

Outline

2.1 Principles of Quantum Mechanics

2.2 Schrodinger's Wave Equation

2.3 Applications of Schrodinger's Wave Equation

2.4 Extensions of the Wave Theory to Atoms

光(電磁波)是物質還是能量？

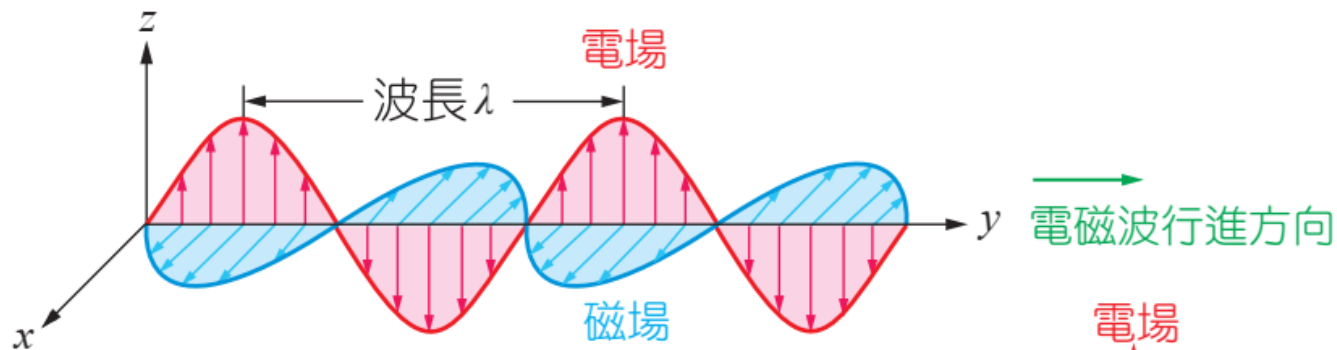
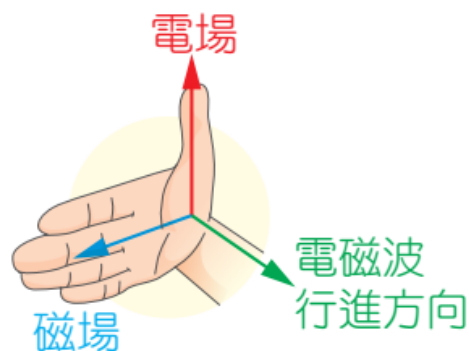


圖 4-21 電磁波示意圖。

電場、磁場及行進方向三者互相垂直，且可用右手（開掌）定則表達三者的關係。



MAXWELL

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} : \text{高斯定律}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 : \text{高斯磁定律}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} : \text{法拉第电磁感应定律}$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} : \text{馬克士威-安培定律}$$

波動

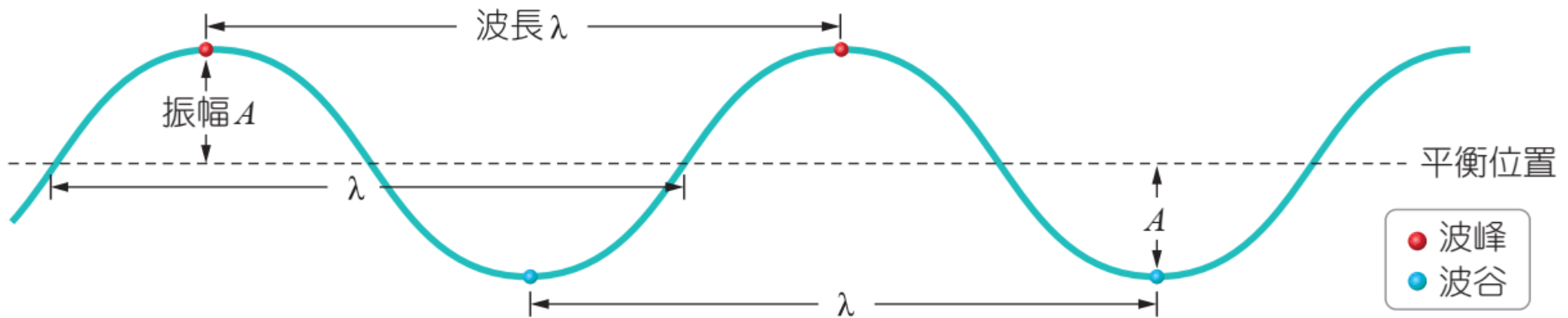
波長

波速 $v = \frac{\lambda}{T} = f\lambda$

↓

週期 頻率

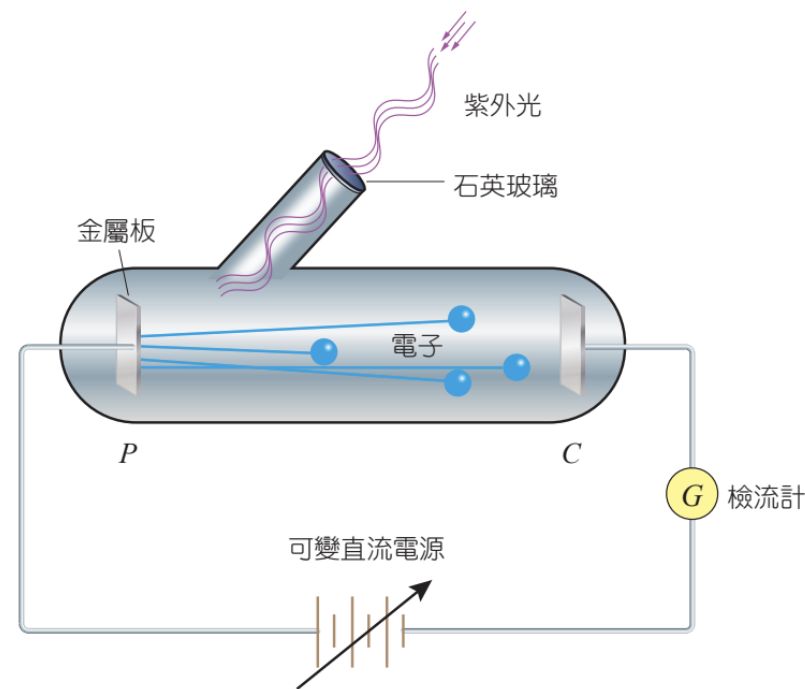
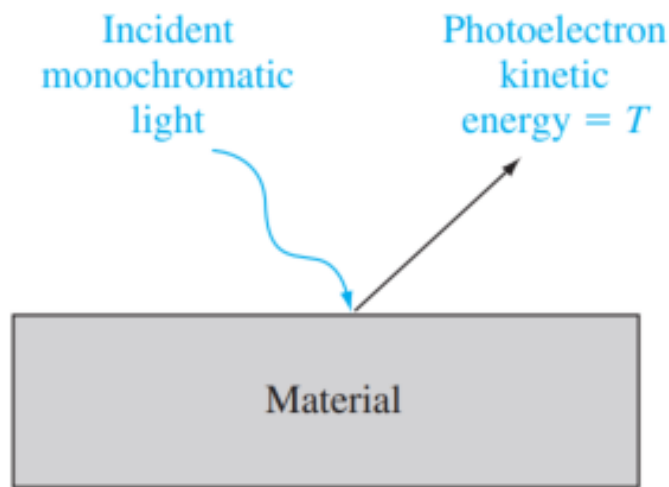
波數 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$



光電效應 Photoelectric Effect

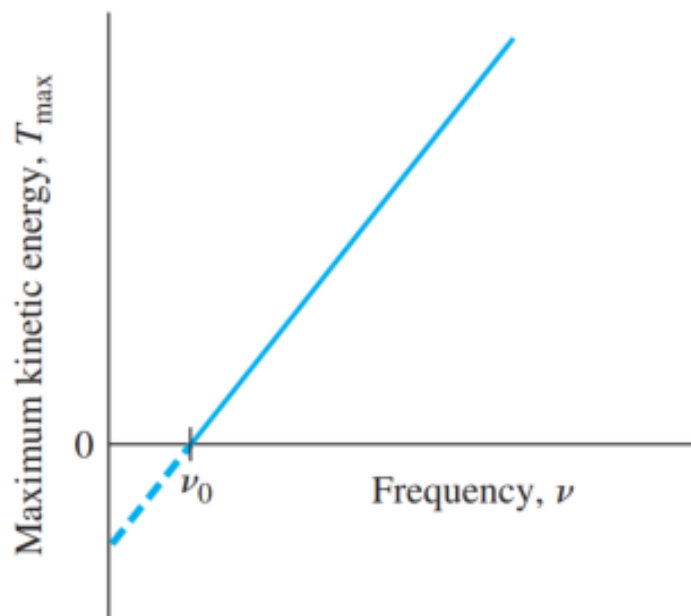
光電效應特殊的性質無法以古典物理解釋。古典認為：

- 光是電磁波，光的強度與電磁波的振幅有關，金屬上的電子由電磁波「搖晃」而出，故光強度愈大，搖晃出的電子動能應愈大；電子動能應與光的頻率無關，只要照射時間夠長，應能累積足夠能量使光電子釋出
- 但這樣的解釋與實驗結果並不一致。



光電效應 Photoelectric Effect

- 為了解釋光電效應，1905年愛因斯坦提出光必須視為由一顆顆的粒子所組成，稱之為光量子，後來被稱為光子(photon)。
- 光子以光速($c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$)前進，其能量與光的頻率成正比，且無法分割。單顆光子的能量為 $E = h\nu = \hbar\omega$



$$h\nu = W + T_{\max}$$

光子頻率

普朗克常數 $6.625 \cdot 10^{-34}$

Work function (功函數)

Kinetic energy (動能)

Example 2.1 Photon Energy

Objective: Calculate the photon energy corresponding to a particular wavelength.

Consider an x-ray with a wavelength of $\lambda = 0.708 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

Example 2.1 Photon Energy

Objective: Calculate the photon energy corresponding to a particular wavelength.

Consider an x-ray with a wavelength of $\lambda = 0.708 \times 10^{-8}$ cm.

使用物理 m(公尺) k (公斤) s(秒) 制， 0.708×10^{-8} cm = 0.708×10^{-10} m

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{(6.625 \cdot 10^{-34})(3 \cdot 10^8)}{0.708 \cdot 10^{-10}} = 2.81 \cdot 10^{-15} \quad \text{J}$$

$$E = \frac{2.81 \cdot 10^{-15}}{1.6 \cdot 10^{-19}} = 1.75 \cdot 10^4 \quad \text{eV}$$

Note: $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ V} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Joule}$

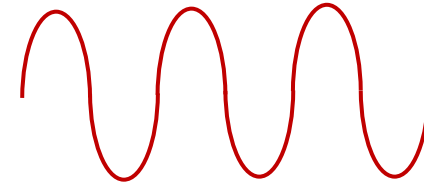
物質波 Matter wave

- 光子的理論提出後20年，科學界已逐漸接受光的粒子性時，1924年法國人德布羅意提出不僅光有波動、粒子的雙重特性，連粒子也具有波動性，並稱之為「物質波」。
- 物質與波動的轉換關係為 $\lambda = \frac{h}{p}$



物質波波長 $\lambda = \frac{h}{p}$

物質波波數 $k = \frac{p}{\hbar}$



Note:

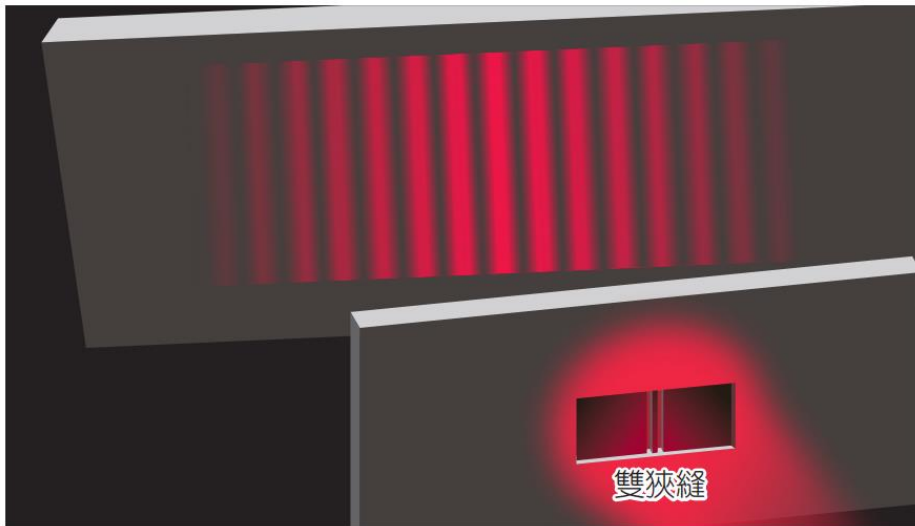
$$p = mv$$

動量 = 質量 × 速度

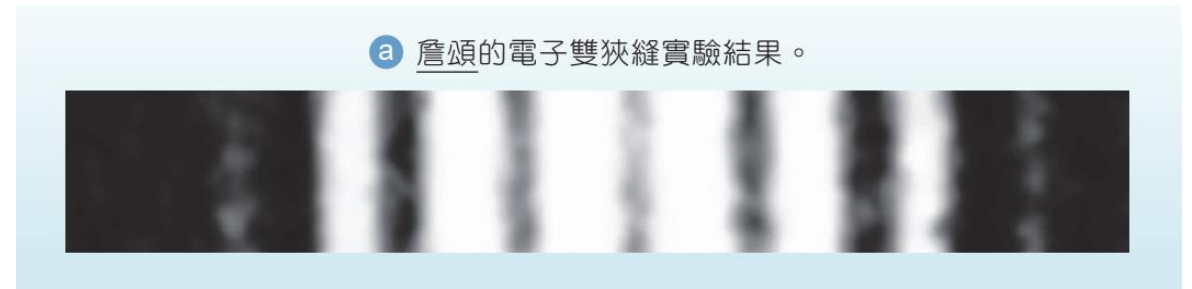
電子的雙狹縫干涉實驗

- 雙狹縫干涉實驗是光具波動性的代表性實驗，如果粒子也有波動性，那麼以粒子束取代光源進行雙狹縫干涉實驗應可以得到類似的結果。
- 德國人詹頌(Claus Jönsson, 1930 ~)在1959年完成了這個實驗。證明了粒子具有波動性。

雷射光的雙狹縫干涉



電子的雙狹縫干涉



Example 2.2 de Broglie wavelength

Objective: Calculate the de Broglie wavelength of a particle.

Consider an electron traveling at a velocity of $10^7 \text{ cm/s} = 10^5 \text{ m/s}$.

Example 2.2 de Broglie wavelength

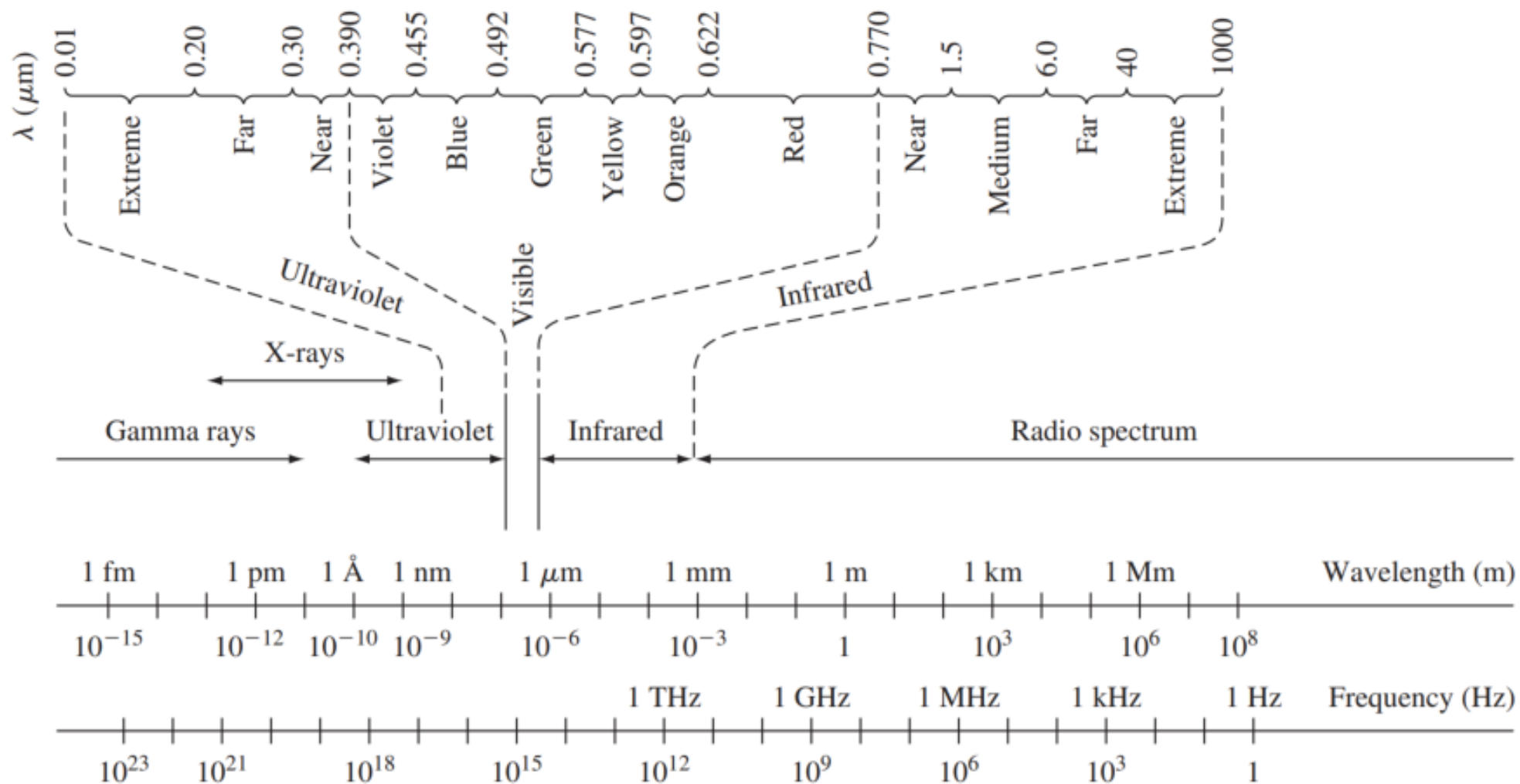
Objective: Calculate the de Broglie wavelength of a particle.

Consider an electron traveling at a velocity of $10^7 \text{ cm/s} = 10^5 \text{ m/s}$.

$$p = mv = (9.11 \times 10^{-31}) (10^5) = 9.11 \times 10^{-26}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.625 \times 10^{-34}}{9.11 \times 10^{-26}} = 7.27 \text{ nm}$$

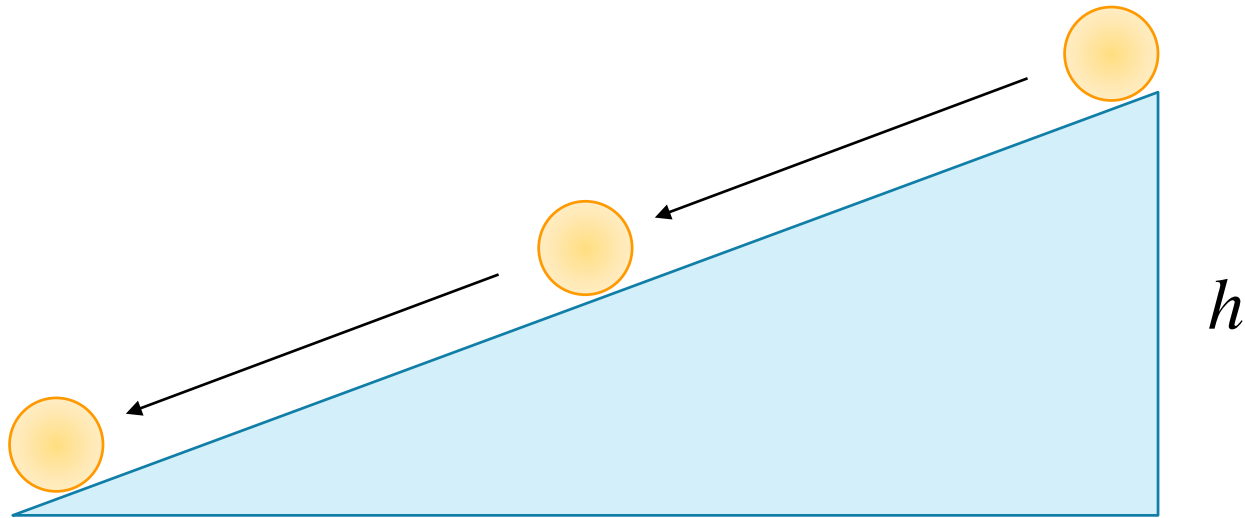
電磁波頻譜



古典力學能

力學能（總能）＝動能＋位能 (potential)

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V \quad \text{或表示為} \quad E = \frac{p^2}{2m} + V$$



算符

$$\psi(x) = e^{ikx}, k \text{ 是波數}$$

根據德布羅意假說，自由粒子所表現的物質波，其波數與自由粒子動量的關係式是

$$p = \hbar k$$

自由粒子具有明確的動量 p ，給予一個系綜許多相同的自由粒子系統。每一個自由粒子系統的量子態都一樣。標記粒子的動量算符為 \hat{p} 。假若，對於這系統內，每一個自由粒子系統的動量所作的測量，都得到同樣的測量值 p ，那麼，不確定性 $\sigma_p = 0$ ，自由粒子的量子態是確定態，是 \hat{p} 的本徵態，在位置空間(position space)裏，本徵函數為 ψ ，本徵值為 p

$$\hat{p}\psi(x) = p\psi(x)$$

換句話說，在位置空間裏，動量算符的本徵函數必須是自由粒子的波函數 ψ ，為了要達到此目標，勢必要令

$$\hat{p}\psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} = \hbar k e^{ikx} = p\psi(x)$$

測不準原理

在量子力學中，海森堡(Heisenberg)的測不準原理，陳述如果確定粒子的位置，將使它的動量不確定性增加；相反的，如果精確測量粒子的動量，將使它的位置的不確定性增加。

在數學的原理上，每個量子態的位置分布的方均根偏差 (root-mean-square) (位置分布的標準差)：

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

$$\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2}$$

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$



海森堡

2.2 Schrodinger's Wave Equation

薛丁格如何改造波動方程式？

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V \right] \Psi(x, t) = \hat{E} \Psi(x, t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) = j\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

波函數的物理意義

量子力學中，物質的**位置不確定**，而是呈現**機率分布**的型態

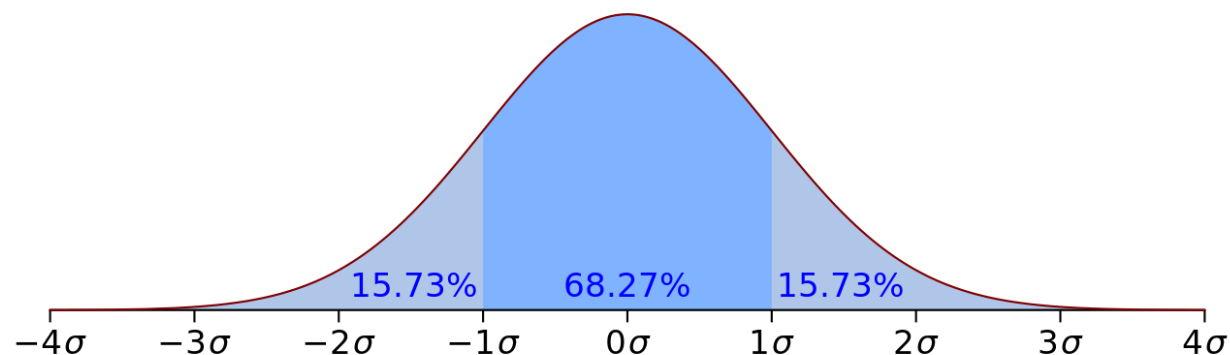
機率密度函數

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

全域機率總和必定為1

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1$$

例：常態分布



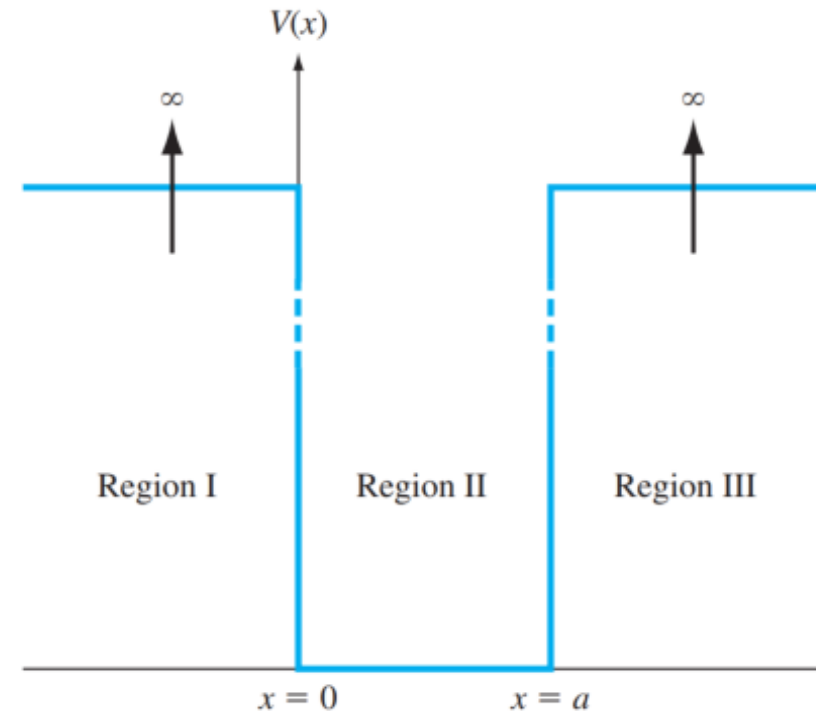
無限位能井 Infinite Potential Well

在 $a < x$ 或 $x < 0$ 的區域中： $\psi(x) = 0$

在 $0 < x < a$ 的區域中： $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$

能量 $E = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$
量子數

能量受到 n 的限制，不能是任意值

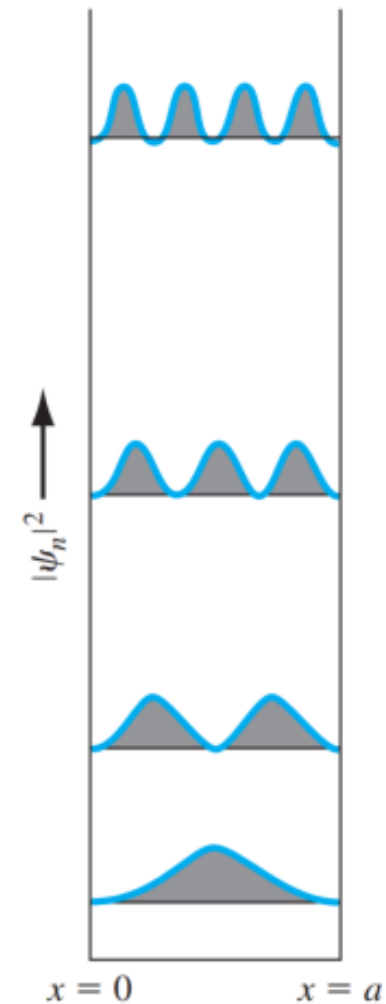
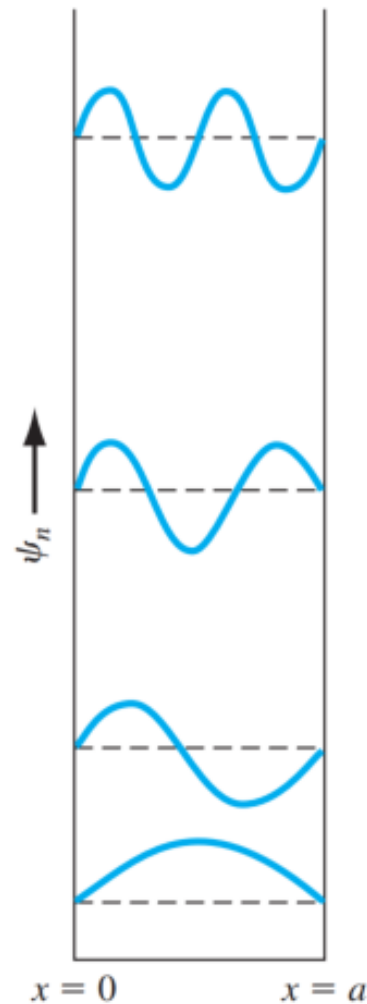
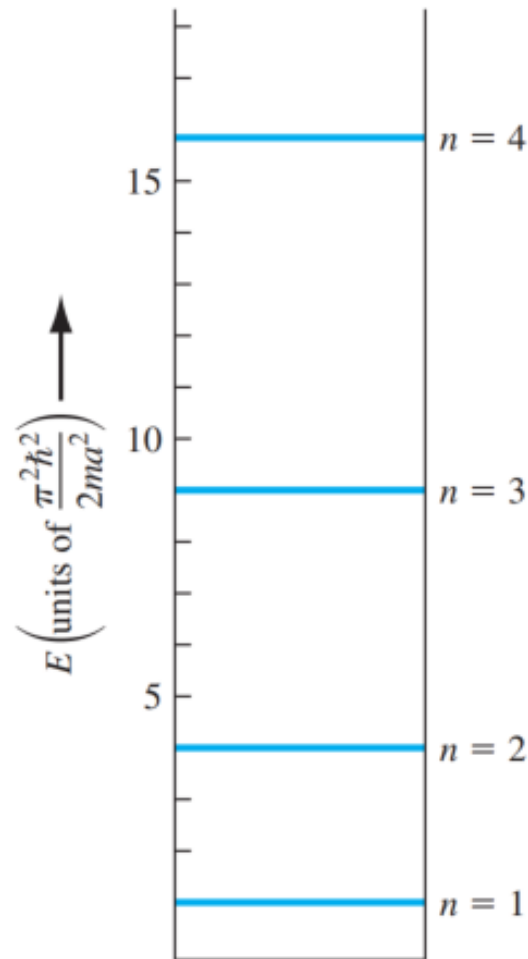


無限位能井－能量量子化

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

$$\Psi(x)$$

$$|\Psi(x)|^2$$



Example 2.3 Quantization of Energy

Objective: Calculate the first three energy levels of an electron in an infinite potential well.
Consider an electron in an infinite potential well of width 5 Å.

Example 2.3 Quantization of Energy

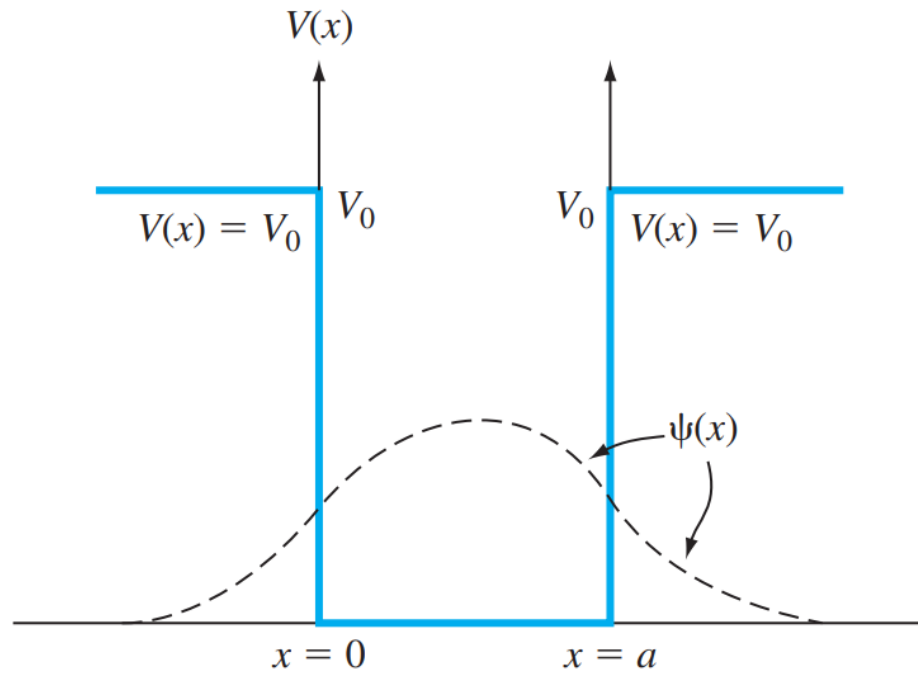
Objective: Calculate the first three energy levels of an electron in an infinite potential well.
Consider an electron in an infinite potential well of width 5 Å.

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = n^2 \frac{1.054 \cdot 10^{-34} \pi^2}{2 \cdot (9.11 \cdot 10^{-31}) (5 \cdot 10^{-10})^2} = n^2 (2.14 \cdot 10^{-19}) \quad \text{J}$$

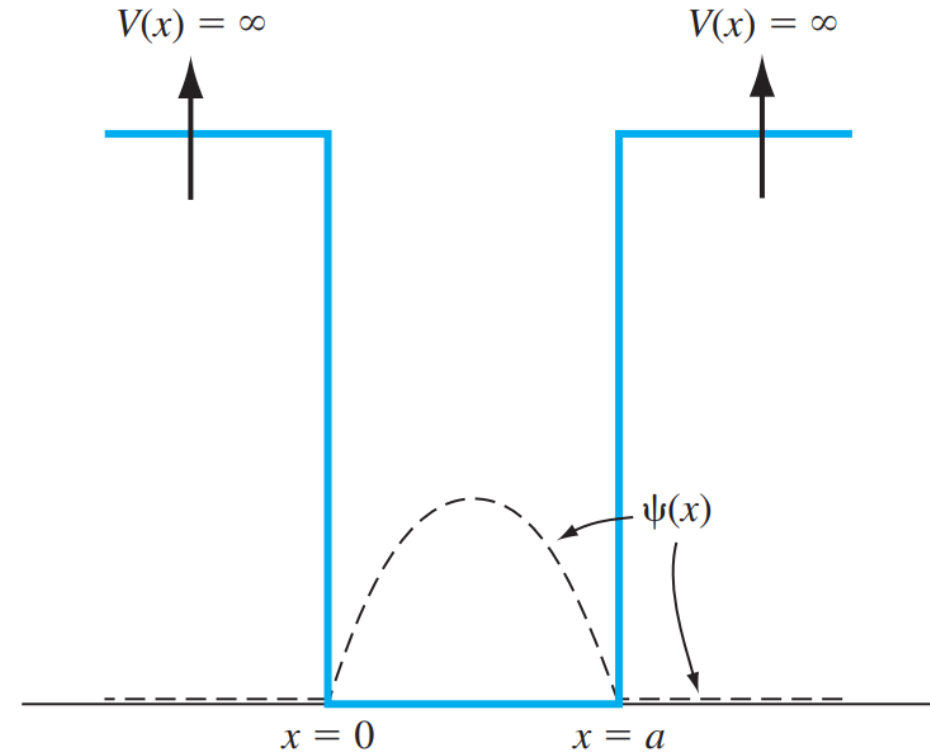
$$E_n = \frac{n^2 (2.14 \cdot 10^{-19})}{1.6 \cdot 10^{-19}} = n^2 (1.51) \quad \text{eV}$$

$$E_1 = 1.51 \quad E_2 = 6.04 \quad E_3 = 13.59$$

有限位能井 Finite Potential Well(補)



(a)

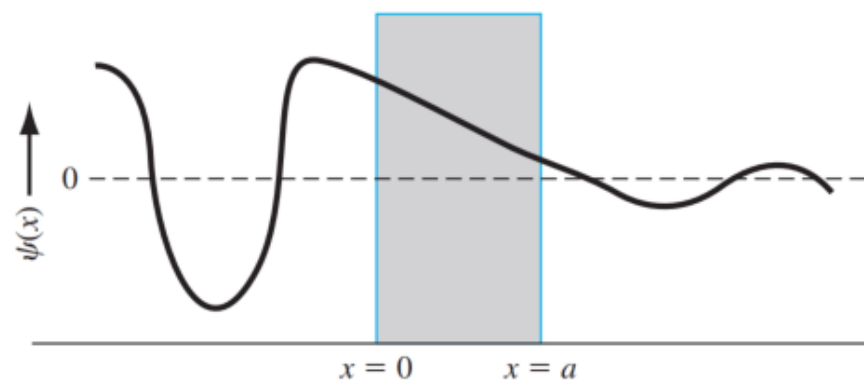
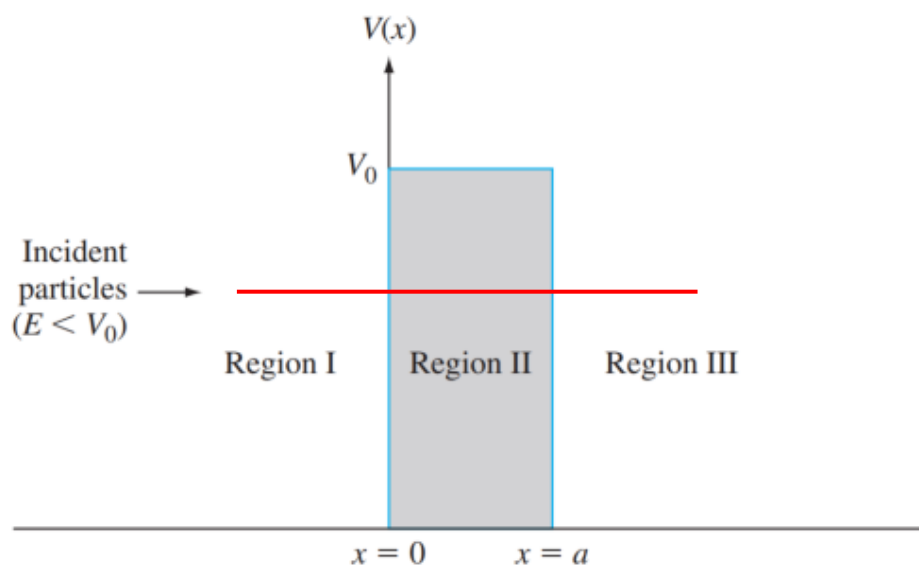


(b)

穿隧 Tunneling(補)

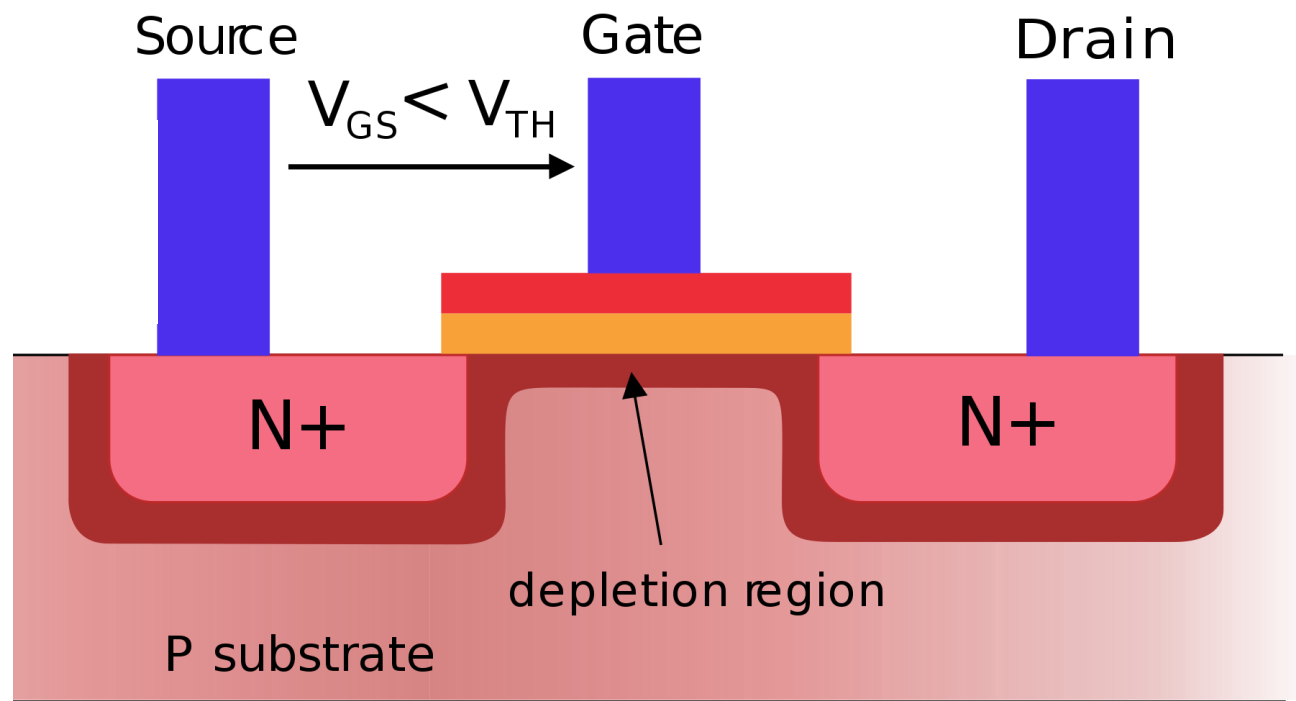
電子穿過障壁的機率為：

$$T = \left[1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2(k_2 L) \right]^{-1} \approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) \exp(-2k_2 L) \quad , E \ll V_0$$

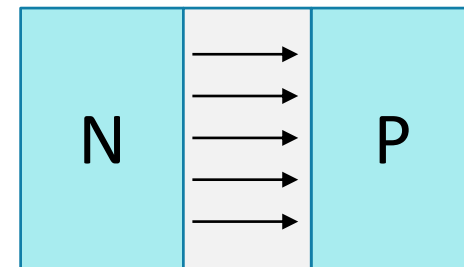


量子穿隧效應

- 當電荷帶有過多的動能，越過位能障壁並產生電流。
- 基於等效質量的差異，電子比電洞發生穿隧的機率更高。
- 穿隧效應對MOSFET的影響：穿隧過氧化層或通道(漏電)。



電場方向



Example 2.5

Objective: Calculate the probability of an electron tunneling through a potential barrier.

Consider an electron with an energy of 2 eV impinging on a potential barrier with $V_0 = 20$ eV and a width of 3 Å.

Example 2.5

Objective: Calculate the probability of an electron tunneling through a potential barrier.

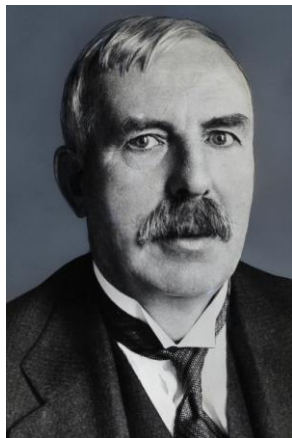
Consider an electron with an energy of 2 eV impinging on a potential barrier with $V_0 = 20$ eV and a width of 3 Å.

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} = 2.17 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

$$T = 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) \exp(-2k_2 L)$$

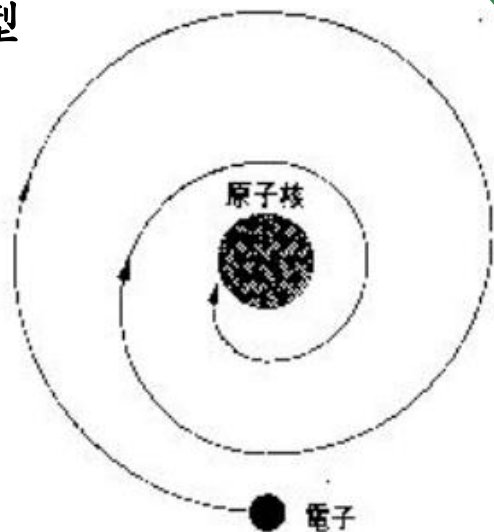
$$= 16(0.1)(1 - 0.1) \exp(-2 \times 2.17 \times 10^{10} \times 3 \times 10^{-10}) = 3.17 \times 10^{-6}$$

氫原子模型歷史



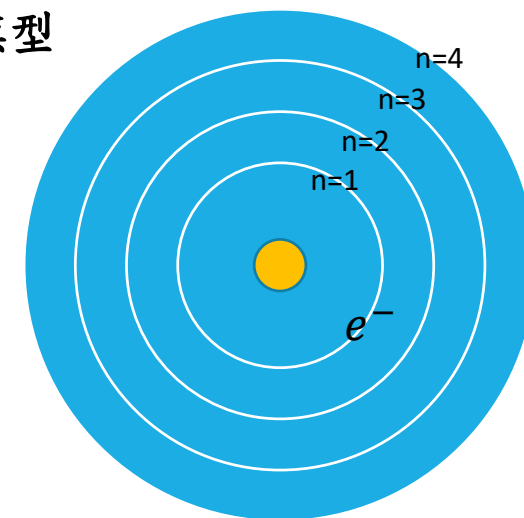
拉塞福

模型



波耳

模型



論述:大部份 α -粒子會直接穿過，但仍有極少部分會以大角度反彈。因此推論原子的結構應該是：大部份質量、正電荷集中於中心的極小區域(原子核)，而原子核周圍則環繞著帶負電的電子

缺點:

1. 若電子繞著原子核做圓周運動，必會輻射出電磁波，導致電子能量漸減，繞核運動的半徑會愈來愈小，最終電子必墜毀於原子核
2. 無法解釋原子光譜的不連續性

論述:1913年，波耳(Bohr)探討氫原子光譜提出了氫原子模型，加入能階的假設。於此模型中，電子繞原子核作圓周運動只能存在於某些特定能量的圓形軌道上，以庫侖力作為向心力，角動量

$$L_n = mvr = n\hbar$$

氫原子模型(補)

氫原子的薛丁格方程式(參考用)

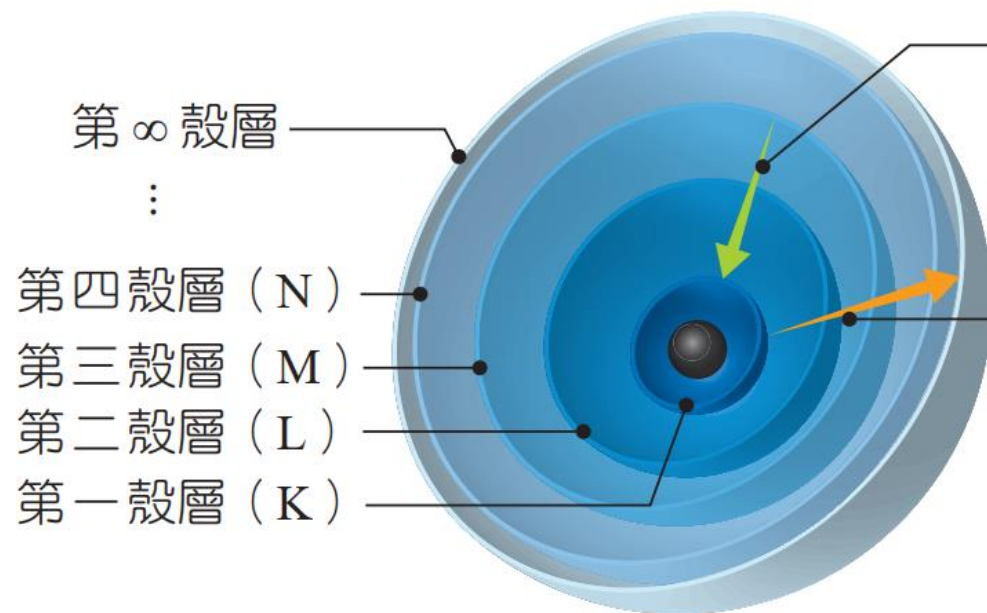
$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V(r)) \psi = 0$$

波函數(極複雜，略)

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

能量量子化

$$E_n = \frac{-m_0 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ eV}$$

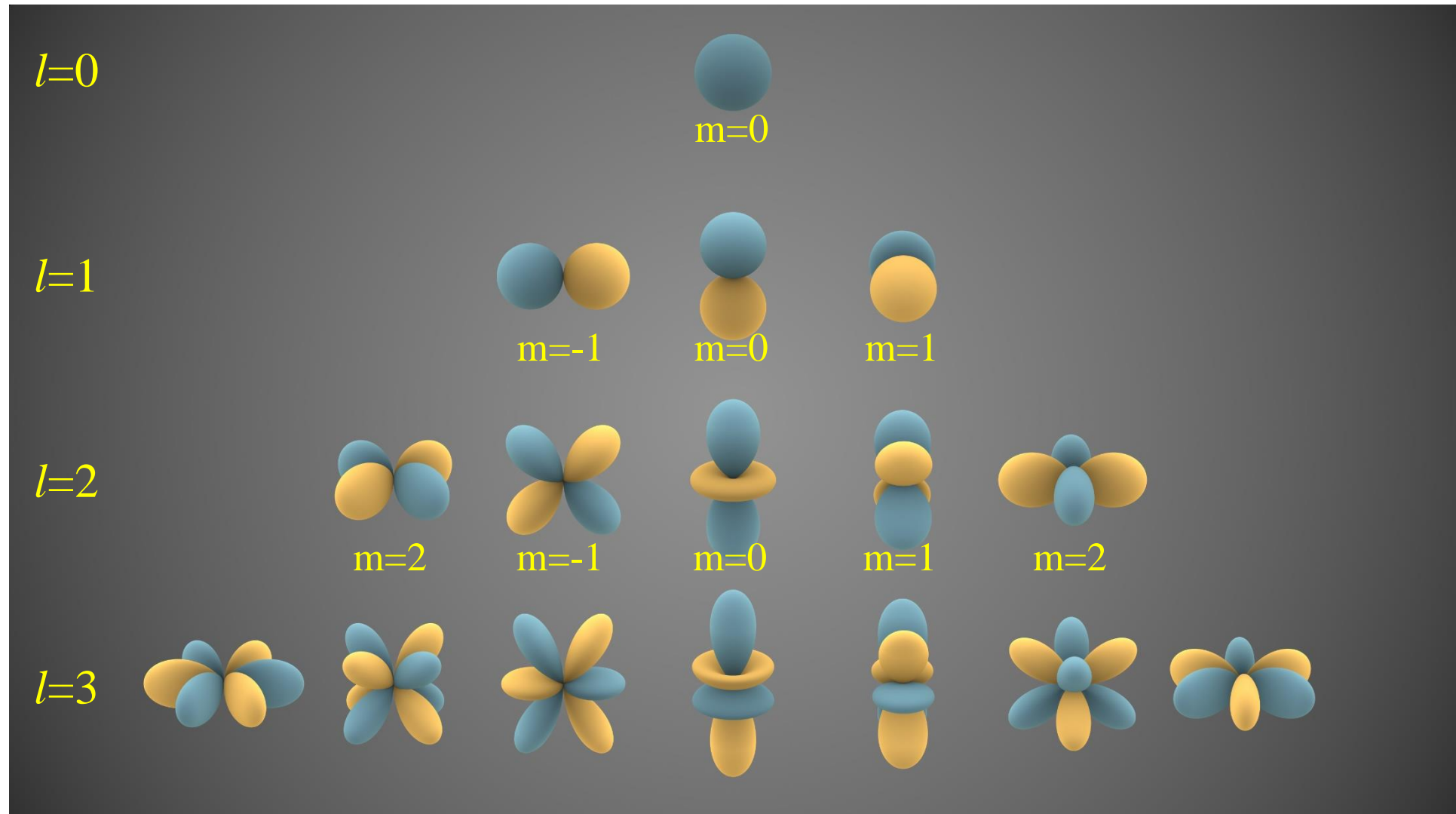


Quantum States

- 主量子數 n $n = 1, 2, 3 \dots$
- 軌道量子數 l $l = 0, 1, 2 \dots n - 1$
- 軌道磁量子數 m $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$
- 自旋磁量子數 s $s = \pm 1 / 2$

Element	Notation	n	l	m	s
Hydrogen	$1s^1$	1	0	0	$+\frac{1}{2}$ or $-\frac{1}{2}$
Helium	$1s^2$	1	0	0	$+\frac{1}{2}$ and $-\frac{1}{2}$
Lithium	$1s^2 2s^1$	2	0	0	$+\frac{1}{2}$ or $-\frac{1}{2}$
Beryllium	$1s^2 2s^2$	2	0	0	$+\frac{1}{2}$ and $-\frac{1}{2}$
Boron	$1s^2 2s^2 2p^1$	2	1	$\left. \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$m = 0, -1, +1$ $s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
Carbon	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	1		
Nitrogen	$1s^2 2s^2 2p^3$	2	1		
Oxygen	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	1		
Fluorine	$1s^2 2s^2 2p^5$	2	1		
Neon	$1s^2 2s^2 2p^6$	2	1		

Quantum States



Quantum States \leftrightarrow 房間

$n=1$
 $l=0$
 $m=0$
 $s=1/2$



$n=1$
 $l=0$
 $m=0$
 $s=-1/2$



$n=2$
 $l=0$
 $m=0$
 $s=1/2$



$n=2$
 $l=0$
 $m=0$
 $s=-1/2$



$n=2$
 $l=1$
 $m=-1$
 $s=1/2$



$n=2$
 $l=1$
 $m=-1$
 $s=-1/2$



$n=2$
 $l=1$
 $m=0$
 $s=1/2$



$n=2$
 $l=1$
 $m=0$
 $s=-1/2$



$n=2$
 $l=1$
 $m=1$
 $s=1/2$



$n=2$
 $l=1$
 $m=1$
 $s=-1/2$



Conclusion

- 光電效應 → 證明光具有粒子性 $E = h\nu$
- 電子雙狹縫干涉實驗 → 證明粒子具有波動性 $\lambda = h/p$
- 波粒二相性的觀念
- 薛丁格將古典力學能觀念和物質波結合成薛丁格波動方程式
- 無限位能井
- 波動的穿隧效應
- 氫原子模型的量子化和量子態（電子被限制）

哥本哈根詮釋

代表人物



波耳



海森堡

重要的觀點

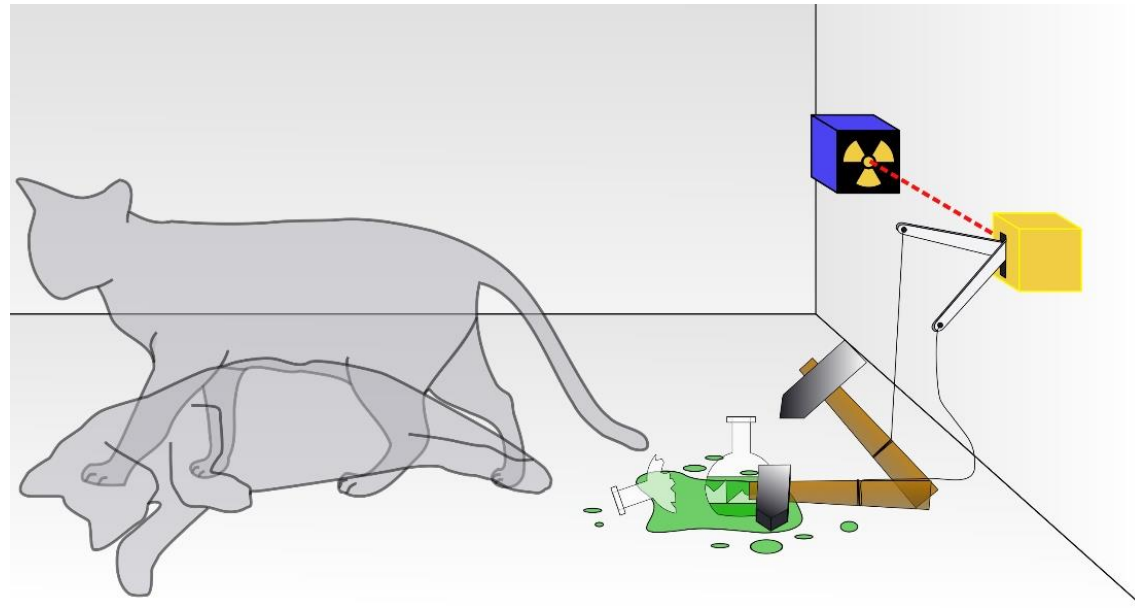
1. 一個量子系統的量子態可以用波函數來完全地表述。波函數代表一個觀察者對於量子系統所知道的全部資訊。
2. 按照玻恩定則，量子系統的描述是機率性的。一個事件的機率是波函數的絕對值平方。
3. 不確定性原理闡明，在量子系統裏，一個粒子的位置和動量無法同時被確定。
4. 物質具有波粒二象性；根據互補原理，一個實驗可以展示出物質的粒子行為，或波動行為；但不能同時展示出兩種行為。
5. 測量儀器是古典儀器，只能測量古典性質，像位置，動量等等。
6. 對應原理：大尺度宏觀系統的量子物理行為應該近似於古典行為。

薛丁格的貓

把一隻貓關在一個封閉的容器裏，內裝置一台蓋格計數器和少量放射性物質，在一小時內該物質衰變的機率為50%，不衰變的機率為50%。假若衰變事件發生了，則蓋格計數管會放電，啟動繼電器使榔頭打破裝有氰化氫的燒瓶。

問：一個小時後，貓是死還是活？

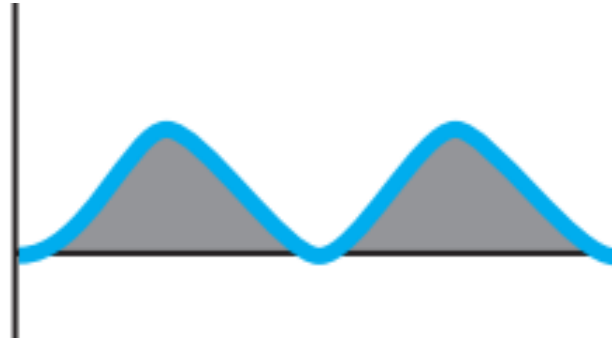
答：打開容器觀察的那一刻才知道，還沒打開前，貓處於既生既死的狀態



波函數坍塌

以無限位能井為例

測量前：



測量後(坍塌)：

