บทที่ 8
กลศาสตร์ควอนตัม
(Quantum Mechanics)

การที่ยอมรับว่าแสงมีคุณสมบัติเป็นได้ทั้งคลื่นและอนุภาค ลักษณะอันเป็นสองซึ่งขัดแย้งกัน (dual character) ของแสงนี้น่าจะเป็นเพียงอย่างหนึ่งของบรรดาลักษณะอันเป็นสองซึ่งขัดแย้งกันอีกหลายอย่างในธรรมชาติ ดังนั้นถ้าคิดว่าอิเล็กตรอนซึ่งเดิมทีเดียวคิดว่าเป็นอนุภาคนั้นประพฤติตัวเป็นคลื่นได้ด้วย และจะต้องคิดว่าหลักความเป็นคู่ (duality principle) นี้ไม่ขัดแย้งกันแต่มันมีลักษณะที่เสริมกันหรือสมมาตรกัน กรณีเช่นนี้ผู้เสนอขึ้นเป็นคนแรกคือ หลุยส์ เดอ บรอย (Louis de Broglie) นักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศส และหลังจากที่เดอบรอยได้นึกถึงภาพของ "คลื่นสสาร" (matter waves) นักฟิสิกส์ชาวออสเตรีย ชื่อ โชร์ดิงเจอร์ (Schrodinger) ก็ได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ควอนตัมโดยวิธีใหม่ ซึ่งอาศัยความคิด "คลื่นสสาร" และสร้างรากฐานขึ้นจากคณิตศาสตร์ คือ ใช้คลื่นบรรยายเรื่องของโปรตอนและอิเล็กตรอนเรียกชื่อใหม่ว่า กลศาสตร์ควอนตัมหรือกลศาสตร์คลื่น (wave mechanics) หรือ ทฤษฎีควอนตัม (quantum theory) ซึ่งได้รับการพัฒนามาเรื่อย ๆ นับจาก โชร์ดิงเจอร์ ไฮเซนเบอร์ก บอร์น เพาลี ดิแรกและท่านอื่น ๆ ความคิดของกลศาสตร์คลาสสิกถูกยกเลิกไปโดยสิ้นเชิง ความแตกต่างขั้นมูลฐานระหว่างกลศาสตร์คลาสสิกกับกลศาสตร์ควอนตัมก็คือ กลศาสตร์คลาสสิกเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของอนุภาคภายใต้อิทธิพลของแรงกระทำ และถือว่าปริมาณต่าง ๆ เช่น มวล ตำแหน่ง ความเร็ว ของอนุภาคสามารถวัดค่าได้แน่นอน ส่วนกลศาสตร์ ควอนตัมนั้นประกอบด้วยปริมาณต่าง ๆ เช่นกัน แต่ปริมาณที่สังเกตได้จะวัดได้แม่นยำในขณะเดียวกัน 2 ปริมาณไม่ได้ เรื่องนี้มีอิทธิพลอย่างกว้างขวางต่อปรัชญาของวิทยาศาสตร์ที่ว่า ไม่มีเหตุผลที่จะไปห่วงสมบัติของอิเล็กตรอนตัวหนึ่ง ๆ แต่ควรจะสนใจพฤติกรรมของอิเล็กตรอนทั้งกลุ่ม หรืออีกนัยหนึ่งก็คือสนใจสถิติและความน่าจะเป็นหรือโอกาสของอิเล็กตรอนทั้งกลุ่มมากกว่า

8.1) **คลื่นเดอบรอย** (de Broglie waves)

ในปี 1924 หลุยส์ เดอ บรอย ได้สังเกตเห็นว่าสิ่งต่าง ๆ ในธรรมชาติล้วนแต่มีสภาพคู่ เช่นสสารและพลังงานที่ไอน์สไตน์เป็นผู้ค้นพบความสัมพันธ์ของสภาพคู่ โดยที่สสารและพลังงานสามารถเปลี่ยนแปลงกลับไปกลับมาได้ตามสมการ

$$E = mc^2 \qquad \ldots.(8.1)$$

และจากทฤษฎีควอนตัมของพลางค์แสดงให้เห็นว่า รังสีเป็นอนุภาคได้ มีลักษณะเป็นควอนตัม มีพลังงาน

$$E = h\nu \qquad \ldots.(8.2)$$

เดอ บรอย แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมการ (8.1) และ (8.2) ได้เป็น

$$mc^2 = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

เพราะฉะนั้น

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p} \qquad \ldots.(8.3)$$

โดยที่ p เป็นโมเมนตัมของโฟตอน

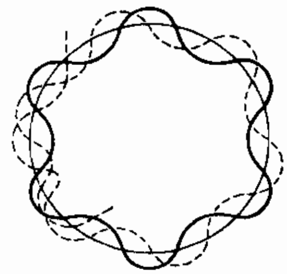
เดอ บรอย ได้เสนอว่าเมื่อธรรมชาติมีสภาพคู่ เช่น แสงเป็นคลื่นและอนุภาคได้ เพราะฉะนั้นสสารทั้งหลายก็น่าจะเป็นทั้งอนุภาคและคลื่นได้. และเรียกคลื่นนี้ว่า **"คลื่นสสาร"** (matter waves) **หรือคลื่นเดอบรอย** (de Broglie waves) สมการ (8.3) นำมาใช้กับคลื่นสสารได้เป็น

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \qquad \ldots.(8.4)$$

เมื่อ v เป็นความเร็วของอนุภาค p เป็นโมเมนตัมของอนุภาค m เป็นมวลของอนุภาค และ λ เป็นความยาวคลื่นเดอบรอย จะเห็นว่าถ้ามวลมากจะได้ความยาวคลื่นสั้นมากจนไม่สามารถวัดได้จึงไม่มีความหมายในกรณีวัตถุใหญ่ ๆ แต่ถ้ามวลน้อยมากเช่นอิเล็กตรอนจะมีความยาวคลื่นพอที่จะวัดได้

เมื่อเดอบรอยเสนอสมมติฐานของเขาในครั้งแรกไม่ค่อยมีผู้สนใจมากนัก เพราะยังไม่มีการทดลองยืนยัน จนกระทั่งปี 1927 เดวิสสัน (Davisson) กับเจอร์เมอร์ (Germer) ชาวสหรัฐและธอมพ์สัน (Thompson) ชาวอังกฤษ ได้ทดลองคล้าย ๆ กับการทดลองที่แสดงว่ารังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า โดยเขาทดลองพบในเวลาใกล้เคียงกันว่า อิเล็กตรอนแสดงสมบัติของคลื่นได้คือมีการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนโดยอาศัยผลึกโลหะเป็นตัวเลี้ยวเบน ดังนั้นสมมติฐานของเดอบรอยจึงเป็นที่ยอมรับมาจนกระทั่งปัจจุบันและสมการที่ (8.4) จึงเป็นสมการที่ถูกต้อง

พิจารณาอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยู่รอบ ๆ นิวเคลียสในวงโคจรหนึ่ง ๆ เส้นรอบวงของวงโคจรจะต้องเท่ากับเลขลงตัวคูณกับความยาวคลื่น เพราะว่าถ้ามันเคลื่อนที่แบบคลื่นจะต้องไม่มีการหักร้างกันในวงโคจร มิฉะนั้นจะไม่เสถียร ลักษณะเช่นนี้จึงเป็นคลื่นนิ่งตามรูปที่ 8.1 (เส้นปะแสดงการแทรกสอดชนิดหักร้างเมื่อความยาวคลื่นไม่เป็นจำนวนเต็มพอดีในเส้นรอบวง)



รูปที่ 8.1 แสดงคลื่นนิ่งของอิเล็กตรอน (เส้นทึบ)

นั่นคือ $$2\pi r = n\lambda \qquad .....(8.5)$$

n จะต้องเป็นเลขลงตัว ถ้าแทนค่า $\lambda = \frac{h}{mv}$ จากสมการ (8.4) ลงในสมการ (8.5) จะได้

$$2\pi r = \frac{nh}{mv}$$

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \qquad .....(8.6)$$

สมการ (8.6) จะไปตรงกับสมการ (7.50) ซึ่งเป็นสมมติฐานของบอร์ จะเห็นได้ว่าสมมติฐานของเดอบรอยเกี่ยวกับคุณสมบัติของอิเล็กตรอนที่เป็นคลื่น นำไปอธิบายทฤษฎีของบอร์ซึ่งไม่ได้มีการพิสูจน์มาเป็นเวลาประมาณ 10 ปีได้ผลดี

8.2) **ฟังก์ชั่นคลื่น** (Wave function)

เมื่อแสดงว่าอนุภาคเป็นคลื่นได้ อนุภาคนั้นก็ต้องมีความยาวคลื่นประจำตัว และจะศึกษาด้วยฟังก์ชั่นคลื่น, Ψ (Psi อ่านว่า พ์ไซ) เป็นคลื่นสสารที่ใช้แทนอนุภาค ค่าของฟังก์ชั่นคลื่นที่เกี่ยวข้องกับวัตถุที่กำลังเคลื่อนที่อยู่ ณ. จุด x, y, z ในเทศะ (space) จุดหนึ่ง ณ. เวลาหนึ่งจะสัมพันธ์กับโอกาสของการพบวัตถุนั้น ณ. จุดนั้นที่เวลานั้น แต่โดยที่ค่าของฟังก์ชั่นคลื่นนี้อธิบายให้เห็นภาพพจน์ไม่ได้ เพราะแปลความหมายในเทอมของการทดลองไม่ได้ มักซ์ บอร์น (Max Born) จึงได้พยายามแปลความหมายในลักษณะของความน่าจะเป็นในปี 1926 พิจารณา

$$\Psi = a + ib$$

a และ b เป็นจำนวนจริง i เท่ากับ $\sqrt{-1}$

สังยุคเชิงซ้อน (complex conjugate) ของ Ψ เขียนได้เป็น

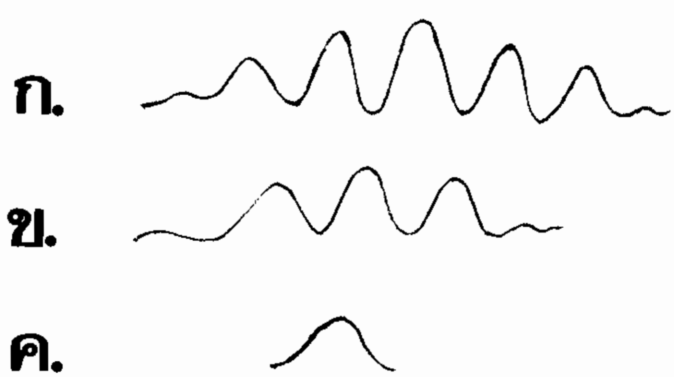
$$\Psi^* = a - ib$$

เพราะฉะนั้น $\Psi\Psi^* = a^2 + b^2$ เป็นจำนวนจริงเสมอ

ดังนั้น $\Psi\Psi^* = \Psi^2$ (เมื่อ Ψ เป็นค่าจริง $\Psi = \Psi^*$) จะเป็นจำนวนจริงเสมอ อาจเขียนเป็น $|\Psi|^2$ คือ กำลังสองของค่าสัมบูรณ์ของฟังก์ชั่นคลื่น และเรียกว่าความหนาแน่นของความน่าจะเป็น ซึ่งก็เป็นสัดส่วนกับโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในช่วงที่กำหนดให้ ถ้า $|\Psi|^2$ ไม่เป็นศูนย์ แสดงว่ามีโอกาสที่พบอนุภาคนั้นบ้างแม้ว่าจะน้อยแค่ไหนก็ตาม และโอกาสที่จะพบทั้งหมดในเทศะ (space) จะมีค่าจำกัดคือเท่ากับ 1 หมายความว่าอนุภาคนั้นจะต้องอยู่ ณ. ที่ใดที่หนึ่งในเทศะนั้น เมื่อรวมโอกาสที่จะพบ ณ. ตำแหน่งต่าง ๆ ทั้งหมดจะมีค่า = 1

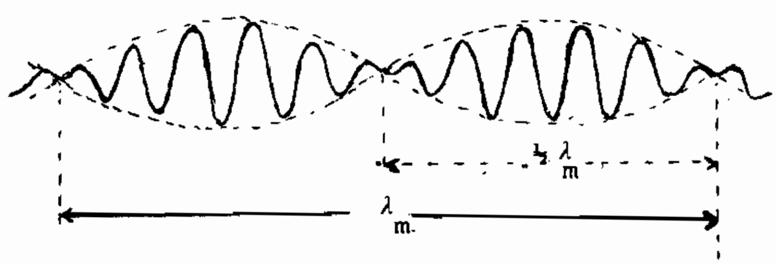
8.3) **หลักความไม่แน่นอน** (The Uncertainty Principle)

เมื่อคิดว่าอิเล็กตรอนประพฤติตัวเป็นคลื่นได้ ก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับความไม่แน่นอนในตำแหน่งและโมเมนตัม เนื่องจากในวัตถุธรรมดาความยาวคลื่นเดอบรอยน้อยมากจนตัดทิ้งได้ เพราะฉะนั้นความไม่แน่นอนก็ไม่ต้องคิดถึง แต่กรณีของวัตถุเล็ก ๆ เช่น อิเล็กตรอน ความยาวคลื่นมีค่ามากพอสมควรจะตัดทิ้งไปไม่ได้ต้องคิดความไม่แน่นอนด้วย **เวอร์เนอร์ ไฮเซนเบอร์ก** (Werner Heisenberg) ได้เสนอหลักความไม่แน่นอนไว้ในปี 1927 ว่า ปกติการวัดทุกอย่างจะมีความไม่แน่นอนอยู่ในตัวเกินกว่าผู้วัดจะควบคุมได้ เช่น การวัดตำแหน่งและโมเมนตัมของวัตถุจะกระทำพร้อมกันด้วยความแน่นอนย่อมไม่ได้ ผลคูณแห่งความไม่แน่นอนของการวัดค่าทั้งสองนี้จะมีค่าไม่น้อยกว่าค่าคงที่ค่าหนึ่ง พิจารณารูปที่ 8.2



รูปที่ 8.2 แสดงกลุ่มคลื่นที่มีขนาดกว้างต่าง ๆ กัน

จากรูปที่ 8.2 จะพิจารณาเห็นว่ารูป ก. แสดงกลุ่มคลื่นแคบรอยซึ่งอนุภาคอาจจะอยู่ที่ใด ๆ ก็ได้ ภายในกลุ่มคลื่นนี้ การหาตำแหน่งของอนุภาคหาได้ยาก แต่การวัดความยาวคลื่นค่อนข้างง่าย ในขณะที่รูป ข. กลุ่มคลื่นแคบลงมา แต่ก็ยังหาตำแหน่งอนุภาคได้ยากอยู่แต่ง่ายกว่ารูป ก. สำหรับรูป ค. กลุ่มคลื่นแคบมากมีเพียงคลื่นครึ่งลูก โอกาสจะหาตำแหน่งอนุภาคจะง่ายและแน่นอนว่าอยู่ในช่วงสั้น ๆ ของคลื่นนี้ ง่ายกว่ารูป ก. และ ข. แต่การวัดความยาวคลื่นจะวัดยาก นั่นก็คือ การวัดตำแหน่งของอนุภาคพร้อม ๆ กับโมเมนตัมจะมีความไม่แน่นอนอยู่ในตัว ความไม่แน่นอนของตำแหน่งแทนด้วย Δx และความไม่แน่นอนของโมเมนตัมแทนด้วย Δp ความสัมพันธ์ระหว่าง Δx กับ Δp หาได้โดยการพิจารณารูปที่ 8.3



รูปที่ 8.3 กลุ่มคลื่นที่มีการแทรกสอดของขบวนคลื่นที่มีแอมพลิจูดเท่ากัน แต่ความถี่ต่างกัน

จะเห็นได้ว่าแต่ละกลุ่มจะมีความกว้างเท่ากับครึ่งหนึ่งของความยาวคลื่น λ_m ของคลื่นที่มากล้ำกัน (modulation) และอาจคิดได้ว่าความกว้างนี้จะมีขนาดเดียวกับความไม่แน่นอนในตำแหน่ง Δx ที่วัดตำแหน่งของอนุภาคในกลุ่มคลื่นนั้น เพราะฉะนั้น

$$\Delta x \approx \frac{1}{2} \lambda_m \qquad \ldots.(8.7)$$

λ_m สัมพันธ์กับค่าคงที่ของการแผ่ k_m (propagation constant) คือ $k_m = \frac{2\pi}{\lambda_m}$

เพราะฉะนั้น $$\lambda_m = \frac{2\pi}{k_m} \qquad \ldots..(8.8)$$

พิจารณากลุ่มคลื่น 2 กลุ่ม ที่มีความถี่เชิงมุม ω และค่าคงที่ของการแผ่ k ที่ต่างกันเล็กน้อย

$$\Psi_1 = A \cos(\omega t - kx)$$

$$\Psi_2 = A \cos[(\omega - \Delta\omega)t - (k+\Delta k)x]$$

คลื่น 2 คลื่นนี้รวมกันได้คลื่นลัพท์ เป็น

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

$$= 2\ A\cos(\omega t - kx)\cos\left(\frac{\Delta\omega t}{2} - \frac{\Delta k}{2}x\right) \quad .....(8.9)$$

พิจารณาสมการ (8.9) จะเห็นได้ว่า ค่าคงที่ของการแผ่ของการกล้ำคือ

$$k_m = \frac{1}{2}\ \Delta k$$

แทนค่า k_m ในสมการ (8.8) จะได้

$$\lambda_m = \frac{4\pi}{\Delta k}$$

แทนค่า λ_m นี้ในสมการ (8.7) จะได้

$$\Delta x \simeq \frac{2\pi}{\Delta k} \quad .....(8.10)$$

ความยาวคลื่นเดอบรอยของอนุภาคที่มีโมเมนตัม p คือ $\lambda = \frac{h}{p}$ จะสอดคล้องกับค่า k เมื่อแทนค่า $\lambda = \frac{h}{p}$ ในสมการ (8.8)

$$\frac{h}{p} = \frac{2\pi}{k}$$

เพราะฉะนั้น $$k = \frac{2\pi p}{h}$$

ความไม่แน่นอนของการวัด Δk จะเป็น

$$\Delta k = \frac{2\pi\Delta p}{h}$$

แทนค่า Δk ที่ได้นี้ในสมการ (8.10) จะได้

$$\Delta x \simeq \frac{h}{\Delta p}$$

นั่นคือ $$\Delta x.\ \Delta p \geqslant h \quad .....(8.11)$$

จากสมการ (8.11) จะเห็นว่าผลคูณของความไม่แน่นอนของตำแหน่งกับโมเมนตัมจะมีค่าไม่น้อยกว่าค่าคงที่ของพลางค์

นอกจากนี้ยังมีหลักความไม่แน่นอนในรูปอื่น ๆ ที่นิยมใช้กัน เมื่อต้องการวัดพลังงาน E ในช่วงเวลา Δt ผลคูณของความไม่แน่นอนจะเป็น

$$\Delta E . \Delta t > h \qquad .....(8.12)$$

สมการ (8.11) กับ (8.12) เป็นสมการทั่ว ๆ ไป ถ้าจะให้ละเอียดจริง ๆ จะต้องไม่พิจารณาเพียงแค่คลื่น 2 กลุ่ม แต่จะต้องพิจารณาจำนวนคลื่นมากมายที่มีความถี่และค่าคงที่ของการแผ่ต่างกันไป ซึ่งจากการวิเคราะห์ของฟูริเยร์ (Fourier) สมการ (8.10) จะได้เป็น

$$\Delta x \simeq \frac{1}{\Delta k}$$

เมื่อ $\Delta k = \frac{2\pi \Delta p}{h}$ แทนค่าเข้าไปจะได้

$$\Delta x \simeq \frac{h}{2\pi \Delta p}$$

นั่นคือ $\Delta x . \Delta p \geqslant \frac{h}{2\pi}$

หรือ $\Delta x . \Delta p > \hbar \qquad .....(8.13)$

และ $\Delta E . \Delta t > \hbar \qquad .....(8.14)$

8.4) สมการคลื่นโชร์ดิงเจอร์ (The Schrodinger wave equation)

ในปี 1926 กลศาสตร์ควอนตัมได้วิวัฒนาการขึ้นมาโดย ไฮเซนเบอร์ก เขาได้ใช้วิธีการคณิตศาสตร์แบบใหม่ คือ แมตริก (matrix) มาแก้ปัญหาต่าง ๆ เรียก กลศาสตร์แมตริก (matrix mechanics) แต่เนื่องจากใช้ภาษาคณิตศาสตร์ที่นักฟิสิกส์ไม่ค่อยคุ้นเคย จึงยากที่จะเข้าใจความหมายที่แท้จริงของทฤษฎี ในขณะเดียวกันมีผู้ค้นพบกลศาสตร์ควอนตัมอีกลักษณะหนึ่งโดยอาศัยกลศาสตร์คลื่น (wave mechanics) คือ โชร์ดิงเจอร์ เขาบอกว่าการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะมีลักษณะเหมือนคลื่น เขาจึงใช้ความรู้เกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของคลื่นมาใช้กับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในลักษณะคลื่นนิ่ง (standing waves) ทฤษฎีของทั้ง 2 คนให้ผลตรงกันทุกอย่างเพียงแต่วิธีการแตกต่างกันเท่านั้น

เราจะพิจารณาสมการของโชร์ดิงเจอร์ โดยมาดูสมการการเคลื่อนที่ของคลื่นของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งเป็นสมการดั้งเดิมก่อนคือ

$$\Psi = A.\exp[2\pi i(\frac{x}{\lambda} - \nu t)] \qquad .....(8.15)$$

เมื่อ Ψ เป็นแอมพลิจูดของคลื่นที่จุด x และเวลา t, λ เป็นความยาวคลื่น, ν เป็นความถี่ และ A เป็นแอมพลิจูดสูงสุด (maximum amplitude) และเนื่องจาก

$$e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x \qquad .....(8.16)$$

เพราะฉะนั้นสมการ (8.15) จะเขียนได้ใหม่เป็น

$$\Psi = A\ \{\cos[2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)] + i\ \sin[2\pi\ (\frac{x}{\lambda} - \nu t)]\} ...(8.17)$$

จะเห็นได้ว่าสมการ (8.17) Ψ เป็นปริมาณเชิงซ้อน มีทั้งส่วนจริงและส่วนจินตภาพ (real part และ imaginary part) ในกรณีของคลื่นจะใช้เฉพาะส่วนจริงเท่านั้น

กรณีของคลื่นนิ่ง ซึ่งแอมพลิจูดของมันที่จุด x จะไม่เป็นฟังก์ชั่นกับเวลา พิจารณาสมการ (8.15) แยกเขียนเป็น 2 ส่วนได้คือ

$$\Psi = Ae^{2\pi ix/\lambda} . e^{-2\pi i\nu t} \qquad .....(8.18)$$

จะพิจารณาเฉพาะส่วนที่เป็นฟังก์ชั่นเทศะ (space function) เพราะฉะนั้น

$$\Psi = Ae^{2\pi ix/\lambda} \qquad .....(8.19)$$

สมการ (8.19) ดิฟเฟอเรนติเอตสองครั้งสัมพัทธ์กับ x จะได้

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{-4\pi^2}{\lambda^2}\Psi$$

หรือ

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi = 0 \qquad .....(8.20)$$

จากสมการ (8.20) นี้ โชร์ดิงเจอร์ได้นำสมการคลื่นเดอบรอยจากสมการ (8.4) มาใช้และสร้างสมการทางคณิตศาสตร์ขึ้นมาซึ่งสำคัญและใช้กันมากในฟิสิกส์ยุคใหม่ หรืออาจจะเรียกควอนตัมยุคใหม่ซึ่งเชื่อมโยงทฤษฎีควอนตัม กับ กลศาสตร์คลื่นเข้าด้วยกัน

เนื่องจากพลังงานทั้งหมดของระบบเท่ากับผลบวกของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ นั่นคือ

$$E = T+V = \frac{1}{2}mv^2 + V$$

$$= \frac{p^2}{2m} + V \quad ....(8.21)$$

และ
$$p^2 = 2m(E-V) \quad ....(8.22)$$

จากสมการ (8.4) คลื่นเดอบรอย $\lambda = \frac{h}{p}$ หรือ $p = \frac{h}{\lambda}$
แทนค่า p ในสมการ (8.22)

$$\frac{h^2}{\lambda^2} = 2m\,(E-V)$$

และ
$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2m(E-V)} \quad ....(8.23)$$

แทนค่า λ^2 จากสมการ (8.23) ลงในสมการ (8.20) จะได้

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\,\Psi = 0 \quad ....(8.24)$$

สมการ (8.24) เรียกว่า สมการโชร์ดิงเจอร์แบบไม่ขึ้นกับเวลา (time-independent Schrödinger equation) 1 มิติ ถ้าใน 3 มิติจะเขียนได้เป็น

$$\nabla^2\Psi_{xyz} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\Psi_{xyz} = 0 \quad ....(8.25)$$

เมื่อ ∇^2 เป็นตัวดำเนินการลาพลาเซียน (Laplacian operator) โดยที่

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

เขียนในเทอมโคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียน

สมการ (8.25) อาจจัดรูปเสียใหม่เป็น

$$[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})+V]\psi = E\psi \qquad ....(8.26)$$

หรือเขียนง่าย ๆ เป็น $H\Psi = E\Psi$ ....(8.27)

เมื่อ $$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) + V$$

เรียกว่าตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน

กรณีสมการ (8.27) นี้ E เรียกว่าค่าไอเกน (eigenvalues) และ Ψ เป็นฟังก์ชั่นไอเกน (eigenfunctions)

สำหรับสมการโชร์ดิงเจอร์แบบขึ้นกับเวลา (time dependent Schrödinger equation) อาจหาได้จากสมการ (8.15) โดยแทนค่า $E = h\nu$ และ $\lambda = \frac{h}{p}$ จะได้

$$\Psi = A\exp[\frac{2\pi i}{h}(px-Et)] \qquad .....(8.28)$$

ดิฟเฟอเรนติเอตสมการ (8.28) 2 ครั้งสัมพัทธ์กับ x จะได้

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2 p^2\Psi}{h^2}$$

จัดรูปใหม่เป็น $$p^2\Psi = -\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{d^2\Psi}{dx^2} \qquad .....(8.29)$$

และดิฟเฟอเรนติเอตสมการ (8.28) 1 ครั้ง สัมพัทธ์กับ t จะได้

$$\frac{d\Psi}{dt} = -\frac{2\pi i E}{h}\Psi$$

จัดรูปใหม่เป็น $$E\Psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{d\Psi}{dt} \qquad .....(8.30)$$

จากสมการ (8.21) $E = \frac{p^2}{2m} + V$

คูณสมการนี้ทั้งสองข้างด้วยฟังก์ชั่นคลื่น Ψ เพราะฉะนั้นจะได้

$$E\Psi = \frac{p^2\Psi}{2m} + V\Psi \qquad .....(8.31)$$

แทนค่า $p^2\Psi$ จากสมการ (8.29) และ $E\Psi$ จากสมการ (8.30) ลงในสมการ (8.31)

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{d\Psi}{dt} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi$$

ถ้า $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ เพราะฉะนั้น

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{d\Psi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi \qquad .....(8.32)$$

สมการ (8.32) คือสมการโชร์ดิงเจอร์แบบขึ้นกับเวลาใน 1 มิติ ถ้าใน 3 มิติ จะเป็น

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + V\Psi \quad ...(8.33)$$

8.5) ตัวดำเนินการ (Operators)

ปัจจุบันกลศาสตร์ควอนตัมได้วิวัฒนาการออกไปมากมายหลายแบบ ลองมาพิจารณาสมการโชร์ดิงเจอร์แบบไม่ขึ้นกับเวลาใน 1 มิติ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V\right]\Psi = E\Psi \qquad ....(8.34)$$

เทอมในวงเล็บเรียกว่าตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน ซึ่งกรณีนี้บอกให้รู้ว่าเป็นตัวดำเนินการพลังงานกระทำการ (operate) บนฟังก์ชั่นคลื่น แล้วให้ฟังก์ชั่นคลื่นเดิมกลับคืนมาอีกพร้อมทั้งคูณด้วยค่าคงที่ตัวหนึ่งซึ่งเป็นพลังงานที่ได้ ลองมาพิจารณาว่าตัวดำเนินการคืออะไร

ตัวดำเนินการ คือ ตัวที่บอกให้เรากระทำบางสิ่งแก่ตัวที่ตามหลังมาซึ่งเป็นฟังก์ชั่นอะไรก็ได้ แล้วจะได้ค่าที่ต้องการออกมามีลักษณะสมนัย (correspond) กับฟังก์ชั่นเดิม เช่น $\sqrt{2}$ ตัว $\sqrt{\ }$ คือตัวดำเนินการกระทำการบนฟังก์ชั่น 2 คือให้ถอดรากที่ 2 ของฟังก์ชั่น 2 จะได้ค่าที่ต้องการออกมาและสมนัยกับฟังก์ชั่น 2

หรือ $\frac{d}{dx}(x^2+5x+1)$ $\frac{d}{dx}$ ก็เป็นตัวดำเนินการบอกให้กระทำการดิฟเฟอเรนติเอตบนฟังก์ชั่น (x^2+5x+1) สัมพัทธ์กับ x

กรณีผลบวกของตัวดำเนินการ 2 ตัว เช่น $\hat{A}$ กับ $\hat{B}$ จะเขียนได้ดังสมการ

$$(\hat{A}+\hat{B})f(x) \quad = \quad \hat{A}f(x) + \hat{B}f(x) \qquad ....(8.35)$$

ตัวอย่างเช่น ให้ $\hat{D}$ เป็น $\frac{d}{dx}$

$$(\hat{D} + \hat{3})(x^2 + 3e^x) \quad = \quad (2x+3e^x)+(3x^2+9e^x)$$

$$= \quad 2x+3x^2+12e^x$$

กรณีผลคูณของตัวดำเนินการ 2 ตัว เช่น $\hat{A}$ กับ $\hat{B}$ จะเขียนได้ดังสมการ

$$\hat{A}\hat{B}f(x) \quad = \quad \hat{A}[\hat{B}f(x)]$$

จะต้องระวังว่า ต้องกระทำการบน f(x) ด้วยตัวดำเนินการขวามือก่อน คือ $\hat{B}$ แล้วจึงกระทำการด้วยตัวดำเนินการ $\hat{A}$ ตามมา ตัวอย่างเช่น

$$\hat{3}\hat{D}f(x) \quad = \quad \hat{3}[\hat{D}f(x)] = \hat{3}f'(x) = 3f'(x)$$

กรณีนี้จะทำให้ได้ผลสุดท้ายออกมาถูกต้อง เนื่องจากเราไม่แน่ใจว่า $\hat{A}\hat{B}$ กับ $\hat{B}\hat{A}$ จะมีผลเหมือนกันหรือเปล่า ตัวอย่างข้างบนอาจจะเหมือนกันแต่พิจารณาตัวอย่างข้างล่างนี้ใหม่

$$\hat{D}\hat{x}f(x) \; = \; \frac{d}{dx}[xf(x)] \; = \; f(x)+xf'(x)=(\hat{1}+\hat{x}\hat{D})f(x)..(8.36)$$

ถ้าสลับที่เป็น $\hat{x}\hat{D}f(x) \; = \; \hat{x}[\frac{d}{dx}f(x)] \; = \; xf'(x)$

จะเห็นว่า $\hat{A}\hat{B}$ กับ $\hat{B}\hat{A}$ ให้ผลแตกต่างกันในกรณีนี้ เพราะฉะนั้นถ้า $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ เราเรียกว่า $\hat{A}$ และ $\hat{B}$ คอมมิว (commute) กัน แต่ถ้า $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ คือ ให้ผลแตกต่างกันอย่างนี้เรียกว่า $\hat{A}$ และ $\hat{B}$ ไม่คอมมิวกัน กรณีคอมมิวกันผลแตกต่างก็จะไม่มีคือเป็นศูนย์ เช่น

$$[\hat{3}, \frac{d}{dx}] \; = \; \hat{3}\frac{d}{dx} - \frac{d}{dx}\hat{3} \; = \; 0$$

แต่ถ้าไม่คอมมิวกัน จะมีผลแตกต่าง พิจารณาจากสมการ (8.36)

$$\hat{D}\hat{x} \quad = [\frac{d}{dx}, \hat{x}] = \hat{D}\hat{x} - \hat{x}\hat{D} \; = 1$$

กรณีกำลังสองของตัวดำเนินการ กำหนดให้เป็นผลคูณของตัวดำเนินการนั้น ๆ ด้วยตัวของมันเอง เช่น $\hat{A}^2 \; = \; \hat{A}\hat{A}$

สำหรับตัวดำเนินการในกลศาสตร์ควอนตัม มักจะใช้ตัวดำเนินการเชิงเส้น (linear operator) ซึ่งมีคุณสมบัติเป็น

$$\hat{p}[f(x)+g(x)] = \hat{p}f(x)+\hat{p}g(x) \qquad .....(8.37)$$

หรือ $\hat{p}[cf(x)] = c\hat{p}f(x)$ เมื่อ $c=$ ค่าคงที่ ..(8.38)

ตัวอย่างเช่น $\hat{x}^2$, $\frac{d}{dx}$ และ $\frac{d^2}{dx^2}$ เป็นตัวดำเนินการเชิงเส้น แต่ $\sqrt{\ }$ ไม่ใช่

8.6) ฟังก์ชั่นไอเกนและค่าไอเกน (Eigenfunction and Eigenvalues)

ถ้ามีการกระทำการบนฟังก์ชั่น f(x) ด้วยตัวดำเนินการ $\hat{A}$ แล้วได้ฟังก์ชั่น f(x) กลับคืนมา คูณกับค่าคงที่ตัวหนึ่งให้เป็น k เรียกฟังก์ชั่น f(x) นี้ว่าเป็นฟังก์ชั่นไอเกน และเรียก k ซึ่งเป็นค่าคงที่นั้นว่า ค่าไอเกน เช่น

$$\hat{A}f(x) = kf(x) \qquad .....(8.39)$$

ตัวอย่างเช่น e^{2x} เป็นฟังก์ชั่นไอเกน ถ้ากระทำการดิฟเฟอเรนติเอตด้วยตัวดำเนินการ $\frac{d}{dx}$ จะได้ค่าคงที่ 2 คูณกับ ฟังก์ชั่นเดิม คือ e^{2x}

$$\frac{d(e^{2x})}{dx} = 2e^{2x}$$

จากสมการ (8.39) จะหาฟังก์ชั่นไอเกนและค่าไอเกน

$$\frac{df(x)}{dx} = k\,f(x)$$

จัดรูปใหม่ $$\frac{df(x)}{f(x)} = k\,dx$$

อินติเกรต จะได้ $$\ln f(x) = kx + \text{ค่าคงที่}$$

$$f(x) = e^{\text{ค่าคงที่}} . e^{kx}$$

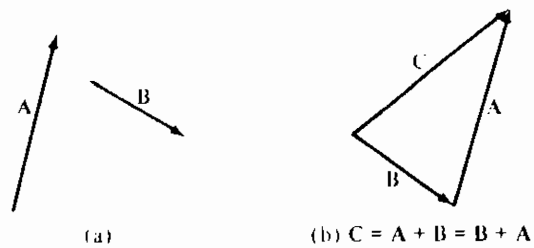
$$= c.e^{kx}$$

เพราะฉะนั้น ce^{kx} คือฟังก์ชั่นไอเกน k คือค่าไอเกน และจะเห็นได้ว่า $\frac{d}{dx}$ เป็นตัวดำเนินการเชิงเส้นตามคุณสมบัติสมการ (8.38)

$$\frac{d}{dx}[c.e^{kx}] = c\frac{de^{kx}}{dx} = ck.e^{kx} = k(c.e^{kx}) .....(8.40)$$

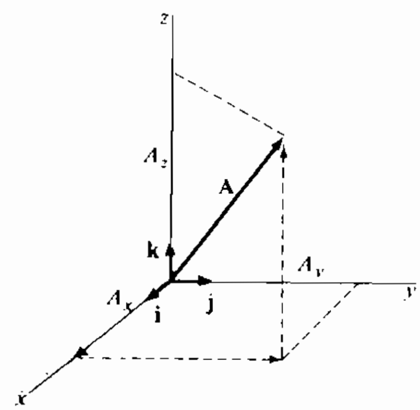
8.7) **เวกเตอร์** (Vectors)

ในการแก้ปัญหาค่าไอเกนสำหรับโมเมนตัมเชิงมุม (angular momentum) ซึ่งเป็นสมบัติของเวกเตอร์ จำเป็นที่เราต้องทบทวนเรื่องเวกเตอร์บ้างพอสมควร โดยที่ทราบว่าสมบัติทางกายภาพของสเกลลาร์นั้นมีแต่ขนาด เช่น มวล ความยาว พลังงาน แต่ถ้าเป็นเวกเตอร์แล้ว จะมีทั้งขนาดและทิศทาง เช่น แรง ความเร็ว โมเมนตัม เป็นต้น ถ้าจะหาผลบวกของ 2 เวกเตอร์ A และ B ดูรูปที่ 8.4 โดยนำหัวเวกเตอร์ B ไปต่อกับหางเวกเตอร์ A แล้วลากเวกเตอร์จากหางเวกเตอร์ B ไปที่หัวเวกเตอร์ A จะได้เวกเตอร์ C เป็นผลบวกของ 2 เวกเตอร์คือ A กับ B



รูปที่ 8.4 ผลบวกของเวกเตอร์

เพื่อจะเขียนเวกเตอร์ในรูปของโคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียน พิจารณารูปที่ 8.5



รูปที่ 8.5 แสดงส่วนประกอบย่อย ๆ ของเวกเตอร์ A

ตามรูป 8.5 จะได้

$$\vec{A} = A_x\vec{i} + A_y\vec{j} + A_z\vec{k}$$

ถ้าเป็นเวกเตอร์ B จะได้ $\vec{B} = B_x\vec{i} + B_y\vec{j} + B_z\vec{k}$

เพราะฉะนั้น $\vec{A} + \vec{B} = (A_x + B_x)\vec{i} + (A_y + B_y)\vec{j} + (A_z + B_z)\vec{k}$

ในกรณีขนาดของเวกเตอร์ A ก็คือ ความยาวนั่นเอง จะใช้สัญญลักษณ์ |A| แทนขนาดของ A

สำหรับผลคูณของเวกเตอร์ มี 2 แบบ คือ ผลคูณสเกลลาร์ หรือ จุด (scalar or dot product) จะได้ผลลัพธ์เป็น

$$\vec{A}.\vec{B} = |A||B|\cos\theta$$

θ เป็นมุมระหว่าง $\vec{A}$ และ $\vec{B}$ และจะน้อยกว่า 180° เสมอ ถ้า $\theta = 90°$ $\cos\theta$ จะเท่ากับศูนย์ $\vec{A}$ ตั้งฉากกับ $\vec{B}$ เรียกว่า ออร์โธโกนอล (orthogonal) กัน

พิจารณา

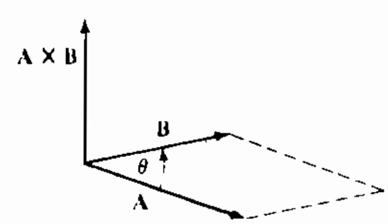
$$\vec{A}.\vec{B} = (A_x\vec{i}+A_y\vec{j}+A_z\vec{k}).(B_x\vec{i}+B_y\vec{j}+B_z\vec{k})$$

$$= A_xB_x + A_yB_y + A_zB_z$$

เนื่องจาก

$$\vec{i}.\vec{i} = \vec{j}.\vec{j} = \vec{k}.\vec{k} = \cos(0) = 1$$

$$\vec{i}.\vec{j} = \vec{j}.\vec{k} = \vec{k}.\vec{i} = \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0$$



รูปที่ 8.6 ผลคูณครอสของ 2 เวกเตอร์ A และ B

ผลคูณอีกแบบหนึ่งของเวกเตอร์ คือ ผลคูณครอส (cross product) ขนาดของมันจะเป็น

$$|\vec{A} \times \vec{B}| = |A||B|\sin\theta$$

พิจารณารูปที่ 8.6 จะเห็นได้ว่าเวกเตอร์ลัพธ์จะลากตั้งฉากกับเวกเตอร์ A และ B และทิศทางจะต้องเป็นไปตามกฎมือขวา โดยเอามือขวาวางบน $\vec{A}$ นิ้วทั้งสี่ชี้ไปทาง $\vec{B}$ และเวกเตอร์ลัพธ์จะชี้ไปทางนิ้วหัวแม่มือ กรณีนี้ทำให้

$$\vec{B} \times \vec{A} = -\vec{A} \times \vec{B}$$

เรียกว่า $\vec{A}$ และ $\vec{B}$ ไม่คอมมิว (commute) กัน

ถ้าเขียนในเทอมของเวกเตอร์ย่อย

$$(\vec{A} \times \vec{B}) = (A_x\vec{i}+A_y\vec{j}+A_z\vec{k}) \times (B_x\vec{i}+B_y\vec{j}+B_z\vec{k})$$

$$= (A_yB_z-A_zB_y)\vec{i} + (A_zB_x-A_xB_z)\vec{j} + (A_xB_y-A_yB_x)\vec{k}$$

อาจแยกให้เห็นชัดในรูปของดีเทอร์มิแนนท์ (determinant)

$$\vec{A} \times \vec{B} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} = \vec{i}\begin{vmatrix} A_y & A_z \\ B_y & B_z \end{vmatrix} - \vec{j}\begin{vmatrix} A_x & A_z \\ B_x & B_z \end{vmatrix} + k\begin{vmatrix} A_x & A_y \\ B_x & B_y \end{vmatrix}$$

เครื่องหมายข้างหน้าเวกเตอร์ย่อย คิดจาก $(-1)^{i+j}$ เมื่อ i = แถว (row) และ j = คอลัมน์ (column)

เพราะฉะนั้น ถ้าเป็นตัวดำเนินการเวกเตอร์ ∇ จะเขียนได้เป็น

$$\nabla = \vec{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z} \qquad .....(8.41)$$

พิจารณาอนุภาคมวล m มีโมเมนตัมเชิงเส้น p ในระบบโคออร์ดิเนตคาร์ทีเชียน ให้ r = เวกเตอร์จากจุดออริจิน (origin) ถึงอนุภาค

$$\vec{r} = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z$$

$$\vec{p} = \vec{i}p_x + \vec{j}p_y + \vec{k}p_z$$

โมเมนตัมเชิงมุม (L) ของอนุภาคจะเป็น

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

$$L_x = yp_z - Zp_y, \quad L_y = Zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x \quad \ldots.(8.42)$$

8.8) **สัจพจน์ของกลศาสตร์ควอนตัม** (The Postulates of Quantum Mechanics)

ในตอนเริ่มแรกกลศาสตร์ควอนตัมแยกเป็น 2 ทางที่แตกต่างกัน โดยโชร์ดิงเจอร์ได้อาศัยกลศาสตร์คลาสสิกเกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของคลื่น มาพิจารณาในการเคลื่อนที่ของอนุภาคเล็ก ๆ ขนาดอิเล็กตรอนและโมเลกุล โดยมองว่าเป็นลักษณะของคลื่นนิ่ง ในขณะที่ไฮเซนเบอร์กใช้คุณสมบัติของแมตริก (matrix) มาคำนวณ ซึ่งก็ให้ผลตรงกับของโชร์ดิงเจอร์ บอร์น (Born) และจอร์แดน (Jordan) เป็นผู้แสดงให้เห็นว่าตรงกันทุกอย่างแม้ว่าวิธีการจะต่างกันก็ตาม หลังจากนั้นต่อมากลศาสตร์ควอนตัมก็ได้พัฒนาเรื่อย ๆ มาโดย ดิแรก (Dirac) และ นิวมานน์ (Neumann) ซึ่งเขาได้แสดงให้เห็นว่ากรณีของโชร์ดิงเจอร์กับไฮเซนเบอร์กนั้นเป็นกรณีเฉพาะของทฤษฎีทั่ว ๆ ไป

ในทางเคมีแล้วจะพบว่ามีวิธีการแตกต่างกันมากในการแก้ปัญหา โดยปกติแล้วสมการโชร์ดิงเจอร์แบบไม่ขึ้นกับเวลาจะใช้แก้ปัญหาเกี่ยวกับอะตอมและโมเลกุลมากโดยละทิ้งบางสิ่งบางอย่างที่น่าจะรู้ไป เช่น อาจจะสงสัยและต้องการรู้ที่มาของสมการโชร์ดิงเจอร์ซึ่งมาจากสมการคลื่น จำเป็นต้องศึกษาเรื่องคลื่นด้วย สงสัยว่าทำไมคำตอบที่ได้ออกมาเป็นระดับพลังงานในอะตอมและในโมเลกุลได้ ยิ่งกว่านั้นความยุ่งยากในสมการคณิตศาสตร์เกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างสถานะต่าง ๆ ในอะตอมและในโมเลกุลกับคลื่นนิ่งและคลื่นที่เคลื่อนที่อยู่ ซึ่งนักศึกษาวิชาเคมีมีพื้นฐานทางฟิสิกส์และคณิตศาสตร์เกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของคลื่นไม่มากนัก ด้วยเหตุดังกล่าวจึงมีการตั้งกฎทางกลศาสตร์ควอนตัมให้อยู่ในวิธีการเดียวกับโชร์ดิงเจอร์ซึ่งสามารถใช้เป็นการนำทาง ความคิดนี้ก็ทำโดยการตั้งเป็นสัจพจน์ขึ้นแล้วนำมาใช้ ผลที่ได้ตรงกับการทดลอง สัจพจน์นั้นก็เป็นที่ยอมรับได้ ลักษณะเช่นนี้ก็เหมือนกับทางเทอร์โมไดนามิกส์ กฎทั้ง 3 ข้อของเทอร์โมไดนามิกส์ ก็คือสัจพจน์นั่นเอง ซึ่งนำไปใช้แล้วให้ผลตรงกับการทดลองทุกประการ

สัจพจน์ที่ 1 สถานะของระบบอธิบายได้โดยฟังก์ชั่นคลื่นของโคออร์ดิเนตและเวลา ใช้สัญญลักษณ์ Ψ อาจเรียกฟังก์ชั่นสถานะ (state function) ก็ได้ ฟังก์ชั่นนี้จะบรรจุข้อมูลที่จะ

สามารถหาได้เกี่ยวกับระบบ และฟังก์ชั่นนี้จะต้องเป็นค่าเดียว (single - valued) เป็นค่าต่อเนื่อง (continuous) ทุกหนทุกแห่ง ซึ่งหมายถึงอนุพันธ์ (derivative) ลำดับที่ 1 และ 2 จะต้องเป็นค่าต่อเนื่องด้วย และฟังก์ชั่นนี้จะต้องมีค่าจำกัด (finite) หมายถึง Ψ จะเข้าใกล้ศูนย์ที่ $\pm\infty$ Ψ เป็นตัวแปรพลวัต จึงไม่ควรมีค่าเป็นอนันต์หรือกระโดดไปกระโดดมาอย่างไม่ต่อเนื่อง จะพบว่าระดับพลังงานจะเป็นควอนตัมได้ต่อเมื่อ Ψ มีค่าจำกัด ต่อเนื่องและมีค่าเดียว

กรณี Ψ^2 นั้นยอมรับว่ามีความหมายของโอกาส เราก็เลือก Ψ ซึ่งอาจเป็น Ψ^* (เชิงซ้อน) เพราะฉะนั้นความหนาแน่นของโอกาสก็เป็น $\Psi\Psi^*$ ปริมาณ $\Psi\Psi^* d\tau$ จะเป็นโอกาสที่จะพบอนุภาคในปริมาตรน้อย ๆ $d\tau$ ดังนั้นจึงต้องกำหนดเงื่อนไขขึ้นมาว่า โอกาสที่จะพบอนุภาคที่อยู่ในเทศะ (space) ทั้งหมด จะต้องจำกัด เราจะได้

$$\int_0^\infty \Psi\Psi^* d\tau = 1$$

เมื่อกรณีนี้เป็นจริง เรียกว่า Ψ ถูกทำให้เป็นปกติ (normalized) เรียก ฟังก์ชั่นคลื่นปกติ (normalized wave function) แสดงว่ามีโอกาสพบอนุภาคหนึ่งในเทศะทั้งหมด = 1

สัจพจน์ที่ 2 ค่าที่สังเกตได้ทางกายภาพทุก ๆ ค่าจะต้องมีลักษณะสมนัยกับตัวดำเนินการเฮอร์มิเตียนเชิงเส้น (linear Hermitian operator) คุณสมบัติทางกายภาพของตัวดำเนินการแสดงให้เห็นได้โดยใช้คุณสมบัติทางคณิตศาสตร์ของตัวดำเนินการที่เกี่ยวข้องกัน

ตัวดำเนินการเฮอร์มิเตียนมีลักษณะดังนี้คือ

$$\int \Psi^* \hat{A}\Psi d\tau = \int \Psi(\hat{A}\Psi)^* d\tau \qquad .....(8.43)$$

Ψ^* และ Ψ เป็นฟังก์ชั่น 2 ฟังก์ชั่นใด ๆ ที่มีสมบัติเป็นที่ยอมรับตามสัจพจน์ที่กล่าวมาแล้ว และ $\hat{A}$ เป็นตัวดำเนินการเชิงเส้นที่เราสนใจ ค่าเฉลี่ยของปริมาณทางกายภาพจะต้องเป็นค่าจริง เราจึงได้สมการ (8.43) มา หมายความว่าค่าไอเกนของตัวดำเนินการเฮอร์มิเตียนจะต้องเป็นค่าจริง ลองพิจารณาว่า ถ้าเรามีฟังก์ชั่นไอเกน Ψ และตัวดำเนินการเฮอร์มิเตียน $\hat{A}$ เพราะฉะนั้น

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \qquad ....(8.44)$$

สังยุคเชิงซ้อน (complex conjugate) ของสมการ (8.44) คือ

$$\hat{A}^*\Psi^* = a^*\Psi^* \qquad ....(8.45)$$

คูณสมการ (8.44) ด้วย Ψ^* และสมการ (8.45) ด้วย Ψ แล้วอินติเกรตจะได้

$$\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad = \quad a\int \Psi^* \Psi d\tau \qquad \text{.....(8.46)}$$

และ
$$\int \Psi \hat{A}^* \Psi^* d\tau \quad = \quad a^*\int \Psi \Psi^* d\tau \qquad \text{.....(8.47)}$$

แต่จากสมการ (8.43) $\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad = \quad \int \Psi (\hat{A}\Psi)^* d\tau$ เพราะฉะนั้นสมการ (8.46) เท่ากับสมการ (8.47)

$$a\int \Psi^* \Psi d\tau \quad = \quad a^*\int \Psi \Psi^* d\tau \qquad \text{.....(8.48)}$$

แต่ ψ^* และ Ψ เป็นฟังก์ชั่นไม่ใช่ตัวดำเนินการ เพราะฉะนั้น $\psi^* \Psi \; = \; \Psi\Psi^*$
นั่นคือ $a = a^*$
เพราะฉะนั้น a ซึ่งเป็นค่าไอเกนจะต้องเป็นค่าจริง เนื่องจากมีค่าเท่ากับสังยุคเชิงซ้อนของมัน

ตัวดำเนินการทางกลศาสตร์ควอนตัมจะหาได้อย่างไร วิธีหาก็โดยเขียนสมการของกลศาสตร์คลาสสิกของตัวแปรพลวัตที่ต้องการในเทอมของโคออร์ดิเนต โมเมนตัม และ เวลา ก่อนแล้วจากนี้ก็ดำเนินการดังต่อไปนี้

ก) เวลาและโคออร์ดิเนต ปล่อยให้อยู่ในรูปเดิม (เช่น x ก็เป็น x อย่างเดิม)

ข) สำหรับโมเมนตัมในโคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียน p_x ก็ให้เปลี่ยนเป็น ตัวดำเนินการ $\frac{-i\hbar\partial}{\partial x}$ ตัวอย่างจะสร้างตัวดำเนินการสำหรับพลังงานจลน์ (T) สมการของกลศาสตร์คลาสสิกในโคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียน เขียนได้เป็น

$$T \quad = \quad \frac{1}{2m}\,(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \qquad \text{.....(8.49)}$$

เพราะฉะนั้นเปลี่ยนเป็นตัวดำเนินการ จะได้

$$\hat{T} \quad = \quad \frac{1}{2m}[(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}) + (-i\hbar\frac{\partial}{\partial y})(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}) + (-i\hbar\frac{\partial}{\partial z})(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z})] \qquad \text{....(8.50)}$$

หรือ
$$\hat{T} \quad = \quad \frac{-\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 \qquad \text{....(8.51)}$$

พิจารณาตัวดำเนินการที่เกี่ยวข้องกับพลังงานทั้งหมดของระบบ คือ

$$\hat{H} \quad = \quad \hat{T} + \hat{V}$$

เพราะฉะนั้น แทน $\hat{T}$ จากสมการ (8.51)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \qquad \ldots\ldots(8.52)$$

สมการ (8.52) ก็คือตัวดำเนินการฮามิลโตเนียนที่เราทราบมาแล้วจากสมการ (8.27) นั่นเอง

สัจพจน์ที่ 3 ค่าที่เป็นไปได้ที่สามารถได้จากการวัดค่าที่สังเกตได้ทางกายภาพ G ก็คือค่าไอเกน g_i ของสมการ

$$\hat{G}\Psi_i = g_i\Psi_i \qquad \ldots\ldots(8.53)$$

เมื่อ $\hat{G}$ เป็นตัวดำเนินการที่มีลักษณะสมนัยกับ G, Ψ_i เป็นฟังก์ชันไอเกนซึ่งส่วนใหญ่แล้วมักจะเป็นระดับพลังงานในอะตอมและโมเลกุล ค่าไอเกนที่ได้จึงต้องได้จากตัวดำเนินการพลังงาน ก็คือ ตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน $\hat{H}$ นั่นเอง นั่นคือ

$$\hat{H}\Psi_i = E\Psi_i$$

ก็เป็นสมการโชร์ดิงเจอร์แบบไม่ขึ้นกับเวลานั่นเอง

ถ้าต้องการหาคุณสมบัติอื่น ๆ ของระบบที่ไม่ใช่พลังงาน เช่น โมเมนตัมเชิงมุมก็จำเป็นต้องหาตัวดำเนินการใหม่ซึ่งไม่ใช่ตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน

สัจพจน์ที่ 4 กำหนดตัวดำเนินการ $\hat{G}$ และกลุ่มของระบบที่เหมือน ๆ กัน 1 กลุ่มให้เป็น Ψ_s ซึ่งกรณีนี้ไม่ใช่ฟังก์ชันไอเกนของ $\hat{G}$ เพราะฉะนั้น $\hat{G}\Psi_s \neq a\Psi_s$ การวัดคุณสมบัติของระบบด้วยตัวดำเนินการ $\hat{G}$ จะให้ผลที่แตกต่างกันไปในแต่ละระบบ จึงจำเป็นที่ต้องหาค่าเฉลี่ย คือ

$$\langle\hat{G}\rangle = \frac{\int\Psi_s^*\hat{G}\Psi_s d\tau}{\int\Psi_s^*\Psi_s d\tau}$$

ถ้า Ψ ถูกทำให้ปกติแล้ว (normalized) ค่าเฉลี่ยจะเป็น

$$\langle\hat{G}\rangle = \int\Psi_s^*\hat{G}\Psi_s d\tau \qquad \ldots\ldots(8.54)$$

ใช้เครื่องหมาย < > สำหรับค่าเฉลี่ย (mean value) ถ้า Ψ_s เป็นฟังก์ชันไอเกนแล้วค่าเฉลี่ยที่ได้ก็จะเป็นค่าเดียวกับค่าไอเกนนั่นเอง

สัจพจน์ที่ 6 สถานะของระบบที่เกี่ยวข้องกับเวลา กำหนดให้โดยสมการโชร์ดิงเจอร์แบบขึ้นกับเวลา คือ

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \qquad .....(8.55)$$

$\hat{H}$ คือ ตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน (คือพลังงาน) ของระบบ ตัวดำเนินการนี้ก็ได้มาจาก

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + V(x,t)$$

จากสัจพจน์ที่ 2 เปลี่ยน p_x เป็น $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ จะได้

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

แทนลงในสมการ (8.55) เพราะฉะนั้น

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V\Psi \qquad ....(8.56)$$

สมการ (8.56) เหมือนกับสมการ (8.32) ทุกประการ สัจพจน์ที่ 5 นี้ใช้กับพวกระบบที่เกี่ยวข้องกับเวลา เนื่องจากการวิจัยยุคใหม่ ๆ ของเคมีควอนตัมและสเปกโตรสโคปีมักจะมีการเกี่ยวข้องกับเวลาด้วย

แบบฝึกหัดบทที่ 8

1. จากสมการของเดอบรอย $\lambda = \frac{h}{mv}$ จงคำนวณความยาวคลื่นของ ก) อิเล็กตรอนที่มีพลังงานจลน์ 1 eV., 100 eV. ข) โปรตอนที่มีพลังงานจลน์ 1 eV. ค) โมเลกุล UF_6 ที่มีพลังงานจลน์ 1 eV. และ ง) ลูกบอลที่มีมวล 0.14 kg. และมีความเร็ว 44.7 $m.s.^{-1}$
2. ถ้าต้องการวัดตำแหน่งของอนุภาคขนาดเล็กที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 10^3 nm. มวล 6.62×10^{-13} กรัม โดยใช้กล้องอิเล็กตรอนไมโครสโคป ที่มีกำลังขยาย 1.0 nm. จงคำนวณหาความไม่แน่นอนในตำแหน่ง หลังจาก 1 วินาทีที่ผ่านไป คิดเป็นเปอร์เซนต์ของเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาค
3. จงแสดงว่า ce^{ax} เป็นฟังก์ชั่นไอเกน ของตัวดำเนินการ $\frac{d}{dx}$ และหาค่าไอเกนด้วย
4. จงแสดงว่า (sin ax)(cos by)(sin cz) เป็นฟังก์ชั่นไอเกน ของตัวดำเนินการลาพลาเซียน ∇^2 และหาค่าไอเกนด้วย
5. ถ้า $\Psi = N.e^{-ikt}$ จงแสดงว่า $\Psi\Psi^*$ จะเป็นค่าจริง
6. คำนวณหาค่าคงที่ความปกติ (normalisation constant) N. ของฟังก์ชั่นคลื่น

$$\Psi = N.r.e^{-ar} \qquad 0 \leq r \leq \infty$$

กำหนดให้ $$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

7. จากสมการเฮล์มฮอลทซ์ $\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi = 0$ จงแสดงให้ได้มาซึ่งสมการของโชร์ดิงเจอร์ โดยอาศัยสมมติฐานของเดอบรอย
8. จงแสดงว่าค่าไอเกน ของตัวดำเนินการเฮอร์มิเตียนเป็นค่าจริง
9. จงแสดงว่า ตัวดำเนินการ $\hat{p}_x = i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ เป็นตัวดำเนินการเฮอร์มิเตียน กรณีที่ตัวดำเนินการเฮอร์มิเตียนมีสมบัติเป็น

$$\int \Psi_n^* \hat{R}\Psi_m d\tau = \int \Psi_m (\hat{R}\Psi_n)^* d\tau$$

10. พิจารณาตัวดำเนินการ $\hat{R} = -\frac{d^2}{dx^2}$ และสมการฟังก์ชั่นไอเกน $\hat{R}u = \lambda u$ จงเขียนฟังก์ชั่นไอเกนที่เป็นไปได้

11. ตัวดำเนินการเชิงเส้น R มีสมบัติดังนี้

$$\hat{R}(u+v) = \hat{R}u + \hat{R}v$$

$$\hat{R}(cu) = c\hat{R}u$$

โดยที่ c เป็นเลขเชิงซ้อน (complex number) จงหาว่าตัวดำเนินการต่อไปนี้ ตัวไหนเป็นเชิงเส้น

ก) $\hat{A}u = \lambda u$ เมื่อ λ = ค่าคงที่

ข) $\hat{B}u = u^{*}$

ค) $\hat{C}u = u^{2}$

ง) $\hat{D}u = \frac{du}{dx}$

จ) $\hat{E}u = \frac{1}{u}$

12. ถ้าอิเลกตรอนถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ 1000 V.

ก) จงคำนวณหาความยาวคลื่นเดอบรอย ข) จงคำนวณหาความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากอิเล็กตรอนนี้ไปกระทบของแข็ง