個退化狀態。對 $n=2$ 而言含四個退化態，即

$$|n\ell m\rangle = |200\rangle、|211\rangle、|210\rangle、|21-1\rangle \tag{9.68}$$

欲求一級能量與零級狀態修正，由世俗方程式，令

$$\begin{vmatrix} \langle 200|\hat{H}'|200\rangle - E' & \langle 200|\hat{H}'|211\rangle & \langle 200|\hat{H}'|210\rangle & \langle 200|\hat{H}'|21-1\rangle \\ \langle 211|\hat{H}'|200\rangle & \langle 211|\hat{H}'|211\rangle - E' & \langle 211|\hat{H}'|210\rangle & \langle 211|\hat{H}'|21-1\rangle \\ \langle 210|\hat{H}'|200\rangle & \langle 210|\hat{H}'|211\rangle & \langle 210|\hat{H}'|210\rangle - E' & \langle 210|\hat{H}'|21-1\rangle \\ \langle 21-1|\hat{H}'|200\rangle & \langle 21-1|\hat{H}'|211\rangle & \langle 21-1|\hat{H}'|210\rangle & \langle 21-1|\hat{H}'|21-1\rangle - E' \end{vmatrix} = 0$$

其中 E' 即為欲尋找之一級能量修正值。在這些 16 個矩陣元之中，僅有兩個會有數值。因由 $|n\ell m\rangle$ 的正交性，不同的 m，積分結果將皆為 0，即利用

$$\int_\Omega Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta,\varphi)\,Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta,\varphi)\,Y_{\ell_3}^{m_3}(\theta,\varphi)\,d\Omega = 0$$

當 $m_1+m_2+m_3\neq 0$，或 $\ell_1+\ell_2+\ell_3\neq$ 偶數，或 ℓ_1、ℓ_2、ℓ_3 不遵守三角不等式。 (9.69)

與使用

$$z = r\cos\theta = \sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2rY_1^0 \qquad \text{或} \qquad Y_1^0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta \tag{9.70}$$

故再用 $\hat{Z}\,|\mathbf{r}\rangle = z\,|\mathbf{r}\rangle$ 及 $\langle\mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 可得到

$$\begin{aligned}
&\langle 200|\hat{H}'|200\rangle = \langle 200|qE\hat{Z}|200\rangle \\
&= qE\int\!\!\int d^3r\,d^3r'\ \langle 200|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|\ \hat{Z}\ |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|200\rangle \\
&= qE\int d^3r\,\Psi_{200}^*(r,\theta,\varphi)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2r\,Y_1^0\,\Psi_{200}(r,\theta,\varphi) \\
&= qE\int_0^\infty r^2\,R_{20}^2(r)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2r\,dr\int Y_0^{0^*}(\theta,\varphi)\,Y_1^0(\theta,\varphi)\,Y_0^0(\theta,\varphi)\,d\Omega \\
&= 0 = \langle 21m'|\hat{H}'|21m\rangle
\end{aligned} \tag{9.71}$$

（其中 $m,m'=1,0,-1$，故共有 10 項皆為 0。

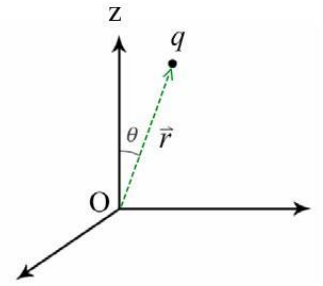
式中使用了 $\ell_1+\ell_2+\ell_3=1$ 或 $3\neq$ 偶數 及式(9.69)）

又

$$\begin{aligned}
&\langle 21\pm1|\hat{H}'|200\rangle = qE\int d^3r\,\Psi_{21\pm1}^*(r,\theta,\varphi)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2r\,Y_1^0\,\Psi_{200}(r,\theta,\varphi) \\
&= qE\sqrt{\frac{\pi}{3}}2\int_0^\infty r^2\,R_{21}(r)\,R_{20}(r)\,r\,dr\int_\Omega Y_1^{\pm1^*}(\Omega)\,Y_1^0(\Omega)\,Y_0^0(\Omega)\,d\Omega \\
&= 0 = \langle 200|\hat{H}'|21\pm1\rangle
\end{aligned} \tag{9.72}$$

（共 4 項為 0。式中利用 $m_1+m_2+m_3=\pm1\neq 0$ 及式(9.69)）

（二）史塔克效應（The Stark effect）



將氫原子置於沿 z 軸方向的外加均勻電場中，會引起如何的能階分裂。在外加磁場下，**原子可視為一由電子繞核運轉所形成之磁偶極矩**；同理在外加電場下，原子可視為正負電荷對立分布之電偶極矩

$$\vec{p} = q\vec{d} = -q\vec{r} \tag{9.64}$$

此處 q 為氫原子核之質子或核外之電子的電量絕對值大小，$\vec{d} = -\vec{r}$ 為自電子(負電)指向原子核(正電)之位置向量。則此**電偶極矩在外加電場 $\vec{E}$ 下形成之位能**為

$$\Delta U = -\vec{p}\cdot\vec{E} = q\vec{r}\cdot\vec{E} = qEr\cos\theta = qEZ \tag{9.65}$$

若此交互作用遠小於氫原子能階，而可被視為微小干擾項，則

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \frac{\hat{P}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + qE\hat{Z} \tag{9.66}$$

其中

$$\hat{H}' = qE\hat{Z} = qE\cos\theta\,\hat{R} \tag{9.67}$$

$\hat{H}_0$ 的每個固有能量均含 n^2 個退化狀態。對 $n=2$ 而言含四個退化態，即

$$|n\ell m\rangle = |200\rangle、|211\rangle、|210\rangle、|21-1\rangle \tag{9.68}$$

欲求一級能量與零級狀態修正，由世俗方程式，令

$$\begin{vmatrix} \langle 200|\hat{H}'|200\rangle - E' & \langle 200|\hat{H}'|211\rangle & \langle 200|\hat{H}'|210\rangle & \langle 200|\hat{H}'|21-1\rangle \\ \langle 211|\hat{H}'|200\rangle & \langle 211|\hat{H}'|211\rangle - E' & \langle 211|\hat{H}'|210\rangle & \langle 211|\hat{H}'|21-1\rangle \\ \langle 210|\hat{H}'|200\rangle & \langle 210|\hat{H}'|211\rangle & \langle 210|\hat{H}'|210\rangle - E' & \langle 210|\hat{H}'|21-1\rangle \\ \langle 21-1|\hat{H}'|200\rangle & \langle 21-1|\hat{H}'|211\rangle & \langle 21-1|\hat{H}'|210\rangle & \langle 21-1|\hat{H}'|21-1\rangle - E' \end{vmatrix} = 0$$

其中 E' 即為欲尋找之一級能量修正值。在這些 16 個矩陣元之中，僅有兩個會有數值。因由 $|n\ell m\rangle$ 的正交性，不同的 m，積分結果將皆為 0，即利用

$$\int_\Omega Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta,\varphi)\,Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta,\varphi)\,Y_{\ell_3}^{m_3}(\theta,\varphi)\,d\Omega = 0$$

當 $m_1+m_2+m_3\neq 0$，或 $\ell_1+\ell_2+\ell_3\neq$ 偶數，或 ℓ_1、ℓ_2、ℓ_3 不遵守三角不等式。 (9.69)

與使用

$$z = r\cos\theta = \sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2rY_1^0 \qquad \text{或} \qquad Y_1^0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta \tag{9.70}$$

故再用 $\hat{Z}\,|\mathbf{r}\rangle = z\,|\mathbf{r}\rangle$ 及 $\langle\mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 可得到

$$\begin{aligned}
&\langle 200|\hat{H}'|200\rangle = \langle 200|qE\hat{Z}|200\rangle \\
&= qE\int\!\!\int d^3r\,d^3r'\ \langle 200|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|\ \hat{Z}\ |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|200\rangle \\
&= qE\int d^3r\,\Psi_{200}^*(r,\theta,\varphi)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2r\,Y_1^0\,\Psi_{200}(r,\theta,\varphi) \\
&= qE\int_0^\infty r^2\,R_{20}^2(r)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2r\,dr\int Y_0^{0^*}(\theta,\varphi)\,Y_1^0(\theta,\varphi)\,Y_0^0(\theta,\varphi)\,d\Omega \\
&= 0 = \langle 21m'|\hat{H}'|21m\rangle
\end{aligned} \tag{9.71}$$

（其中 $m,m'=1,0,-1$，故共有 10 項皆為 0。

式中使用了 $\ell_1+\ell_2+\ell_3=1$ 或 $3\neq$ 偶數 及式(9.69)）

又

$$\begin{aligned}
&\langle 21\pm1|\hat{H}'|200\rangle = qE\int d^3r\,\Psi_{21\pm1}^*(r,\theta,\varphi)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2r\,Y_1^0\,\Psi_{200}(r,\theta,\varphi) \\
&= qE\sqrt{\frac{\pi}{3}}2\int_0^\infty r^2\,R_{21}(r)\,R_{20}(r)\,r\,dr\int_\Omega Y_1^{\pm1^*}(\Omega)\,Y_1^0(\Omega)\,Y_0^0(\Omega)\,d\Omega \\
&= 0 = \langle 200|\hat{H}'|21\pm1\rangle
\end{aligned} \tag{9.72}$$

（共 4 項為 0。式中利用 $m_1+m_2+m_3=\pm1\neq 0$ 及式(9.69)）

$$\langle 210|\hat{H}'|200\rangle = qE\int d^3r\,\Psi^*_{210}(r)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2rY_1{}^0\,\Psi_{200}(r)$$

$$=\langle 200|\hat{H}'|210\rangle$$

$$= qE\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2\int_0^\infty r^2\,R_{21}(r)R_{20}(r)\,r\,dr\int_\Omega Y_1^{0^*}(\Omega)Y_1^0(\Omega)Y_0^0(\Omega)\,d\Omega$$

$$= \frac{qE}{24}\frac{3a_0}{4\pi}\int_0^\infty(\frac{r}{a_0})^4\,e^{-r/a_0}\,(2-\frac{r}{a_0})\,d(\frac{r}{a_0})\int_0^{2\pi}d\varphi\int_{-1}^{1}\cos^2\theta\,d\cos\theta$$

$$= -3qa_0E \qquad (\text{式中利用}\int_0^\infty x^n e^{-ax}dx = n!/a^{n+1}) \tag{9.73}$$

故行列式為

$$\begin{vmatrix} -E' & 0 & -3qa_0E & 0 \\ 0 & -E' & 0 & 0 \\ -3qa_0E & 0 & -E' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E' \end{vmatrix} = 0 \tag{9.74}$$

可解得**四個根**

$$E' = 0\ ,0,\ 3qa_0E\ ,\ -3qa_0E \tag{9.75}$$

於是， $n=2$ 之退化狀態在電場下可分裂為：

$$E_2 \begin{cases} E_2^{(0)} + 3qa_0E = E_2^+ \\ E_2^{(0)} \\ E_2^{(0)} - 3qa_0E = E_2^- \end{cases}$$

其對應之零級**固有態**

$$|0\rangle = a|200\rangle + b|211\rangle + c|210\rangle + d|21{-}1\rangle \tag{9.76}$$

可由解

$$\begin{pmatrix} -E' & 0 & -3qa_0E & 0 \\ 0 & -E' & 0 & 0 \\ -3qa_0E & 0 & -E' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = 0 \tag{9.77}$$

得知，對

$E' = 3qa_0E$ ：$-E'(a+c)=0$ ，$b=0$ ，$-E'(a+c)=0$ ，$d=0$

故 $|0\rangle = |E_2^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle - |21\text{-}1\rangle)$ ； (9.78)

$E' = -3qa_0E$ ：$E'(a-c)=0$ ，$b=0$ ，$E'(a-c)=0$ ，$d=0$

故 $|0\rangle = |E_2^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle + |21-1\rangle)$ ； (9.79)

$E'=0$ ：$c=0$，$a=0$，b 和 d 可為任意數，

故 $|E_2^{(0)}\rangle = |211\rangle$ 或$|21-1\rangle$（含兩個退化態）。 (9.80)

例 9.3

試指出在新基底如式(9.78)~(9.80)中，氫原子 $n=2$ 的 *Stark* 效應之交互作用矩陣為對角線形式。

解 因氫原子 $n=2$ 的 *Stark* 效應之交互作用矩陣 $\hat{H}'$，其固有值分別為 $E'=0,0,3qa_0E$ 與 $-3qa_0E$，固有向量分別為 $|2\,1\,1\rangle$,$|2\,1\,-1\rangle$,$|E_2^+\rangle$ 與 $|E_2^-\rangle$。因此在固有向量為基底之表示下，由式(2.88)，$\hat{H}'$之矩陣形式即為

$$H' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3qa_0E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3qa_0E \end{pmatrix}$$

例 9.4

求在 $|E_2^+\rangle$ 或 $|E_2^-\rangle$ 狀態上，氫原子之電偶極矩為何？

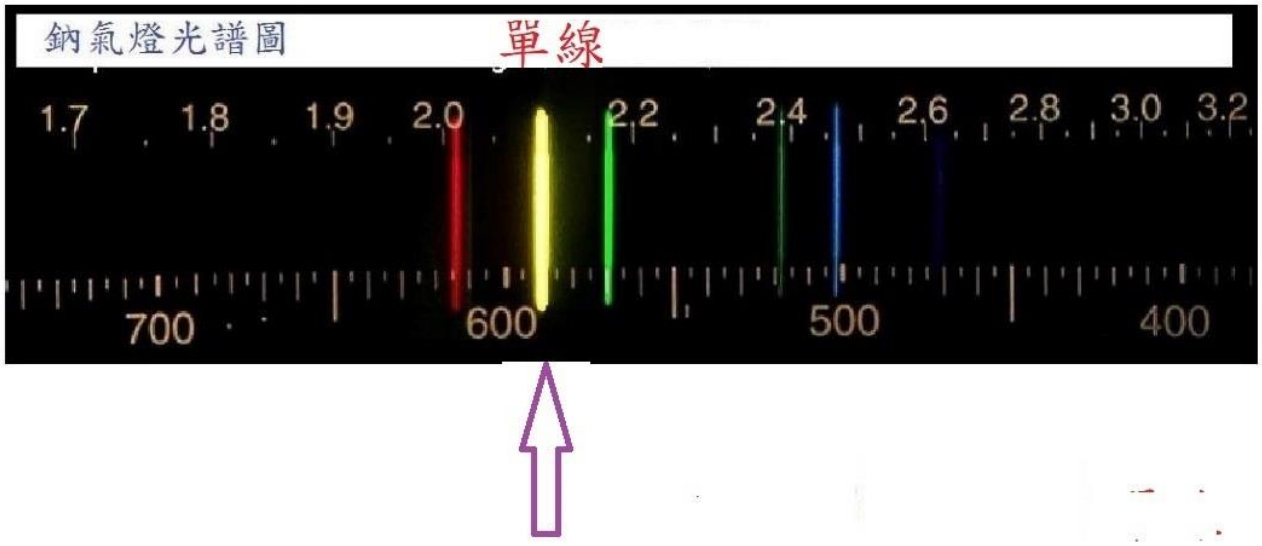
解 因電偶極矩之交互作用量

$$\hat{H}' = -\vec{p}\cdot\vec{E}$$

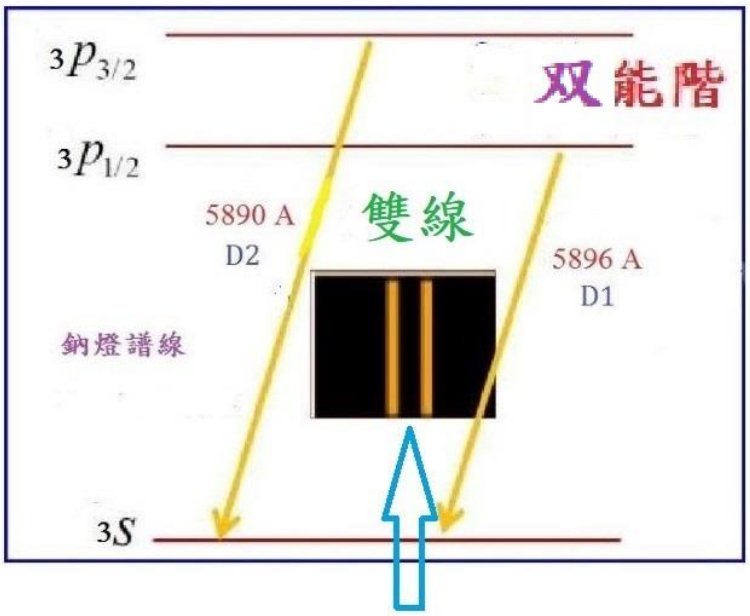
且 $\hat{H}'$ 在 $|E_2^\pm\rangle$ 之平均值為 $\pm 3qa_0E$，故可得知電偶極矩在 $|E_2^\pm\rangle$ 之大小為 $\pm 3qa_0$，而其方向為與正軸平行或反平行。

鈉原子光譜線現象

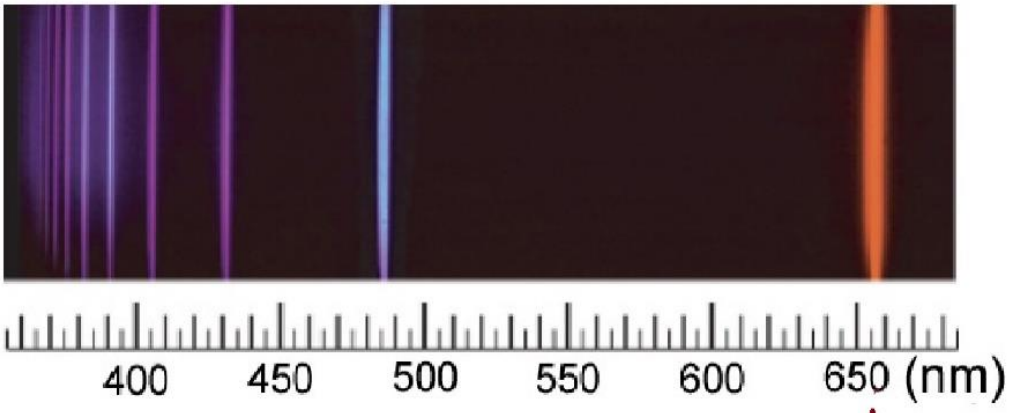
5-9-2017

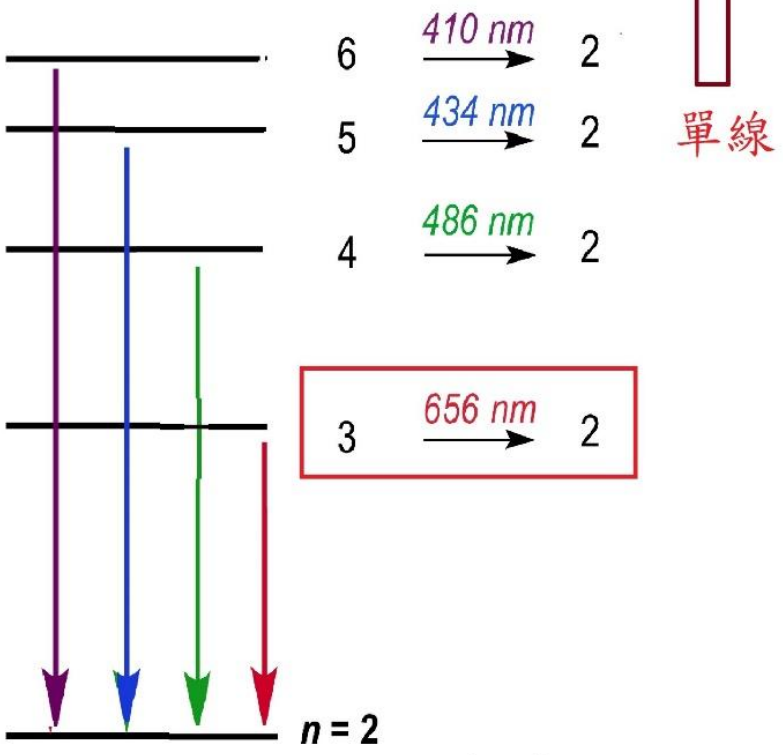


鈉原子之精細結構

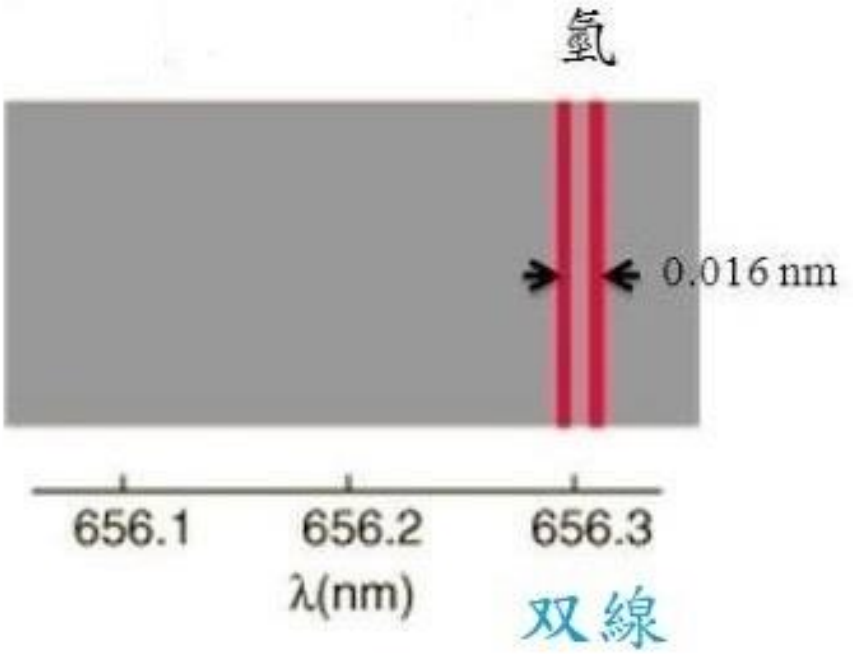


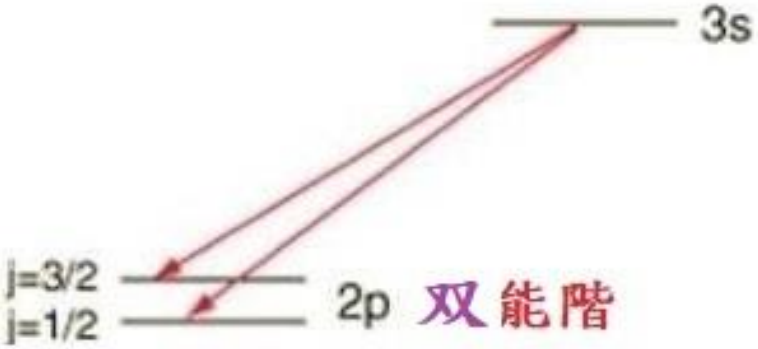
氫原子光譜圖


400
450
500
550
600
650 (nm)


6
5
4
3
2
410 nm
434 nm
486 nm
656 nm
2
2
2
2
n = 2
單線

氫原子之精細結構





精細結構 (Fine Structure)

106-5-9 yao

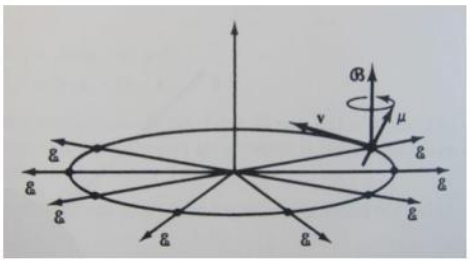
(一) 自旋-軌道作用(L-S耦合)

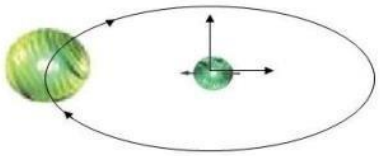
原子核環繞電子所生的磁場 $\boldsymbol{B}$，與電子自旋 $\boldsymbol{S}$ 所生的磁偶極矩 $\boldsymbol{\mu}_s$，交互作用位能為

$$V' = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \boldsymbol{B}$$

由 Biot-Savart 定律中心磁場位能為

$$B = \mu_0 I/2r$$





靜止於電子的慣性坐標

其中電流$I=q/T$=質子電量/週期，結合質子-電子相對軌道角動量

$$l = rmv = rm\left(\frac{2\pi r}{T}\right) = 2\pi mv^2/T$$

可得

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 q/2rT = \mu_0 q/(4\pi mr^3)\ \ \boldsymbol{l} = (q/4\pi\epsilon_0)(1/mc^2r^3)\ \ \boldsymbol{l}$$

電子自旋所生之磁矩為

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{|q|}{m}\boldsymbol{S}$$

合併可得交互位能為

$$V' = (q^2/4\pi\epsilon_0)(1/m^2c^2r^3)\ \ \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{l} = (e^2/m^2c^2r^3)\ \ \boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{S}$$

此處$e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$。然而電子在加速運動，需加上1/2的修正值，而得

$$V' = \left(\frac{e^2}{2m^2c^2r^3}\right)\ \ \boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{S}$$

對應之自旋-軌道交互作用的運算子便為

$$\boxed{\hat{\boldsymbol{H}}'_{LS} = \left(\frac{e^2}{2m^2c^2r^3}\right)\ \ \hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}}$$

對$\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$ 而言，其合理之固有態為 $|l,s;J,M\rangle$。由

$$\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}=\frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{J}}^{\boldsymbol{2}}-\hat{\boldsymbol{L}}^{\boldsymbol{2}}-\hat{\boldsymbol{S}}^{\boldsymbol{2}}\right)=\frac{h^2}{2}[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}]$$

對相同能階 n，

$$\langle nl'j'm'|\hat{\boldsymbol{H}}'_{\boldsymbol{LS}}|nljm\rangle=\delta_{l'l}\delta_{j'j}\delta_{m'm}(\frac{e^2h^2}{2m^2c^2})\frac{1}{2}[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}]\langle nl'j'm'|\frac{1}{r^3}|nljm\rangle$$

因此在$\hat{\boldsymbol{H}}'_{\boldsymbol{LS}}$ 微擾下，對含退化度之能量修正，其**世俗方程式中非對角線元素均為0，其固有值之解恰為對角線上元素的值**。即一級能量修正值為

$$E'_{LS}=\langle nljm|\hat{\boldsymbol{H}}'_{\boldsymbol{LS}}|nljm\rangle=(\frac{e^2h^2}{2m^2c^2})\frac{1}{2}[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}]\langle\frac{1}{r^3}\rangle_{nl}$$

$$E'_{LS}=\left(\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2}\right)\frac{1}{n}\left(\frac{h^2}{m^2c^2a^2}\right)\frac{1}{2}\left[\frac{j(j+1)-l(l+1)-3/4}{l(l+1/2)(l+1)}\right]$$

$$E'_{LS}=\frac{|E_n|}{n}\alpha^2\left[\frac{j(j+1)-l(l+1)-3/4}{l(2l+1)(l+1)}\right]$$

其中

$$\alpha=\frac{h}{mca}=\frac{h}{mc}\frac{me^2}{h^2}=\frac{e^2}{hc}=\frac{1}{137}$$

是在處理精細結構中首次出現，故稱為**精細結構常數**(fine structure constant)。它將電磁學e，相對論c與量子物理$\hbar$中三個重要常數皆放在一起，也是以後強與弱交互作用的重要參考量。又

$$E_n=\frac{-E_0}{n^2}=-\frac{me^4}{2h^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{mc^2}{2}\frac{e^4}{h^2c^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{1}{2}mc^2\frac{\alpha^2}{n^2}$$

代表氫原子能階E_n為其靜止質量$0.51MeV$的$\alpha^2\sim10^{-4}$倍，而E'_{LS}又為E_n之$\alpha^2\sim10^{-4}$倍。即

$$mc^2:E_n:E'_{LS}=1:\alpha^2:\alpha^4$$

精細結構 (Fine Structure)

106-5-9 yao

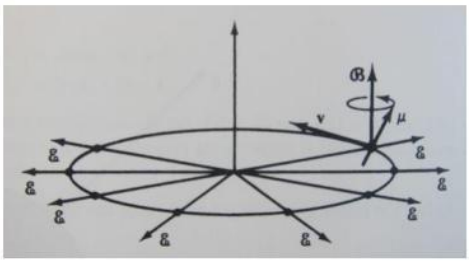
(一) 自旋-軌道作用(*L-S*耦合)

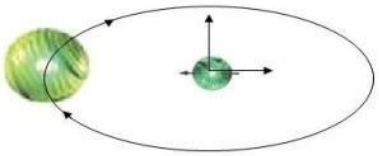
原子核環繞電子所生的磁場 $\boldsymbol{B}$，與電子自旋 $\boldsymbol{S}$ 所生的磁偶極矩 $\boldsymbol{\mu}_s$，交互作用位能為

$$V' = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \boldsymbol{B}$$

由 Biot-Savart 定律中心磁場位能為

$$B = \mu_0 I/2r$$





靜止於電子的慣性坐標

其中電流$I=q/T$=質子電量/週期，結合質子-電子相對軌道角動量

$$l = rmv = rm\left(\frac{2\pi r}{T}\right) = 2\pi mv^2/T$$

可得

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 q/2rT = \mu_0 q/(4\pi mr^3)\ \boldsymbol{l} = (q/4\pi\epsilon_0)(1/mc^2r^3)\ \boldsymbol{l}$$

電子自旋所生之磁矩為

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{|q|}{m}\boldsymbol{S}$$

合併可得交互位能為

$$V' = (q^2/4\pi\epsilon_0)(1/m^2c^2r^3)\ \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{l} = (e^2/m^2c^2r^3)\ \boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{S}$$

此處$e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$。然而電子在加速運動，需加上1/2的修正值，而得

$$V' = \left(\frac{e^2}{2m^2c^2r^3}\right)\ \boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{S}$$

對應之自旋-軌道交互作用的運算子便為

$$\boxed{\hat{H}'_{LS} = \left(\frac{e^2}{2m^2c^2r^3}\right)\ \hat{L}\cdot\hat{S}}$$

對$\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$ 而言，其合理之固有態為 $|l,s;J,M\rangle$。由

$$\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}=\frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{J}}^{\boldsymbol{2}}-\hat{\boldsymbol{L}}^{\boldsymbol{2}}-\hat{\boldsymbol{S}}^{\boldsymbol{2}}\right)=\frac{h^2}{2}[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}]$$

對相同能階 n，

$$\langle nl'j'm'|\hat{\boldsymbol{H}}'_{\boldsymbol{LS}}|nljm\rangle=\delta_{l'l}\delta_{j'j}\delta_{m'm}(\frac{e^2h^2}{2m^2c^2})\frac{1}{2}[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}]\langle nl'j'm'|\frac{1}{r^3}|nljm\rangle$$

因此在$\hat{\boldsymbol{H}}'_{\boldsymbol{LS}}$ 微擾下，對含退化度之能量修正，其**世俗方程式中非對角線元素均為0，其固有值之解恰為對角線上元素的值**。即一級能量修正值為

$$E'_{LS}=\langle nljm|\hat{\boldsymbol{H}}'_{\boldsymbol{LS}}|nljm\rangle=(\frac{e^2h^2}{2m^2c^2})\frac{1}{2}[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}]\langle\frac{1}{r^3}\rangle_{nl}$$

$$E'_{LS}=\left(\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2}\right)\frac{1}{n}\left(\frac{h^2}{m^2c^2a^2}\right)\frac{1}{2}\left[\frac{j(j+1)-l(l+1)-3/4}{l(l+1/2)(l+1)}\right]$$

$$E'_{LS}=\frac{|E_n|}{n}\alpha^2\left[\frac{j(j+1)-l(l+1)-3/4}{l(2l+1)(l+1)}\right]$$

其中

$$\alpha=\frac{h}{mca}=\frac{h}{mc}\frac{me^2}{h^2}=\frac{e^2}{hc}=\frac{1}{137}$$

是在處理精細結構中首次出現，故稱為**精細結構常數**(fine structure constant)。它將電磁學e，相對論c與量子物理$\hbar$中三個重要常數皆放在一起，也是以後強與弱交互作用的重要參考量。又

$$E_n=\frac{-E_0}{n^2}=-\frac{me^4}{2h^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{mc^2}{2}\frac{e^4}{h^2c^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{1}{2}mc^2\frac{\alpha^2}{n^2}$$

代表氫原子能階E_n為其靜止質量$0.51MeV$的$\alpha^2\sim10^{-4}$倍，而E'_{LS}又為E_n之$\alpha^2\sim10^{-4}$倍。即

$$mc^2:E_n:E'_{LS}=1:\alpha^2:\alpha^4$$

(二) 相對論修正

電子高速運動時，其動能不再是$T = p^2/2m$, 由特殊相對論電子在高速運動下之總能量為:

$$E = \sqrt{p^2c^2 + (mc^2)^2}$$

可得電子之動能為總能量與靜止質量之差，即

$$T = \sqrt{p^2c^2 + (mc^2)^2} - mc^2 = mc^2\sqrt{1 + (pc/mc^2)^2} - 1 = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \cdots$$

故對動能最低階之修正應加上

$$\boxed{\hat{\boldsymbol{H}}'_{\boldsymbol{rel}} = -\frac{\hat{\boldsymbol{P}}^4}{8m^3c^2} = -\frac{1}{2mc^2}\left(\frac{\hat{\boldsymbol{P}}^2}{2m}\right)^2}$$

由於

$$\left[\hat{\boldsymbol{P}}^2, \hat{\boldsymbol{L}}^2\right] = \left[\hat{\boldsymbol{P}}^2, \hat{L}_z\right] = 0 = \left[\hat{\boldsymbol{P}}^4, \hat{\boldsymbol{L}}^2\right] = \left[\hat{\boldsymbol{P}}^4, \hat{L}_z\right]$$

代表$|nlm\rangle$亦同時為$\hat{\boldsymbol{P}}^2$與$\hat{\boldsymbol{P}}^4$之固有態，而有

$$\langle nl'm'\left|\hat{\boldsymbol{H}}'_{\boldsymbol{rel}}\right|nlm\rangle \;\propto\; \delta_{l'l}\delta_{m'm}\langle nl'm'|nlm\rangle$$

造成對含退化度之相對論能量修正，其**世俗方程式中非對角線元素均為0，其固有值之解恰為對角線上元素的值**，一如上述L-S耦合情形。由

$$\hat{\boldsymbol{H}}'_{\boldsymbol{rel}} = \frac{-1}{2mc^2}\left(\frac{\hat{\boldsymbol{P}}^2}{2m}\right)^2 = \frac{-1}{2mc^2}\left(\hat{H}_0 + \frac{e^2}{r}\right)^2$$

即一級相對論能量修正為

$$E'_{rel} = \langle nlm\left|\hat{\boldsymbol{H}}'_{\boldsymbol{rel}}\right|nlm\rangle = \frac{-1}{2mc^2}\langle nlm\left|\left(\hat{H}_0 + \frac{e^2}{r}\right)\left(\hat{H}_0 + \frac{e^2}{r}\right)\right|nlm\rangle$$

$$= \frac{-1}{2mc^2}\left[{E_n}^2 + 2E_n e^2\langle\frac{1}{r}\rangle + e^4\langle\frac{1}{r^2}\rangle\right]$$

$$= \frac{-1}{2mc^2}\left[\;{E_n}^2 + 2E_n e^2\frac{1}{an^2} + e^4\frac{1}{a^2n^3(l+1/2)}\right]$$

$$= \frac{-{E_n}^2}{2mc^2}\left[\;1 - 4 + \frac{4n}{l+1/2}\right] = \frac{-{E_n}^2}{2mc^2}\left[\frac{4n}{l+1/2} - 3\right]$$

上式利用了$E_n = -e^2/2an^2$，而再次E'_{rel}比基態能量E_n小

$$E_n/mc^2 \sim 13.6/0.51 = 2\times10^{-5} \sim \alpha^2$$

(三) 精細結構

將原子自旋-軌道(*LS*耦合)效應與相對論效應結合起來加以考慮的修正，稱之為**精細結構**。對第n階狀態的能量修正因此成為

$$E'_{fs} = E'_{LS} + E'_{rel} = \frac{|E_n|}{n}\alpha^2\left[\frac{j(j+1)-l(l+1)-3/4}{l(2l+1)(l+1)}\right] - \frac{|E_n|}{4n^2}\alpha^2\left[\frac{4n}{l+1/2}-3\right]$$

$$= \frac{|E_n|}{n}\alpha^2\left[\frac{-1}{l+1/2}+\frac{3}{4n}+\frac{j(j+1)-l(l+1)-3/4}{l(2l+1)(l+1)}\right]$$

因 $j = l+s = l \pm 1/2$，當 $j = l+1/2$ 時

$$E'_{fs} = \frac{|E_n|}{n}\alpha^2\left[\frac{-1}{l+1/2}+\frac{3}{4n}+\frac{j(j+1)-l(l+1)-3/4}{l(2l+1)(l+1)}\right]$$

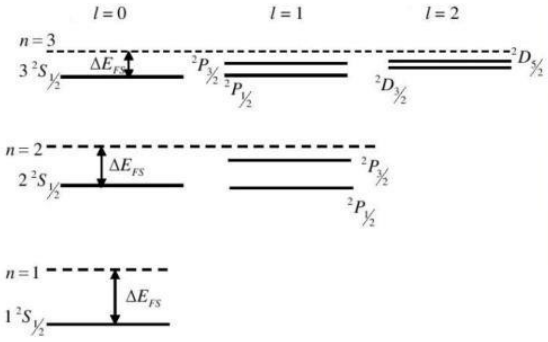
$$= \frac{|E_n|}{n}\alpha^2\left[\frac{-1}{j}+\frac{3}{4n}+\frac{j(j+1)-(j-1/2)(j+1/2)-3/4}{(j-1/2)(j+1/2)2j}\right]$$

$$= \frac{|E_n|}{n}\alpha^2\left(\frac{-1}{j+1/2}+\frac{3}{4n}\right) = \frac{E_n}{4n^2}\alpha^2\left(\frac{4n}{j+1/2}-3\right)$$

當 $j = l+1/2$ 時，所的結果亦完全相同。最後氫原子精確的能階表示應為

$$\boxed{E_{nj} = E_n + E'_{fs} = E_n\left[1+\frac{\alpha^2}{4n^2}\left(\frac{4n}{j+1/2}-3\right)\right]}$$

由於上式括號內之值均為正值，但$E_n < 0$，故精細結構之修正會使能量降得更低；j值愈小，修正愈多，而為較低的能量。



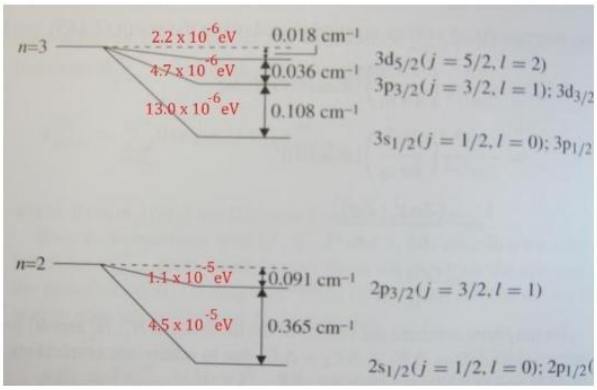
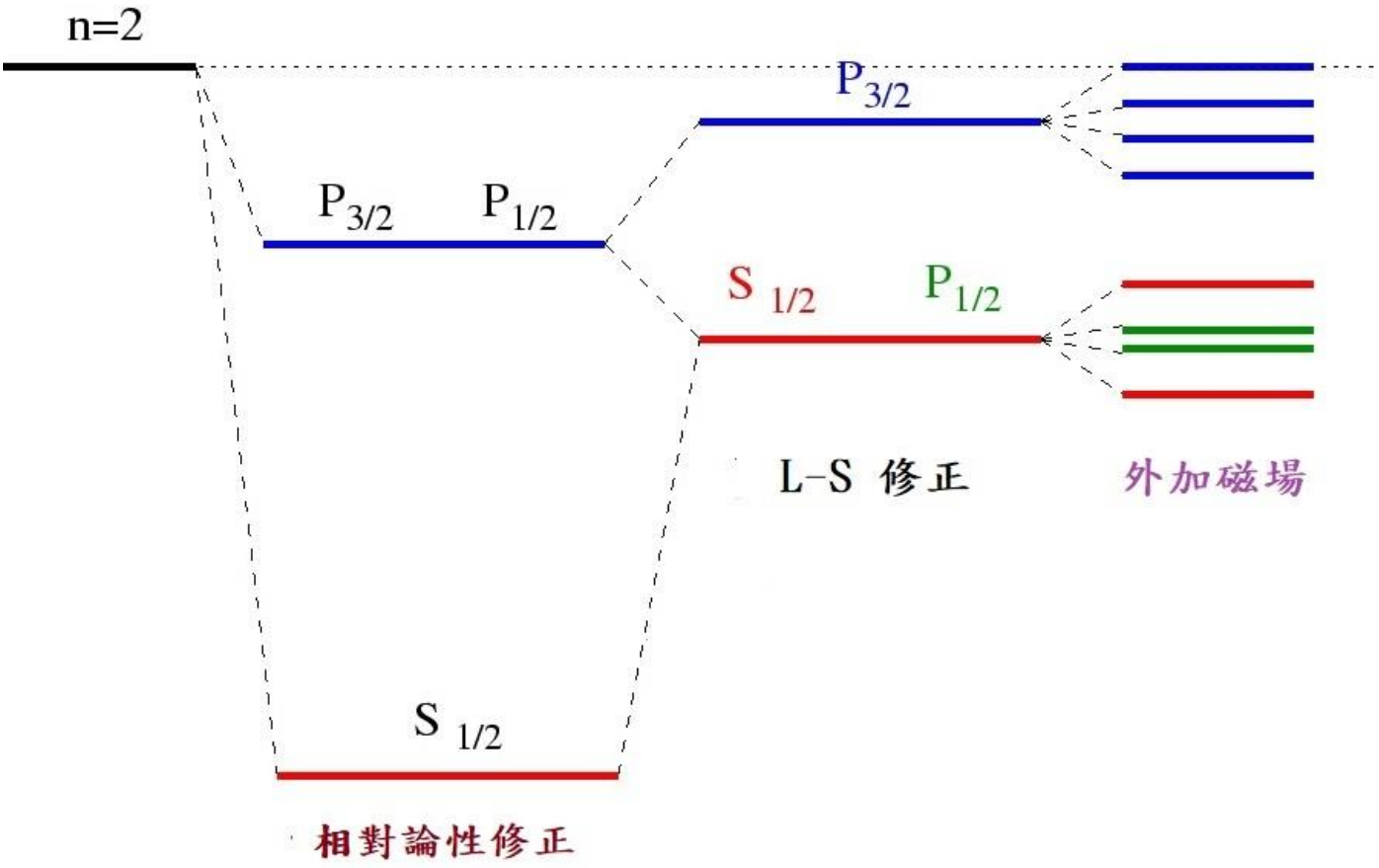


圖:考慮氫原子精細結構後之能階修正圖，只與總角動量j有關，且j值愈小能量愈低。


n=2
P3/2
P3/2
P1/2
S 1/2
P1/2
L-S 修正
外加磁場
S 1/2
相對論性修正

Department of Physics, National Taiwan Normal University

Quantum Mechanics *Midterm 2* *5/16/2017*

1. (a) In the system of an electron for which $j = 3/2,\ m_j = 1/2$, what is the probability of finding a d-state electron with its spin pointing downward? (15%)

   (b) The orbital and spin angular momenta for a system are at the state $|2, 1; 0, -1\rangle$. If a measurement for the total angular momentum is made in this state, what values may be found and with what probabilities? (15%)

2. A particle of spin 1/2 is in a D-state of orbital angular momentum. Suppose the single particle Hamiltonian is

$$\hat{\mathbf{H}} = A + B(\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) + C(\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}})$$

   What are the values of the energy for each of the different states of total angular momentum in terms of the constants A, B and C? (20%)

3. Show that the operator $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ does not commute with $\hat{\mathbf{L}}_z$, where $\hat{\mathbf{L}}$ and $\hat{\mathbf{S}}$ stand for the orbital and spin angular momentum for a particle. (15%)

4. Show that the Clebsh-Gorden coefficient $\langle j_i, j_2; m_1, m_2 | j_i, j_2; J, M\rangle = 0$, if $M \neq m_1 + m_2$. (15%)

5. Consider a quantum system with just three independent states. The Hamiltonian, in matrix form, is

$$H = V_o \begin{pmatrix} 1 & 0 & \lambda \\ 0 & 3 & 0 \\ \lambda & 0 & -1+\lambda \end{pmatrix},$$

   where V_o is a constant and λ is some small number ($\lambda \ll 1$). Find the 2nd order corrected energies for H by peturbation theory. (20%)

基礎量子力學 第二次期中考 解答 5-16-2017

1. (a) d-state $\Rightarrow \ell=2$，由C-G表將 $|\ell S;JM\rangle$ 以 $|\ell,S;m_\ell,m_S\rangle$ 表示：

$$|2,\tfrac{1}{2};\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}\rangle=\sqrt{\tfrac{3}{5}}|2,\tfrac{1}{2};1,-\tfrac{1}{2}\rangle-\sqrt{\tfrac{2}{5}}|2,\tfrac{1}{2};0,\tfrac{1}{2}\rangle$$

機率(自旋向下)$=\frac{3}{5}$

(b) 將 $|2,1;0,-1\rangle=|\ell,S;m_\ell,m_S\rangle$ 以 $|\ell,S;J,M\rangle$ 表示：

$$|2,1;0,-1\rangle=\sqrt{\tfrac{3}{5}}|2,1;3,-1\rangle+\sqrt{\tfrac{1}{2}}|2,1;2,-1\rangle+\sqrt{\tfrac{1}{10}}|2,1;1,-1\rangle$$

總角動量可測得為 $3\hbar, 2\hbar, 1\hbar$ (或 $J^2=12\hbar^2, 6\hbar^2, 2\hbar^2$) 機率比為：$\frac{4}{10}:\frac{5}{10}:\frac{1}{10}$

2. 對 $L\cdot S$ 而 $L\cdot L$ 之 C.S.C.O 為 $\{L^2, S^2, J^2, J_z\}$ $S=\frac{1}{2}$, $\ell=2$, $j=\ell\pm S=\frac{5}{2},\frac{3}{2}$

$$\hat{H}=A+B(\hat{L}\cdot\hat{S})+C(\hat{L}\cdot\hat{L})=A+\frac{1}{2}B(\hat{J}^2-\hat{L}^2-\hat{S}^2)-C\hat{L}^2$$

測量值 $E=[A+\frac{B}{2}(j(j+1)-\ell(\ell+1)-S(S+1))-C\ell(\ell+1)]\hbar^2=A+[\frac{B}{2}(j(j+1)-6-\frac{3}{4})-6C]\hbar^2$

$=A+(2B-6C)\hbar^2$ 對 $|2,\frac{1}{2};\frac{5}{2}\rangle$ 態 $=A-(\frac{3}{2}B+6C)\hbar^2$ 對 $|2,\frac{1}{2};\frac{3}{2}\rangle$ 態

3. $[\hat{L}\cdot\hat{S},\hat{L}_z]=[\hat{L}_x\hat{S}_x+\hat{L}_y\hat{S}_y+\hat{L}_z\hat{S}_z,\hat{L}_z]=[\hat{L}_x\hat{S}_x,\hat{L}_z]+[\hat{L}_y\hat{S}_y,\hat{L}_z]+[\hat{L}_z\hat{S}_z,\hat{L}_z]$

$=\hat{L}_x[\hat{S}_x,\hat{L}_z]+[\hat{L}_x,\hat{L}_z]\hat{S}_x+\hat{L}_y[\hat{S}_y,\hat{L}_z]+[\hat{L}_y,\hat{L}_z]\hat{S}_y+\hat{L}_z[\hat{S}_z,\hat{L}_z]+[\hat{L}_z,\hat{L}_z]\hat{S}_z$

$=-i\hbar\hat{L}_y\hat{S}_x+i\hbar\hat{L}_x\hat{S}_y\neq 0$，故 $\hat{L}\cdot\hat{S}$ 與 $\hat{L}_z$ 不可交換。

4. 因 $\langle J_1J_2;m_1m_2|\hat{J}_z|J_1J_2;JM\rangle=\langle J_1J_2;JM|\hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z}|J_1J_2;m_1m_2\rangle^*$

有 $M\hbar\langle J_1J_2;m_1m_2|J_1J_2;JM\rangle=(m_1+m_2)\hbar\langle J_1J_2;JM|J_1J_2;m_1m_2\rangle^*$

$(M-m_1-m_2)\hbar\langle J_1J_2;m_1m_2|J_1J_2;JM\rangle=0$

故 若 $M\neq m_1+m_2$，則 $\langle J_1J_2;m_1m_2|J_1J_2;JM\rangle=0$.

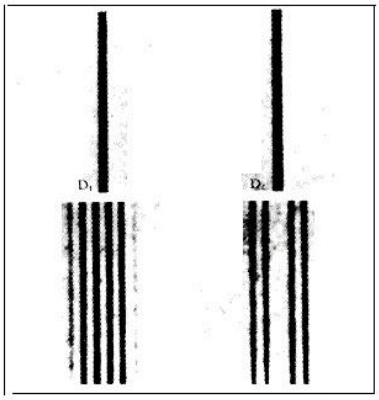
5. $$H=V_0\begin{pmatrix}1&0&\lambda\\0&3&0\\\lambda&0&-1+\lambda\end{pmatrix}=H_0+H'=V_0\begin{pmatrix}1&0&0\\0&3&0\\0&0&-1\end{pmatrix}+V_0\begin{pmatrix}0&0&\lambda\\0&0&0\\\lambda&0&\lambda\end{pmatrix}$$

$$E_1'=E_1^{(0)}+E_1^{(1)}+E_1^{(2)}=V_0+\langle\varphi_1|H'|\varphi_1\rangle+\frac{|\langle\varphi_1|H'|\varphi_3\rangle|^2}{E_1-E_3}+\frac{|\langle\varphi_1|H'|\varphi_{-1}\rangle|^2}{E_1-E_{-1}}$$

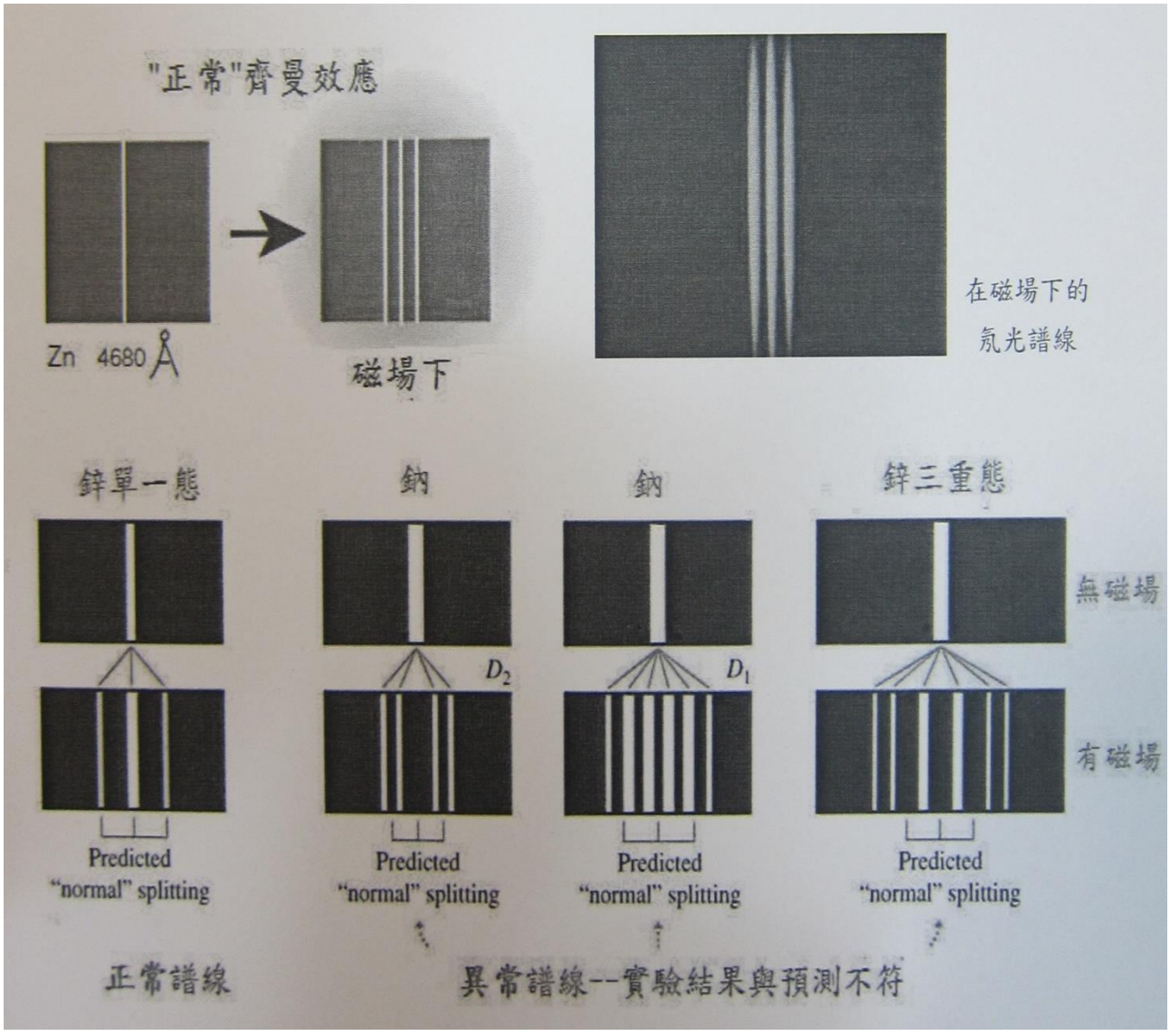
$$=V_0+0+\frac{0}{V_0-3V_0}+\frac{(\lambda V_0)^2}{V_0-(-V_0)}=V_0+\frac{\lambda^2}{2}V_0=(1+\frac{\lambda^2}{2})V_0$$

同理 $E_3'=3V_0+0+\frac{0}{3V_0-V_0}-\frac{0}{3V_0-(-V_0)}=3V_0$

$$E_{-1}'=-V_0+\lambda V_0+\frac{(\lambda V_0)^2}{-V_0-V_0}+\frac{0}{-V_0+3V_0}=-V_0+\lambda V_0-\frac{1}{2}\lambda^2V_0=(-1+\lambda-\frac{\lambda^2}{2})V_0$$



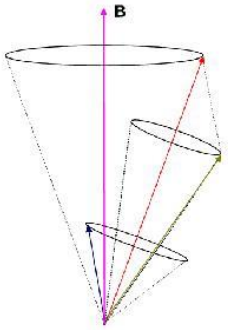
1896年齊曼所發現現象的原圖



齊曼效應 (Zeeman Effect)

106-5-12 yao

原子置於外加均勻磁場$\boldsymbol{B}$下，原子能量會分裂成數個不同能階，稱之為齊曼效應。在外加磁場下，可將原子視為一磁偶極矩，而該磁矩可由原子核環繞電子的公轉與電子的自轉，在電子上形成的合成磁矩來描述。即



$$V' = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} = -(\boldsymbol{\mu}_L+\boldsymbol{\mu}_s)\cdot\boldsymbol{B}$$

其中

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{|q|}{2m}\boldsymbol{l}, \qquad \boldsymbol{\mu}_s = -\frac{|q|}{m}\boldsymbol{S}$$

則對應之微小能量修正項為

$$\hat{\boldsymbol{H}}'_Z = \frac{|q|}{2m}(\hat{\boldsymbol{L}}+2\hat{\boldsymbol{S}})\cdot\boldsymbol{B} = \frac{|q|}{2m}B(\hat{L}_Z+2\hat{S}_Z)$$

此處取外加磁場為z-軸方向，且其大小為B。在精細結構下，氫原子之能量運算子為

$$\hat{\boldsymbol{H}} = \hat{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{0}}+\hat{\boldsymbol{H}}'_{rel}+\hat{\boldsymbol{H}}'_{LS}+\hat{\boldsymbol{H}}'_Z$$

$$= \hat{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{0}} + \frac{-1}{2mc^2}\left(\frac{\hat{\boldsymbol{P}}^2}{2m}\right)^2 + \frac{e^2}{2m^2c^2r^3}\,\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} + \frac{|q|}{2m}B(\hat{L}_Z+2\hat{S}_Z)$$

現考慮兩情形:

(1)弱磁場**:** 此時L-S耦合遠大於磁場項，而可視磁效應為為微擾。

(2)強磁場**:** 此時磁場項遠大於L-S耦合，而可忽略L-S耦合與相對論項。

(一) 弱磁場 $(\hat{\boldsymbol{H}}'_Z \ll \hat{\boldsymbol{H}}'_{LS})$

在此情形下原子狀態是以精細結構的固有態 $|nljm\rangle$ 為基底，並可將

$$\hat{\boldsymbol{H}}'_Z = \frac{|q|}{2m}B(\hat{L}_Z+2\hat{S}_Z) = \frac{|q|}{2m}B(\hat{J}_Z+\hat{S}_Z)$$

視為微擾。由於 $\hat{S}_Z$ 不與 $\hat{J}^2$ 可交換，故對$\hat{\boldsymbol{H}}'_Z$所形成之世俗方程式中之非對角線元素並不為0，而無法化簡。

但可由下述之 Wiger-Eckart 定理，將 $\langle jm|\hat{S}_Z|jm\rangle$ 與 $\langle jm|\hat{J}_Z|jm\rangle$ 對應起來，即

$$\boxed{\langle jm|\hat{S}_z|jm\rangle = \frac{\langle jm|\boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{S}|jm\rangle}{h^2 j(j+1)}\langle jm|\hat{J}_z|jm\rangle}$$

利用

$$\hat{\boldsymbol{J}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} = (\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}})\cdot\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} + \hat{\boldsymbol{S}}^2 = \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{L}}^2 + \hat{\boldsymbol{S}}^2)$$

結合上二式，得

$$\langle jm|\hat{S}_z|jm\rangle = \frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2j(j+1)}mh$$

可使得對應$\hat{\boldsymbol{H}}'_z$之世俗方程式非對角線元素為0，而得到有退化度的一級修正量為

$$\boldsymbol{E}'_z = \frac{|q|}{2m}B\langle jm|\hat{J}_z + \hat{S}_z|jm\rangle = \frac{|q|}{2m}Bm_j h\left(1+\frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2j(j+1)}\right)$$

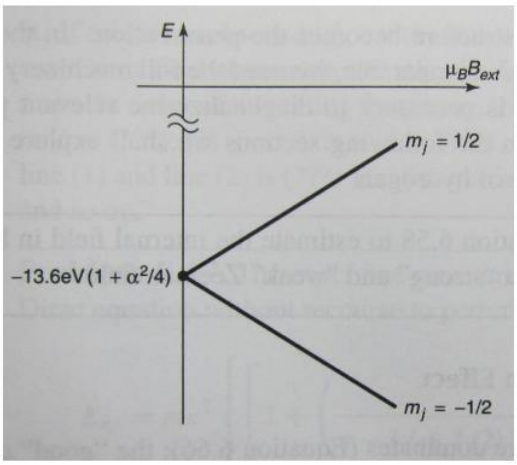
$$= \mu_B B g_j m_j$$

其中$\mu_B = |q|h/2m = 5.8\times10^{-5}eV/T$為波爾磁子，$m_j = m$代表$\hat{J}_z$運算子的量子數，$g_j$為藍德因子(Lande g-factor)，即

$$\boxed{g_j = 1+\frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2j(j+1)}}$$

例如，對氫原子基態 $n=1,\ l=0,\ j=1/2,$ 其 $g_j=2$，在外加弱磁場下能量為

$$\boldsymbol{E}'_{\boldsymbol{1}} = -13.6(1+\frac{\alpha^2}{4}) + \mu_B B\cdot 2\cdot(\pm\frac{1}{2}) = -(1+\frac{\alpha^2}{4})13.6 \pm \mu_B B\ \ (eV)$$



圖：氫原子基態$1S_{1/2}$在外加弱磁場B下，能階分裂與磁場強度的關係

對 $s = 1/2,\ j = l \pm 1/2,$ 當 $j = l + 1/2$ 時與 $l - 1/2$，藍德因子分別為

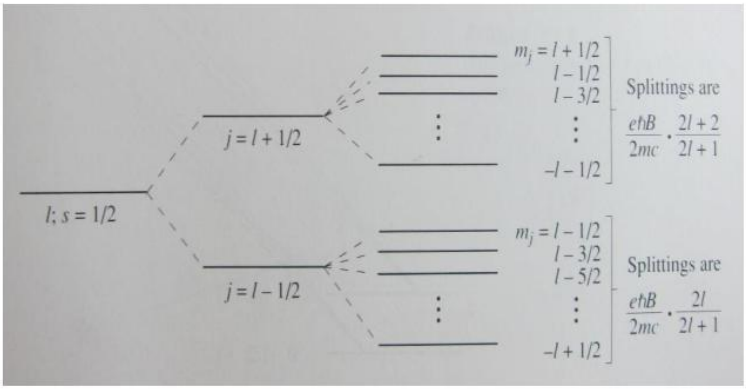
$$g_j = 1 + \frac{1}{2l+1} = \frac{2l+2}{2l+1} \quad \text{與} \quad 1 - \frac{1}{2l+1} = \frac{2l}{2l+1}.$$

常用之藍德因子為:

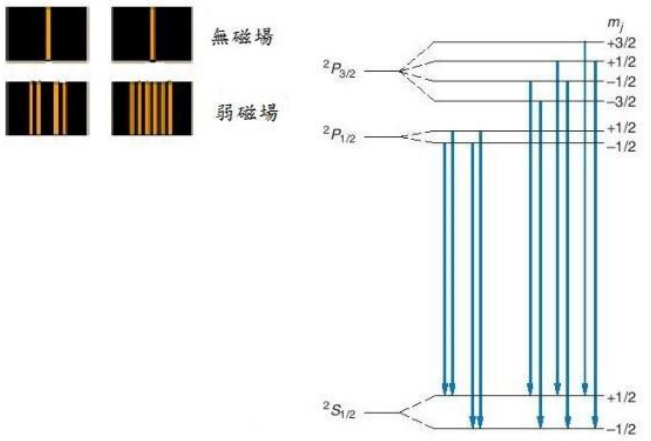
狀態	$S_{1/2}$	$P_{1/2}$	$P_{3/2}$	$D_{3/2}$	$D_{5/2}$	$F_{5/2}$	$F_{7/2}$
g_j	2	2/3	4/3	4/5	6/5	6/7	8/7

對 $j = l \pm 1/2$ 在弱磁場作用下，可分別分裂成 $2j + 1 = 2l + 2$ 與 $2l$ 個能階。其能階間距分別為

$$\Delta E_+ = \mu_B B g_j = \frac{2l+2}{2l+1}\mu_B B, \qquad \Delta E_- = \mu_B B g_j = \frac{2l}{2l+1}\mu_B B.$$



圖：氫原子在外加弱磁場B作用下，能階分裂情形(與m_j有關)及其能量間距。



圖：鈉原子的奇異齊曼效應(n=3)，分別有4與6條譜線(稱為D_1與D_2譜線)。

(二) 強磁場 $(\hat{H}'_Z \gg \hat{H}'_{LS})$

在此情形下，自旋-軌道的作用$\hat{H}'_{LS}$相對而言很小，而被刪去。並將$\hat{H}'_Z$視為原來庫侖位能的微擾，即

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'_Z = \hat{H}_0 + \frac{|q|}{2m} B(\hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z)$$

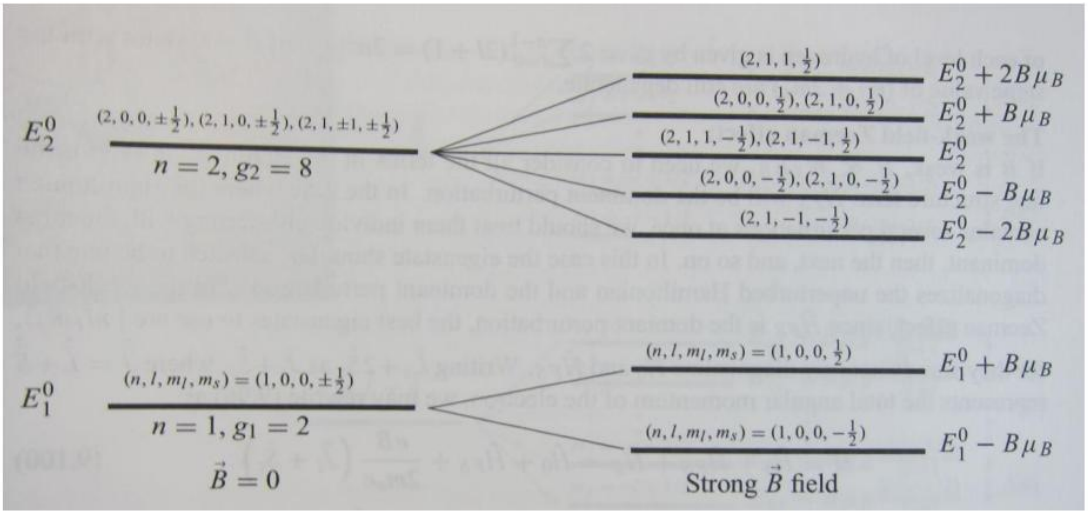
此時的基底是以 $\{\hat{H}_0,\ \hat{L}^2,\ \hat{L}_Z,\ \hat{S}_Z\}$ 為 C.S.C.O. 所建立的固有態 $|nlm_l m_s\rangle$ 來描述。在含退化的$\hat{H}'_Z$微擾修正，所形成**世俗方程式中之非對角線元素均為0，其一級能量的修正值 E'_Z 或固有值之解恰為對角線上元素的值**，換言之

$$E'_Z = \langle nlm_l m_s | \frac{|q|}{2m} B(\hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z) | nlm_l m_s \rangle$$
$$= \mu_B B(m_l + 2m_s)$$

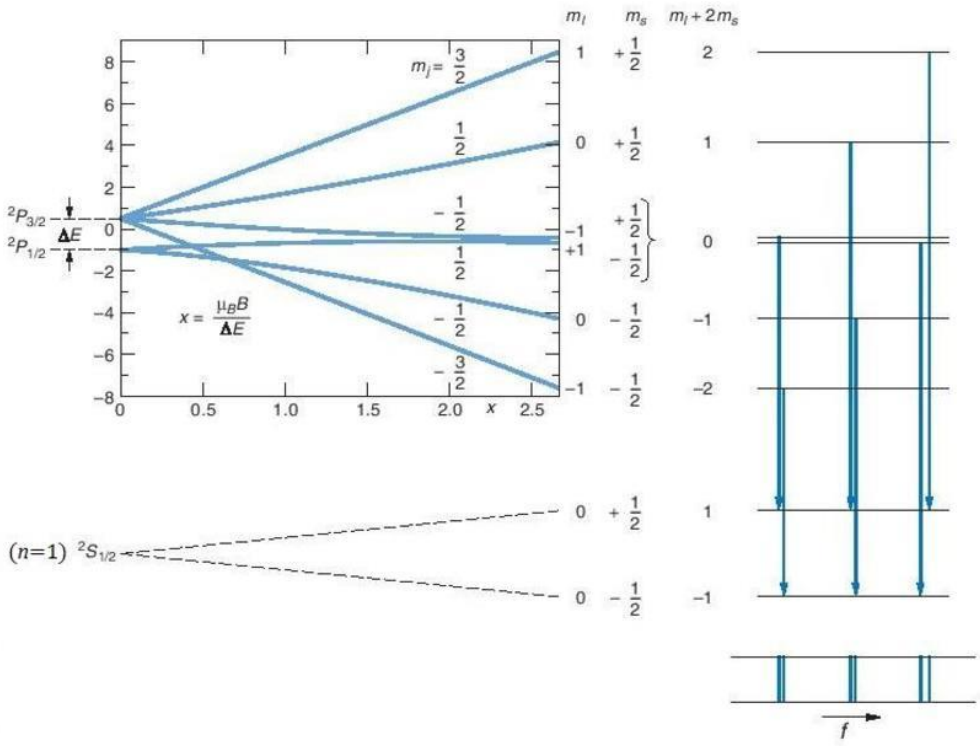
在強磁場作用下，原子第n個能階將移動

$$\Delta E = \mu_B B(m_l + 2m_s)$$

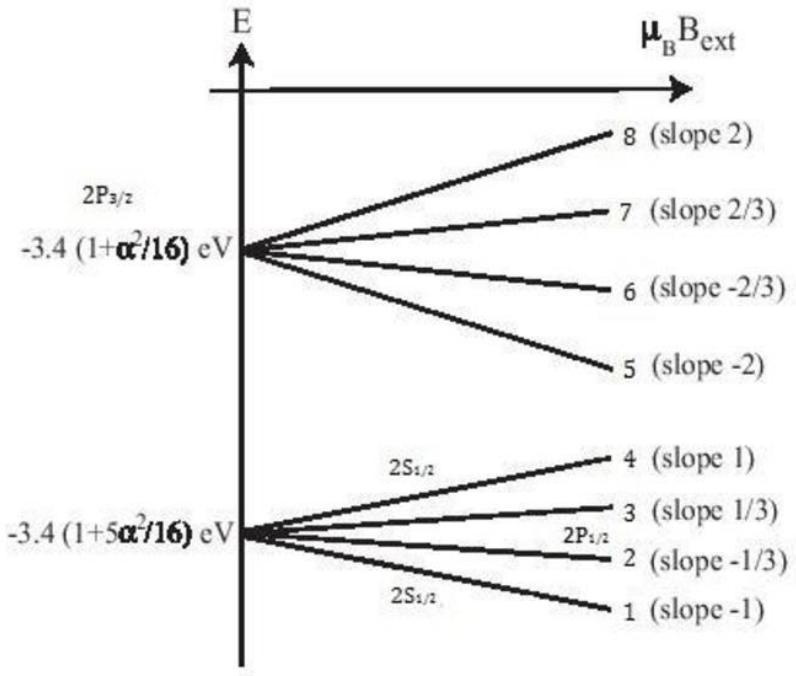
其中 $m_l + 2m_s$ 可正亦可負。當 B=0 其退化度為 $2n^2$。若 $B \neq 0$，相同的 $m_l + 2m_s$ 仍會造成退化情形。



圖：氫原子在外加強磁場B作用下，能階分裂情形(與m_l, m_s有關)及其能量間距。



圖： 氫原子在外加強磁場下自n=2到n=1躍遷的齊曼效應，有3對或6條譜線。



圖： 氫原子n=2激發態(8度退化)在外加弱磁場B下，能階分裂與磁場強度的關係

問題 10.5

在 $x=0$ 至 $x=a$ 之無限位能井中，有一粒子於 $t>0$ 時，處於基態，當時間 $t=0$ ，開始受到微擾 $\hat{V}(t)=\varepsilon\, e^{-t^2}$ 之作用，其中 $\varepsilon<<1$ 。計算在時間 $t=+\infty$ 時，粒子被發現處於第一激發態的機率是多少？

問題 10.6

在一維空間的簡諧位能中，一粒子最初（$t<0$）處於基態。若時間 $t=0$ 時，開始受到微擾 $\hat{V}(x,t)=\varepsilon\hat{X}^3 e^{-t/\tau}$ 的作用。經過夠長的時間 $t\to\infty$ 之後，系統會躍遷到一些特定的激發態，求出這些所有可能的末態，及其躍遷機率。

問題 10.8

一個具有不連續固有態 $\{\varphi_n\}$ 以及固有能量 $\{E_n\}$ 的系統，在 $t=-\infty$ 時開始受到微擾的作用

$$\hat{H}'=\hat{\mathbf{H}}'(r)\frac{e^{-t^2/\tau^2}}{\tau\sqrt{\pi}}$$

若系統在未受到微擾之前處於基態，求當 $t=+\infty$ ，此系統躍遷至狀態 φ_k ，$k>0$ 的機率為何？

問題 10.10

一個處於一維空間的基態簡諧振子，其荷質比為 e/m ，彈性常數為 k 。若此簡諧振子受到振盪的均勻電場作用，電廠方向與其運動方向平行。

$$E(t)=2\varepsilon\cos\omega\, t\quad,\quad \omega=\sqrt{k/m}$$

求 t 秒後，且 $(\omega_{n0}-\omega)t<<1$ ，簡諧振子被激發至第 n 能階的機率為何？

Chapter 10

躍遷——時間有關的微擾理論

考慮一漢米頓量為 $\hat{H}_0$ 之物理系統，若由其固定有值方程式

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle \tag{10.1}$$

得知其所有能量 E_n 與固有狀態$|\varphi_n\rangle$ 。今在 $t \geq 0$ 時，與時間有關的一微小干擾

$$\hat{H}'(t) = \lambda \hat{V}\ (t) \quad (\ \lambda << 1\ ) \tag{10.2}$$

開始被引入，則漢米頓量成為

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) \tag{10.3}$$

設系統起初處於穩定態 $|\varphi_i\rangle$，並攜帶著固有能量 E_i ，那麼在加入此微擾後，$|\varphi_i\rangle$ 不會再是 $\hat{H}(t)$ 的固有狀態，此系統將隨時間一直在變化。

我們想了解和預知在時間為 t 的時候，此系統會處於原先 $\hat{H}_0$ 的另一固有狀態$|\varphi_f\rangle$ 之機會 $P_{if}(t)$ 有多大？亦即，我們將探討：在原先未受干擾的穩定態之間，當引入外界擾動作用 $V(t)$ 之後，會發生哪些轉化或**躍遷**（*transition*）。因由薛丁格方程式，系統 $|\psi(t)\rangle$ 之變化遵循

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}\ |\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t))\, |\psi(t)\rangle \tag{10.4}$$

起始條件為

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle \tag{10.5}$$

由量子公設四，在時間 t 時，對系統之狀態 $|\psi(t)\rangle$ 做能量測量，得到能量值為 E_n 或處於 $|\varphi_f\rangle$ 狀態之機會為

$$\boxed{P_{if}(t) = |\langle \varphi_f\ |\psi(t)\rangle|^2} \tag{10.6}$$

此 $P_{if}(t)$ 遂稱為**躍遷機率**（*transition probability*），也是我們想尋找之重要物理量。

10.1 薛丁格方程式的近似解

因運算子 $\hat{H}_0$ 之固有狀態 $|\varphi_m\rangle$ ，可構成為狀態空間中之基底，故對任一 $|\psi(t)\rangle$ 而言

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t)\,|\varphi_m\rangle \tag{10.7}$$

其中

$$c_m(t) = \langle\varphi_m\,|\psi(t)\rangle$$

代入式(10.4)，得

$$i\hbar\frac{d}{dt}\sum_m c_m(t)\,|\varphi_m\rangle = \hat{H}_0\sum_m c_m(t)\,|\varphi_m\rangle + \lambda\hat{V}(t)\sum_m c_m(t)\,|\varphi_m\rangle \tag{10.8}$$

將左右兩邊與某一特定狀態 $|\varphi_n\rangle$ 內積，並利用內積之線性關係，得

$$i\hbar\sum_m \frac{d}{dt}c_m(t)\langle\varphi_n\,|\varphi_m\rangle$$

$$= \sum_m c_m(t)\langle\varphi_n\,|\hat{H}_0\,|\varphi_m\rangle + \lambda\sum_m c_m(t)\langle\varphi_n\,|\hat{V}(t)\,|\varphi_m\rangle \tag{10.9}$$

若 $m \neq n$ ，則 $\langle\varphi_n\,|\varphi_m\rangle = 0$ ，且設 $|\varphi_m\rangle$ 為已歸一，故

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_n(t) = E_n\,c_n(t) + \sum_m \lambda\hat{V}_{nm}(t)\,c_m(t) \tag{10.10}$$

其中

$$\hat{V}_{nm} = \langle\varphi_n\,|\hat{V}(t)\,|\varphi_m\rangle \tag{10.11}$$

這形成一組耦合（ $c_n(t)$ 之導數與其他 $c_m(t)$ 均有關 ）的一階線性微分方程組。當 $t = 0$ 時，若 $\lambda\hat{V}(t) = 0$ ，式(10.10)為

$$\frac{d}{dt}c_n(t) = \frac{E_n}{i\hbar}c_n(t) \Rightarrow c_n(t) = c_n(0)\,e^{-iE_n t/\hbar} \tag{10.12}$$

因微擾 $\lambda\hat{V}(t) << 1$ ，我們預期

$$c_n(t) = b_n(t)\,e^{-iE_n t/\hbar} \tag{10.13}$$

當 $t>0$ 時擾動開啟且甚微弱，意即其中 $b_n(t)$ 為待定值，代入式(10.10)得

$$i\hbar\, e^{-iE_n t/\hbar}\frac{d}{dt}b_n(t)+\cancel{E_n b_n(t)\, e^{-iE_n t/\hbar}}=\cancel{E_n b_n(t)\, e^{-iE_n t/\hbar}}+\sum_m \lambda \hat{V}_{nm}(t)\, b_m(t)\, e^{-iE_m t/\hbar}$$

等式兩邊同乘上 $e^{iE_n t/\hbar}$ ，有

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n(t)=\lambda\sum_m e^{i\omega_{nm}t}\hat{V}_{nm}(t)\, b_m(t) \tag{10.14}$$

其中

$$\omega_{nm}=(E_n-E_m)/\hbar \tag{10.15}$$

若解得 $b_n(t)$ ，則由式(10.13)可知 $c_n(t)$ ；若知 $c_n(t)$ ，則由式(10.7)可得知任意時間此系統之狀態 $|\psi(t)\rangle$ 。**現引用微擾理論，假設係數 $b_n(t)$ 可以微小參數量 λ 的級數來展開表示**，即

$$b_n(t)=b_n^{(0)}(t)+\lambda\, b_n^{(1)}(t)+\lambda^2\, b_n^{(2)}(t)+\cdots \tag{10.16}$$

代入式(10.14)得

$$\begin{aligned} &i\hbar\frac{d}{dt}(\, b_n^{(0)}(t)+\lambda\, b_n^{(1)}(t)+\lambda^2\, b_n^{(2)}(t)+\cdots) \\ &=\lambda\sum_m e^{i\omega_{nm}t}\hat{V}_{nm}(t)(\, b_m^{(0)}(t)+\lambda\, b_m^{(1)}(t)+\lambda^2\, b_m^{(2)}(t)+\cdots) \end{aligned} \tag{10.17}$$

比較等號兩邊 λ 各次方之係數，遂可得**微擾方程式**：

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n^{(0)}(t)=0 \qquad (\lambda^0\text{ 項}) \tag{10.18}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n^{(1)}(t)=\sum_m e^{i\omega_{nm}t}\hat{V}_{nm}(t)\, b_m^{(0)}(t) \qquad (\lambda^1\text{ 項}) \tag{10.19}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n^{(2)}(t)=\sum_m e^{i\omega_{nm}t}\hat{V}_{nm}(t)\, b_m^{(1)}(t) \qquad (\lambda^2\text{ 項}) \tag{10.20}$$

Chapter 10

躍遷——時間有關的微擾理論

考慮一漢米頓量為 $\hat{H}_0$ 之物理系統，若由其固定有值方程式

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle \tag{10.1}$$

得知其所有能量 E_n 與固有狀態 $|\varphi_n\rangle$ 。今在 $t \geq 0$ 時，與時間有關的一微小干擾

$$\hat{H}'(t) = \lambda \hat{V}\ (t) \quad (\ \lambda << 1\ ) \tag{10.2}$$

開始被引入，則漢米頓量成為

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) \tag{10.3}$$

設系統起初處於穩定態 $|\varphi_i\rangle$，並攜帶著固有能量 E_i ，那麼在加入此微擾後，$|\varphi_i\rangle$ 不會再是 $\hat{H}(t)$ 的固有狀態，此系統將隨時間一直在變化。

我們想了解和預知在時間為 t 的時候，此系統會處於原先 $\hat{H}_0$ 的另一固有狀態 $|\varphi_f\rangle$ 之機會 $P_{if}(t)$ 有多大？亦即，我們將探討：在原先未受干擾的穩定態之間，當引入外界擾動作用 $V(t)$ 之後，會發生哪些轉化或**躍遷**（*transition*）。因由薛丁格方程式，系統 $|\psi(t)\rangle$ 之變化遵循

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}\ |\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t))\,|\psi(t)\rangle \tag{10.4}$$

起始條件為

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle \tag{10.5}$$

由量子公設四，在時間 t 時，對系統之狀態 $|\psi(t)\rangle$ 做能量測量，得到能量值為 E_n 或處於 $|\varphi_f\rangle$ 狀態之機會為

$$\boxed{P_{if}(t) = |\langle \varphi_f\ |\psi(t)\rangle|^2} \tag{10.6}$$

此 $P_{if}(t)$ 遂稱為**躍遷機率**（*transition probability*），也是我們想尋找之重要物理量。

10.1 薛丁格方程式的近似解

因運算子 $\hat{H}_0$ 之固有狀態 $|\varphi_m\rangle$ ，可構成為狀態空間中之基底，故對任一 $|\psi(t)\rangle$ 而言

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t)\,|\varphi_m\rangle \tag{10.7}$$

其中

$$c_m(t) = \langle\varphi_m\,|\psi(t)\rangle$$

代入式(10.4)，得

$$i\hbar\frac{d}{dt}\sum_m c_m(t)\,|\varphi_m\rangle = \hat{H}_0\sum_m c_m(t)\,|\varphi_m\rangle + \lambda\hat{V}(t)\sum_m c_m(t)\,|\varphi_m\rangle \tag{10.8}$$

將左右兩邊與某一特定狀態 $|\varphi_n\rangle$ 內積，並利用內積之線性關係，得

$$i\hbar\sum_m\frac{d}{dt}c_m(t)\langle\varphi_n\,|\varphi_m\rangle$$

$$= \sum_m c_m(t)\langle\varphi_n\,|\hat{H}_0\,|\varphi_m\rangle + \lambda\sum_m c_m(t)\langle\varphi_n\,|\hat{V}(t)\,|\varphi_m\rangle \tag{10.9}$$

若 $m \neq n$ ，則 $\langle\varphi_n\,|\varphi_m\rangle = 0$ ，且設 $|\varphi_m\rangle$ 為已歸一，故

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_n(t) = E_n\,c_n(t) + \sum_m \lambda\hat{V}_{nm}(t)\,c_m(t) \tag{10.10}$$

其中

$$\hat{V}_{nm} = \langle\varphi_n\,|\hat{V}(t)\,|\varphi_m\rangle \tag{10.11}$$

這形成一組耦合（ $c_n(t)$ 之導數與其他 $c_m(t)$ 均有關 ）的一階線性微分方程組。當 $t = 0$ 時，若 $\lambda\hat{V}(t) = 0$ ，式(10.10)為

$$\frac{d}{dt}c_n(t) = \frac{E_n}{i\hbar}c_n(t) \Rightarrow c_n(t) = c_n(0)\,e^{-iE_nt/\hbar} \tag{10.12}$$

因微擾 $\lambda\hat{V}(t) << 1$ ，我們預期

$$c_n(t) = b_n(t)\,e^{-iE_nt/\hbar} \tag{10.13}$$

當 $t>0$ 時擾動開啟且甚微弱，意即其中 $b_n(t)$ 為待定值，代入式(10.10)得

$$i\hbar\, e^{-iE_n t/\hbar}\frac{d}{dt}b_n(t)+\cancel{E_n b_n(t)\, e^{-iE_n t/\hbar}}=\cancel{E_n b_n(t)\, e^{-iE_n t/\hbar}}+\sum_m \lambda \hat{V}_{nm}(t)\, b_m(t)\, e^{-iE_m t/\hbar}$$

等式兩邊同乘上 $e^{iE_n t/\hbar}$ ，有

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n(t)=\lambda\sum_m e^{i\omega_{nm}t}\hat{V}_{nm}(t)\, b_m(t) \tag{10.14}$$

其中

$$\omega_{nm}=(E_n-E_m)/\hbar \tag{10.15}$$

若解得 $b_n(t)$ ，則由式(10.13)可知 $c_n(t)$ ；若知 $c_n(t)$ ，則由式(10.7)可得知任意時間此系統之狀態 $|\psi(t)\rangle$ 。**現引用微擾理論，假設係數 $b_n(t)$ 可以微小參數量 λ 的級數來展開表示**，即

$$b_n(t)=b_n^{(0)}(t)+\lambda\, b_n^{(1)}(t)+\lambda^2\, b_n^{(2)}(t)+\cdots \tag{10.16}$$

代入式(10.14)得

$$\begin{aligned} &i\hbar\frac{d}{dt}(\, b_n^{(0)}(t)+\lambda\, b_n^{(1)}(t)+\lambda^2\, b_n^{(2)}(t)+\cdots) \\ &=\lambda\sum_m e^{i\omega_{nm}t}\hat{V}_{nm}(t)(\, b_m^{(0)}(t)+\lambda\, b_m^{(1)}(t)+\lambda^2\, b_m^{(2)}(t)+\cdots) \end{aligned} \tag{10.17}$$

比較等號兩邊 λ 各次方之係數，遂可得**微擾方程式**：

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n^{(0)}(t)=0 \qquad (\lambda^0\text{ 項}) \tag{10.18}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n^{(1)}(t)=\sum_m e^{i\omega_{nm}t}\hat{V}_{nm}(t)\, b_m^{(0)}(t) \qquad (\lambda^1\text{ 項}) \tag{10.19}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n^{(2)}(t)=\sum_m e^{i\omega_{nm}t}\hat{V}_{nm}(t)\, b_m^{(1)}(t) \qquad (\lambda^2\text{ 項}) \tag{10.20}$$

若在 $t=0$ 時，狀態處於初狀態 $|\varphi_i\rangle$，即

$$|\psi(t=0)\rangle=|\varphi_i\rangle=\sum_n c_n(t=0)|\varphi_n\rangle\ ;\quad c_n(0)=\begin{cases}1 & (n=i)\\ 0 & (n\neq i)\end{cases}=\delta_{ni} \tag{10.21}$$

此等同於

$$b_n^{(0)}(t=0)=\delta_{ni}\ ,\ b_n^{(1)}(t=0)=b_n^{(2)}(t=0)=\cdots=0 \tag{10.22}$$

此式即為微擾方程組之**初始條件**。則當 $t>0$，微擾作用 $\hat{H}(t)=\lambda\hat{V}(t)$ 加入之後，解式(10.18)得

$$b_n^{(0)}(t)=\text{常數}=b_n^{(0)}(0)=\delta_{ni} \tag{10.23}$$

代入式(10.19)有

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n^{(1)}(t)=\sum_m e^{i\omega_{nm}t}\hat{V}_{nm}(t)\,\delta_{mi}=e^{i\omega_{ni}t}\hat{V}_{ni}(t) \tag{10.24}$$

利用初始條件 $b_n^{(1)}(0)=0$ 解得

$$b_n^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{ni}t'}\hat{V}_{ni}(t')\,dt' \tag{10.25}$$

故由式及系統在任意時間 t 所處之狀態為

$$\begin{aligned}|\psi(t)\rangle&=\sum_n c_n(t)|\varphi_n\rangle=\sum_n b_n(t)\,e^{-iE_nt/\hbar}|\varphi_n\rangle\\&=e^{-iE_it/\hbar}|\varphi_i\rangle+\frac{1}{i\hbar}\sum_n\left\{\int_0^t e^{i\omega_{ni}t'}\hat{H}'_{ni}(t')\,dt'\right\}e^{-iE_nt/\hbar}|\varphi_n\rangle\end{aligned} \tag{10.26}$$

此即系統狀態 $|\psi(t)\rangle$ 的一級修正解。因式中只取

$$b_n(t)=b_n^{(0)}(t)+\lambda\,b_n^{(1)}(t) \tag{10.27}$$

而忽視 λ^2 之高次項。進一步而言，於時間 t 時，在系統 $|\psi(t)\rangle$ 上找到末狀態為 $|\varphi_f\rangle$ 之機會，或說系統自初狀態 $|\varphi_i\rangle$ 受到擾動作用後，轉化至末狀態 $|\varphi_f\rangle$ 之躍遷機率，由式(10.6)、(10.26)及(10.13)

$$P_{if}(t)=\left|\langle\varphi_f\,|\psi(t)\rangle\right|^2=\left|\sum_n c_n(t)\langle\varphi_f\,|\varphi_n\rangle\right|^2=\left|c_f(t)\right|^2=\left|b_f(t)\right|^2 \tag{10.28}$$

式中使用了

$$\langle\varphi_f\,|\varphi_n\rangle=\delta_{fn} \tag{10.29}$$

故若準確度只要求至 λ 之第一級，則**躍遷機率**為

$$\begin{aligned}P_{if}(t)&=\left|b_f(t)\right|^2=\left|b_f^{(0)}(t)+\lambda b_f^{(1)}(t)\right|^2\\&=\lambda^2\left|b_f^{(1)}(t)\right|^2=\lambda^2\cdot\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}\hat{V}_{fi}(t')\,dt'\right|^2\end{aligned} \tag{10.30}$$

式中使用了式(10.23)之解 $b_f^{(0)}(t)=\delta_{fi}=0$，故

$$\boxed{P_{if}(t)=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}\,\hat{H}'_{fi}(t')\,dt'\right|^2} \tag{10.31}$$

若微擾作用 $\hat{H}'(t)$ 中之位置與時間部分可完全分離，即

$$\hat{H}'(\mathrm{r},t)=\hat{\mathbf{H}}'(\mathrm{r})f(t) \tag{10.32}$$

則

$$\boxed{P_{if}(t)=|\,b_f(t)\,|^2=\left|\frac{\hat{\mathbf{H}}'_{fi}}{\hbar}\right|^2\left|\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}\,f(t')\,dt'\right|^2} \tag{10.33}$$

式中矩陣元

$$\boxed{\hat{\mathbf{H}}'_{fi}=\langle\varphi_f\,|\,\hat{\mathbf{H}}'(\mathrm{r})\,|\,\varphi_i\rangle} \tag{10.34}$$

一如式(10.6)，初狀態在右，末狀態在左，代表躍遷強弱，即下列**矩陣形式**

$$\langle\textbf{末狀態}\,|\,\textbf{交互作用}\,|\,\textbf{初狀態}\rangle \tag{10.35}$$

將與躍遷機率一起出現。此形式在以後討論與計算躍遷機率時，將一直被引用。

10.2 單頻諧波微擾

若微擾作用

$$\hat{H}'(t)=\hat{\mathbf{H}}'\sin\omega t \quad 或 \quad \hat{\mathbf{H}}'\cos\omega t \tag{10.36}$$

其中 $\hat{\mathbf{H}}'$ 是與時間無關的運算子，ω 為固定之角頻率，例如：一物理系統受到固定頻率為 ω 的電磁波作用，即為此種**諧波**（*hamonic*）**微擾**。則 $P_{if}(t)$ 表示在一入射的單頻輻射波影響下，引起系統自初狀態 $|\varphi_i\rangle$ 躍遷至末狀態的發生機率。由式(10.32)及(10.33)，令

$$f(t)=\sin\omega t=\frac{1}{2i}(e^{i\omega t}-e^{-i\omega t}) \tag{10.37}$$

則

$$\begin{aligned} b_f(t)&=\frac{1}{2i\hbar}\hat{\mathbf{H}}'_{fi}\int_0^t\left[\,e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'}-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'}\,\right]dt' \\ &=\frac{\hat{\mathbf{H}}'_{fi}}{2i\hbar}\left[\left.\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'}}{i(\omega_{fi}+\omega)}\right|_0^t-\left.\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'}}{i(\omega_{fi}-\omega)}\right|_0^t\right] \\ &=\frac{\hat{\mathbf{H}}'_{fi}}{2\hbar}\left[\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega}-\frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right] \end{aligned} \tag{10.38}$$

因此，躍遷機率

$$P_{if}(t,\omega)=|b_f(t)|^2=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega}-\frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2 \tag{10.39}$$

同理，若 $f(t)=\cos\omega t$，可得

$$P_{if}(t)=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega}+\frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2 \tag{10.40}$$

若角頻率為 $\omega=0$，稱為**常數微擾**，即

$$\hat{H}'_{fi}(t)=\hat{\mathbf{H}}'_{fi}\cos\omega t=\hat{\mathbf{H}}'_{fi}=\text{常數} \tag{10.41}$$

則由式 (10.40)可得

$$P_{if}(t)=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{4\hbar^2}\cdot\frac{4}{\omega_{fi}^2}\left|1-e^{i\omega_{fi}t}\right|^2$$
$$=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{\omega_{fi}^2}\left|e^{i\omega_{fi}t/2}\,\frac{e^{-i\omega_{fi}t/2}-e^{i\omega_{fi}t/2}}{2i}\cdot 2i\right|^2$$
$$=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{\omega_{fi}^2}\cdot 4\sin^2(\frac{\omega_{fi}t}{2})=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{\hbar^2}\left[\frac{\sin(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}/2}\right]^2 \qquad (10.42)$$

以下我們將分別討論兩種情況，即末態 $|\varphi_f\rangle$ 處在（一）分離（*discrete*）狀態，以及（二）連續狀態。在分離狀態的情況裡，$P_{if}(t)$ 可真正代表能被測量到的躍遷機率；然在連續狀態中，我們將需處理躍遷機率密度。

(一) 末態 $|\varphi_f\rangle$ 處於分離狀態：

由
$$\sin\frac{\theta}{2}=\frac{1}{2i}(e^{i\theta/2}-e^{-i\theta/2}) \qquad (10.43)$$

得
$$e^{i\theta}-1=2i\,e^{i\theta/2}\sin\frac{\theta}{2} \qquad (10.44)$$

故由式(10.39)，躍遷機率為

$$P_{if}=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{4\hbar^2}\cdot 4\left|e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2}\,\frac{\sin[(\omega_{fi}+\omega)t/2]}{\omega_{fi}+\omega}-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2}\,\frac{\sin[(\omega_{fi}-\omega)t/2}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2 \qquad (10.45)$$

(A) 共振吸收

當外加電磁波之頻率 $\omega\sim\omega_{fi}$ 時，因上式(10.45)中之第二項將遠大於第一項，故可僅以第二項近似表示，則躍遷機率 P_{if} 可近似為

$$P_{if}=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{(\omega_{fi}-\omega)\hbar^2}\sin^2[(\omega_{fi}-\omega)t/2] \qquad (10.46)$$

10.2 單頻諧波微擾

若微擾作用

$$\hat{H}'(t)=\hat{\mathbf{H}}'\sin\omega t \quad 或 \quad \hat{\mathbf{H}}'\cos\omega t \tag{10.36}$$

其中 $\hat{\mathbf{H}}'$ 是與時間無關的運算子，ω 為固定之角頻率，例如：一物理系統受到固定頻率為 ω 的電磁波作用，即為此種**諧波**（*hamonic*）**微擾**。則 $P_{if}(t)$ 表示在一入射的單頻輻射波影響下，引起系統自初狀態 $|\varphi_i\rangle$ 躍遷至末狀態的發生機率。由式(10.32)及(10.33)，令

$$f(t)=\sin\omega t=\frac{1}{2i}(e^{i\omega t}-e^{-i\omega t}) \tag{10.37}$$

則

$$\begin{aligned} b_f(t)&=\frac{1}{2i\hbar}\hat{\mathbf{H}}'_{fi}\int_0^t\left[\,e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'}-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'}\,\right]dt' \\ &=\frac{\hat{\mathbf{H}}'_{fi}}{2i\hbar}\left[\left.\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'}}{i(\omega_{fi}+\omega)}\right|_0^t-\left.\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'}}{i(\omega_{fi}-\omega)}\right|_0^t\right] \\ &=\frac{\hat{\mathbf{H}}'_{fi}}{2\hbar}\left[\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega}-\frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right] \end{aligned} \tag{10.38}$$

因此，躍遷機率

$$P_{if}(t,\omega)=|b_f(t)|^2=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega}-\frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2 \tag{10.39}$$

同理，若 $f(t)=\cos\omega t$，可得

$$P_{if}(t)=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega}+\frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2 \tag{10.40}$$

若角頻率為 $\omega=0$，稱為**常數微擾**，即

$$\hat{H}'_{fi}(t)=\hat{\mathbf{H}}'_{fi}\cos\omega t=\hat{\mathbf{H}}'_{fi}=\text{常數} \tag{10.41}$$

則由式 (10.40)可得

$$P_{if}(t)=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{4\hbar^2}\cdot\frac{4}{\omega_{fi}^2}\left|1-e^{i\omega_{fi}t}\right|^2$$
$$=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{\omega_{fi}^2}\left|e^{i\omega_{fi}t/2}\,\frac{e^{-i\omega_{fi}t/2}-e^{i\omega_{fi}t/2}}{2i}\cdot 2i\right|^2$$
$$=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{\omega_{fi}^2}\cdot 4\sin^2(\frac{\omega_{fi}t}{2})=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{\hbar^2}\left[\frac{\sin(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}/2}\right]^2 \qquad (10.42)$$

以下我們將分別討論兩種情況，即末態 $|\varphi_f\rangle$ 處在（一）分離（*discrete*）狀態，以及（二）連續狀態。在分離狀態的情況裡，$P_{if}(t)$ 可真正代表能被測量到的躍遷機率；然在連續狀態中，我們將需處理躍遷機率密度。

(一) **末態 $|\varphi_f\rangle$ 處於分離狀態：**

由
$$\sin\frac{\theta}{2}=\frac{1}{2i}(e^{i\theta/2}-e^{-i\theta/2}) \qquad (10.43)$$

得
$$e^{i\theta}-1=2i\,e^{i\theta/2}\sin\frac{\theta}{2} \qquad (10.44)$$

故由式(10.39)，躍遷機率為

$$P_{if}=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{4\hbar^2}\cdot 4\left|e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2}\,\frac{\sin[(\omega_{fi}+\omega)t/2]}{\omega_{fi}+\omega}-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2}\,\frac{\sin[(\omega_{fi}-\omega)t/2}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2 \qquad (10.45)$$

(A) 共振吸收

當外加電磁波之頻率 $\omega\sim\omega_{fi}$ 時，因上式(10.45)中之第二項將遠大於第一項，故可僅以第二項近似表示，則躍遷機率 P_{if} 可近似為

$$P_{if}=\frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{(\omega_{fi}-\omega)\hbar^2}\sin^2[(\omega_{fi}-\omega)t/2] \qquad (10.46)$$

此時

$$\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar = \omega > 0 \quad \text{或} \quad E_f > E_i \tag{10.47}$$

表示末態能量高於初態能量，如圖 10.1 所示，此程序謂之**共振吸收**（*resonant absorption*）。系統剛好躍遷至

$$E_f = E_i + \hbar\omega \tag{10.48}$$

之機會最大，而所吸收之能量 $\hbar\omega$ ，即是外加微擾輻射光子之能量。

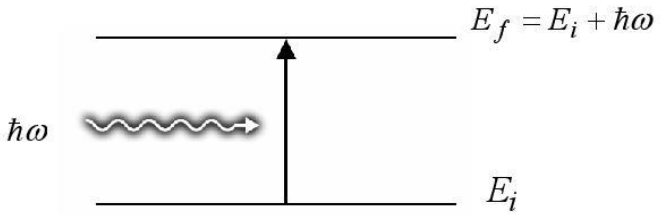


圖 10.1 共振吸收能階示意圖

(B) 誘發放射

反之，當外加輻射頻率 $\omega \sim -\omega_{fi}$ 時，因式(10.45)可由第一項近似表示，故躍遷機率可近似為

$$P_{if} = \frac{|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2}{(\omega_{fi} + \omega)\hbar^2} \sin^2[(\omega_{fi} + \omega)t/2] \tag{10.49}$$

此時

$$\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar = -\omega < 0 \quad \text{或} \quad E_f < E_i \tag{10.50}$$

表示末態能量低於初態能量，如圖 10.2 所示，此程序謂之**誘發放射**（*induced emission*）。系統剛好轉化下降至

$$E_f = E_i - \hbar\omega \tag{10.51}$$

之機會最大，所損失之能量將以 $\hbar\omega$ 自此系統輻射出來，且其頻率必與外加干擾之輻射頻率相同，這即是雷射光被放大加強之背後機制。

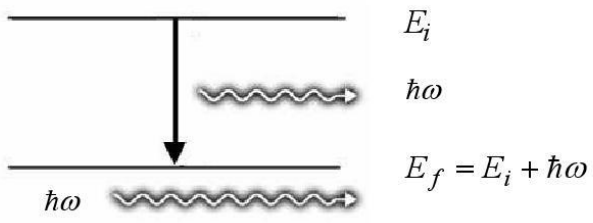


圖 10.2 誘發放射能階示意圖

進一步而言，若僅考慮共振吸收狀況，則當

$$\frac{-2\pi}{t} \le \omega_{fi} - \omega \le \frac{2\pi}{t} \quad \text{或} \quad \frac{-2\pi}{t}\hbar \le E_f - E_i - \hbar\omega \le \frac{2\pi}{t}\hbar \tag{10.52}$$

時，相對地會有最大機率，如圖 10.3 所示。若令 $2\pi\hbar/t = \Delta E$，此即謂

$$E_1 = E_i + \hbar\omega - \Delta E \le E_f \le E_i + \hbar\omega + \Delta E = E_2 \tag{10.53}$$

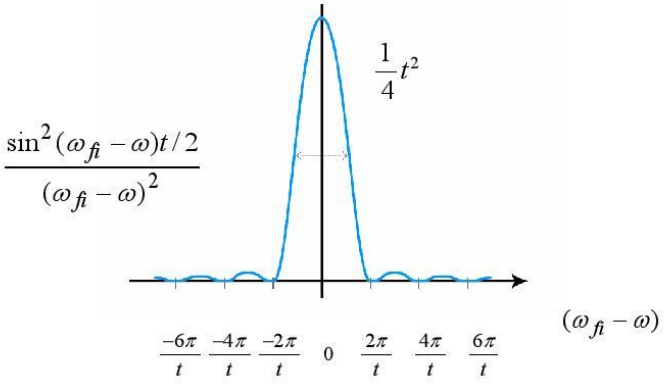


圖 10.3 $\sin^2\theta/\theta^2$ 函數關係圖

也就是說末狀態能量 E_f 的分布範圍可自 E_1 到 E_2，與最初能量（含系統之初狀態能量 E_i 及入射能量 $\hbar\omega$）會有 ΔE 之差異寬度，如圖 10.4。亦即由微擾理論之分析，再度支持能量守恆在微觀世界裡，可有

$$\Delta E = h/t \tag{10.54}$$

之偏離量或不確定量。

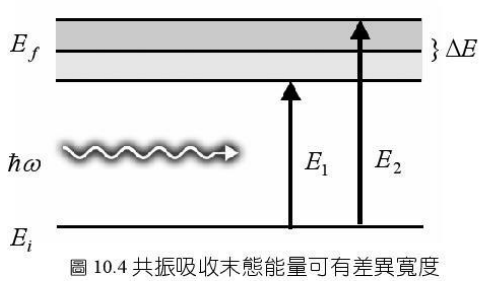


圖 10.4 共振吸收末態能量可有差異寬度

(二) 末態 $|\varphi_f\rangle$ 處於連續狀態：

若末態 $|\varphi_f\rangle$ 處於連續能帶中，例如：電子自原子中被游離出，或入射粒子對原子或原子核之散射…等，均屬於此類情形。由於無法正確指定末狀態 $|\varphi_f\rangle$ 所具之單一分離能量值，我們僅能描述，$|\varphi_f\rangle$ 落在 $E_f \pm \Delta$ 之能帶中，如圖 10.5：

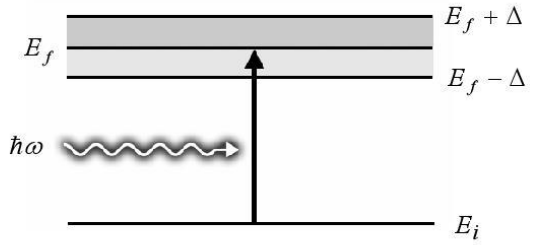


圖 10.5：共振吸收至連續的能帶

則躍遷至 $E_f \pm \Delta$ 能帶中之躍遷機率，可近似地表為

$$\overline{P}_{if} \cong P_{if} \cdot N \tag{10.55}$$

其中末態 $|\varphi_f\rangle$ 為落在 $E_f \pm \Delta$ 能帶中之任一狀態，N 為介於 $E_f + \Delta$ 及 $E_f - \Delta$ 間之狀態數目。茲可將 N 分割為有限個小段 ΔN，再讓其趨於無窮多個無限小段 dN，得到

$$\overline{P}_{if} \cong P_{if} \sum_n \Delta N_n = \sum_n P_{if}\, \Delta N_n \cong \int_{E_f-\Delta}^{E_f+\Delta} P_{if}\, dN \tag{10.56}$$

若知在末態能量附近的能量狀態密度

$$\rho(E_f) = \frac{\Delta N}{\Delta E_f} = \frac{dN}{dE_f} \tag{10.57}$$

則

$$\overline{P}_{if} = \int_{E_f-\Delta}^{E_f+\Delta} P_{if}(E_f)\,\rho(E_f)\,dE_f \tag{10.58}$$

(10.42)代入式(10.57)得

$$\overline{P}_{if} = \int_{E_f-\Delta}^{E_f+\Delta} \left|\frac{\hat{\mathbf{H}}'_{fi}}{\hbar^2}\right|^2 \left[\frac{\sin(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}t/2}\right]^2 \rho(E_f)\,dE_f \tag{10.59}$$

設

$$\beta \equiv \omega_{fi}\,t/2 = (E_f - E_i)\,t/2\hbar \tag{10.60}$$

其中 E_i 、 t 均為固定值，故

$$dE_f = (2\hbar/t)\,d\beta \tag{10.61}$$

給出

$$\overline{P}_{if} = \frac{2\hbar}{t}t^2\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\delta}^{\delta} |\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2 \frac{sin^2\beta}{\beta^2}\rho(E_f)d\beta = \frac{2t}{\hbar}\ \rho(E_f)\,|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2\int_{-\delta}^{\delta}\frac{sin^2\beta}{\beta^2}d\beta$$

其中積分之上下限，由式知(10.59)

$$\pm\delta = (E_f \pm \Delta - E_i)\,t/2\hbar \tag{10.62}$$

且式中$|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|$ 和 $\rho(E_f)$ 是隨 E_f 緩慢變化的函數，故可視為定值，移至積分外面。由於$\frac{\sin^2\beta}{\beta^2}$ 是 β 的快速衰減函數，如圖 10.3，故

$$\int_{-\delta}^{\delta}\frac{\sin^2\beta}{\beta^2}\,d\beta \cong \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2\beta}{\beta^2}\,d\beta = \pi \tag{10.63}$$

最後，得知躍遷機率為

$$\overline{P}_{if} = \frac{2\pi\,t}{\hbar}|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2\ \rho(E_f) \tag{10.64}$$

或者，**躍遷機率時率**（*transition probability rate*）為

$$\overline{T}_{if} = \frac{\overline{P}_{if}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar}|\hat{\mathbf{H}}'_{fi}|^2\ \rho(E_f) \tag{10.65}$$

由於此式有廣泛的應用性，故被稱為「**費米黃金定律**（*Fermi's golden rule*）」。在原子與輻射之交互作用，及散射理論之 *Born* 近似法中，均會使用到它。

例 10.1

一在基態上的氫原子，於時間 $t=0$ 時，開始受到一個沿 z 軸方向的均勻電場作用，且其大小 $E=E_0\,e^{-t/\tau}$，求當 $t>>\tau$ 時，此原子被激發至 $n=2$ 狀態的機率為何？

解 在外加電場下，原子可視為一正負電荷對立分布之電偶極矩 $\vec{p}=q\vec{d}=\text{-}q\vec{r}$，其中 q 為氫原子核或核外電子之電量，$\vec{r}$ 為氫原子核指向電子之位置向量。如史塔克效應，式(9.64)所述。則氫原子與外加電場之交互作用位能為

$$H'_{\text{int}}=-\vec{p}\cdot\vec{E}=qE\vec{r}\cdot\vec{e}_z=qE_0e^{-t/\tau}Z$$

其對應之運算子則為

$$\hat{H}'_{\text{int}}=qE_0\,e^{-t/\tau}\hat{Z}=\hat{\mathbf{H}}'_{fi}\,(Z)f(t)$$

自基態 $n=1$ 躍遷至 $n=2$ 狀態之躍遷矩陣元為

$$\hat{\mathbf{H}}'_{fi}=\langle\varphi_{n=2}\,|\,\hat{\mathbf{H}}'\,|\,\varphi_{n=1}\rangle=qE_0\langle\varphi_{n=2}\,|\,\hat{Z}\,|\,\varphi_{n=1}\rangle$$

其中 $\varphi_{n=2}=\varphi_{n\ell m}=\varphi_{210,21\pm1}$，$\varphi_{n=1}=\varphi_{n\ell m}=\varphi_{100}$。當末態 $n=2$ 為 φ_{200} 時，由內積定義，及球面調和函數之正交性，故

$$\langle\varphi_{200}\,|\,\hat{Z}\,|\,\varphi_{100}\rangle=\iint\langle\varphi_{200}\,|\,\vec{r}\,'\rangle\langle\vec{r}\,'\,|\,\hat{Z}\,|\,\vec{r}\rangle\langle\vec{r}\,|\,\varphi_{100}\rangle d^3r'd^3r$$

$$=\iint\varphi^*_{200}(\vec{r}\,')Z\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')\varphi_{100}(\vec{r})d^3r'd^3r$$

$$=\int\varphi^*_{200}(r)Z\varphi_{100}(r)d^3r\;=\;0$$

式中利用了

例 10.1

一在基態上的氫原子，於時間 $t=0$ 時，開始受到一個沿 z 軸方向的均勻電場作用，且其大小 $E=E_0\,e^{-t/\tau}$，求當 $t>>\tau$ 時，此原子被激發至 $n=2$ 狀態的機率為何？

解 氫原子與外加電場之交互作用位能為

$$V=-\vec{p}\cdot\vec{E}=qE\vec{r}\cdot\vec{e}_z=qE_0e^{-t/\tau}Z$$

其對應之運算子則為

$$\hat{H}'=qE_0\,e^{-t/\tau}\hat{Z}=\hat{\mathbf{H}}'f(t)$$

自基態 $n=1$ 躍遷至 $n=2$ 狀態之躍遷矩陣元為

$$\hat{\mathbf{H}}'_{fi}=\langle\varphi_{n=2}|\hat{\mathbf{H}}'|\varphi_{n=1}\rangle=qE_0\langle\varphi_{n=2}|\hat{Z}|\varphi_{n=1}\rangle$$

其中 $\varphi_{n=2}=\varphi_{n\ell m}=\varphi_{200,210,21\pm1}$、$\varphi_{n=1}=\varphi_{n\ell m}=\varphi_{100}$。當末態 $n=2$ 為 φ_{200} 時，由內積定義，及球面調和函數之正交性，故

$$\begin{aligned}\langle\varphi_{200}|\hat{Z}|\varphi_{100}\rangle&=\iint\langle\varphi_{200}|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|\hat{Z}|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\varphi_{100}\rangle d^3r'd^3r\\&=\iint\varphi^*_{200}(\vec{r}')Z\delta(\vec{r}-\vec{r}')\varphi_{100}(\vec{r})d^3r'd^3r=\int\varphi^*_{200}(r)Z\varphi_{100}(r)d^3r\\&=\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\int_0^\infty R_{20}(r)R_{10}(t)r^3dr\int_\Omega Y_2^0Y_1^0Y_0^0d\Omega=0\end{aligned}$$

同理，當末態為 $\varphi_{21\pm1}$ 時，因 $m_1+m_2+m_3=\mp1+0+0=\mp1\neq0$

$$\langle\varphi_{21\pm1}|\hat{Z}|\varphi_{100}\rangle=0$$

但當末態為 φ_{210} 時，

$$\langle\varphi_{210}|\hat{Z}|\varphi_{100}\rangle=\frac{1}{4\sqrt{2}\pi a^4}\int_0^\infty re^{-r/2a}re^{-r/a}r^2dr\int_\Omega\cos\theta\cos\theta\sin\theta d\theta d\varphi$$

因 $\int_0^\infty r^4e^{-3r/2a}dr=\dfrac{4!}{(3/2a)^5}=\left(\dfrac{4}{3}\right)^4a^5$，故

$$\langle \varphi_{210} | \hat{Z} | \varphi_{100} \rangle = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi a^4} = \left(\frac{4}{3}\right)^4 a^5 \cdot \frac{4\pi}{3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{4}{3}\right)^4 a \cdot \frac{1}{3}$$

另外，含時間部分之積分項為

$$\int_0^t e^{i\omega_{21}t'} f(t')dt' = \int_0^t e^{i\omega_{21}t'} e^{-t'/\tau} dt' = \int_0^t e^{\left(-\frac{1}{\tau}+i\omega_{21}\right)t'} dt' = \int_0^t e^{ct'} dt' = \frac{1}{c}\int_0^t e^{ct'} d(ct')$$

$$= \frac{1}{c}\int_0^{Z=ct} e^{Z'} dZ' = \frac{1}{c} [e^{Z'}]_0^{Z=ct} = \frac{1}{c} [e^{ct} - e^0] = \frac{1}{c}(e^{ct} - 1)$$

其中 $c = -1/\tau + i\omega_{21}$，且

$$\omega_{21} = 1/\hbar(E_2 - E_1) = -13.6/\hbar(1/4 - 1) = 10.2/\hbar \quad \text{(eV)}$$

因此

$$\left|\int_0^t e^{i\omega_{21}t'} e^{-t'/\tau} dt'\right|^2 = \frac{1}{|c|^2} |e^{-t/\tau} e^{i\omega_{21}t} - 1|^2 = \frac{1}{|c|^2} |e^{-t/\tau} \cos\omega_{21}t + ie^{-t/\tau} \sin\omega_{21} - 1|^2$$

$$= \frac{1}{(1/\tau)^2 + \omega_{21}^2} [(e^{-t/\tau} \cos\omega_{21}t - 1)^2 + (e^{-t/\tau} \sin\omega_{21})^2]$$

$$= \frac{\tau^2(e^{-2t/\tau} - 2e^{-t/\tau} \cos\omega_{21}t + 1)}{1 + \tau^2\omega_{21}^2} \to \frac{\tau^2}{1 + \tau^2\omega_{21}^2} \quad (\text{當 } t >> \tau)$$

最後，躍遷機率為

$$P_{if}(t) = P_{100\to210}(t) \left|\frac{\hat{\mathbf{H}}'_{fi}}{\hbar}\right|^2 \left|\int_0^t e^{i\omega_{21}t'} f(t')dt'\right|^2$$

$$= \frac{2^{15}}{3^{10}} \frac{q^2E_0^2}{\hbar^2} a^2 \left|\int_0^t e^{i\omega_{21}t'} e^{-t'/\tau} dt'\right|^2 = \frac{2^{15}}{3^{10}} \frac{q^2E_0^2a^2}{\hbar^2} \frac{\tau^2}{1 + \tau^2\omega_{21}^2}$$

問題 10.5

在 $x=0$ 至 $x=a$ 之無限位能井中，有一粒子於 $t>0$ 時，處於基態，當時間 $t=0$ ，開始受到微擾 $\hat{V}(t)=\varepsilon\, e^{-t^2}$ 之作用，其中 $\varepsilon<<1$ 。計算在時間 $t=+\infty$ 時，粒子被發現處於第一激發態的機率是多少？

解 由基態 $n=1$ 到第一激發態的躍遷機率為

$$P_{1\to 2}=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^{\infty}\langle\psi_2|\hat{V}(t)|\psi_1\rangle e^{i\omega_{21}t}dt\right|^2$$

其中
$$\omega_{21}=\frac{E_2-E_1}{\hbar}=\frac{4\pi^2\hbar}{2ma^2}-\frac{\pi^2\hbar}{2ma^2}=\frac{3\pi^2\hbar}{2ma^2}$$

$$\langle\psi_2|\hat{V}(t)|\psi_1\rangle=\frac{2\varepsilon}{a}e^{-t^2}\int_0^{a}\sin(\frac{2\pi x}{a})\sin(\frac{\pi x}{a})dx=\frac{16\varepsilon a}{9\pi^2}e^{-t^2}$$

此處我們用到 $E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ 以及 $\psi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi x}{a})$

故
$$P_{1\to 2}=(\frac{16\varepsilon a}{9\pi^2\hbar^2})^2\left|\int_0^{\infty}e^{i\omega_{21}t-t^2}\,dt\right|^2$$

利用變數變換 $y=t-\frac{i}{2}\omega_{21}$ ，使得 $i\omega_{21}t-t^2=-\frac{\omega_{21}^2}{4}-y^2$ 且 $dt=dy$ 。

$$P_{1\to 2}=(\frac{16\varepsilon a}{9\pi^2\hbar^2})^2\left|e^{-\omega_{21}^2/4}\int_0^{\infty}e^{-y^2}dy\right|^2=(\frac{8\varepsilon a}{9\pi\hbar})^2\frac{1}{\pi}e^{-\omega_{21}^2/2}$$

上式使用了 $\int_0^{\infty}e^{-y^2}dy=\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ 以及 $\omega_{21}=\frac{3\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$

躍遷選擇律 (Selection Rules)

106-6-2 yao

(一) 電磁輻射下共振吸收與誘發放射的選擇律

入射電磁波總是含有振盪的電場與磁場兩部分，其作用力可表示為

$$\boldsymbol{F} = q(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})$$

且電磁波的電場與磁場需滿足

$$\boldsymbol{E} = c\boldsymbol{B}$$

故電子受到電磁波的電場與磁場之作用強度比為

$$\frac{F_B}{F_E} \sim \frac{vB}{E} = \frac{v}{c} \ll 1$$

因此，電磁波與物質作用時，主要是由電場 $\boldsymbol{E}$ 的作用主控，而可將電磁波簡單地以電場來描述

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{t}) = \boldsymbol{E_0}e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} = \boldsymbol{E_0}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}e^{-i\omega t}$$

其中波數 $k = 2\pi/\lambda$，方向為電場傳播方向。對氫原子能階尺度 $E \le 13.6eV$而言，可

產生躍遷之入射電磁波長為

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{12400\ \ eVA}{13.6} \ge 9.1\times10^{-8}m$$

遠大於原子軌道半徑 $a\sim10^{-10}m$。亦即在每顆原子上，電場大小接近於常數，且

$$kr \sim \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)a < 7.0\times10^{-3} \ll 1$$

故電場之指數部分可被化簡為

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{t}) = \boldsymbol{E_0}e^{-i\omega t}[1 + i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + (i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})^2/2 + \cdots] \approx \boldsymbol{E_0}e^{-i\omega t}$$

此種近似法又稱為**偶極近似法 (dipole approximation)**。有如將輻射視為線性極化的電磁波，並將原子視為電偶極矩。在此近似下，電磁波與原子的交互作用 $V = -\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{E} = q\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{r}$ 可寫成

$$\hat{\mathbf{H}}'(t) = q(\boldsymbol{E_0}\cdot\hat{r})e^{-i\omega t}$$

其躍遷機率則為

$$P_{if}(t) = (q/h)^2\left|\langle\boldsymbol{\varphi_f}|\boldsymbol{E_0}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}|\boldsymbol{\varphi_i}\rangle\right|^2\left|\int \exp\ i(\omega_{fi}-\omega)t\right|^2$$

現僅檢視空間部份不為0的條件。若極化電場沿著**z**軸振盪，則

$$\boldsymbol{E_0}\cdot\boldsymbol{r} = E_0\boldsymbol{e}_3\cdot\boldsymbol{r} = E_0 z = E_0 r\cos\theta = \sqrt{4\pi/3}\,E_0 r Y_1^0(\theta,\varphi)$$

對氫原子而言，躍遷矩陣元

$$\langle\boldsymbol{\varphi_f}|\boldsymbol{E_0}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}|\boldsymbol{\varphi_i}\rangle = E_0\int R_{nl'}(r)R_{nl}(r)r^3dr\int Y_{l'}^{m'*}(\theta,\varphi)Y_1^0(\theta,\varphi)Y_l^m(\theta,\varphi)d\Omega$$

故矩陣元存在的條件為

$$l'+1+l = \text{偶數} \qquad l+1\geq l' \quad \text{與}$$

$$-m'+0+m=0$$

即

$$l'-l = \text{奇數}, \qquad l'-l\leq 1 \quad \text{與}$$

$$m' = m$$

或

$$\boxed{\Delta l = l'-l = 1, \quad \text{及} \quad \Delta m = 0}$$

若極化電場沿著**x**軸或**y**軸振盪，則

$$\boldsymbol{E_0}\cdot\boldsymbol{r} = E_0\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{r} = E_0 x = E_0 r\sin\theta\cos\varphi = \sqrt{2\pi/3}\,E_0 r[Y_1^{-1}-Y_1^1]$$

此矩陣元不為0的條件為

$$\boxed{\Delta l = l'-l = 1, \quad \text{且} \quad \Delta m = \pm 1}$$

因此，若入射電磁波沿著任意方向照射原子，原子在不同狀態之間的轉換必須滿足底下**選擇律**；

$$\boxed{\Delta l = \pm 1, \quad \text{及} \quad \Delta m = 0,\pm 1}$$

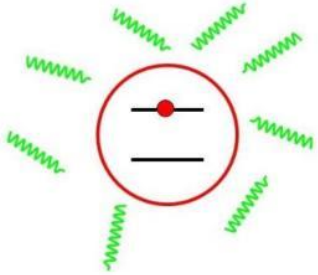
另外，對總角動量 $\boldsymbol{j}$ 亦有其限制。因光子之自旋為 $\mathbf{1}$，若被初總角動量為 $\boldsymbol{j}$ 之原子所吸收，其合成總角動量 $\boldsymbol{j'=j-1,\ j,\ j+1}$，故總角動量選擇律為

$$\boxed{\Delta j = 0, \pm 1}$$

(二) 自發放射的選擇律

在原子中還有一種躍遷，它不需與外加電磁波作用，卻能自動自高能階轉變至低能階狀態，並釋放出輻射，此現象稱為**自發放射**。但它無法由上述入射電磁波的分析來描述，該如何詮釋此現象，促成了1960年量子電動力學(QED)理論的發展。

量子電動力學主張原子內除了電子的動能與庫侖位能外，**還有非常微弱，無法測量出來，隱藏在近似“真空”的背景電磁場**，即總能量



$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\boldsymbol{H}}_{atom} + \hat{\boldsymbol{H}}_{field}$$

此背景輻射場的擾動可使原子自高能階 n' 與虛光子狀態，向下躍遷至低能階 n 狀態，並釋放出一真實光子的過程，

$$|n'>_{atom} \otimes |0>_{field} = |n>_{atom} \otimes |1>_{field}$$

自發放射所需遵守的**選擇律**可由1928年 Einstein 所提空腔內熱平衡方程式

$$\boldsymbol{dN_b/dt = -N_bA - N_bB_{ba}\rho(\omega_0) + N_bB_{ab}\rho(\omega_0)}$$

來初步地描述與掌握，其中 A, B_{ba}, B_{ab} 分別代表自發放射。則誘發放射與誘發吸收率兩者關係有

$$\boldsymbol{A = (\omega^3 h/\pi^2 c^3)B_{ba}}$$

故自發放射與誘發放射的變化程序是對應相似的，其選擇律也必定相同。

Chapter 11

等同粒子系統

11.1 問題的陳述

假若兩粒子其內在性質（含質量、自旋、電荷……等）都完全一樣，則稱此二粒子為等同（或全同）粒子（*identical particles*）。在微觀尺寸的實驗上，是無法以任何方法，把它倆分辨出來的。現簡述如下：

(一) 古典力學中的等同粒子

在古典力學中，因每個粒子都沿著清楚的軌跡在運動，這使得我們可以很明確地將兩等同粒子區別出來。所以系統中等同粒子的出現，並不會引起任何描述的困難。例如：在時間為 t_0 時，兩等同粒子最初的位置與速度分別為 $\{\vec{r}_0, \vec{v}_0\}$ 和 $\{\vec{r}_0', \vec{v}_0'\}$，若此系統之狀態與變化可由拉格朗吉 $L(\vec{r}_1, \vec{v}_1; \vec{r}_2, \vec{v}_2)$ 及其運動方程來描述，由此運動方程解得此二粒子之運動路徑為

$$\vec{r}_1(t) = \vec{r}(t) \text{ 及 } \vec{r}_2(t) = \vec{r}'(t) \tag{11.1}$$

且於 $t = t_0$ 時滿足起始條件：

$$\vec{r}_1(t_0) = \vec{r}_0 \ , \ \vec{v}_1(t_0) = \vec{v}_0 \ ; \ \vec{r}_2(t_0) = \vec{r}_0' \ , \ \vec{v}_2(t_0) = \vec{v}_0' \tag{11.2}$$

雖然二粒子完全等同，我們所面對的系統卻不會因它們角色互換而有所改變。亦即當指標 1 與 2 互相交換後，動力量 $L(\vec{r}_2, \vec{v}_2; \vec{r}_1, \vec{v}_1)$ 仍將維持不變。此時，解得二粒子之運動路徑為

$$\vec{r}_2(t) = \vec{r}(t) \quad \text{及} \quad \vec{r}_1(t) = \vec{r}'(t) \tag{11.3}$$

對應之起始條件則為

$$\vec{r}_2(t_0) = \vec{r}_0 \ , \ \vec{v}_2(t_0) = \vec{v}_0 \ ; \ \ \vec{r}_1(t_0) = \vec{r}_0' \ , \ \vec{v}_1(t_0) = \vec{v}_0' \tag{11.4}$$

由此可看出，運動方程所解得之數學結果，或運動軌跡完全一致，並不會因指標交換，而得出一組不相同的運動和軌跡。比如，若兩粒子之軌跡均為直線，則不會因指標交換後而得到曲線軌跡。此外，由於我們可以清楚地追蹤每個粒子的運動軌跡，所以在任何時間，我們可以決定出 1 號和 2 號粒子的所在位置。因此，縱然是在處理二等同粒子的系統，但由於可以清晰解得各粒子之路徑，使得我們可從路徑的不同，而給予不同的編號，來將它們區別開來。

(二) 量子力學中的等同粒子

以上的狀況在量子力學中，則是與在古典力學中截然不同，此乃是因為粒子不再有特定的軌跡。例如：有二等同粒子相互對撞，在離水平線 θ 角度處有一探測器，則探測器所量測到之粒子是 1 號、還是 2 號，或者說探測器量測到粒子的機率，是由圖 a、圖 b 的程序、還是兩者之和？如果是 a、b 兩者均須考慮，那麼是取與路徑有關的各別機率之和？還是取機率振幅之和的平方？

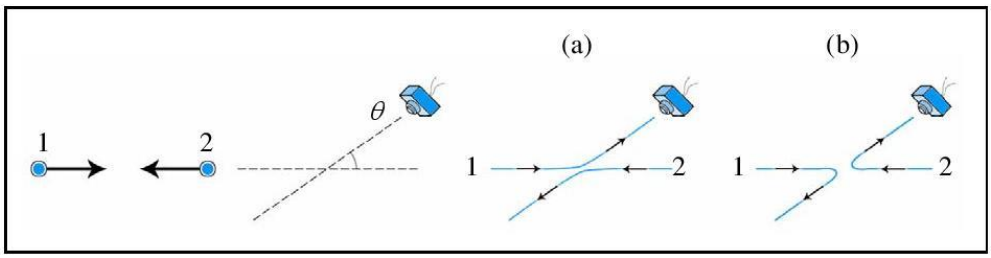


圖 11.1

茲進一步再舉例，假設二等同粒子皆是自旋為 $\hbar/2$ 的粒子，因為此二粒子完全等同，我們將無法指明並分別測得，1 號及 2 號沿著 z 軸方向各別之自旋投影值 S_{1z} 和 S_{2z}，但仍可測得不加標號粒子的自旋投影值 S_z。假設實驗測量出不加標號的自旋投影值，一為 $+\hbar/2$，另一為 $-\hbar/2$，那麼此系統沿著 z 軸方向之狀態，可以下列方式表示

$$|\varepsilon_1 = +, \varepsilon_2 = -\rangle = |+\rangle_1 |-\rangle_2 = |+, -\rangle \tag{11.5}$$

或

$$|\varepsilon_1 = -, \varepsilon_2 = +\rangle = |-\rangle_1 |+\rangle_2 = |-, +\rangle \tag{11.6}$$

此二狀態，均可對應於實驗結果一為 $+\hbar/2$ ，一為 $-\hbar/2$ 的情況，我們稱之為**互換退化**（*exchange degeneracy*）。而對此二等同粒子的測量，不論方法與儀器如何完備，均無法決定此系統，是處於上述二者中之何者狀態。

若我們再嘗試利用疊加原理，期望

$$|\varphi\rangle = a|+,-\rangle + b|-,+\rangle ， 其中 |a|^2 + |b|^2 = 1 \tag{11.7}$$

可用來合理表示實驗結果一為 $+\hbar/2$ ，一為 $-\hbar/2$ 之狀態。然而，它仍將會造成以下的根本上困難。因為，如果我們想對得出上述實驗結果的系統，再從事沿著 x 軸方向之自旋投影值的測量，則此二等同粒子得到均為 $+\hbar/2$ 的機率，應為某一固定值。然而末狀態沿著 x 軸之自旋投影值，均為 $+\hbar/2$ 之狀態為

$$\begin{aligned}|\chi\rangle &= |\varepsilon_{1x}=+\rangle|\varepsilon_{2x}=+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1+|-\rangle_1)\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_2+|-\rangle_2) \\ &= \frac{1}{2}(|+\rangle_1|+\rangle_2+|+\rangle_1|-\rangle_2+|-\rangle_1|+\rangle_2+|-\rangle_1|-\rangle_2) \\ &= \frac{1}{2}(|++\rangle+|+-\rangle+|-+\rangle+|--\rangle)\end{aligned} \tag{11.8}$$

則測得此二粒子沿著 x 軸之自旋投影值，均為 $+\hbar/2$ 正之機率為

$$\begin{aligned}P &= |\langle\chi|\varphi\rangle|^2 \\ &= \left|\frac{1}{2}(\langle++|+\langle+-|+\langle-+|+\langle--|)(a|+-\rangle+b|-+\rangle)\right|^2 \\ &= \frac{1}{4}\left|a+b\right|^2\end{aligned} \tag{11.9}$$

卻與所取之波函數之係數 a,b 有關，而非固定值，與實驗不符。因此，在兩個自旋皆為 $\hbar/2$ 的等同粒子系統中，若其中之投影值一為正，一為負，則我們無法用 $|+,-\rangle$, $|-,+\rangle$ 或 $a|+,-\rangle+b|-,+\rangle$ 來描述此系統之物理狀態。此種互換退化性必須被排除，並且必須毫不曖昧地，**確定出什麼樣的 $a|+,-\rangle+b|-,+\rangle$ 才是可被接受使用，且與實驗吻合一致**。

11.3 對稱化公設

物理學家發現，二或多個等同粒子所形成之系統，其合理有意義的波函數，不可為任意形式，而必須具備明顯的對稱性。他們訂出以下之**對稱化公設**（*symmetrization postulate*）：

> 一包含數個等同粒子之系統，只有特定之狀態，可被用來描述其物理狀況。此合理之物理狀態，必須是完全對稱的，或完全反對稱的，且全由這些等同粒子之本性來決定。若物理狀態為完全對稱的，這些粒子稱為**玻色子**（*bosons*）；若物理狀態為完全反對稱，這些粒子稱為**費米子**（*fermions*）。

且目前所有已知的粒子，均遵守以下的經驗準則：

> (1)具有半整數自旋的粒子（如電子、質子、中子、微中子、渺子）為費米子。
> (2) 具有整數自旋的粒子（如光子、介子）為玻色子。

因此，我們可以下列之**規則**，來**建立等同粒子系統的合理狀態**：

(一) 對所要考慮之物理狀態 $|u\rangle$，先賦予任意之標號。

（物理狀態 $|u\rangle$ 可以是能量、軌道、磁量子數、自旋，同位旋、夸克風味或夸顏色...等量子數。）

(二) 依照系統中之等同粒子為玻色子，或費米子，而**使用對稱運算子** $\hat{S}$ **，或反對稱運算子** $\hat{A}$ **於** $|u\rangle$ **上**。

(三) 歸一化上式所得之狀態。

11.2 排列運算子

為了移除互換退化性所帶來之困境，我們必須再增多一量子公設。但在陳述此公設前，先來探討一特殊運算子，它可對系統中的粒子來做排列。現僅討論系統指含二粒子與三粒子的情況。類似的例子，亦可推廣至四個粒子以上的情形。

(一) 二粒子系統

設一系統僅含兩粒子，而粒子之自旋，是我們所關注並感興趣的，則系統 ε 可表為

$$\varepsilon = \varepsilon(1) \otimes \varepsilon(2) \tag{11.10}$$

其中 $\varepsilon(1)$ 與 $\varepsilon(2)$ 空間，均可由自旋的投影狀態 $\{|u_\ell\rangle\}$ 為其基底，即 ε 可以

$$|1:u_i\rangle \otimes |2:u_j\rangle = |1:u_i\rangle|2:u_j\rangle = |1:u_i;2:u_j\rangle = |u_i\rangle_1|u_j\rangle_2 \tag{11.11}$$

來展開表示，在此符號中我們視 $|u_j\rangle_2|u_i\rangle_1 = |u_i\rangle_1|u_j\rangle_2$ ，但 $|u_j\rangle_1|u_i\rangle_2 \neq |u_i\rangle_1|u_j\rangle_2$ 。茲定義**排列運算子**(*permutation*) $\hat{P}_{21}$ 為

$$\hat{P}_{21}|1:u_i;2:u_j\rangle = |2:u_i;1:u_j\rangle = |1:u_j;2:u_i\rangle \tag{11.12}$$

或

$$\hat{P}_{21}|u_i\rangle_1|u_j\rangle_2 = |u_i\rangle_2|u_j\rangle_1 = |u_j\rangle_1|u_i\rangle_2 \tag{11.13}$$

即將粒子之指標編號，由原先之 1、2 順序改變為按照 2、1 順序來排列，但自旋值不動。我們發現式(11.11)在排列運算子作用後，與指標號碼固定，但交換自旋狀態 u_i 與 u_j 的結果一樣。然而在數學上，因對整數 1、2、3 … 的排列，有很好的探討與嚴謹的規範，故我們乃採取對數字的交換，來代表排列運算子之作用。由此排列之共軛運算子 $\hat{P}_{21}^{\dagger}$ 有

$$\begin{aligned}
&\langle 1:u_{i'};2:u'_{j'}|\hat{P}_{21}|1:u_i;2:u_j\rangle \\
&= \langle 1:u_i;2:u_j|\hat{P}_{21}|1:u_{i'};2:u_{j'}\rangle = \langle 1:u_i;2:u_j|1:u_{j'};2:u_{i'}\rangle \\
&= \delta_{ij'}\delta_{ji'} = \langle 1:u_{i'};2:u_{j'}|\hat{P}_{21}|1:u_i;2:u_j\rangle
\end{aligned} \tag{11.14}$$

故 $\hat{P}_{21}^{\dagger}=\hat{P}_{21}$，所以 $\hat{P}_{21}$ 為一厄米特運算子，又因 $(\hat{P}_{21})^2=1$（或 $\hat{P}_{21}^{-1}=\hat{P}_{21}$），故 $\hat{P}_{21}$ 之固有值，僅可為 $+1$ 或 -1。**固有值為 $+1$ 所對應之 $\hat{P}_{21}$ 的固有狀態，稱為對稱態，固有值為 -1 所對應之 $\hat{P}_{21}$ 的固有值狀態，則稱為反對稱態**。即若

$$\hat{P}_{21}|\psi_S\rangle=|\psi_S\rangle\ ,\quad \hat{P}_{21}|\psi_A\rangle=-|\psi_A\rangle \tag{11.15}$$

則稱 $|\psi_S\rangle$ 與 $|\psi_A\rangle$ 分別為對稱態或反對稱態。現考慮並且定義另二運算子

$$\hat{S}=(\hat{1}+\hat{P}_{21})\ ,\quad \hat{A}=(\hat{1}-\hat{P}_{21}) \tag{11.16}$$

對任一狀態 $|\varphi\rangle$，在 $\hat{S}$ 作用其上後，則 $\hat{S}|\varphi\rangle$ 必為 $\hat{P}_{21}$ 之固有態，且固有值為 $+1$ 的對稱態，因

$$\hat{P}_{21}\hat{S}|\varphi\rangle=\hat{P}_{21}(\hat{1}+\hat{P}_{21})|\varphi\rangle=(\hat{P}_{21}+\hat{P}_{21}^2)|\varphi\rangle=\hat{S}|\varphi\rangle \tag{11.17}$$

同理，在使用 $\hat{A}$ 作用於狀態 $|\varphi\rangle$ 後，則 $\hat{A}|\varphi\rangle$ 必為一反對稱態，因

$$\hat{P}_{21}\hat{A}|\varphi\rangle=-\hat{A}|\varphi\rangle \tag{11.18}$$

故稱 $\hat{S}$ 為**對稱子**（*symmetrizer*），$\hat{A}$ 為**反對稱子**（*antisymmetrizer*），因任意狀態 $|\varphi\rangle$ 在 $\hat{S}$ 或 $\hat{A}$ 之作用後，將具有明顯之對稱性。

(二) 三粒子系統

若一系統含有三個粒子，同樣也只關注其自旋，則所形成之狀態空間

$$\varepsilon=\varepsilon(1)\otimes\varepsilon(2)\otimes\varepsilon(3) \tag{11.19}$$

可以

$$|1:u_i\rangle\otimes|2:u_j\rangle\otimes|3:u_k\rangle=|1:u_i;2:u_j;3:u_k\rangle=|u_i\rangle_1|u_j\rangle_2|u_k\rangle_3$$

為基底展開表示。此時排列運算子將有六個，分別為

$$\hat{P}_{123},\hat{P}_{231},\hat{P}_{312},\hat{P}_{132},\hat{P}_{321},\hat{P}_{213} \tag{11.20}$$

而 $\hat{P}_{npq}$ 定義為

$$\hat{P}_{npq}=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ n & p & q\end{pmatrix} \tag{11.21}$$

或

$$\hat{P}_{npq}\,|u_i\rangle_1|u_j\rangle_2|u_k\rangle_3=|u_i\rangle_n|u_j\rangle_p|u_k\rangle_q \tag{11.22}$$

即將三粒子之指標編號，按照 n,p,q 順序排列，而自旋投影值不變。例如

$$\hat{P}_{312}\,|u_i\rangle_1|u_j\rangle_2|u_k\rangle_3=|u_i\rangle_3|u_j\rangle_1|u_k\rangle_2=|u_j\rangle_1|u_k\rangle_2|u_i\rangle_3 \tag{11.23}$$

三粒子系統，該如何形成對稱態與反對稱態，則需要知道何謂「**對調**（*transposition*）」。**對調，意謂在原先之排序中，僅將其中兩個數字做前後秩序的調換**，如 $123\to132$（1 維持不動）或 $312\to132$（2 維持不動），均為一種對調。

所有之排列均可分解為自 (123) 開始的數個對調的合成。若為偶（奇）數個對調所組成，則此排列稱為偶（奇）排列。

例如：

排列	中間對調情形	對調次數	排列
(123)	無	0	偶
(213)	$(123)\to(213)$	1	奇
(231)	$(123)\to(321)\to(231)$	2	偶
(312)	$(123)\to(213)\to(312)$	2	偶

現定義在三個粒子中之**對稱子**與**反對稱子**，如下：

$$\hat{S}=\sum_{\alpha}\hat{P}_{\alpha}=\hat{P}_{123}+\hat{P}_{231}+\hat{P}_{312}+\hat{P}_{132}+\hat{P}_{321}+\hat{P}_{213} \tag{11.24}$$

$$\hat{A}=\sum_{\alpha}\varepsilon_{\alpha}\hat{P}_{\alpha}=\hat{P}_{123}+\hat{P}_{231}+\hat{P}_{312}-\hat{P}_{132}-\hat{P}_{321}-\hat{P}_{213} \tag{11.25}$$

其中 $\hat{P}_\alpha$ 包含三粒子之所有排列， $\hat{P}_\alpha$ 為偶排列則對應之 $\varepsilon_\alpha = +1$ ，反之為 -1。因此由於

$$\hat{P}_{\alpha_0}\hat{S} = \sum_\alpha \hat{P}_{\alpha_0}\hat{P}_\alpha = \sum_\beta \hat{P}_\beta = \hat{S} \tag{11.26}$$

且

$$\hat{P}_{\alpha_0}\hat{A} = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \hat{P}_{\alpha_0}\hat{P}_\alpha = \sum_\beta \varepsilon_{\alpha_0}\varepsilon_\beta \hat{P}_\beta = \varepsilon_{\alpha_0}\sum_\beta \varepsilon_\beta \hat{P}_\beta = \varepsilon_{\alpha_0}\hat{A} \tag{11.27}$$

式中使用了

$$\hat{P}_{\alpha_0}\hat{P}_\alpha = \hat{P}_\beta \quad 及 \quad \varepsilon_{\alpha_0}\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta$$

或

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_{\alpha_0}\varepsilon_\beta \text{（兩邊同乘 } \varepsilon_\alpha \text{ 得知）}$$

舉例而言，

$$\hat{P}_{231}\ \hat{P}_{321} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \hat{P}_{132} \tag{11.28}$$

因 1 先在 $\hat{P}_{321}$ 作用後為 3，再在 $\hat{P}_{231}$ 作用後送至 1，而

$$\varepsilon_{231}\,\varepsilon_{321} = (+1)(-1) = -1 = \varepsilon \tag{11.29}$$

這表示任何狀態 $|\varphi\rangle$ 在 $\hat{S}$ 或 $\hat{A}$ 之作用後，所得之 $\hat{S}|\varphi\rangle$ 或 $\hat{A}|\varphi\rangle$ 具有明顯的對稱性，因對任意之排列運算子 $\hat{P}_{\alpha_0}$

$$\hat{P}_{\alpha_0}(\hat{S}|\varphi\rangle) = \hat{S}|\varphi\rangle \ ; \ \hat{P}_{\alpha_0}(\hat{A}|\varphi\rangle) = \varepsilon_{\alpha_0}\hat{A}|\varphi\rangle \tag{11.30}$$

即 **$\hat{S}|\varphi\rangle$ 為 $\hat{P}_{\alpha_0}$ 之固有態，其固有值為 $+1$，故稱 $\hat{S}|\varphi\rangle$ 為對稱態。** **$\hat{A}|\varphi\rangle$ 亦為 $\hat{P}_{\alpha_0}$ 之固有態，其固有值為 $+1$ 或 -1**（依 $\hat{P}_{\alpha_0}$ 為偶排列或奇排列而定），**並稱 $\hat{A}|\varphi\rangle$ 為反對稱態**。

11.3 對稱化公設

物理學家發現，二或多個等同粒子所形成之系統，其合理有意義的波函數，不可為任意形式，而必須具備明顯的對稱性。他們訂出以下之**對稱化公設**（*symmetrization postulate*）：

> 一包含數個等同粒子之系統，只有特定之狀態，可被用來描述其物理狀況。此合理之物理狀態，必須是完全對稱的，或完全反對稱的，且全由這些等同粒子之本性來決定。若物理狀態為完全對稱的，這些粒子稱為**玻色子**（*bosons*）；若物理狀態為完全反對稱，這些粒子稱為**費米子**（*fermions*）。

且目前所有已知的粒子，均遵守以下的經驗準則：

> (1)具有半整數自旋的粒子（如電子、質子、中子、微中子、渺子）為費米子。
> (2) 具有整數自旋的粒子（如光子、介子）為玻色子。

因此，我們可以下列之**規則**，來**建立等同粒子系統的合理狀態**：

(一) 對所要考慮之物理狀態 $|u\rangle$，先賦予任意之標號。

（物理狀態 $|u\rangle$ 可以是能量、軌道、磁量子數、自旋，同位旋、夸克風味或夸顏色...等量子數。）

(二) 依照系統中之等同粒子為玻色子，或費米子，而**使用對稱運算子** $\hat{S}$ **，或反對稱運算子** $\hat{A}$ **於** $|u\rangle$ **上**。

(三) 歸一化上式所得之狀態。

例 11.1

若 $|\varphi\rangle$,$|\chi\rangle$ 分別代表二等同粒子個別的狀態，試寫出此系統之波函數。

解 按照上述規則中之三個程序，敘述如下:

(a) 將 $|\varphi\rangle$ 指定為第 1 粒子，$|\chi\rangle$ 指定為第 2 粒子，並設物理狀態。

$$|u\rangle = |\varphi\rangle_1 |\chi\rangle_2$$

(b) 若為玻色子系統，使用對稱子 $\hat{S}$ 於 $|u\rangle$ 上，得

$$\hat{S}|u\rangle = (\hat{1} + \hat{P}_{21})|\varphi\rangle_1 |\chi\rangle_2 = |\varphi\rangle_1 |\chi\rangle_2 + |\chi\rangle_1 |\varphi\rangle_2 \tag{11.31}$$

若為費米子系統，使用反對稱子 $\hat{A}$ 於 $|u\rangle$ 上，得

$$\hat{A}|u\rangle = (\hat{1} - \hat{P}_{21})|\varphi\rangle_1 |\chi\rangle_2 = |\varphi\rangle_1 |\chi\rangle_2 - |\chi\rangle_1 |\varphi\rangle_2 \tag{11.32}$$

(c) 最後歸一化，得到合理之玻色子和費米子之系統波函數，分別為

$$|\varphi\,\chi\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi\rangle_1 |\chi\rangle_2 + |\chi\rangle_1 |\varphi\rangle_2) \tag{11.33}$$

$$|\varphi\,\chi\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi\rangle_1 |\chi\rangle_2 - |\chi\rangle_1 |\varphi\rangle_2) \tag{11.34}$$

在此例中，若 $|\chi\rangle = |\varphi\rangle$，則

$$|\varphi\,\varphi\rangle_S = |\varphi\rangle_1 |\varphi\rangle_2 \ , \ |\varphi\,\varphi\rangle_A = 0 \tag{11.35}$$

意謂：兩個等同的費米子，若處於相同的狀態，則其波函數（或機率）恆為 0，此即為**庖立不相容原理**（*Pauli's exclusion principle*）:

> 二等同的費米子，不能處於相同的狀態。

11.3 對稱化公設

物理學家發現，二或多個等同粒子所形成之系統，其合理有意義的波函數，不可為任意形式，而必須具備明顯的對稱性。他們訂出以下之**對稱化公設**（*symmetrization postulate*）：

> 一包含數個等同粒子之系統，只有特定之狀態，可被用來描述其物理狀況。此合理之物理狀態，必須是完全對稱的，或完全反對稱的，且全由這些等同粒子之本性來決定。若物理狀態為完全對稱的，這些粒子稱為**玻色子**（*bosons*）；若物理狀態為完全反對稱，這些粒子稱為**費米子**（*fermions*）。

且目前所有已知的粒子，均遵守以下的經驗準則：

> (1)具有半整數自旋的粒子（如電子、質子、中子、微中子、渺子）為費米子。
> (2) 具有整數自旋的粒子（如光子、介子）為玻色子。

因此，我們可以下列之**規則**，來**建立等同粒子系統的合理狀態**：

(一) 對所要考慮之物理狀態 $|u\rangle$，先賦予任意之標號。

（物理狀態 $|u\rangle$ 可以是能量、軌道、磁量子數、自旋，同位旋、夸克風味或夸顏色...等量子數。）

(二) 依照系統中之等同粒子為玻色子，或費米子，而**使用對稱運算子** $\hat{S}$ **，或反對稱運算子** $\hat{A}$ **於** $|u\rangle$ **上**。

(三) 歸一化上式所得之狀態。

例 11.1

若 $|\varphi\rangle,|\chi\rangle$ 分別代表二等同粒子個別的狀態，試寫出此系統之波函數。

解 按照上述規則中之三個程序，敘述如下:

(a) 將 $|\varphi\rangle$ 指定為第 1 粒子，$|\chi\rangle$ 指定為第 2 粒子，並設物理狀態。

$$|u\rangle=|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2$$

(b) 若為玻色子系統，使用對稱子 $\hat{S}$ 於 $|u\rangle$ 上，得

$$\hat{S}|u\rangle=(\hat{1}+\hat{P}_{21})|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2=|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2+|\chi\rangle_1|\varphi\rangle_2 \tag{11.31}$$

若為費米子系統，使用反對稱子 $\hat{A}$ 於 $|u\rangle$ 上，得

$$\hat{A}|u\rangle=(\hat{1}-\hat{P}_{21})|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2=|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2-|\chi\rangle_1|\varphi\rangle_2 \tag{11.32}$$

(c) 最後歸一化，得到合理之玻色子和費米子之系統波函數，分別為

$$|\varphi\,\chi\rangle_S=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2+|\chi\rangle_1|\varphi\rangle_2) \tag{11.33}$$

$$|\varphi\,\chi\rangle_A=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2-|\chi\rangle_1|\varphi\rangle_2) \tag{11.34}$$

在此例中，若 $|\chi\rangle=|\varphi\rangle$，則

$$|\varphi\,\varphi\rangle_S=|\varphi\rangle_1|\varphi\rangle_2\ ,\ |\varphi\,\varphi\rangle_A=0 \tag{11.35}$$

意謂：兩個等同的費米子，若處於相同的狀態，則其波函數（或機率）恆為 0，此即為**庖立不相容原理**（*Pauli's exclusion principle*）：

> 二等同的費米子，不能處於相同的狀態。

例 11.2

若 $|\varphi\rangle,|\chi\rangle,|\omega\rangle$ 分別代表三等同粒子個別的狀態，求此系統之波函數。

解 按照上述規則中之三個程序，敘述如下:

(a) 先將三粒子之標號 123 分別指定給 $|\varphi\rangle,|\chi\rangle,|\omega\rangle$ 。而設此系統之狀態為

$$|u\rangle=|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2|\omega\rangle_3$$

(b) 若系統為玻色子系統，則使用對稱子 $\hat{S}$ 於 $|u\rangle$ 上，並形成

$$\begin{aligned}\hat{S}|u\rangle&=(\hat{P}_{123}+\hat{P}_{231}+\hat{P}_{312}+\hat{P}_{132}+\hat{P}_{321}+\hat{P}_{213})|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2|\omega\rangle_3\\&=|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2|\omega\rangle_3+|\chi\rangle_1|\omega\rangle_2|\varphi\rangle_3+|\omega\rangle_1|\varphi\rangle_2|\chi\rangle_3\\&\quad+|\varphi\rangle_1|\omega\rangle_2|\chi\rangle_3+|\omega\rangle_1|\chi\rangle_2|\varphi\rangle_3+|\chi\rangle_1|\varphi\rangle_2|\omega\rangle_3\end{aligned}\tag{11.36}$$

若系統為費米子系統，則使用反對稱子 $\hat{A}$ 於 $|u\rangle$ 上，並形成

$$\begin{aligned}\hat{A}|u\rangle&=(\hat{P}_{123}+\hat{P}_{231}+\hat{P}_{312}-\hat{P}_{132}-\hat{P}_{321}-\hat{P}_{213})|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2|\omega\rangle_3\\&=|\varphi\rangle_1|\chi\rangle_2|\omega\rangle_3+|\chi\rangle_1|\omega\rangle_2|\varphi\rangle_3+|\omega\rangle_1|\varphi\rangle_2|\chi\rangle_3\\&\quad-|\varphi\rangle_1|\omega\rangle_2|\chi\rangle_3-|\omega\rangle_1|\chi\rangle_2|\varphi\rangle_3-|\chi\rangle_1|\varphi\rangle_2|\omega\rangle_3\end{aligned}$$

而此式，亦可以下述行列式來簡單表示

$$\hat{A}|u\rangle=\begin{vmatrix}|\varphi\rangle_1 & |\chi\rangle_1 & |\omega\rangle_1\\ |\varphi\rangle_2 & |\chi\rangle_2 & |\omega\rangle_2\\ |\varphi\rangle_3 & |\chi\rangle_3 & |\omega\rangle_3\end{vmatrix}\tag{11.37}$$

此行列式亦稱之為 ***Slater* 行列式**

(c) 歸一化後，得到三玻色子系統之波函數為

$$|\varphi\,\chi\,\omega\rangle_S=\frac{1}{\sqrt{6}}\hat{S}|u\rangle\tag{11.38}$$

若 $|\chi\rangle=|\varphi\rangle$，則玻色子系統之波函數為

$$|\varphi\,\varphi\,\omega\rangle_S=\frac{1}{\sqrt{3}}(|\varphi\rangle_1|\varphi\rangle_2|\omega\rangle_3+|\varphi\rangle_1|\omega\rangle_2|\varphi\rangle_3+|\omega\rangle_1|\varphi\rangle_2|\varphi\rangle_3)$$

若 $|\omega\rangle = |\chi\rangle = |\varphi\rangle$，則玻色子系統之波函數為

$$|\varphi\varphi\varphi\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\varphi\rangle_1|\varphi\rangle_2|\omega\rangle_3 + |\varphi\rangle_1|\omega\rangle_2|\varphi\rangle_3 + |\omega\rangle_1|\varphi\rangle_2|\varphi\rangle_3)$$

另一方面，歸一化之三費米子系統之波函數為

$$|\varphi\chi\omega\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{6}}\hat{A}|u\rangle \tag{11.39}$$

由式(11.37)可以清楚看出，若任二費米處於相同狀態，如 $|\chi\rangle = |\varphi\rangle$，則 $\hat{A}|u\rangle = 0$；或對應之費米子系統波函數 $|\varphi\chi\chi\rangle_A = 0$，故再度描述了庖立不相容原理：**任意二等同的費米子，不可同時具有相同的量子狀態**。此外，上例亦可以相同方法加以推廣，以建立 N 個等同粒子系統的波函數。

例 11.3

兩個不互相作用的電子，處於一維的簡諧位能中，寫出這個系統的基態，與第一激發態的能量及波函數。若已知，單一粒子在簡諧位能下之能量，與波函數，分別為

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \quad \text{及} \quad \varphi_n(x) = A_n H_n(\rho)\, e^{-\rho^2/2}$$

其中 $\rho = \sqrt{m\omega/\hbar}$。

解 (a) 若二粒子處於系統之基態：

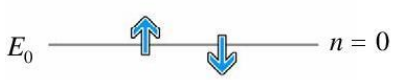


圖 11.2

此二電子之能量量子數可皆為 $n = 0$，但其中自旋必須一為向上 $|+\rangle$，另一為向下 $|-\rangle$：（因電子為費米子，不可處於相同狀態）然後按照規則：

(1) 把兩粒子之標號 1，2 分別指定給基態自旋向上與基態自旋向下之狀態，即

$$|u\rangle = |n=0,+\rangle_1 |n=0,-\rangle_2$$

(2) 使用反對稱子 $\hat{A}$ 於 $|u\rangle$ 上，得

$$|u\rangle_A = \hat{A}|u\rangle = (\hat{1}-\hat{P}_{12})|n=0,+\rangle_1 |n=0,-\rangle_2$$
$$= |n=0,+\rangle_1 |n=0,-\rangle_2 - |n=0,-\rangle_1 |n=0,+\rangle_2$$

(3) 歸一化後得系統基態為

$$|u\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(|n=0,+\rangle_1 |n=0,-\rangle_2 - |n=0,-\rangle_1 |n=0,+\rangle_2)$$

亦可將此狀態投影在位置空間 $|x_1\ x_2\rangle$ 上，得系統之基態波函數

$$\psi_A(x_1x_2) = \langle x_1\ x_2|u\rangle_A$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle x_1\ x_2|n=0,n=0\rangle|+\rangle_1|-\rangle_2 - \langle x_1\ x_2|n=0,n=0\rangle|-\rangle_1|+\rangle_2)$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_0(x_1)\varphi_0(x_2)|+\rangle_1|-\rangle_2 - \varphi_0(x_1)\varphi_0(x_2)|-\rangle_1|+\rangle_2)$$
$$= \varphi_0(x_1)\varphi_0(x_2)\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle) = \varphi_S(space)\ \chi_A(spin)$$

這也表示**反對稱的總波函數，可由對稱之空間波函數 $\varphi_S(space)$，與反對稱之自旋波函數 $\chi_A(spin)$ 所組成**。此時系統的基態能量為

$$E_0 + E_0 = 2E_0 = 2\cdot\frac{1}{2}\hbar\omega = \hbar\omega$$

(b) 若二電子處於系統之第一激發態：

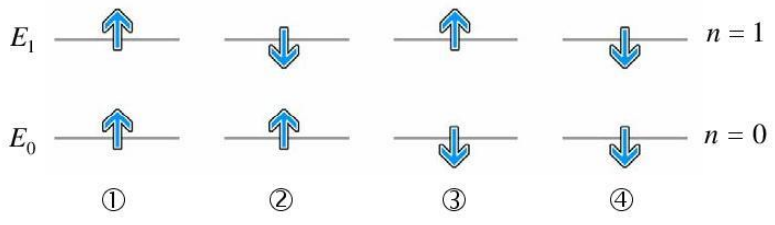


圖 11.3

則一攜帶能量 E_0，另一攜帶能量 E_1，故總能量為

$$E_0 + E_1 = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{3}{2}\hbar\omega = 2\hbar\omega$$

因二粒子所處之能量狀態已不同，故自旋無任何限制，而可有四種情形。茲以第一種為例，並依規則：

(1) 把兩粒子之標號 1，2 分別指定給基態自旋向上，與基態自旋向下之狀態，即

$$|u\rangle = |n=0,+\rangle_1 |n=1,+\rangle_2$$

(2) 使用反對稱子 $\hat{A}$ 於 $|u\rangle$ 上，得

$$|u\rangle_A = \hat{A}|u\rangle = (\hat{1} - \hat{P}_{12})|n=0,+\rangle_1 |n=1,+\rangle_2$$

$$= |n=0,+\rangle_1 |n=1,+\rangle_2 - |n=1,+\rangle_1 |n=0,+\rangle_2$$

(3) 歸一化後得系統隻第一基發態為

$$\left|u\right\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(|n=0,+\rangle_1 |n=1,+\rangle_2 - |n=1,+\rangle_1 |n=0,+\rangle_2)$$

亦可特此狀態投影在位置空間 $|x_1\ x_2\rangle$ 狀態上，得二電子之第一激發態波函數為

$$\psi_A(x_1 x_2) = \langle x_1\ x_2\,|u\rangle_A$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_0(x_1)\varphi_1(x_2)|+\rangle_1|+\rangle_2 - \varphi_1(x_1)\varphi_0(x_2)|+\rangle_1|+\rangle_2)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_0(x_1)\varphi_1(x_2) - \varphi_1(x_1)\varphi_0(x_2))\,|++\rangle$$

$$= \varphi_A(space)\,\chi_S(spin)$$

即**反對稱之總波函數，可由反對稱之空間波函數 $\varphi_A(space)$ 與對稱之自旋波函數 $\chi_S(spin)$ 相乘而得**。

11.4 有解練習題

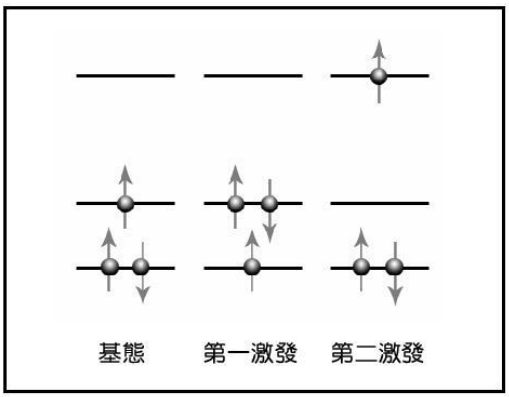
問題 11.1

三個不互相作用的電子，處於由 $x=0$ 至 $x=a$ 之無限位能井中，寫出這個系統的(a)基態(b)第一激發態(c)第二激發態的能量及波函數。若已知，單一粒子在無限位能井下之能量，與波函數，分別為

$$\varepsilon_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2 \quad 及 \quad \varphi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi}{L}x$$

解 (a) 若三粒子處於系統之基態，則其二電子處於 $n=1$ 之能量狀態，但自旋必須一為向上 $|+\rangle$，另一為向下 $|-\rangle$：第三電子則處於 $n=2$ 之能量，自旋可上可下。此時系統之能量為

$$E_1=2\varepsilon_1+\varepsilon_2=2\varepsilon_1+4\varepsilon_1=6\varepsilon_1=6\cdot\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=\frac{3\pi^2\hbar^2}{ma^2}$$



其波函數則按照規則：

(1) 把三粒子之標號 1，2，3 分別指定給 $n=1$ 自旋向上，$n=1$ 自旋向下，與 $n=2$ 自旋向上(或下)之狀態，即

$$|u\rangle=|\varphi\rangle_1|x\rangle_2|\omega\rangle_3=|n=1,+\rangle_1|n=1,-\rangle_2|n=2,+\rangle_3$$

(2) 使用反對稱子 $\hat{A}$ 於 $|u\rangle$ 上：

$$|u\rangle_A=\hat{A}|u\rangle$$

(3) 歸一化後，由式(11.37)知

$$|u\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{6}}\hat{A}|u\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} |n=1,+\rangle_1 & |n=1,-\rangle_1 & |n=2,+\rangle_1 \\ |n=1,+\rangle_2 & |n=1,-\rangle_2 & |n=2,+\rangle_2 \\ |n=1,+\rangle_3 & |n=1,-\rangle_3 & |n=2,+\rangle_3 \end{vmatrix}$$

亦可將此狀態投影在位置空間 $|x_1\ x_2 x_3\rangle$ 上，得二電子系統之基態波函數為

$$\begin{aligned}\psi_A(x_1x_2x_3) &= \langle x_1\ x_2x_3|u\rangle_A \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} \varphi_1(x_1)|+\rangle_1 & \varphi_1(x_1)|-\rangle_1 & \varphi_2(x_1)|+\rangle_1 \\ \varphi_1(x_2)|+\rangle_2 & \varphi_1(x_2)|-\rangle_2 & \varphi_2(x_2)|+\rangle_2 \\ \varphi_1(x_3)|+\rangle_3 & \varphi_1(x_3)|-\rangle_3 & \varphi_2(x_3)|+\rangle_3 \end{vmatrix}\end{aligned}$$

(b) 若三粒子處於系統中之第一激發態，則一電子處於 $n=1$ (自旋可上可下)，第二、三電子處於 $n=2$，但自旋不同，即系統之能量為

$$E_2 = \varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + 8\varepsilon_1 = 9\varepsilon_1 = \frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

由式(11.37)知波函數為

$$\begin{aligned}\psi_A(x_1x_2x_3) &= \langle x_1\ x_2x_3|u\rangle_A \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} \varphi_1(x_1)|+\rangle_1 & \varphi_2(x_1)|+\rangle_1 & \varphi_2(x_1)|-\rangle_1 \\ \varphi_1(x_2)|+\rangle_2 & \varphi_2(x_2)|+\rangle_2 & \varphi_2(x_2)|-\rangle_2 \\ \varphi_1(x_3)|+\rangle_3 & \varphi_2(x_3)|+\rangle_3 & \varphi_2(x_3)|-\rangle_3 \end{vmatrix}\end{aligned}$$

(c) 若三粒子處於系統之第二激發態，則二電子處於 $n=1$，不同自旋，第三電子處於 $n=3$ (自旋可上可下)，即系統之能量為

$$E_3 = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_3 = 2\varepsilon_1 + 9\varepsilon_1 = 11\varepsilon_1 = \frac{11\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

系統波函數為

$$\psi_A(x_1x_2x_3) = \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} \varphi_1(x_1)|+\rangle_1 & \varphi_1(x_1)|-\rangle_1 & \varphi_3(x_1)|+\rangle_1 \\ \varphi_1(x_2)|+\rangle_2 & \varphi_1(x_2)|-\rangle_2 & \varphi_3(x_2)|+\rangle_2 \\ \varphi_1(x_3)|+\rangle_3 & \varphi_1(x_3)|-\rangle_3 & \varphi_3(x_3)|+\rangle_3 \end{vmatrix}$$

The contribution from 2-e repulsive potential for He

6-13-2017

$$\left\langle \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right\rangle = \left(\frac{8}{\pi a^3}\right)^2 \int \underbrace{\left[\int \frac{e^{-4(r_1+r_2)/a}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}} d^3\mathbf{r}_2 \right]}_{\mathsf{A}} d^3\mathbf{r}_1$$

$$\mathsf{A} = 2\pi \int_0^\infty e^{-4(r_1+r_2)/a} \underbrace{\left[\int_0^\pi \frac{\sin\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}} d\theta_2 \right]}_{\mathsf{B}} r_2^2 \, dr_2$$

$$\mathsf{B} = \frac{1}{r_1 r_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2} \Big|_0^\pi = \frac{1}{r_1 r_2} \left[\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2} - \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2} \right]$$

$$= \frac{1}{r_1 r_2} \left[(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2| \right] = \underline{\begin{cases} 2/r_1 & (r_2 < r_1) \\ 2/r_2 & (r_2 > r_1) \end{cases}}$$

$$\boxed{\mathsf{A} = 4\pi e^{-4r_1/a} \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-4r_2/a} dr_2 + \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-4r_2/a} dr_2 \right].}$$

$$\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-4r_2/a} dr_2 = \frac{1}{r_1} \left[-\frac{a}{4} r_2^2 e^{-4r_2/a} + \frac{a}{2} \left(\frac{a}{4}\right)^2 e^{-4r_2/a} \left(-\frac{4r_2}{a} - 1 \right) \right] \Big|_0^{r_1}$$

$$= -\frac{a}{4r_1} \left[r_1^2 e^{-4r_1/a} + \frac{a r_1}{2} e^{-4r_1/a} + \frac{a^2}{8} e^{-4r_1/a} - \frac{a^2}{8} \right].$$

$$\int_{r_1}^\infty r_2 e^{-4r_2/a} dr_2 = \left(\frac{a}{4}\right)^2 e^{-4r_2/a} \left(-\frac{4r_2}{a} - 1 \right) \Big|_{r_1}^\infty = \frac{a r_1}{4} e^{-4r_1/a} + \frac{a^2}{16} e^{-4r_1/a}.$$

$$= \frac{\pi a^2}{8} \left\{ \frac{a}{r_1} e^{-4r_1/a} - \left(2 + \frac{a}{r_1} \right) e^{-8r_1/a} \right\}.$$

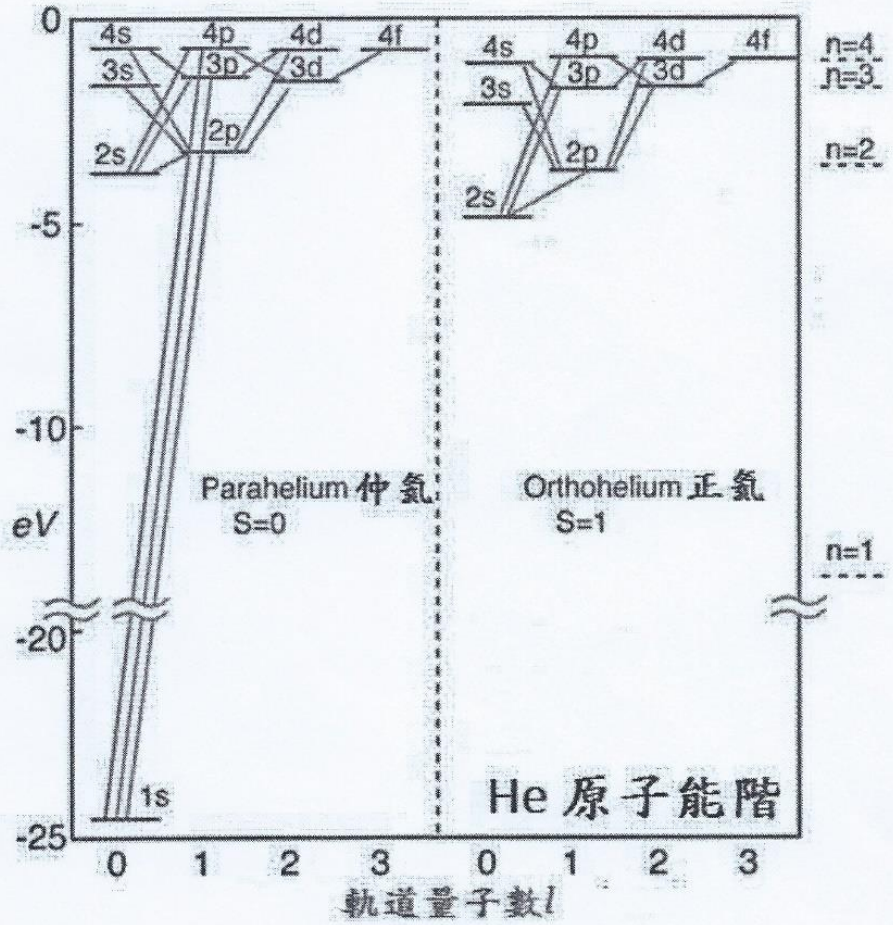
$$\left\langle \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right\rangle = \frac{8}{\pi a^4} \cdot 4\pi \int_0^\infty \left[\frac{a}{r_1} e^{-4r_1/a} - \left(2 + \frac{a}{r_1}\right) e^{-8r_1/a} \right] r_1^2 \, dr_1$$

$$= \frac{32}{a^4} \left\{ a \int_0^\infty r_1 e^{-4r_1/a} dr_1 - 2 \int_0^\infty r_1^2 e^{-8r_1/a} dr_1 - a \int_0^\infty r_1 e^{-8r_1/a} dr_1 \right\}$$

$$= \frac{32}{a^4} \left\{ a \cdot \left(\frac{a}{4}\right)^2 - 2 \cdot 2 \left(\frac{a}{8}\right)^3 - a \cdot \left(\frac{a}{8}\right)^2 \right\} = \frac{32}{a} \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{128} - \frac{1}{64} \right) = \boxed{\frac{5}{4a}}.$$

$$V_{ee} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right\rangle = \boxed{\frac{5}{4} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a}} = \frac{5}{4} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = \frac{5}{2}(-E_1) = \frac{5}{2}(13.6\,\text{eV}) = \boxed{34\ \text{eV}.}$$

$E_0 + V_{ee} = (-109 + 34)\text{eV} = \boxed{-75\ \text{eV},}$ which is pretty close to the experimental value (-79 eV).



$$H_e \xrightarrow{I_1} H_e^+ + e^- \xrightarrow{I_2=54eV} H_e^{+2} + 2e^-$$

若不考慮電子之間的排斥作用

$$E_{1S,2S} = 4E_{1S} + 4E_{2S} = 4(-13.6\,\text{eV})\left(1+\frac{1}{2^2}\right) = -68.0\,\text{eV}$$

二度退化　　$\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\varphi_{200}(\mathbf{r}_2)$,　$\varphi_{200}(\mathbf{r}_1)\varphi_{100}(\mathbf{r}_2)$

兩電子的排斥位能為微擾項，則要對能階尚未分裂的狀態

$$\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = a\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\varphi_{200}(\mathbf{r}_2) + b\varphi_{200}(\mathbf{r}_1)\varphi_{100}(\mathbf{r}_2)$$

世俗方程式

$$\begin{pmatrix} \langle\varphi_{100}(r_1)\varphi_{200}(r_2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\varphi_{100}(r_1)\varphi_{200}(r_2)\rangle-\varepsilon & \langle\varphi_{100}(r_1)\varphi_{200}(r_2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\varphi_{200}(r_1)\varphi_{100}(r_2)\rangle \\ \langle\varphi_{200}(r_1)\varphi_{100}(r_2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\varphi_{100}(r_1)\varphi_{200}(r_2)\rangle & \langle\varphi_{200}(r_1)\varphi_{100}(r_2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\varphi_{200}(r_1)\varphi_{100}(r_2)\rangle-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}=0$$

或

$$\begin{vmatrix} W_{11}-\varepsilon & W_{12} \\ W_{21} & W_{22}-\varepsilon \end{vmatrix}=0$$

$$W_{11}=W_{22}=A=e^2\int|\varphi_{100}(r_1)|^2|\varphi_{200}(r_2)|^2\frac{1}{r_{12}}dV_1dV_2$$

$$W_{12}=W_{21}=B=e^2\int\varphi^*_{100}(r_1)\varphi_{200}(r_1)\varphi_{100}(r_2)\varphi^*_{200}(r_2)\frac{1}{r_{12}}dV_1dV_2$$

$$(A-\varepsilon)^2-B^2=0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon=A\pm B$$

對 $\varepsilon=A+B$ 而言

$$\begin{pmatrix} w_{11}-A-B & w_{12} \\ w_{12} & w_1-A-B \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} -B & B \\ B & -B \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}=0 \quad \Rightarrow \quad a=b=1/\sqrt{2}$$

對 $\varepsilon=A-B$ 而言 $\Rightarrow \quad a=-b=1/\sqrt{2}$

即在兩電子間的排斥力作用下，能階分裂成兩值，對應狀態也不同，分別為

$$\varphi_S(\mathrm{r}_1,\mathrm{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{100}(\mathrm{r}_1)\varphi_{200}(\mathrm{r}_2)+\varphi_{200}(\mathrm{r}_1)\varphi_{100}(\mathrm{r}_2)]$$

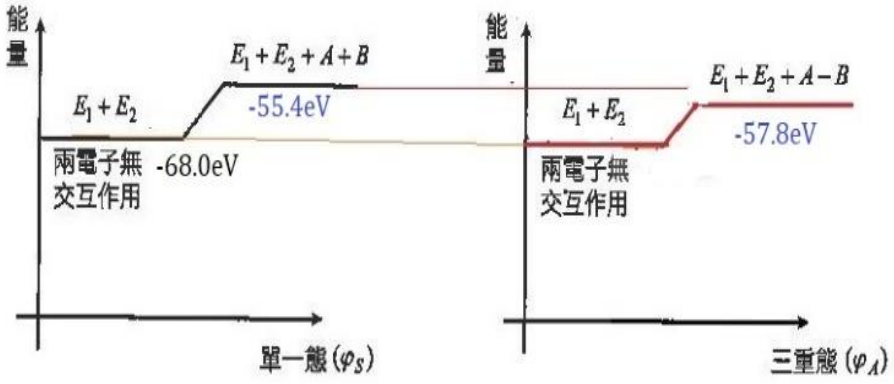
$$\varphi_A(\mathrm{r}_1,\mathrm{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{100}(\mathrm{r}_1)\varphi_{200}(\mathrm{r}_2)-\varphi_{200}(\mathrm{r}_1)\varphi_{100}(\mathrm{r}_2)]$$

詳細計算後之積分值可得 $A = 11.4\ \text{eV}$、$B = 1.2\ \text{eV}$

對於第一激發態 $1S-2S$ 狀態而言，若不考慮電子之間的排斥作用，

$$E_{1S,2S} = 4E_{1S} + 4E_{2S} = 4(-13.6\ \text{eV})\left(1+\frac{1}{2^2}\right) = -68.0\ \text{eV}$$

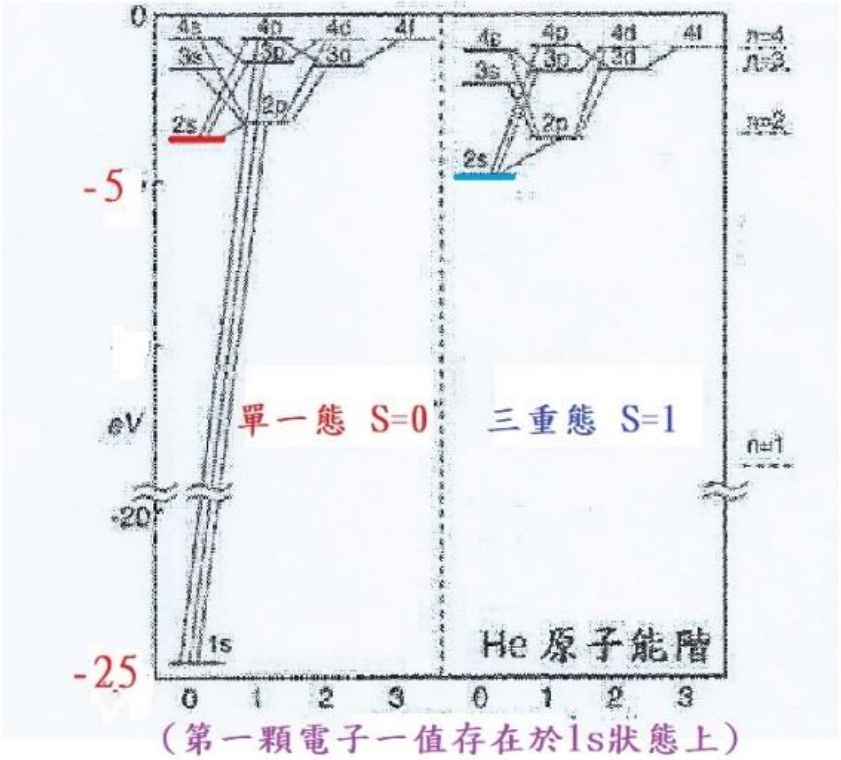
$$E'_{1S,2S} = E_{1S,2S} + A \mp B = -56.6 \mp 1.2\ (\text{eV}) \quad (\text{實驗值為 } -58.8 \mp 0.4\ \text{eV})$$



$$E'_{1S,2S} = E_{1S,2S} + A \mp B = -56.6 \mp 1.2\,(\text{eV}) \quad (\text{實驗值為 } -58.8 \mp 0.4\,\text{eV})$$

第一個游離能 I_1 是要將第一顆電子游離形成 He^+ 所需之能量，實驗值為 24.6 eV，第二游離能 I_2 為將類氫原子 He^+ 之電子游離出所需之能量，它為 13.6 eV × 4 = 54.4 eV，兩值和之負值即為氦原子之基態能量 -79eV。

$$H_e \xrightarrow{I_1} H_e^+ + e^- \xrightarrow{I_2=54eV} H_e^{+2} + 2e^-$$



（第一顆電子一值存在於1s狀態上）

Example **Spins in an Oscillating Magnetic Field.**

An electron is in a strong, uniform, constant magnetic field with magnitude B_0 aligned in the $-z$ direction. The electron is initially in the state $|\uparrow\rangle$. A weak, oscillating magnetic field in the x direction of the form

$$\mathbf{B}_1 = B_1 \cos(\omega t)\hat{x}$$

is turned on at $t = 0$. Calculate the probability that the electron is in the state $|\downarrow\rangle$ at some later time t.

Since the constant magnetic field is $\mathbf{B}_0 = -B_0\hat{z}$, the spin-up state $|\uparrow\rangle$ has energy $E = -\mu_B B_0$, while the spin-down state $|\downarrow\rangle$ has energy $E = +\mu_B B_0$, so that the initial and final energies are

$$E_i = -\mu_B B_0 \qquad E_f = +\mu_B B_0$$

$$\omega_0 = (E_f - E_i)/\hbar = 2\mu_B B_0/\hbar$$

$$H_1(t) = \mathcal{H}_1 \cos(\omega t)$$

$$\mathcal{H}_1 = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}_1 = -B_1\mu_x = -B_1\left(-\frac{2\mu_B}{\hbar}\right)S_x = B_1\mu_B\sigma_x$$

$$\Rightarrow \quad \langle\psi_f|\mathcal{H}_1|\psi_i\rangle = \langle\downarrow|B_1\mu_B\sigma_x|\uparrow\rangle$$

$$\langle\psi_f|\mathcal{H}_1|\psi_i\rangle = B_1\mu_B \begin{pmatrix}0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}$$

$$= B_1\mu_B$$

$$P(i\to f) = \frac{B_1^2\mu_B^2}{4\hbar^2}\frac{\sin^2[(\omega-\omega_0)t/2]}{[(\omega-\omega_0)/2]^2}$$

For the hydrogeon atom, the spin-orbital interaction can be depicted by $\hat{\mathbf{H}}' = f(r)\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, where

$$f(r) = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}, \qquad V(r) = -\frac{e^2}{r}.$$

(a) What is the degree of degeneracy for $n = 2$ state before $\hat{\mathbf{H}}'$ is applied?

(b) What are the good quantum numbers to assign the states of $n = 2$ after $\hat{\mathbf{H}}'$ is applied?

(c) Show that spin-orbital corrections for $2P$ states are $-mc^2\alpha^4/48$, and $mc^2\alpha^4/96$, respectively.

(Appendix: $\int_0^\infty \frac{1}{r^3}|R_{21}(r)|^2 r^2 dr = a_o^{-3}/24$, where the Bohr radius $a_o = \hbar^2/me^2$, and the fine structure constant $\alpha = e^2/\hbar c$.)

量子力學的方法與內容

6-16-2016

波函數(Ket)、厄米特運算子、
量子數(固有值)、定態(固有狀態)
躍遷(內積、矩陣元)、全同粒子

六個量子公設
(測量、運動方程)

（概念）

（定律）

（數學方法）

1. 兩個數學基本定理，微分方程(邊界條件)、
   創生與消滅運算子$(a, a^+;\ J_+, J_-)$
2. 張量積、直和
3. 微擾計算
4. 排列、正反對稱態

（原理）

1. 能量量子化(無限與有限位能井、諧振子、氫)，
   穿透率，量子化條件，角動量量子化
2. 三重態、單一態，角動量合成(加法)
3. 微擾法則，世俗方程式，躍遷選擇律
4. 對稱化原理

（現象）

-1. 光譜，α衰變，S-G 實驗
-2. 氦原子 (正、仲)
-3. 史塔克效應，精細結構，齊曼效應，核磁共振
-4. 描述不可分辨粒子的困難

Physics Department National Taiwan Normal University

Basic Quantum Mechanics (II)– Final Exam 10:20-12:50 p.m. 6/20/2017

1. A particle of spin 1 and a particle of spin 2 are at rest in a configuration such that the total spin is 3, and its z-components is 1 (i.e., the eigenvalue of S_z is $\hbar$). If you measured the z-component of the angular momentum of the spin-2 particle, what values might you get, and what is the probability of each one? (5%)

2. For a particle with the orbital angular momentum $l = 1$ and spin $s = 1/2$, work out the couplings of the total angular momenta **explictly** by finding out the coupling states and the corresponding Clebsch-Gordan coefficients starting from applying the total lowing operator $\hat{J}_-$ on the highest state. (15%)

3. Consider a quantum system with three independent states. The Hamiltonian is

$$H = V_o \begin{pmatrix} (2-\epsilon) & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \epsilon \\ 0 & \epsilon & 2 \end{pmatrix},$$

where V_o is a constant and ϵ is some small number ($\epsilon \ll 1$). Apply the pertubation theory to find the **2-nd order** correction to the initially degenerate states. (20%)

4. For the hydrogen atom, the spin-orbital interaction can be depicted by $H' = f(r)\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$, where

$$f(r) = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}, \quad V(r) = -\frac{e^2}{r}.$$

Find out and explain in good details that spin-orbital corrections for $3D_{5/2}$ and $3D_{3/2}$ states are $mc^2\alpha^4/810$, $-mc^2\alpha^4/540$, respectively, where $\alpha = e^2/\hbar c$. (15%)

5. If a constant weak magnetic filed B is applied on a system of hydrogen atoms, so called Zeeman effect, their interactions can be depicted by

$$\hat{H}' = \mu B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z),$$

where $\mu = e\hbar/2m$ is the Bohr magneton. Applying the projection theorem

$$S_z = \frac{< JM|\hat{S}\cdot\hat{J}|JM >}{J(J+1)\hbar^2}M,$$

calculate and find out that the energy splits for the $|n, l, J, M\rangle$ state are

$$E = g(l, J)\mu BM,$$

where $g(l, J)$ is the Lande g-factor. (15%)

6. A hydrogen atom is in the ground state at $t = 0$. An electric field

$$E(t) = E_0 e^{-t/\tau}$$

switched on at $t = 0$, where E_0 is the maximum amplitude of the electric field. Show that the probability that the atom ends up in any of the $\mathbf{n = 2}$ states at $t \gg \tau$ is

$$P(n = 2) = c(\frac{qE_0 a}{\hbar})^2 \frac{\tau^2}{(1 + \tau^2\omega^2)}$$

where c is a certain constant and $\omega = (E_{2lm} - E_{100})/\hbar$. (15%)

7. (a) Two non-interacting bosons of mass m are trapped in the same infinitely deep one-dimensional square well of width L. If the total energy of the two-particle state is $5\pi^2\hbar^2/mL^2$, write down the wave function for the system. (5%)

   (b) Write down the **ground** and **first excited** state wave functions for the helium atom by the hydrogen-like wave functions ψ_{nlm}. (10%)

Appendix :

(A) $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$, $\hat{J}_\pm|j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}\hbar|j, m \pm 1\rangle$.

(B) The radial parts of the wave functions for the Hydrogen atom are

$$R_{10}(r) = (2/a^{3/2})e^{-r/a},$$
$$R_{20}(r) = (1/\sqrt{2}a^{3/2})(1 - r/2a)e^{-r/2a},$$
$$R_{21}(r) = (1/2\sqrt{6}a^{3/2}(r/a)e^{-r/2a},$$
$$R_{30}(r) = (2/3\sqrt{3}a^{3/2})(1 - 2r/3a + 2r^2/27a^2)e^{-r/3a},$$
$$R_{31}(r) = (8/27\sqrt{6}a^{3/2})(r/a)(1 - r/6a)e^{-r/3a},$$
$$R_{32}(r) = (4/81\sqrt{30}a^{3/2})(r^2/a^2)e^{-r/3a}.$$

(C)

$$\int_0^\infty \frac{1}{r^3}|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = (\frac{1}{na})^3 \frac{1}{l(l + 1/2)(l + 1)}, \qquad a = \hbar^2/me^2.$$

(D)

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = n!/a^{n+1}, \qquad \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha x^2 - \beta x} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\beta^2/4\alpha}.$$

基础量子力学期末考解答

6-20-2017

1. $|21;31\rangle=\sqrt{\frac{1}{15}}|21;2-1\rangle+\sqrt{\frac{2}{5}}|21;10\rangle+\sqrt{\frac{2}{5}}|21;01\rangle$ $S_{12}=2,1,0$，概率 1:8:6

2. 参考课本式(8.70)~(8.81) 238页.

3. $H=H_0+H'=V_0\begin{pmatrix}2&0&0\\0&1&0\\0&0&2\end{pmatrix}+V_0\begin{pmatrix}-\epsilon&0&0\\0&0&\epsilon\\0&\epsilon&0\end{pmatrix}$ 零初级量值为 $E_1=2V_0$, $E_2=V_0$, $E_3=2V_0$

零初级固有矢量 $|E_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$, $|E_2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$, $|E_3\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$

(i) 对 $2V_0$ 而言为二度退化，世俗方程式为

$$|H'-\lambda\mathbb{1}|=\begin{vmatrix}-\epsilon-\lambda&0\\0&\epsilon-\lambda\end{vmatrix}=(\epsilon+\lambda)\lambda=0\Rightarrow\lambda=-\epsilon=\lambda_1,\ \lambda=0=\lambda_2$$

故一级能量修正为 $E_1'=E_1+\lambda_1=2V_0-\epsilon$, $E_2'=E_3+\lambda_2=E_3=2V_0$

对应之固有矢 对 $\lambda_1=-\epsilon$: $\begin{pmatrix}0&0\\0&\epsilon\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=0\Rightarrow b=0$ 或 $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，对 $\lambda_2=0$: $\begin{pmatrix}-\epsilon&0\\0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=0\Rightarrow a=0$ 或 $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

故固有矢 $|E_1'\rangle=|E_1\rangle$, $|E_3'\rangle=|E_3\rangle$ 并不改变。引进算子

$$H=\hat{H}_0+\tilde{H}'=V_0\begin{pmatrix}2-\epsilon&0&0\\0&1&0\\0&0&2\end{pmatrix}+V_0\begin{pmatrix}0&0&0\\0&0&\epsilon\\0&\epsilon&0\end{pmatrix}$$ 此时无退化度。

(ii) 再利用无退化之微扰，可做二级能量修正：

$$E_1''=E_1'+\langle E_1|\tilde{H}'|E_1\rangle+\frac{|\langle E_1|\tilde{H}'|E_2\rangle|^2}{E_1'-E_2}+\frac{|\langle E_1|\tilde{H}'|E_3\rangle|^2}{E_1'-E_3}=(2-\epsilon)V_0+0+\frac{0}{(2-\epsilon)V_0-V_0}+\frac{0}{(2-\epsilon)V_0-2V_0}=\underline{(2-\epsilon)V_0}$$

$$E_2'=E_2+\langle E_2|\tilde{H}'|E_2\rangle+\frac{|\langle E_2|\tilde{H}'|E_1'\rangle|^2}{E_2-E_1'}+\frac{|\langle E_2|\tilde{H}'|E_3\rangle|^2}{E_2-E_3}=V_0+0+\frac{0}{V_0-(2-\epsilon)V_0}+\frac{(\epsilon V_0)^2}{V_0-2V_0}=\underline{(1-\epsilon^2)V_0}$$

$$E_3'=E_3+\langle E_3|\tilde{H}'|E_3\rangle+\frac{|\langle E_3|\tilde{H}'|E_1'\rangle|^2}{E_3-E_1'}+\frac{|\langle E_3|\tilde{H}'|E_2\rangle|^2}{E_3-E_2}=2V_0+0+\frac{0}{2V_0-(2-\epsilon)V_0}+\frac{(\epsilon V_0)^2}{2V_0-V_0}=\underline{(2+\epsilon^2)V_0}$$

4. $H'=\frac{e^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}\vec{L}\cdot\vec{S}=\frac{e^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}\cdot\frac{1}{2}(\vec{J}^2-\vec{L}^2-\vec{S}^2)$ 对 $n=3$ 好的量子数为 $|nlj\rangle=|30\tfrac12\rangle,|31\tfrac12\rangle,|31\tfrac32\rangle,|32\tfrac32\rangle,|32\tfrac52\rangle$

有5度退化度之微扰，其世俗方程式之每个矩阵元为 $\langle nl'j'|H'|nlj\rangle=\delta_{ll'}\delta_{jj'}f(r)\langle\vec{L}\cdot\vec{S}\rangle$

故非对角线上元素均为0，其世俗方程式之根=对角线上元素 $=\langle nlj|H'|nlj'\rangle$

对 $3D_{5/2}$ 之修正值 $=\langle 32\tfrac52|H'|32\tfrac52\rangle=\frac{e^2\hbar^2}{4m^2c^2}\langle\frac{1}{r^3}\rangle_{nl}\left(\frac52\cdot\frac72-2\cdot3-\frac34\right)=\frac{e^2\hbar^2}{4m^2c^2}\left(\frac{1}{3a}\right)^3\cdot\frac{1}{2\cdot\frac52\cdot3}\cdot2$

$$=\frac{e^2\hbar^2}{4m^2c^2}\cdot\frac{1}{27}\cdot\left(\frac{me^2}{\hbar^2}\right)^3\cdot\frac{2}{15}=\frac{mc^2}{810}\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^4=\frac{mc^2\alpha^4}{810}$$

对 $3D_{3/2}$ 之修正值 $=\langle 32\tfrac32|H'|32\tfrac32\rangle=\frac{e^2\hbar^2}{4m^2c^2}\langle\frac{1}{r^3}\rangle_{nl}\left(\frac32\cdot\frac52-2\cdot3-\frac34\right)=-\frac{mc^2\alpha^4}{540}$

5. 参考讲义薛曼效应，弱磁场.

6. 参考课本例10.1.(294-296页) $P_{if}=\frac{2^{15}}{3^{10}}\left(\frac{qE_0a}{\hbar}\right)^2\cdot\frac{\tau^2}{1+\tau^2\omega^2}$

7. (a) $E=\frac{5\pi^2\hbar^2}{mL^2}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(1+3^2)$ $n=1,n=3$ $\psi(x_1,x_2)=[\varphi_{n=1}(x_1)\varphi_{n=3}(x_2)+\varphi_{n=3}(x_1)\varphi_{n=1}(x_2)]/\sqrt2$

(b) He基态：$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\varphi_{100}(\vec{r}_1)\varphi_{100}(\vec{r}_2)\cdot\frac{1}{\sqrt2}(|+\rangle_1|-\rangle_2-|-\rangle_1|+\rangle_2)$

He第一激发态：$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{1}{\sqrt2}(\varphi_{100}(\vec{r}_1)\varphi_{200}(\vec{r}_2)-\varphi_{200}(\vec{r}_1)\varphi_{100}(\vec{r}_2))\begin{cases}|+\rangle_1|+\rangle_2\\|-\rangle_1|-\rangle_2\\\text{或}\frac{1}{\sqrt2}(|+\rangle_1|-\rangle_2+|-\rangle_1|+\rangle_2)\end{cases}$