บทที่ 2

สมการชเรอดิงเงอร์

ในบทนี้จะกล่าวถึงการเคลื่อนของอนุภาคภายใต้สนามของแรงที่อยู่ในรูปของพลังงานศักย์โดยไม่คิดถึงผลจากสัมพัทธภาพ ปริมาณต่าง ๆของการเคลื่อนที่จะอยู่ในรูปของสมการดิฟเฟอเรนเชียล สมการคลื่นของชเรดิงเงอร์จะเริ่มจากการประยุกต์สำหรับปัญหาการเคลื่อนที่ใน 1 มิติ ผลเฉลยของสมการจะประกอบด้วยข้อมูลนี้

1. โครงสร้างของสมการคลื่น
2. สภาวะขอบ
3. ความต่อเนื่อง
4. ความหมายทางฟิสิกส์

ผลเฉลยจากสมการคลื่นต้องสอดคล้องและสามารถอธิบายผลจากการทดลองได้ อย่างไรก็ตามสมการคลื่นดังกล่าวไม่ได้สร้างขึ้นมาจากการพิจารณาผลจากการทดลอง จึงต้องมีการสร้างทฤษฎีขึ้นมาก่อน

2.1 การพัฒนาสมการคลื่น

สมการคลื่นของชเรอดิงเงอร์จะให้คำตอบเกี่ยวกับแอมปลิจูดแล้วยังบอกคุณสมบัติอื่นๆ ของคลื่นอีกด้วย

คลื่นเคลื่อนที่ฮาร์โมนิก(Traveling harmonic waves)

อันดับแรกเราจะพิจารณาฟังก์ชัน 1 มิติ ที่อยู่ในรูป $\psi(x,t)$ สำหรับคลื่นเคลื่อนที่ฮาร์โมนิกที่ต่อเนื่องจะมีความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและโมเมนตัม พลังงานกับความถี่ในเทอมของค่าคงที่ $\hbar$ คือ

$$p = \hbar k \qquad \text{และ} \qquad E = \hbar \omega$$

โดยที่ $k = \dfrac{2\pi}{\lambda}$ และ $\omega = 2\pi\nu$

ฟังก์ชันคลื่น $\psi(x,t)$ จะแทนอนุภาคที่เคลื่อนที่ในแนวแกน x โดยที่อาจจะอยู่ในรูป

$$\cos(kx-\omega t) \qquad \sin(kx-\omega t) \qquad e^{i(kx-\varpi t} \qquad e^{-i(kx-\varpi t)}$$

หรือผลรวมของเทอมดังกล่าว ซึ่งผลการทดลองของเดวิสสัน เจอร์เมอร์และทอมสัน ยืนยันคุณสมบัติของกลุ่มคลื่นที่ใช้แทนอนุภาค

สิ่งจำเป็นสำหรับสมการคลื่น

จะต้องมีผลเฉลยเป็นคลื่นฮาร์มอนิคหรือคลื่นอื่นๆที่มีคุณสมบัติที่สำคัญอยู่ 2 ข้อ คือ

1. มีคุณสมบัติเชิงเส้นซึ่งจะทำให้การเลี้ยวเบนและการเป็นกลุ่มคลื่น
2. จะต้องประกอบด้วย h , m และ q ไม่ใช่ p, E, k และ f

เพราะว่าจะทำให้ได้ผลเฉลยที่สามารถซ้อนทับ (superimpose) กันได้

พิจารณาสมการคลื่นใน 1 มิติ

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = \gamma\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$ เมื่อ γ คือรากที่สองของความเร็วคลื่น

ผลเฉลยของคลื่นฮาร์โมนิกจะสอดคล้องกับสมการคลื่นข้างบนเมื่อ

$$\gamma = \frac{\omega^2}{k^2} = \frac{E^2}{p^2} = \frac{p^2}{4m^2}$$ เมื่อ m คือมวลของอนุภาค

เนื่องจาก γ ประกอบด้วยเทอมของ E หรือ p จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้กับสมการคลื่น

2.2 สมการคลื่นใน 1 มิติ

เราจะหาสมการคลื่นที่เหมาะสมสำหรับคลื่นที่เคลื่อนที่ในแนวแกน x โดยคำนึงถึงตัวแปรต่างๆคือผลคูณของฟังก์ชัน k และ ω บางครั้งต้องคำนึงถึงการเปลี่ยนแปลงระหว่าง sine กับ cosine ด้วย ดังนั้นจากความสัมพันธ์ของ $E = \frac{p^2}{2m}$ ซึ่งเทียบเท่ากับ $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$ ดังนั้นสมการที่เหมาะสมควรจะเป็น

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = \gamma \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} \qquad \text{ถ้าเราเลือก} \qquad \gamma = \frac{i\omega}{k^2} = \frac{i\hbar E}{p^2} = \frac{i\hbar}{2m}$$

จะได้ สมการชเรอดิงเจอร์ใน 1 มิติ ของอนุภาคอิสระมวล m คือ

$$i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$

เนื่องจากคำตอบของสมการคลื่นจะอยู่ในรูปของจำนวนเชิงซ้อน เพื่อให้มีความหมายทางฟิสิกส์สามารถอธิบายได้ในรูปของจำนวนจริงจึงต้องเขียนในรูปของ ψ

การขยายเป็น 3 มิติ

ในการขยายจาก 1 มิติ เป็น 3 มิติ เราจะเขียน $p = \hbar k$ เมื่อ $k = |k| = \frac{2\pi}{\lambda}$ k เราเรียกว่า เวกเตอร์ความถี่ (Propagation vector) ตัวอย่างของฟังก์ชันคลื่นคือ $\exp i(k.r - \omega t)$ เมื่อ r เป็นเวกเตอร์บอกตำแหน่ง

ดังนั้นสมการชเรอดิงเจอร์ใน 3 มิติ คือ

$$i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi$$

สมการของพลังงาน

$$\mathrm{E} = \frac{p^2}{2m}$$

สำหรับอนุภาคอิสระ พลังงานและโมเมนตัมแทนด้วย

$$\mathrm{E} \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \qquad \text{และ} \qquad p \rightarrow -i\hbar\nabla$$

ในตอนต่อไปจะแสดงให้เห็นว่า ความสัมพันธ์ดังกล่าวใช้กับอนุภาคที่ไม่เป็นอิสระได้อีกด้วย

2.3 เมื่อมีแรงเข้ามาเกี่ยวข้อง

เมื่อมีแรงภายนอกเข้ามาเกี่ยวข้องกับอนุภาคเช่น แรงแม่เหล็กไฟฟ้า แรงโน้มถ่วง หรือแรงนิวเคลียร์ ซึ่งเราสามารถเขียนได้เป็น

$$F(r,t) = -\nabla V(r,t)$$

ทำให้ได้พลังงานรวม $$\mathrm{E} = \frac{p^2}{2m} + V(r,t)$$

โดยเทอมที่ 1 คือ พลังงานจลน์ เทอมที่ 2 คือ พลังงานศักย์ของอนุภาค เนื่องจาก V ไม่ขึ้นกับ p หรือ E ดังนั้นจะได้สมการในรูปทั่วไปคือ

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(r,t)\psi$$

เป็นสมการชเรอดิงเงอร์ของอนุภาคมวล m เคลื่อนที่ภายใต้สนามศักย์ $V(r,t)$

ก. ฟังก์ชันคลื่น $\psi(r,t)$ จะต้องสามารถมีค่ายกกำลังสองแล้วอินทิเกรตได้ นั่นคือ $\int |\psi(r,t)|^2 d^3r$ ต้องมีค่าจำกัด (finite)

ข.ค่าคงที่นอร์แมลไลซ์หาได้จาก $\frac{1}{c} = \int |\psi(r,t)|^2 d^3r$ เมื่อ c เท่ากับ 1 เรียกว่า ฟังก์ชันถูกนอร์มอลไลซ์

2.4 การนอร์แมลไลซ์ของฟังก์ชันคลื่น

$$\int |\psi(r,t)|^2 d^3r = 1$$

โดยอินทิกรัลข้างบนเป็นอินทิกรัลตลอดปริภูมิ ถ้า ψ แทนฟังก์ชันคลื่นของอนุภาค อินทิกรัลข้างบนจะหาค่าได้ (converges)

แต่ถ้า $\psi \quad \exp i\left(k.r - \omega t\right)$ อินทิกรัลข้างบนจะไม่สามารถหาค่าได้ยกเว้นถ้าเป็นอินทิกรัลที่จำกัดขอบเขต การนอร์มอลไลซ์จะไม่ขึ้นกับเวลา

กฎการอนุรักษ์ความน่าจะเป็น

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{\Omega} p(r,t)d^3r = \int_{\Omega} \psi^*(\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi)d^3r$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\int_{\Omega}[\psi^*\nabla^2\psi - (\nabla^2\psi^*)\psi]d^3r$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\int_{\Omega}\nabla\cdot[\psi^*\nabla\psi - (\nabla\psi^*)\psi]d^3r$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\int_{A}[\psi^*\nabla\psi - (\nabla\psi^*)\psi]dA$$

สมการสุดท้ายอาศัยทฤษฎีบทของกรีน (Green) เมื่อ A คือบริเวณขอบของพื้นผิวทั้งหมด และ $[\,]_n$ เป็นองค์ประกอบของเวกเตอร์ที่อยู่ในวงเล็บ ในทิศตั้งฉากกับผิวของ dA

กำหนดให้

$$S(r,t) = \frac{i\hbar}{2m}[\psi^* \nabla \psi - \nabla \psi^* \psi]$$

จะได้
$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{\Omega} p(r,t) d^3r = -\int_{\Omega} \nabla \cdot S d^3r = -\int_{A} S_n dA$$

ในกรณีของกลุ่มคลื่น ซึ่ง ψ เมื่อ r มีค่ามากและอินทิเกรตมีค่าจำกัดจะทำให้อินทิกรัลของพื้นผิวมีค่าเป็นศูนย์ กรณีฟังก์ชันคลื่นอยู่ในรูปเอ็กโพเน็นเชียล

ความหนาแน่นกระแสความน่าจะเป็น (Probability current density)

จากสมการ
$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{\Omega} p(r,t) d^3r = -\int_{\Omega} \nabla \cdot S d^3r = -\int_{A} S_n dA$$
ยังได้ความสัมพันธ์แบบดิฟเฟอเรนเชียลว่า

$$\frac{\partial p(r,t)}{\partial t} + \nabla \cdot S(r,t) = 0$$

เมื่อ $S(r,t)$ เป็น ความหนาแน่นกระแสความน่าจะเป็น

$(\frac{i\eta}{2m}\nabla)$ เป็น ออฟเพอเรเตอร์ของความเร็ว (velocity operator)

จะได้ว่า $S(r,t)$ = ส่วนจริงของ $(\psi^* \frac{\eta}{im} \nabla \psi)$

$S(r,t)$ จะบอกปริมาณฟลักของอนุภาคโดยเฉลี่ย รอบจุด r ในเวลา t ใดๆ

2.5 สรุปสมการชเรอดิงเงอร์

สำหรับอนุภาคมวล m ภายใต้ศักย์ $V(r,t)$

$$i\hbar \frac{\partial \psi (r,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \psi (r,t)}{2m} + V(r,t)\psi (r,t)$$

เมื่อ ∇^2 = ตัวดำเนินการลาปาส (Laplacian operator)

$$= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

คุณสมบัติที่สำคัญของสมการชเรอดิงเงอร์ คือ

ก. ถ้า $\psi(r,t)_1, \psi(r,t)_2, \psi(r,t)_3, ..., \psi(r,t)_n$ เป็นผลเฉลยของสมการแล้ว $\psi = \sum_{\alpha=1}^{n} \alpha_i \psi(r,t)$ จะเป็นผลเฉลยของสมการด้วย

ข. สมการชเรอดิงเงอร์เป็นสมการที่ขึ้นกับเวลา ดังนั้น สถานะที่ t_0 จะใช้ในการหาสถานะที่เวลา t ใดๆ

อนุภาคภายใต้ศักย์ที่ไม่ขึ้นกับเวลา

ฟังก์ชันคลื่นของอนุภาคภายใต้ศักย์ซึ่งไม่ขึ้นกับเวลาจะเป็นผลเฉลยของสมการชเรอดิงเงอร์

$$i\hbar \frac{\partial \psi (r,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \psi (r,t)}{2m} + V(r,t)\psi (r,t)$$

อาศัย การแก้สมการแบบแยกตัวแปร (separation of variables)

ให้ $\psi(r,t) = \phi(r)x(t)$

เมื่อ $x(t) = Ae^{-i\omega t}$, ω เป็นค่าคงที่ใดๆ (จะพิสูจน์ต่อไป)

$\phi(r)$ เป็นผลเฉลยของสมการ $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(r) + V(r)\phi(r) = \hbar\omega\phi(r)$

เมื่อ $\hbar\omega$ เป็นพลังงานของสถานะ (state) E สมการข้างบนนี้เป็นสมการชเรอดิงเงอร์ ซึ่งฟังก์ชันคลื่นจะอยู่ในรูป

$$\psi(r,t) = \phi(r)e^{-i\omega t} = \phi(r)e^{-iEt/\hbar}$$

เรียกว่า ผลเฉลยอยู่นิ่ง (stationary solution) ของสมการชเรอดิงเจอร์ เพราะว่าความหนาแน่นความน่าจะเป็น ในกรณีนี้จะไม่ขึ้นกับเวลา

สมมติว่าที่เวลา $t = 0$ เรามี $\psi(r,0) = \sum_n \phi_n(r)$

เมื่อ $\phi_n(r)$ เป็น ส่วนที่เกิดในที่ว่าง (spatial part) ของสภาวะนิ่งจากการซ้อนทับ

$$\psi(r,t) = \sum \phi(r)e^{-i\omega_n t}$$

สำหรับอนุภาคอิสระ (free particle) ซึ่ง $V(r,t) = 0$ ผลเฉลยของสมการชเรอดิงเจอร์จะอยู่ในรูป

$$\psi(r,t) = Ae^{i(k.r-\omega t)}$$

เมื่อ A เป็นค่าคงที่ และ $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$ ผลเฉลยในรูปนี้เรียกว่าคลื่นระนาบ (plane wave) เนื่องจาก $\psi(r,t)$ ที่เป็นคลื่นระนาบไม่สามารถที่จะยกกำลังสองและอินทิเกรตได้ จึงไม่สามารถใช้แทนอนุภาคได้ นอกจากว่าจะนำคลื่นระนาบอื่นหลายๆอันมาซ้อนทับกันจึงจะสามารถยกกำลังสองแล้วอินทิเกรตได้ แล้วใช้แทนอนุภาคได้

$$\psi(r,t) = \frac{1}{2\pi^{3/2}}\int g(k)e^{i[k.r-\omega kt]}dk$$

ฟังก์ชันคลื่นในรูปนี้เรียกว่า กลุ่มคลื่น (wave packet)

สำหรับใน 1 มิติ

$$\psi(r,t) = \frac{1}{2\pi^{1/2}}\int g(k)e^{i[k.x-\omega kt]}dk$$

2.6 ผลคูณสเกลาร์ของฟังก์ชันคลื่น : ตัวดำเนินการ

ผลคูณสเกลาร์ของ $\phi(\vec{r})$ และ $\psi(\vec{r})$ คือ

$$(\phi,\psi) = \int \phi(\vec{r})\psi(\vec{r})d^3r$$

ตัวดำเนินการ A กระทำกับฟังก์ชันคลื่น $\psi(\vec{r})$ จะทำให้ได้ฟังก์ชันคลื่น $\psi(\vec{r})$ ตัวดำเนินการชนิดนี้เป็นชนิดเชิงเส้น(linear) ถ้า α_1,α_2 เป็นจำนวนเชิงซ้อนจะได้ว่า

$$A[\alpha_1\psi_1(\vec{r}) + \alpha_2\psi_2(\vec{r})] = \alpha_1 A\psi_1(\vec{r}) + \alpha_2 A\psi_2(\vec{r})$$

ตัวดำเนินการที่สำคัญแบ่งเป็น 2 กลุ่ม

1. ตัวดำเนินการสปาเทียล (spatial operators) x, y, z

$$X\psi(x,y,z,t) = x\psi(x,y,z,t)$$
$$Y\psi(x,y,z,t) = y\psi(x,y,z,t)$$
$$Z\psi(x,y,z,t) = z\psi(x,y,z,t)$$

2. ตัวดำเนินการโมเมนตัม (momentum operators) p_x, p_y, p_z

$$p_x\psi(x,y,z,t) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,y,z,t)$$

$$p_y\psi(x,y,z,t) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}\psi(x,y,z,t)$$

$$p_z\psi(x,y,z,t) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\psi(x,y,z,t)$$

ค่าเฉลี่ยของตัวดำเนินการ ในสเตท $\psi(\vec{r})$ คือ

$$\langle \ddot{A} \rangle = \int \psi^*(\vec{r})[A\psi(r^*)]d^3r$$

รากของค่าเบี่ยงเบนกำลังสองเฉลี่ย(root mean square derviation)

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$ เมื่อ A^2 เป็นตัวดำเนินการของ $A.A$

พิจารณาตัวดำเนินการที่เรียกว่า แฮมมิลโทเนียน ของอนุภาค

$$\mathrm{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r},t) \equiv \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r},t)$$

เมื่อ $p^2 = p_x{}^2 + p_y{}^2 + p_z{}^2$

จะได้ $$i\eta\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = H\psi(\vec{r},t)$$

ถ้าพลังงานศักย์ไม่ขึ้นกับเวลา จะได้ว่า

$$H\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$$

เมื่อ E เป็น ค่าจริง เรียกว่า พลังงานของสถานะ

สมการสุดท้ายนี้คือ สมการค่าไอเกน (eigenvalue equation) จะแสดงพลังงานที่เป็นไปได้ ของตัวดำเนินการ H

2.7 ความหนาแน่นความน่าจะเป็นและกระแสความน่าจะเป็น (Probability density and probability current)

พิจารณาอนุภาคที่อธิบายโดยฟังก์ชันคลื่น $\psi(r,t)$

ความหนาแน่นความน่าจะเป็นมีค่าดังนี้

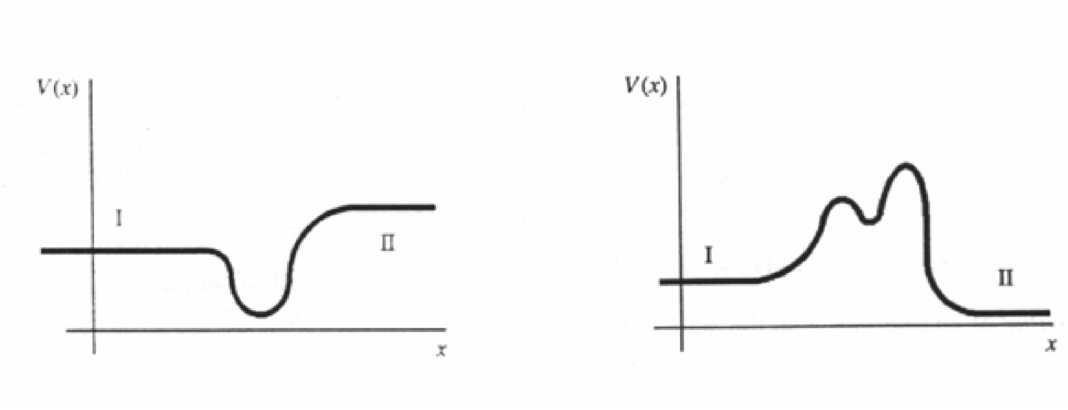
$\rho(\vec{r},t) = \left|\psi(\vec{r},t)\right|^2$ ที่เวลา t โอกาส $d\rho(\vec{r},t)$ ในการพบอนุภาคภายในปริมาตร d^3r ที่ตำแหน่ง r มีค่าเท่ากับ

$$dp(\vec{r},t) = \rho(\vec{r},t)d^3r$$

อินทิเกรต $\rho(\vec{r},t)$ ทั่วปริภูมิจะมีค่าคงที่ทุกช่วงเวลา แต่ไม่ได้หมายความว่า $\rho(\vec{r},t)$ จะไม่ขึ้นกับ t ทุกๆจุดของ r อย่างไรก็ตามเราสามารถเขียนความอนุรักษ์ของความน่าจะเป็น (conservation of probability) ในรูปสมการต่อเนื่อง(continuity equation)

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t) + \overrightarrow{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r},t) = 0$$

พิจารณาบริเวณสองบริเวณที่ถูกกั้นด้วยศักย์ขั้น(potential step) หรือศักย์กั้น (potential barrier)



รูปที่ ก) ศักย์ขั้น ข) ศักย์กั้น

สมมติว่าอนุภาคเคลื่อนที่จากบริเวณ I ผ่านศักย์ขั้นหรือศักย์กั้นไปยังบริเวณ Π ในกรณีทั่วไปสเตทนิ่งที่อธิบายสภาวะนี้จะมี 3 ส่วนในบริเวณที่ I จะประกอบด้วยคลื่นที่เข้ามา(imaginary wave) โดยมี กระแสความน่าจะเป็น J_I และ คลื่นสะท้อน (reflection wave) ที่มีกระแสความน่าจะเป็น J_R

ในบริเวณที่ Π จะมีคลื่นทะลุผ่าน (transmitted wave)ซึ่งมีกระแสความน่าจะเป็น J_T

โดยที่ สัมประสิทธิ์การสะท้อน (reflection coefficient) $R = \left|\dfrac{J_R}{J_I}\right|$

สัมประสิทธิ์การทะลุผ่าน (transmission coefficient) $T = \left|\dfrac{J_T}{J_I}\right|$

ตัวอย่าง2.1 กำหนดฟังก์ชันคลื่น

$$\psi(x,t) = [Ae^{ipx/\hbar} + Be^{-ipx/\hbar}]e^{-ip^2t/2m\hbar}$$

จงหากระแสความน่าจะเป็น (probability current)

วิธีทำ กระแสความน่าจะเป็น

$$j(x,t) = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\psi)$$

$$\psi^*(x,t) = [A^* e^{-ipx/\hbar} + Be^{ipx/\hbar}]e^{ip^2t/2m\hbar}$$

$$\begin{aligned} j(x,t) &= \frac{\hbar}{2mi}[(A^* e^{-ipx/\hbar} + B^* e^{ipx/\hbar})(\frac{ip}{\hbar}Ae^{ipx/\hbar} - \frac{ip}{\hbar}Be^{-ipx/\hbar}) \\ &\quad - (-\frac{ip}{\hbar}A^* e^{-ipx/\hbar} + \frac{ip}{\hbar}B^* e^{ip/\hbar})(Ae^{ipx/\hbar} + Be^{-ipx/\hbar})] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{p}{2m}[(|A|^2 - A^*Be^{-2ipx/\hbar} + AB^*e^{2ipx/\hbar} - |B|^2) \\ &\quad - (-|A|^2 - A^*Be^{-2ipx/\hbar} + AB^*e^{2ipx/\hbar} + |B|^2)] \end{aligned}$$

$$= \frac{p}{m}(|A|^2 - |B|^2)$$

2.8 ค่าคาดหมาย (expectation value)

ค่าคาดหมายหรือค่าเฉลี่ยของความน่าจะเป็น เช่น ค่าคาดหมายของตำแหน่ง

$$\left\langle \vec{r} \right\rangle = \int \vec{r}\, p(\vec{r}, t)\, d^3 r$$

$$= \int \psi^*(\vec{r},t)\vec{r}\psi(\vec{r},t) d^3 r$$

หรือ เขียนแยกทีละแกนจะได้ว่า

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi d^3 r$$
$$\langle y \rangle = \int \psi^* y \psi d^3 r$$
$$\langle z \rangle = \int \psi^* z \psi d^3 r$$

$$\langle V \rangle = \int v(\vec{r},t) p(\vec{r},t) d^3 r$$
$$= \int \psi^*(\vec{r},t) V(\vec{r},t) \psi(\vec{r},t) d^3 r$$

ค่าเฉลี่ยหรือค่าคาดหมายของพลังงานรวม

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle + \langle V \rangle$$

$$\left\langle i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right\rangle + \langle V \rangle$$

$$\langle E \rangle = \int \psi^* i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3 r$$

ค่าเฉลี่ยหรือค่าคาดหมายของโมเมนตัม

$$\langle p \rangle = \int \psi^* (-i\hbar) \vec{\nabla} \psi d^3 r$$

หรือเขียนแยกทีละแกนได้ว่า

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} d^3 r$$

$$\langle p_y \rangle = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial y} d^3 r$$

$$\langle p_z \rangle = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} d^3 r$$

2.9 ทฤษฎีเออเรนเฟส (Ehrenfest's theorem)

การเคลื่อนที่ของกลุ่มคลื่นจะสอดคล้องกับการเคลื่อนที่ของอนุภาคแบบเดิม เมื่อการเปลี่ยนแปลงของพลังงานศักย์มีค่าเพียงเล็กน้อย ถ้าเราหมายความว่า ตำแหน่งและโมเมนตัมของกลุ่มคลื่นเป็นค่าเฉลี่ยหรือค่าคาดหมายของปริมาณเหล่านั้น เราสามารถแสดงได้ว่าการเคลื่อนที่แบบเดิมและแบบควอนตัมจะเหมือนกัน องค์ประกอบของความเร็วก็คืออัตราการเปลี่ยนของค่าเฉลี่ยของค่าคาดหมายของตำแหน่งเมื่อเทียบกับเวลา ดังนั้นถ้า x ขึ้นกับเวลาเท่านั้นเราสามารถเขียนได้ว่า

$$\frac{d}{dx}\langle x \rangle = \frac{d}{dx}\int \psi^* x \psi d^3 r = \int \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3 r + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi d^3 r$$

แทนค่า

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi$$

จะได้ว่า

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle = \frac{i\hbar}{2m}\int[\psi * x(\nabla^2\psi) - (\nabla^2\psi^*)x\psi]d^3r$$

ใช้อินทิเกรตทีละส่วนกับเทอมที่ 2 จะได้ว่า

$$\int(\nabla^2\psi^*)x\psi d^2r = -\int(\nabla\psi^*)\nabla(x\psi)d^3r + \int_A(x\psi\nabla\psi^*)_n dA$$

เนื่องจากที่ระยะไกลไม่มีกลุ่มคลื่นอินทิเกรตของเทอมที่สองมีค่าเป็นศูนย์ จะได้ว่า

$$\int(\nabla^2\psi^*)x\psi d^2r = \int(\nabla^2\psi^*)(x\psi)d^3r$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle x\rangle &= \frac{i\hbar}{2m}\int\psi^*[x\nabla^2\psi - \nabla^2(x\psi)]d^3r\\ &= -\frac{i\hbar}{m}\int\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}d^3r\\ &= \frac{1}{m}\langle p_x\rangle\end{aligned}$$

เราจะเห็นว่าค่าคาดหมายของตำแหน่งจะเป็นจำนวนจริงเสมอทำให้ค่าคาดหมายของโมเมนตัมเป็นจำนวนจริงด้วย เมื่อ ψ เป็นตัวแทนของกลุ่มคลื่นที่ใช้แทนอนุภาค
ในทำนองเดียวกันเราสามารถคำนวณอัตราการเปลี่ยนแปลงของโมเมนตัมของอนุภาคเมื่อเทียบกับเวลาได้

$$\frac{d}{dt}\langle p_x\rangle = -i\hbar\frac{d}{dt}\int\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}d^3r$$

$$= -i\hbar\left(\int\psi^*\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial t}d^3r + \int\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial x}d^3r\right)$$

$$= -\int\psi^*\frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi\right)d^3r + \int\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^* + V\psi\right)\frac{\partial\psi}{\partial x}d^3r$$

$$= -\int \psi^* [\frac{\partial}{\partial x}(\nabla \psi) - V\frac{\partial \psi}{\partial x}] d^3 r$$

$$= -\int \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi d^3 r = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle$$

เมื่อเราเทียบกับสมการการเคลื่อนที่ของอนุภาคจะได้ว่า

$$\frac{dr}{dt} = \frac{p}{m} \qquad\qquad \frac{dp}{dt} = -\nabla V$$

ทฤษฎีบทของเออเรนเฟสแสดงให้เห็นถึงความสอดคล้องกันระหว่างการเคลื่อนของกลุ่มคลื่นและอนุภาคแบบเดิมเมื่อค่าคาดหมายเป็นตัวแทนที่ดีของการแปรผันแบบเดิม โดยทั่วไปเราจะไม่คิดข้อจำกัดเกี่ยวกับขนาดของอนุภาคและโครงสร้างภายในของกลุ่มคลื่น

ตัวอย่าง 2.2 จงแสดงว่า ก) $\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \frac{\langle p\rangle}{m}$ และ ข) $\frac{d(p)}{dt} = \frac{\langle -dv\rangle}{dx}$
เมือ $\langle x\rangle$ และ $\langle p\rangle$ เป็นค่าเฉลี่ยของโคออร์ดิเนตของโมเมนตัมของอนุภาค และ $\langle dv/dx\rangle$ เป็นค่าเฉลี่ยของแรงที่กระทำกับอนุภาค จาก 2 สมการนี้สามารถทำอยู่ในรูปออฟเพอเรเตอร์ ซึ่งเรียกว่าทฤษฎีเออเรนเฟส

วิธีทำ ก) สมมุติว่าใช้ $\psi(x,t)$ แทนอนุภาค

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

และ

$$\frac{\partial \psi^*(x,t)}{\partial t} = \frac{-i\hbar}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar}V(x)\psi(x,t)$$

$\int |\psi(x,t)|^2 dx$ จะต้องมีค่าจำกัด (finite)

จากทฤษฎี $$\lim_{x\to\infty}\left|\psi(x,t)\right|^2 = \lim_{x\to-\infty}\left|\psi(x,t)\right|^2$$

$$\lim_{x\to\infty}\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = \lim_{x\to-\infty}\left|\psi(x,t)\right|^2 = 0$$

ดังนั้น $$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \frac{d}{dt}\int_{\infty}\psi^*(x,t)\psi(x,t)\,dx$$

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \int_{-\infty}\frac{\partial\psi^*(x,t)}{\partial t}x\psi(x,t)\,dx + \int_{-\infty}\psi^*(x,t)\,x\frac{\partial\psi}{\partial t}dx$$

แทนด้วยสมการชเรอดิงเงอร์

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \frac{i\hbar}{2m}\int_{-\infty}\frac{\partial^2\psi^*(x,t)}{\partial x^2}x\psi(x,t)\,dx + \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}\psi^*V(x)\psi dx$$

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

$$= -\frac{i\hbar}{2m}\lim_{\zeta\to\infty}\left[\int_{-\zeta}\frac{\partial^2\psi^*(x,t)}{\partial x^2}x\psi(x,t)\,dx + \frac{i}{\hbar}\int_{-\zeta}\psi^*(x,t)\,x\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}dx\right]$$

อินทิเกรตทีละส่วน

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt}=-\frac{i\hbar}{2m}\lim_{\zeta\to\infty}\left\{\left[\frac{\partial\psi^*}{\partial x}x\psi\right]^{\zeta}-\int_{-\zeta}\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\frac{\partial[x\psi]}{\partial x}dx-\left[\psi^* x\frac{\partial\psi}{\partial t}\right]^{\zeta}+\int_{-\zeta}\frac{\partial\left[\psi^* x\right]}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}dx\right\}$$

เทอมแรกและเทอมที่สาม จะเป็นศูนย์

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt}=-\frac{i\hbar}{2m}\lim_{\zeta\to\infty}\left\{\left[\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi dx\right]-\int_{-\zeta}\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}dx+\int_{-\zeta}\frac{\partial\psi x}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}dx+\int_{-\zeta}\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}dx\right\}$$

อินทิเกรตเทอมแรกโดยใช้การอินทิเกรตทีละส่วน

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt}=-\frac{i\hbar}{2m}\lim_{\zeta\to\infty}\left\{\int_{-\zeta}-\left[\psi^*\psi\right]+2\int_{-\zeta}\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}dx\right\}$$

$$=\frac{1}{m}\int_{\infty}\psi^*\frac{\hbar\partial\psi}{i\partial x}dx$$

$$=\frac{1}{m}\langle p\rangle$$

ข) ให้

$$\frac{d\langle p\rangle}{dt}=\frac{d}{dt}\int_{-\infty}\psi^*(x.t)\frac{\hbar\partial\psi}{i\partial x}(x.t)dx$$

$$=\frac{\hbar}{i}\int_{-\infty}\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial x}+\hbar\int_{-\infty}\psi^*\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial x}dx$$

สลับการดิฟเฟอเรนซิเอท ของเทอมที่สอง และจากสมการชเรอดิงเงอร์

$$\frac{d\langle p\rangle}{dt}=\frac{-\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}\frac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2}\frac{\partial\psi}{\partial x}+\int_{-\infty}V(x)\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}dx+\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}\psi^*\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}-\int_{-\infty}\psi^*\frac{\partial\left[V(x)\psi\right]}{\partial x}dx$$

อินทิเกรตทีละส่วนเทอมแรก

$$I = \int_{-\infty} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}\frac{\partial \psi}{\partial x}dx$$
$$= \lim_{\zeta\to\infty}\left\{\left[\frac{\partial \psi^*}{\partial x}\frac{\partial \psi}{\partial x}\right]^{\zeta} - \int_{-\zeta} \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}dx\right\}$$
$$= \lim_{\zeta\to\infty}\left\{-\int_{-\zeta} \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}dx\right\}$$

อินทิเกรตทีละส่วนอีกครั้งหนึ่งจะได้

$$I = \lim_{\zeta\to\infty}\left\{\left[-\psi^*(x,t)\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}(x,t)\right]^{\zeta} - \int_{-\zeta}\psi^*(x,t)\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}(x,t)\,dx\right\}$$
$$= \int_{-\infty}\psi^*(x,t)\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}(x,t)\,dx$$

ดังนั้น

$$\frac{d\langle p\rangle}{dt} = \int_{-\infty} V(x)\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}dx - \int_{-\infty}\psi^*\frac{\partial V(x)}{\partial x}\psi dx - \int_{-\infty}\psi^* V(x)\frac{\partial \psi}{\partial x}dx$$
$$= \frac{\langle -dV\rangle}{dx}$$

ตัวอย่างที่ 2.3 กำหนดให้กลุ่มคลื่น 1 มิติ จงแสดงว่า

$$\int_{-\infty} j(x)\,dx = \frac{p}{m}$$

เมื่อ $j(x)$ เป็นกระแสความน่าจะเป็น

วิธีทำ พิจารณาอินทิเกรต $\int |\psi(x,t)|^2\,dx$ เนื่องจากอินทิเกรตนี้มีค่าจำกัดดังนั้น $\lim_{x\to\infty}|\psi(x,t)|^2 = 0$

$$\int_{-\infty} j(x)\,dx = \frac{-\hbar^2}{2im}\int_{-\infty} \left[\psi^*(x,t)\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} - \psi(x,t)\frac{\partial\psi^*(x,t)}{\partial x}\right]dx$$

อินทิเกรตทีละส่วนจะได้ว่า

$$\int_{-\infty} \psi(x,t)\frac{\partial\psi^*(x,t)}{\partial x}dx = \lim_{\zeta\to\infty}\left\{\left[\psi(x,t)\psi^*(x,t)\right]^{\zeta} - \int_{\zeta} \frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x}\psi^*(x,t)\right\}$$

$$= -\int_{-\infty} \psi^*(x,t)\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x}dx$$

$$\int_{-\infty} j(x)\,dx = \frac{1}{2m}\int_{-\infty}\psi^*(x,t)\frac{\hbar\,\partial\psi}{i\partial x}(x,t)\,dx \;=\; \frac{\langle p\rangle}{m}$$

แบบฝึกหัดบทที่ 2

1. พิจารณาอนุภาคที่สามารถแทนด้วยฟังก์ชันคลื่น $\psi\left(\vec{r},t\right)$ จงคำนวณ $\partial p\left(\vec{r},t\right)/\partial t$ เมื่อ $p\left(\vec{r},t\right)$ เป็นความหนาแน่นความน่าจะเป็น และจงพิสูจน์สมการความต่อเนื่อง

2. สำหรับบ่อศักย์ 1 มิติซึ่งอนุภาคอยู่ในสเตท $\psi(x,0)=\alpha\psi_1(x)+\beta\psi_2(x)$ โดยที่ $|\alpha|^2+|\beta|^2=1$

    ก) จงหาฟังก์ชันคลื่น $\psi(x,t)$ และค่าเฉลี่ยของตัวดำเนินการ x และ p_x เป็นฟังก์ชันของเวลา

    ข) จงพิสูจน์ทฤษฎีออเรนเฟส $md\langle x\rangle/dt=\langle p_x\rangle$

3. อนุภาคเคลื่อนที่ผ่านศักย์ขั้น จงหากระแสความน่าจะเป็นในบริเวณทั้งสอง และจงหาสัมประสิทธิ์การสะท้อนและสัมประสิทธิ์การทะลุผ่าน

4.อนุภาคเคลื่อนที่ผ่านกำแพงศักย์ ความหนา a จงหาสัมประสิทธิ์การทะลุผ่าน