(Lecture 7) Wave Mechanics : General Theory

- **Erwin Schrődinger 波動 力學(wave mechanics) 1926. 1.**
- **Werner Heisenberg 行列 力學(matrix mechanics) 1925.**

1925. 12. E. Schrődinger 가 Klein-Gordon eq. (spin-0 입자의 상대론적 파동 방정식)을 만들었으나, 미발표.

1926. 1. Schrődinger 파동 방정식 (비상대론적 파동 방정식)
→ 미분 방정식의 고유치(eigenvalue) 문제

1926. 3. Schrődinger 는 자신의 파동 방정식과 행렬 역학(M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan)이 동등함을 증명.

1. The meaning of Ψ

- de Broglie wave in field-free (V=const or 0) space :

mass m, uniform velocity v

energy E, momentum p

The free particle is assigned a plane wave

$$\Psi(\vec{r},t) = A\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)].$$

In terms of energy E, momentum p ($E = \hbar\omega$, $p = \hbar k$)

$$\Psi(\vec{r},t) = A\exp[\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)]$$

Single particle 의 wave function 해석 : Max Born 통계론적(확률론적) 해석

: $\Psi(\vec{r},t)$ not continuous clouds of electric charges but clouds of the probability of finding a particle in a certain state → guiding field (“Führungsfeld”)

A. Einstein 의 최초 해석 Ghost field (“Gespensterfeld”) :

입자의 운동은 운동량-에너지 보존 법칙과 특정 실험에 좌우되는 경계 조건(boundary condition)만으로써 결정됨. 이들로써 주어지는 한계 내에서는 guiding field 에 의해 유지됨. 따라서 특정의 궤적을 입자가 취할 확률은 guiding field 의 intensity (absolute square)로 주어짐.

전자 산란, 회절 실험에서 물질파 (guiding field)의 intensity 가 각 점에서 전자를 발견할 확률을 결정함.

- Intensity : wave function Ψ의 amplitude 절대 자승.

complex amplitude → $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$

시각 t 에 어느 지점 부근의 부피요소 $dV=dxdydz$ 내에 입자가 존재할

확률 : $dP(x,y,z,t)=|\Psi(x,y,z,t)|^2 dV$

↑ 입자의 물질파 파동함수

→ spatial probability density (공간적 확률 밀도)

$$\frac{dP}{dV}=|\Psi(x,y,z,t)|^2$$

- Normalization :

  입자가 공간 내의 어딘가에 존재하므로 확률 밀도의 합은 1

  $1=\int \frac{dP}{dV}dV=\int_0^\infty \Psi^*\Psi dV$ 이 되도록 amplitude A 의 크기를 조절함 → 규격화 또는 정규화 (normalization)

2. The Expectation Values

- Scalar Product in Hilbert Space :

  Hilbert Space – 복소수 함수 (=상태 벡터, state vector) space 로서 그 차원은 유한 또는 무한이며, 완전(complete)한 space

  Hilbert Space 에서 scalar product 정의와 특성 :

  두 복소수 함수 $\phi(x)$, $\psi(x)$에 대해 복소수 값을 대응하는 방법

  1. 정의 : $\langle\phi|\psi\rangle=\int\phi^*(x)\psi(x)dx=\left(\int\phi(x)\psi^*(x)dx\right)^*=\langle\psi|\phi\rangle^*$

  2. 선형성(linearity) : $\langle\phi|a\psi_1+b\psi_2\rangle=a\langle\phi|\psi_1\rangle+b\langle\phi|\psi_2\rangle$,

     a, b : 복소 상수(complex constant)

  3. positive definiteness of norm : $\langle\psi|\psi\rangle=\int\psi^*(x)\psi(x)dx\ge 0$

  4. If $\langle\psi|\psi\rangle=0$ → $\psi(x)=0$

- Expectation Values :

  1) Position Coordinates

     입자가 position x 주변의 범위 dx 내에 존재할 확률= $\psi^*(x)\psi(x)dx$

     → $\langle x\rangle=\int|\psi(x)|^2 xdx=\int\psi^*(x)x\psi(x)dx$ $(=\langle\psi|x|\psi\rangle)$

     위치 함수 $f(x)$ 의 mean value :

$$\langle f(x)\rangle = \iiint |\psi(x)|^2 f(x)dx = \iiint \psi^*(x) f(x)\psi(x)dx \quad (= \langle \psi | f(x) | \psi \rangle)$$

e.g. average potential energy for $V = V(x)$

$$\langle V\rangle = \iiint |\psi(x)|^2 V dx = \iiint \psi^*(x)V(x)\psi(x)dx$$

2) Linear Momentum

expectation of momentum p_x

$$\langle p_x\rangle = \int \Psi^*(x) m\frac{dx}{dt}\Psi(x)dx \ ? \qquad \text{How to evaluate?}$$

$\Psi^*(x)\Psi(x)dx$는 p_x (= mdx/dt)가 (p_x, p_x+dp_x) 사이에 있을 확률?

→ 정의) momentum space의 wave function $\Phi(p_x)$

이 파동함수로 기술되는 입자의 momentum이 (p_x, p_x+dp_x) 범위에 있을 확률 또는 momentum space의 위치 p_x 부근의 부피요소 $d\tau_p$ (=dp_x) 내에 있을 확률 = $\Phi^*(p_x)\,\Phi(p_x)\,dp_x$

따라서, $\langle p_x\rangle = \iiint |\Phi(p_x)|^2 p_x dp_x = \iiint \Phi^*(p_x) p_x \Phi(p_x)dp_x$

$\langle p_y\rangle$, $\langle p_z\rangle$도 유사하게 표현됨.

momentum 함수 $g(\mathrm{p}_x)$의 mean value

$$\langle g(p_x)\rangle = \iiint |\Phi(p_x)|^2 g(p_x)dp_x = \iiint \Phi^*(p_x)g(p_x)\Phi(p_x)dp_x (= \langle \Phi | g(p_x) | \Phi\rangle)$$

e.g. average kinetic energy for $E_k = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

$$\langle E_k\rangle = \frac{1}{2m}\iiint \Phi^*(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\Phi d\tau_p$$

Question) 위치와 운동량 모두의 함수 e.g. $h(x, p_x)$의 기대치 계산?

(x, p_x)가 서로 독립이라면, joint probabilty density function은 각각의 density function의 곱으로 표시됨. 즉 x가 (x, $x+dx$) 구간에 있으며 동시에, p_x가 (p_x, p_x+dp_x) 구간에 있을 확률은

$|\Psi(x)|^2 dx \cdot |\Phi(p_x)|^2 dp_x$로 주어질 것이나, 사실 ($x$, p_x) 는 서로 독립적이지 못함. How to do, then? → See next section.

- $\Psi(x)$와 $\Phi(p_x)$의 관계

$\Psi(x)$: spatially confined wave function in analogy with the particle picture

= superposition of many (or infinite) momentum (or wave number) waves

⇔ 각 wave number의 기여도(amplitude)는 wave number spectrum $\Phi(p_x)$

또는 $\varphi(k)$

$\leftarrow$ 두 함수 간의 관계는 Fourier or Inverse-Fourier Transformation

$$\Phi(p_x,t)=\frac{1}{\sqrt{h}}\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi(x,t)\exp(-ik_x x)dx \quad \leftarrow \quad |\Phi(p_x)|^2 dp_x = |\varphi(k_x)|^2 dk_x ,$$

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{h}}\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi(p_x,t)\exp(+ik_x x)dp_x \qquad dp_x=\hbar dk_x \quad \therefore \Phi(p_x)=\frac{1}{\sqrt{\hbar}}\varphi(k_x)$$

- Linear momentum in configuration space

$$\langle p_x\rangle=\iiint|\Phi(p_x,p_y,p_z)|^2 p_x d\tau_p=\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi^* p_x \Phi dp_x$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi^* p_x\left[\frac{1}{\sqrt{h}}\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi(x)\exp(-ik_x x)dx\right]dp_x$$

여기서,

$$p_x=\hbar k_x, \quad \int_{-\infty}^{+\infty}\Psi(x)\exp(-ik_x x)dx=-\frac{1}{ik_x}\Psi(x)\exp(-ik_x x)\Big|_{-\infty}^{+\infty}+\frac{1}{ik_x}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial\Psi}{\partial x}\exp(-ik_x x)dx, ,$$

For bounded particle in space, $\Psi\to 0$ as $x\to+\infty$ or $-\infty$

$\exp(-ik_x x)$ remains finite as $x\to+\infty$ or $-\infty$.

$$\to \langle p_x\rangle=-i\hbar\cdot\frac{1}{\sqrt{h}}\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi^*(p_x)\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x}\exp(-ik_x x)dx\right]dp_x$$

$$=-i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\underbrace{\left[\frac{1}{\sqrt{h}}\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi^*(p_x)\exp(-ik_x x)dp_x\right]}_{\Psi^*(x)}\frac{\partial\Psi}{\partial x}dx$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi(x)dx$$

$$=\langle\Psi|p_x|\Psi\rangle \quad or \quad \langle\Phi|p_x|\Phi\rangle$$

Therefore, momentum $\vec{p}$ in configuration space

= differential operator $\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},-i\hbar\frac{\partial}{\partial y},-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)$

$\uparrow \hat{p}_x \quad \uparrow \hat{p}_y \quad \uparrow \hat{p}_z$

또한 $\langle p_x^n\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n\Psi(x)dx$

(1) Kinetic energy operator

$$\hat{T} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) = \frac{(-i\hbar)^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

(2) Angular momentum operator

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times (-i\hbar\nabla) = (-i\hbar)\vec{r} \times \vec{\nabla}$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

(3) Hamiltonian operator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})$$

3. Operators and Notations

position, momentum 의 기대치 → operator 형태의 적용 계산

→ 일반적인 (측정 가능한) 물리량 F 에 대해서 operator $\hat{F}$ 가 대응되며, 이는 대개 고전적인 량으로부터 가령 위치 x, 운동량 p 들을 각각 operator 로 대체한 함수 형태 $\hat{F}(\vec{r}, \hat{p})$ 로 표현함. 그 기대치는

$$\langle F \rangle = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(x, y, z)\hat{F}(\vec{r}, \hat{p})\Psi(x, y, z)d\tau$$

(정의) 함수 집합 U, W 를 고려. 각 집합의 element (function) u, w ($u \in U$, $w \in W$)에 대해 연속적 mapping $\hat{L}: U \to W$ 를 정의하여, $\hat{L}$ 을 operator 라 함. 따라서 $\hat{L}$ 은

$$\hat{L}(u) = \hat{L}u = w.$$

(선형성) 임의의 함수들 u_1, u_2 와 임의의 상수들 α_1, α_2 에 대해

$$\hat{L}(\alpha_1 u_1 + \alpha_2 u_2) = \hat{L}(\alpha_1 u_1) + \hat{L}(\alpha_2 u_2) = \alpha_1 \hat{L}(u_1) + \alpha_2 \hat{L}(u_2)$$

가 성립하는 operator 를 linear operator 라 함.

예) $\hat{x} = x$, $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$

nonlinear operator : sqrt i.e. $\sqrt{\alpha_1 u_1 + \alpha_2 u_2} \neq \alpha_1\sqrt{u_1} + \alpha_2\sqrt{u_2}$

- Hermitian Operator

  Linear operator $\hat{L}$ 이 적분 가능하며, 적분 영역의 경계에서 소멸하는 임의의 두 함수 Ψ_1, Ψ_2에 대해

  $$\int \Psi_1^* \hat{L} \Psi_2 d\tau = \int (\hat{L}\Psi_1)^* \Psi_2 d\tau \qquad \text{가 성립할 때}$$

  $\hat{L}$ 은 Hermitian operator 또는 self-adjoint operator 라 함.

  cf. P.A.M. Dirac : Hermitian operator = Real linear operator

  operator 자체가 real 형태가 아니고, real eigenvalue 를 가지며 물리적으로 realistic 한 operator 란 의미.

- Hermitian Operator 의 기대치

  $$\langle \hat{L} \rangle = \langle \Psi | \hat{L} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau = \int (\hat{L}\Psi)^* \Psi d\tau = \left[\int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau\right]^* = \langle \hat{L} \rangle^*$$

  i.e. $\langle \hat{L} \rangle$ is real.

- Dirac's bracket notation :

  i) scalar product of $\Psi_1(x)$, $\Psi_2(x)$: $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_1^*(x)\Psi_2(x)dx = \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$

  product of two elements $\langle \Psi_1 |$ (bra vector) and $| \Psi_2 \rangle$ (ket vector)

  bra, ket vectors = state vectors (using geometrical analogue) in linear vector space

  ii) orthogonality relation : $\int \psi_m^* \psi_n d\tau = \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$

  iii) Hermitian property :

  $$\langle \hat{L} \rangle = \langle \Psi | \hat{L} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau = \int (\hat{L}\Psi)^* \Psi d\tau = \langle \hat{L}\Psi | \Psi \rangle$$

4. Schrödinger's Wave Equation

Hint from relativistic 4-vector

$\{x_1, x_2, x_3, ict\} \leftrightarrow \{p_1, p_2, p_3, iE/c\} \leftrightarrow$

$$\{\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{p}_3, i\hat{H}/c\} \leftrightarrow (-i\hbar)\left\{\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3}, \frac{\partial}{\partial (ict)}\right\}$$

- Time-dependent equation

  Hamiltonian operator $\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

  or $\hat{H}\Psi(x,y,z,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,y,z,t)$ Time-dependent Schrödinger eq.

- Solution of the time-dependent equation

  separation of variables $\Psi(x,t) = \psi(x)\eta(t)$

  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})$ 임을 이용.

  $\hat{H}\Psi(x,y,z,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,y,z,t) \rightarrow \quad \eta(t)\hat{H}\psi(x) = \psi(x) i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\eta(t)$

  $\rightarrow \quad \frac{1}{\psi(x)}\hat{H}\psi(x) = \frac{i\hbar}{\eta(t)}\frac{\partial}{\partial t}\eta(t) = const\ (= E)$ let E

  ↑spatial function ↑time-dependent function

  $\rightarrow \quad \hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ for the space-dependent wave function

  $\rightarrow$ Eigenvalue equation

  time-dependent part $\frac{d\eta(t)}{\eta(t)} = \frac{E}{i\hbar}dt = -i\omega dt$ by letting $E = \hbar\omega$

  $\rightarrow \quad \eta(t) = \exp(-i\omega t)$ *or* $\exp(-\frac{i}{\hbar}Et)$

Question) How to get the space dependent part $\psi(x)$?

$\rightarrow$ First, know about the form of potential $V(x,y,z)$

$\rightarrow$ Then, solve the diffrential operator equation $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$

Depending on the shape of the potential, the solution is easy or difficult to get.

5. Eigenfunctions and Eigenvalues

- The time-independent Schrödinger equation

  $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ where the Hamiltonian operator(differential operator) is

  $$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}).$$

  $\rightarrow$ Eigenvalue equation; eigenvalue = E (the physical meaning is energy.)

- A general operator $\hat{F}$:
  일반적인 operator 는 미분 연산자, 적분 연산자, 미적분 연산자의 형태이거나, 또는 행렬 형태일수도 있다. 따라서 일반적인 형태의 eigenvalue equation 은

  $$\hat{F}\varphi = f\varphi$$

  이며, 여기서 φ는 operator $\hat{F}$ 의 eigenfunction(미분, 적분 연산자의 경우) 또는 eigenvector(행렬 연산자의 경우)라고 하며, f 를 φ에 대응되는 eigenvalue 함. 일반적으로 eigenfunction 들은 집합(set)을 이루며, eigenvalue 들도 집합(spectrum- discrete or continous)을 이룸.
  Operator $\hat{F}$ 가 물리적 의미를 지니며, 어떤 물리적 상태함수 φ (φ(x) 또는 $|\varphi\rangle$)가 $\hat{F}$ 의 eigenfunction 중의 하나에 해당할 때, 이를 $\hat{F}$ 의 eigenstate 에 있다고 함. 이때 $\hat{F}\varphi$는 물리량 $\hat{F}$ 의 측정에 대응되는 개념. → 측정으로 나타나는 값은?

임의의 상태 $\psi(x)$에 대한 $\hat{F}$ 의 기대값(expectation value, mean value) :
  일반적으로 $\psi(x)$가 $\hat{F}$ 의 eigenfunction이 아니라 하더라도 $\hat{F}$ 의 eigenfunction들 $\{\varphi_n\}$으로 급수 전개가 가능함(discrete eigenvalue spectrum을 가정). cf. 주기함수의 Fourier 급수 전개와 유사.

  $$\psi(x) = a_1\varphi_1(x) + a_2\varphi_2(x) + \cdots + a_n\varphi_n(x)$$

  여기서 $\psi(x)$가 normalized function 이면 전개 계수들은

  $$|a_1|^2 + |a_2|^2 + \cdots + |a_n|^2 = 1$$ 을 만족.

  이 상태에 대한 $\hat{F}$ 의 기대값 →

  $$\begin{aligned}\langle \hat{F} \rangle &= \int \psi^*(x)\hat{F}\psi(x)dx = \int dx(a_1\varphi_1^* + \cdots + a_n\varphi_n^*)\hat{F}(a_1\varphi_1 + \cdots + a_n\varphi_n) \\ &= \int dx(a_1^*\varphi_1^* + \cdots + a_n^*\varphi_n^*)(a_1\hat{F}\varphi_1 + \cdots + a_n\hat{F}\varphi_n) \\ &= \int dx(a_1^*\varphi_1^* + \cdots + a_n^*\varphi_n^*)(a_1 f_1\varphi_1 + \cdots + a_n f_n\varphi_n) \\ &= f_1|a_1|^2 + \cdots + f_n|a_n|^2\end{aligned}$$

  여기서 마지막 단계에서는 eigenfunction들 $\{\varphi_n\}$간에 orthonormality를 이용. 이 형태는 $\psi(x)$ 상태가 $\hat{F}$ 량을 측정할 경우 eigenvalue f_i가 나올 확률이 $|a_i|^2$ 임을 보여준다. 이로부터 $\hat{F}$ 의 eigenstate에 대해서는 측정으로부터 항상 (확률=1) 그 상태의 eigenvalue가 나오게 되며, 또한 그 기대치는 eigenvalue와 동일임을 알 수 있다.

Bibliography :

(Basic)

1. R.H. Dicke and J.P. Wittke, Introduction to Quantum Mechanics, Reading, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1960
2. P.T. Matthews, Introduction to Quantum Mechanics, New York, McGraw-Hill Publishing Company, 1963
3. R.L. White, Basic Quantum Mechanics, New York, McGraw-Hill Publishing Company, 1966

(Intermediate)

4. R. Eisberg and R. Resnick, Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles, 2nd Ed., New York, John Wiley & Sons Inc., 1974, 1985
5. L.I. Schiff, Quantum Mechanics, 3rd Ed., Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd, 1955, 1968
6. A. Messiah, Quantum Mechanics, Vol. I, II, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1962
7. J.J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics, Menlo Park, The Benjamin/ Cummings Publishing Company, Inc., 1985
8. R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, The Feynman Lectures on Physics, Vol. III Quantum Mechanics, Reading, Addison-Wesley Publishing Company, 1965

(Advanced)

9. J.J. Sakurai, Advanced Quantum Mechanics, Menlo Park, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1967
10. L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Quantum Mechanics Non-Relativistic Theory, 3rd Ed., Transl. by J.B. Sykes and J.S. Bell, Oxford, Pergamon Press, 1977
11. P.A.M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, 4th Ed., Oxford, Clarendon Press, 1958
12. J. von Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin, Julius Springer-Verlag, 1932, (English translation : Mathematical Foundations of Quantum Mechanics, transl. by R. T. Beyer, Princeton, Princeton University Press, 1955)
13. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2nd Ed., Hirzel, Leipzig, 1930 (English translation : The Theory of Groups and Quantum Mechanics, transl. by H. P. Robertson, New York, Dover Publication, Inc., 1950)