# บทที่ 4
## อนุภาคภายในกล่อง

ในบทที่ผ่านมาเราได้ศึกษาเกี่ยวกับการพัฒนาและการประยุกต์ใช้สมการชเรดิงเงอร์กับปัญหาง่ายๆ มีการตีความหมายของฟังก์ชันคลื่นออกมาในรูปค่าเฉลี่ยของตัวดำเนินการต่างๆ ในบทนี้เราจะศึกษาอนุภาคภายในกล่อง

### 4.1 การอธิบายไอเกนฟังก์ชัน

เราจะเริ่มจากฟังก์ชันคลื่น $\psi(r;t)$ แล้วอธิบายการเคลื่อนที่ของอนุภาคมวล $m$ ภายใต้ศักย์ V(r) จากฟังก์ชันคลื่นที่ได้เราจะอธิบายคุณสมบัติต่างๆของอนุภาคโดยอาศัยหลักความไม่แน่นอน

**ตัวแปรพลศาสตร์เป็นตัวดำเนินการ**

อันดับแรกเราจะตั้งสมมติฐานว่า ตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของอนุภาคสามารถแทนด้วยตัวดำเนินการเชิงเส้น เช่น $-i\eta\nabla$ สำหรับโมเมนตัม r สำหรับตำแหน่ง ตัวดำเนินการแต่ละตัวจะมี ความสัมพันธ์กับสมการค่าไอเกน เช่น ตัวดำเนินการ $\Omega$ อาจสัมพันธ์ตามสมการ

$$\Omega \nu_\mu = \omega_\mu \nu_\mu$$

เมื่อ $\nu_\mu$ คือไอเกนฟังก์ชันของ $\Omega$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าไอเกนของ $\omega_\mu$ สมมติฐานข้อที่สองค่าหนึ่งหรือหลายๆค่าของค่าไอเกน $\omega_\mu$ เป็นผลจากการวัดของตัวแปรซึ่งแทนด้วย $\Omega$ ค่าไอเกนของตัวดำเนินการทุกชนิดต้องเป็นค่าจริง

**การกระจายไอเกนฟังก์ชัน**

สมมติว่ามีฟังก์ชันคลื่น $\psi(r;t)$ ที่กระจายในเทอมของไอเกนฟังก์ชัน $\nu_\mu$ ของตัวดำเนินการ $\Omega$ เราตีความหมายตามหลักทางสถิติว่า $\psi(r;t)$ ของแต่ละอนุภาคว่าจะมีลักษณะที่ขึ้นกับเวลาหรือขึ้นกับตำแหน่ง เราวัดตัวแปรของการเคลื่อนที่ได้โดยมี $\Omega$ เป็นตัวแทนของแต่ละอนุภาค สมมติฐานข้อที่สาม จำนวนที่วัดได้ของค่าไอเกน $\omega_\mu$ จะเป็นสัดส่วนกับกำลังสองของสัมประสิทธิ์ของ $\nu_\mu$ ซึ่งเป็นสมมติฐานของ บอร์น ที่แสดงความสัมพันธ์ของฟังก์ชันความน่าจะเป็นกับตัวแปรของการเคลื่อนที่ใด ๆที่เรามีเพียงค่าไอเกน $\omega_\mu$ ก็อธิบายอนุภาคที่สอดคล้องกับไอเกนฟังก์ชัน $\nu_\mu$

**ตัวดำเนินการผลรวมพลังงาน**

จากหลักความไม่แน่นอน การวัดพลังงานรวมที่ถูกต้องสามารถทำได้เมื่อพลังงานศักย์ไม่ขึ้นกับเวลาเท่านั้น ดังนั้นตัวดำเนินการ $-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$ จะเท่ากับตัวดำเนินการของพลังงานรวม $i\eta\frac{\partial}{\partial t}$ ที่เป็นไอเกนฟังก์ชันของ $u(r)$ ที่ไม่ขึ้นกับเวลา จะได้ว่า

$$\left[-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]u_E(r) = Eu_E(r)$$

เมื่อไอเกนฟังก์ชันสอดคล้องกับค่าไอเกน

## 4.2 การนอร์แมลไลซ์อนุภาคภายในกล่อง

เราจะพิจารณาคุณสมบัติของอนุภาคที่อยู่ในกล่องที่มีปริมาตรจำกัด โดยคิดว่าผนังกล่องเป็น จะทำให้ฟังก์ชันคลื่นที่ผนังกล่องมีค่าเป็นศูนย์ ค่าไอเกนที่ได้จะมีค่าไม่ต่อเนื่อง พิจารณากล่อง 1 มิติ โดยผนังอยู่ที่ x = 0 ; x = L อนุภาคเคลื่อนที่อิสระภายในกล่อง

$$\psi_E(x=0)=\psi_E(x=L)=0$$

คำตอบจะอยู่ในรูป

$$\psi_E = Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} + Be^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar}$$

อาศัยเงื่อนไขขอบเขตจะได้

A + B = 0 ;B = -A

และ

$$Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} + Be^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar} = 0$$

จะได้ $\sin\sqrt{2mE}L/\eta = 0$

$$\sin\sqrt{2mE}\,L/\hbar = n\pi \qquad n = 0,1,2,\ldots.$$

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = n^2 E_L$$

$$\psi_E = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi x}{L}$$

ที่สถานะพื้น n = L

$$\psi_{E1} = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi x}{L}$$

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{10^{-23}}{2mL^2} \quad \text{เอิร์ก}$$

ถ้ากล่องเป็น 3 มิติ ด้านทั้งสามยาว $L_1$, $L_2$, $L_3$ ให้มุมใดมุมหนึ่งของกล่องอยู่ที่จุดกำเนิด สมมติว่าศักย์สามารถเขียนอยู่ในรูป $V(r) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z)$

สมการชเรอดิงเงอร์จะอยู่ในรูป

$$\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V_1(x)\right]+\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V_2(y)\right]+\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V_3(z)\right]\right\}=E\psi_E$$

คำตอบอยู่ในรูป

$$\psi_E(x,y,z)=\psi_{E1}(x)\psi_{E2}(y)\psi_{E3}(z)$$

$$=\psi_{E1}(x_1)\psi_{E2}(x_2)\psi_{E3}(x_3)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V_i(x_i)\right]\psi_{Ei}(x_i)=E\psi_{Ei}(x_i) \qquad ; \quad E = E_1 + E_2 + E_3$$

$\psi_E$ เท่ากับศูนย์ทุกด้านของผนัง

$$\psi_E=\sqrt{\frac{8}{V}}\sin\frac{n_1\pi x}{L_1}\sin\frac{n_2\pi y}{L_2}\sin\frac{n_3\pi z}{L_3}$$

เมื่อ $V = L_1L_2L_3$ = ปริมาตรของกล่อง

$$\mathrm{E}=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{n\,\pi}{L_1}\right)^2+\left(\frac{n\,\pi}{L_2}\right)^2+\left(\frac{n\,\pi}{L_3}\right)^2\right]$$
$$=\mathrm{E}_{n_1n_2n_3}$$

สำหรับกล่องลูกบาศก์แต่ละด้านยาว L

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

ที่สถานะพื้น $n_1 = n_2 = n_3$

$$E_0 = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

สำหรับสถานะกระตุ้นที่หนึ่งจะแตกตัวเป็นสามระดับ

$$n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 1$$
$$n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 1$$
$$n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 2$$

ซึ่งมีพลังงานเท่ากันคือ $\frac{6\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = 2E_0$

| | n1 n2 n3 | สภาพซ้อนสถานะ |
|---|---|---|
| $6E_0$ | 441,414,144 | 3 |
| $17E_0/3$ | 322,232,223 | 3 |
| $14E_0/3$ | 321,312,231,213,123,132 | 6 |
| $4E_0$ | 2,2,2 | 1 |
| $11E_0/3$ | 311,131,113 | 3 |
| $3E_0$ | 221,212,122 | 3 |
| $2E_0$ | 211,121,112 | 3 |
| $E_0$ | 111 | 1 |

กรณีพิเศษ สำหรับกล่องลูกบาศก์ ถ้าเงื่อนไขขอบเขตเป็นชนิดเป็นคาบ ซึ่ง $\psi_E$ มีค่าเท่ากันสำหรับผนังที่อยู่ด้านตรงข้าม ในกรณีนี้

$$\psi_E = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp\left[2i\pi(n1x + n2y + n3z)/L\right]$$

เมื่อ

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}_{n_1 n_2 n_3} = \frac{2\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_1^{\,2} + n_2^{\,2} + n_3^{\,2})$$

โดยการคำนวณจำนวนสเตท N(E) ที่มีพลังงานน้อยกว่าหรือเท่ากับ E จะสามารถหาความหนาแน่นของสเตทได้

$$\rho(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^2} V\sqrt{\mathrm{E}}$$

## 4.3 ออร์โทนอร์แมลของไอเกนฟังก์ชันพลังงาน

อินทิกรัลของ $\int\left|U_E(r)\right|^2 dr^3$ จะหาค่าได้ในทุก ๆกรณีสำหรับเซตของฟังก์ชันไอเกนที่มีค่าไม่ต่อเนื่องและหาได้สำหรับทุก ๆกรณีของฟังก์ชันไอเกนที่นอร์แมลไลซ์แล้ว
ในกล่องที่มีปริมาตรจำกัดเราสามารถเลือกสัมประสิทธิ์ของ $U_E$ ได้ เราจะแสดงให้เห็นว่าฟังก์ชันไอเกนที่สอดคล้องกับค่าไอเก้นสองค่าที่แตกต่างกัน เป็น $E$ และ $E'$ ผลคูณของตัวหนึ่งกับคอนจูเกตของอีกตัวหนึ่งจะมีค่าเท่ากับศูนย์

เรามี $U_E^*(r)$ ที่เข้ากับสมการ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]U_E^*(r) = EU_E^*(r) \qquad \text{---------------------------(1)}$$

จากสมการ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]U_E(r) = EU_E(r) \qquad \text{---------------------------(2)}$$

คูณ (1) ด้วย $U_E$ และคูณ (2) ด้วย $U_E^*$ ไม่คิด V(r) ให้ (2) – (1) แล้วอินทิเกรตจะได้

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int\left(U_E^*\nabla^2 U_E - U_E\nabla^2 U_E^*\right)d^3r = \left(E-E\right)\int U_E^* U_E d^3r$$

ใช้ทฤษฎีบทของกรีนเปลี่ยนอินทิกรัลด้านซ้าย

$$\int\left(U_E^*\nabla^2 U_E - U_E\nabla^2 U_E^*\right)d^3r = \int\nabla.\left(U_E^*\nabla U_E - U_E\nabla U_E^*\right)d^3r$$
$$= \int\nabla.\left(U_E^*\nabla U_E - U_E\nabla U_E^*\right)dA$$

ทั้งนี้จากเงื่อนไขที่ว่า ฟังก์ชันคลื่นที่อยู่ตรงข้ามมีค่าเท่ากันทำให้อินทิกรัลด้านขวามือมีค่าเป็นศูนย์ถ้า $E \neq E$ จะได้ว่า $U_E$ และ $U_E$ เป็นออร์โทโกนอล

ค่าไอเกนของพลังงานจะเกิดสภาพซ้อนสถานะ (degenerate) เมื่อมีฟังก์ชันไอเกน ที่เป็นอิสระเชิงเส้นต่อกันตั้งแต่สองหรือมากกว่า u1 ,u2 ,u3 ,…. ที่มีพลังงานเท่ากัน การรวม ออร์โทโกนอล เชิงเส้นของสภาพซ้อนสถานะของฟังก์ชันไอเกนมีหลายวิธี เช่นให้ ua = $a_1u_1 + a_2u_2$ เป็น ออร์โทโกนอล ของ $u_1$ โดยการเลือก $a_1$ และ $a_2$ ที่ทำให้

$$\frac{a_1}{a_2} = -\frac{\int U_1^* U_2 d^3r}{\int |U_1|^2 d^3r}$$

$u_a$ ยังคงเป็นฟังก์ชันไอเกนของพลังงาน ที่มีค่าไอเกน E ฟังก์ชันไอเกนของพลังงานทุกๆค่าสามารถทำให้เป็น ออร์โทโกนอลซึ่งกันและกันได้แม้ว่าค่าไอเกนบางค่าจะ สภาพซ้อนสถานะ

เซตของฟังก์ชันไอเกนซึ่ง นอร์แมลไลซ์และออร์โทโกนอล ซึ่งกันและกันเรียกว่า orthogonal เซตของฟังก์ชันไอเกน เราแทนเซตของออร์โทโกนอลของฟังก์ชันไอเกนของพลังงานที่ สภาพซ้อนสถานะด้วยความสัมพันธ์

$$\int U_1^* U_2 d^3r = \delta_{EE}$$

เมื่อ $\delta_{EE}$ เป็นสัญลักษณ์โครเนกเกอร์ (Kronecker)

มีค่าเท่ากับ 1 เมื่อ $E = E$

มีค่าเท่ากับ 0 เมื่อ $E \neq E$

ถ้ามี สภาพซ้อนสถานะ สมการความสัมพันธ์จะกลายเป็น

$$\int U_{ES}^*(r) U_{ES}(r) d^3r = \delta_{EE} \delta_{ss}$$

## 4.4 ปริภูมิของสเตทที่ไม่ต่อเนื่องและต่อเนื่อง(Discrete and continuous state space)

เซตของเคท (kets) ที่มีค่าไม่ต่อเนื่อง $\{|u_i\rangle, i = 1,2,3....\}$ จะออร์โทนอร์มอลถ้าเป็นไปตามความสัมพันธ์

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$$

เซตของเคท ที่มีค่าต่อเนื่อง $\{|w_\alpha\rangle, l_1 < \alpha < l_2\}$ จะออร์โทนอร์แมลถ้าเป็นไปตามความสัมพันธ์

$$\langle w_\alpha | w_\alpha \rangle = \delta(\alpha - \alpha)$$

เซตของเคทประกอบด้วยมูลฐาน (basis) ของสถานะปริภูมิสเตท e ถ้าทุกๆ เคท $|\psi\rangle$ ที่มีอยู่ใน e มีการกระจายชนิดเดียวกันบนเคทเหล่านี้

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$$

กรณีต่อเนื่อง $$|\psi\rangle = \int c(\alpha) |w_\alpha\rangle d\alpha$$

เซตของเคทซึ่งออร์โทนอร์มอลจะประกอบด้วยมูลฐานถ้าเป็นไปตามความสัมพันธ์แบบปิด (closure relation)

$$\sum_i |u_i\rangle\langle u_j| = 1$$

กรณีต่อเนื่อง $$\int |w_\alpha\rangle\langle w_\alpha| d\alpha = 1$$

เมื่อ 1 เป็นตัวดำเนินการเอกลักษณ์

## 4.5 ตัวแทนตัวดำเนินการ (Representation)

คือการเลือกออร์โทนอร์มอลเบสิกในปริภูมิสเตท

**1. ตัวแทนของเคทและบรา**

สำหรับมูลฐานที่มีค่าไม่ต่อเนื่อง $\{|u_i\rangle\}$ จะแทนเคท $|\psi\rangle$ ด้วยเซตของจำนวน $c_i = \langle u_i|\psi\rangle$

$$c_i = \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \\ . \\ . \\ . \end{vmatrix}$$

บรา(bra) $\langle\phi|$ แทนด้วยเซตของจำนวน $b_i^* = \langle\phi|u_i\rangle$ ซึ่งเป็นสังยุคเชิงซ้อนขององค์ประกอบของเคท $|\phi\rangle$

$$b_i^* = \left[b_1^* b_2^* b_3^* .....\right]$$

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_i b_i^* c_i$$

**2. ตัวแทนของตัวดำเนินงาน**

สำหรับมูลฐานที่ไม่ต่อเนื่อง $\{|u_i\rangle\}$ แทนตัวดำเนินการด้วยจำนวน $A_{ij} \langle u_i|A|u_j\rangle$ ซึ่งสามารถเขียนในรูปเมตริกซ์สี่เหลี่ยมจตุรัสว่า

$$[A_{ij}] = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdot & A_{1j} & \cdot \\ A_{21} & A_{22} & \cdot & A_{2j} & \cdot \\ . & . & . & . & . \\ A_{i1} & A_{i2} & \cdot & A_{ij} & \cdot \\ . & . & . & . & . \end{bmatrix}$$

สำหรับมูลฐานแบบต่อเนื่อง $\{|w_\alpha|\}$ เราแทน $A$ ด้วย ฟังก์ชันที่มี 2 ตัวแปร

$$(\alpha,\alpha) = \langle w_\alpha | A | w_\alpha \rangle$$

**ความหมายของไอเกนฟังก์ชันพลังงาน**

เราสามารถแสดงว่า E เป็นค่าจริง จากสมการ

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(r) \right] u_E(r) = E u_E(r)$$

คูณทั้งสองข้างของสมการด้วย $u_E^*(r)$ แล้วอินทิเกรตถ้า $u_E$ เป็น นอร์แมลไลซ์แล้ว จะได้

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \int u_E^* \nabla^2 u_E d^3r + \int v(r) |u_E|^2 d^3r$$

$$= \frac{1}{2m} < p^2 > + < v >$$

ซึ่ง V เป็นค่าจริง ส่วนเทอมแรกจะแสดงว่าเป็นค่าจริงโดย

$$-\int u_E^* \nabla^2 u_E d^3r = \int \nabla u_E^* . \nabla u_E d^3r - \int_A u_E^* \left( \nabla u_E \right)_n dA$$

ซึ่งเทอมแรกเป็นค่าจริง ส่วนอินทิกรัลเชิงผิวในเทอมที่สองจะเป็นศูนย์เพราะเงื่อนไขฟังก์ชันคลื่นที่ผนังกล่องและจะได้ว่า $\langle p^2 \rangle$ เป็นค่าบวกเสมอ

## 4.6 การกระจายของไอเกนฟังก์ชันของพลังงาน

ถ้าเรามีฟังก์ชันคลื่นใดๆ $\psi(r)$ ที่ไม่ขึ้นกับเวลา เป็นฟังก์ชันที่เป็นคาบและนอร์แมลไลซ์แล้วเราจะได้ว่า

$$\psi(r) = \sum_{A} A_E u_E(r)$$

โดยที่ $A_E$ ไม่ขึ้นกับ r และหาได้โดยคูณทั้งสองข้างของสมการด้วย $u_E^*$ แล้วอินทิเกรต

$$\int u_E^*(r)\psi(r)d^3r = \sum_E A_E \int u_E^*(r)u_E(r) = \sum_E A_E \delta_{EE} = A_E$$

**คุณสมบัติปิด (the closure property)**

เมื่อแทนค่า $A_E$ ลงในสมการ $\psi(r) = \sum_E A_E u_E(r)$

จะได้ว่า $$\psi(r) = \sum_E \left[\int u_E^*(r)\psi(r)d^3r\right]u_E(r)$$

จัดสมการใหม่

$$\psi(r) = \int \psi(r)\left[\sum_E u_E^*(r)u_E(r)\right]d^3(r)$$

อินทิกรัลในวงเล็บจะมีค่าเป็นศูนย์นอกเสียจากว่า r = r

ดังนั้นจะได้ว่า

$$\sum_E u_E^*(r)u_E(r) = 0 \qquad ,r = r$$

$$\int \sum_E u_E^*(r)u_E(r)d^3r = 1$$

ถ้าอินทิเกรตรวมเอาที่จุด r = r ด้วนคุณสมบัติดังกล่าวเรียกว่า คุณสมบัติปิดของเซตของออร์โทกอนอลของฟังก์ชัน $u_E(r)$

**ตัวอย่าง** 4.1 จงแสดงว่า ถ้า เซตออร์โทนอร์มอลต่อเนื่อง $\{|w_\alpha>\}$ เป็นไปตามความสัมพันธ์ปิด เซตนี้จะประกอบด้วยมูลฐาน

**วิธีทำ** กำหนดให้ $|\psi> = 1|\psi> = \int |w_\alpha><w_\alpha|\psi> d\alpha$

.ให้ $C(\alpha) = <w_\alpha|\psi>$ จะได้ว่า

$$|\psi> = \int C(\alpha)|w_\alpha>d\alpha$$

จะเห็นได้ว่า เคท ใดๆ $|\psi>$ สามารถเขียนในรูปการกระจายของ $|w_\alpha>$ ดั้งนั้นเราจะพิสูจน์ว่า การกระจายนี้จะมีวิธีเดียว เราสมมติว่ามีการกระจาย 2 แบบ

$$|\psi> = \int C(\alpha)|w_\alpha>d\alpha$$

และ

$$|\psi> = \int C'(\alpha)|w_\alpha>d\alpha$$

ลบกัน

$$\int [C(\alpha) - C'(\alpha)]\,|w_\alpha>d\alpha = 0$$

คูณด้วย $<w_{\alpha'}|$

$$\int [C(\alpha) - C'(\alpha)] < w_{\alpha'} | w_{\alpha} > d\alpha = 0$$

อาศัย ความสัมพันธ์ออร์โทนอร์มอลจะได้

$$\int [C(\alpha) - C'(\alpha)] \delta(\alpha-\alpha') d\alpha = 0$$

หมายความว่า

$$C(\alpha) - C'(\alpha) = 0$$

$$C(\alpha) = C'(\alpha')$$

การกระจาย เคท$|\psi>$ ในรูป $\{| w_{\alpha}>\}$ จึงมีวิธีเดียว

**ตัวอย่าง 4.2** สำหรับ มูลฐาน$\{|u_i>\}$ ถ้าตัวดำเนินการ A และ B แทนด้วยเมทริกซ์ ( Aij) และ (Bij) เคท$|\psi>$ แทนด้วย $c_i$ และ บรา แทนด้วย $b_i^*$

ก) จงหา ตัวดำเนินการ AB ในรูปเมทริกซ์

ข) จงหา $A|\psi>$

**วิธีทำ** ก) จาก $(AB)_{ij} = <U_i|AB|U_j> = <U_i|A1B|U_j>$

อาศัย closure relation

$$(AB)_{ij} = \Sigma<U_i|A|U_j> <U_i|B|U_j> = \Sigma A_{ik}B_{kj}$$

ข) โดยนิยาม ket $A|\psi>$ แทนด้วยจำนวน

อาศัย ความสัมพันธ์ปิด ระหว่าง A และ $|\psi>$

$$C_i' = < U_i|A_1|\psi> = \Sigma <U_i|A|U_j> <U_j|\psi> = \Sigma A_{ij} C_j$$

## 4.7 ฟังก์ชันความน่าจะเป็นและค่าคาดหมาย

## (Probability function and expectation value)

ค่าไอเกนของพลังงานจะบอกค่าที่เป็นไปได้ของพลังงานรวมและเป็นความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคพลังงาน E องอนุภาคที่อธิบายโดยฟังก์ชันคลื่น $\psi(\vec{r})$ ถ้าเรากำหนดความน่าจะเป็นของพลังงาน $p(E) = |A_E|^2$

เราจะเห็นว่าผลรวมของ P(E) มีค่าเป็น 1

$$\sum_E P(E) = \sum_E \int u_E^*(r)\psi(r)d^3r \int u_E(r)\psi^*(r)d^3r$$

$$= \iint \psi^*(r)\psi(r)\left[\sum_E u_E^*(r)u_E(r)\right]d^3r d^3r$$

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

ด้วยเหตุที่ $\psi$ ถูกนอร์มอลไลซ์ ค่าที่อยู่ในวงเล็บจะมีค่าเป็น 1

เรายังสามารถคำนวณค่าคาดหมายของพลังงานจากฟังก์ชันความน่าจะเป็นได้

$$\langle E \rangle = \sum_E EP(E) = \sum_E \int E u_E^*(r)\psi(r)\int u_E(r)\psi^*(r)d^3r$$

ถ้าเราแทน $E u_E^*(r)$ จากสมการ

$$E u_E^*(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]u_E^*(r)$$ ลงในอินทิกรัลแรกของสมการ

แล้วอินทิเกรตทีละส่วน 2 ครั้ง

$$\int E\, u_E^*(r)\psi(r)\,d^3r = \int \psi(r)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]u_E^*(r)\,d^3r$$

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

จะได้

$$\langle E\rangle = \sum_E \int u_E^*(r)\left[\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(r)\,d^3r \int u_E(r)\psi^*(r)\,d^3r$$

$$= \iint \psi^*(r)\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(r)\right\}\left[\sum_E u_E^*(r)u_E(r)\right]d^3r\,d^3r$$

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

แสดงให้เห็นว่า ค่าคาดหมายของตัวดำเนินการสามารถคำนวณได้โดยการแทรกตัวดำเนินการระหว่าง $\psi^*(r)$ กับ $\psi(r)$

**ผลเฉลยทั่วไปของสมการชเรอดิงเงอร์**

ถ้าพลังงานศักย์ V(r) ไม่ขึ้นกับเวลา เราเขียนฟังก์ชันคลื่นที่เวลาใดๆได้ เรากระจาย $\psi(r,t)$ ในฟังก์ชันไอเกนพลังงาน ในกรณีสัมประสิทธิ์ของการกระจายขึ้นอยู่กับเวลา

$$\psi(r,t) = \sum_E A_E(t)\,u_E(t)$$

เมื่อ

$$A_E(t) = \int u_E^*(r)\psi(r,t)\,d^3r$$

แทนค่า $\psi(r,t)$ ลงในสมการคลื่นจะได้

$$i\eta \frac{\partial \psi}{\partial t} = i\eta \sum_E u_E(r) \frac{d}{dt} A_E(t) = \sum_E A_E(t) E\, u_E(r)$$

$$i\eta \frac{d}{dt} A_E(t) = E\, A_E(t)$$

ดังนั้น

$$A_E(t) = A_E(t_0) \exp - iE(t - t_0)/\eta$$

สังเกตว่า $P(E) = |A_E(t)|^2 = |A_E(t_0)|^2$ เป็นค่าคงที่

ดังนั้นถ้า $\psi(r,t)$ ที่เวลา t = $t_0$ เป็นคำตอบที่เวลา t ใดๆ จะได้

$$\psi(r,t) = \sum_E A_E(t_0)[\exp - iE(t - t_0)/\eta] u_E(r)$$

เมื่อ $A_E(t_0) = \int u_E^*(r) \psi(r,t_0) d^3r'$

หรือ $\psi(r,t) = \int \sum_E [u_E^*(r') u_E(r) e^{-iE(t-t_0)/\eta}] \psi(r',t_0) d^3r'$

# แบบฝึกหัดบทที่ 4

1.จงหาพลังงานของอิเล็กตรอนในสภาวะพื้นซึ่งอยู่ภายในกล่องที่มีด้านเท่ากันทุกด้าน แต่ละด้านมีขนาดเท่าเส้นผ่าศูนย์กลางของอะตอม (0.3nm)

2.ฟังก์ชัน $\Phi_0 = 1, \Phi_1 = x, \Phi_2 = \frac{1}{2}\left(3x^2 - 1\right)$ เป็นฟังก์ชันไอเกนของตัวดำเนินการ

$$\theta = \frac{d}{dx}\left[\left(1 - x^2\right)\frac{d}{dx}\right]$$

ภายในช่อง $-1 \le x \le 1$

ก) จงหาค่าไอเกน

ข) จงตรวจสอบภาวะออร์โทโกนอล

ค) จงนอร์แมลไลซ์ฟังก์ชันเหล่านี้