1 ذره در یک بُعد در انرژی-یِ-پتانسیل ِ تکِئی-ثابت

میگویند یک تابع تکِئی-ثابت است، اگر دامنه یِ تابع اجتماع ِ چند بازه باشد که بر هر یک از آنها مقدار ِ تابع ثابت باشد. وقت ی دامنه یِ تابع $\mathbb{R}$ (مجموعه یِ عددها یِ حقیقی) است، یک ی از این بازِها حد-ِ-پایین َ ش $(-\infty)$ است و یک ی از این بازِها حد-ِ-بالا یَ ش ∞ است. برا یِ یک ذره به جرم ِ m در یک بُعد و در انرژی-یِ-پتانسیل ِ تکِئی-ثابت ِ V، در بازه یِ $\mathbb{I}_j$، معادله یِ ویژه-مقداری برا یِ همیلتنی (معادله یِ مستقل-از-زمان ِ شْرُدینگِر) چنین است.

$$E\,\psi_j = -\frac{\hbar^2}{2\,m}\,\frac{\mathrm{d}^2\,\psi_j}{\mathrm{d}\,x^2} + V_j\,\psi_j, \tag{1}$$

که ψ_j تابع-ِ-مُج در بازه یِ $\mathbb{I}_j$، و V_j انرژی-یِ-پتانسیل در بازه یِ $\mathbb{I}_j$ است. $|\psi\rangle$ ویژه-بردار ِ همیلتنی متناظر با انرژی یِ (ویژه-مقدار ِ) E است. k_j را چنین تعریف میکنم.

$$k_j = \sqrt{\frac{2\,m\,(E - V_j)}{\hbar^2}}. \tag{2}$$

معادله یِ (1) میشود

$$0 = \frac{\mathrm{d}^2\,\psi_j}{\mathrm{d}\,x^2} + k_j^2\,\psi_j. \tag{3}$$

جواب ِ این معادله میشود

$$\psi_j(x) = A_j\,\exp(\mathrm{i}\,k_j\,x) + B_j\,\exp(-\mathrm{i}\,k_j\,x), \tag{4}$$

که میشود آن را چنین هم نوشت.

$$\psi_j(x) = C_j\,\cos(k_j\,x) + D_j\,\sin(k_j\,x). \tag{5}$$

A_j و B_j و C_j و D_j ثابت َند. به این ترتیب متناظر با هر بازه دُ ثابت در ویژه-بردار ِ همیلتنی ظاهر میشود. اما این ثابتها مستقل-از-هم نیستند. معادله یِ ویژه-مقداری

$$E\,\psi = -\frac{\hbar^2}{2\,m}\,\frac{\mathrm{d}^2\,\psi}{\mathrm{d}\,x^2} + V\,\psi \tag{6}$$

است، که باید نَ-تنها در هر بازه، بل که در مرز ِ بازِها هم برقرار باشد. اگر تابع- ِ-مُج در a پرش داشته باشد، مشتق ِ آن در این نقطه شامل ِ دلتا، و مشتق ِ دوم ِ آن در a شامل ِ مشتق ِ دلتا خاهد بود. اگر مشتق ِ تابع- ِ-مُج در a پرش داشته باشد، مشتق ِ دوم ِ تابع- ِ-مُج در a شامل ِ دلتا خاهد بود. پس اگر انرژی-یِ-پتانسیل شامل ِ دلتا یا مشتقات ِ آن نباشد، تابع- ِ-مُج و مشتق ِ اول ِ آن نباید پرش داشته باشند. این برا یِ مرز ِ بازِها هم درست است. نتیجه این که به ازا یِ هر نقطه یِ مرزی دُ معادله بین ِ ثابتها به دست میئاید: اگر a یک نقطه در مرز ِ مشترک ِ دُ-بازه باشد، که تابع- ِ-مُج در طرف ِ راست ِ آن ψ_+ و در طرف ِ چپ ِ آن ψ_- است،

$$0 = \psi_+(a) - \psi_-(a), \tag{7}$$

$$0 = \psi'_+(a) - \psi'_-(a), \tag{8}$$

که پریم مشتق-گیری نسبت به x است. با جوابها یی به شکل ِ (4) برا یِ هر بازه، (7) و (8) میشوند

$$\begin{aligned} 0 = {} & [A_+\, \exp(\mathrm{i}\, k_+\, a) + B_+\, \exp(-\mathrm{i}\, k_+\, a)] \\ & - [A_-\, \exp(\mathrm{i}\, k_-\, a) + B_-\, \exp(-\mathrm{i}\, k_-\, a)]. \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} 0 = {} & \mathrm{i}\, k_+\, [A_+\, \exp(\mathrm{i}\, k_+\, a) - B_+\, \exp(-\mathrm{i}\, k_+\, a)] \\ & - \mathrm{i}\, k_-\, [A_-\, \exp(\mathrm{i}\, k_-\, a) - B_-\, \exp(-\mathrm{i}\, k_-\, a)]. \end{aligned} \tag{10}$$

این یعنی متناظر با هر نقطه یِ مرزی، دُ معادله بین ِ A_j ها و B_j ها هست. اگر تعداد ِ بازِها n باشد، تعداد ِ نقاط ِ مرزی $(n-1)$ است. پس کلَن $(2\,n)$ ثابت در ویژه-بردار ظاهر میشود، با $(2\,n-2)$ معادله بین ِ این ثابتها. به این ترتیب $(2\,n-2)$ تا از ثابتها را میشود بر حسب ِ بقیه (2 ثابت) به دست آورد. این یعنی ویژه-بردار ِ متناظر با هر مقدار برا یِ انرژی، یک ترکیب ِ خطی از دُ بردار است. از جمله برا یِ ذره یِ آزاد،

$$\psi(x) = A\, \exp(\mathrm{i}\, k\, x) + B\, \exp(-\mathrm{i}\, k\, x). \tag{11}$$

ضریب ِ A ذرات ی با تکانه یِ $(\hbar\, k)$، و ضریب ِ B ذرات ی با تکانه یِ $(-\hbar\, k)$ را تُصیف میکند. به اولی یک مُج ِ راست-رُ، و به دومی یک مُج ِ چپ-رُ میگویند.

اما برا یِ بازه‌ها یی که یک طرف ِ شان $(-\infty)$ یا ∞ است یک شرط- ِ-مرزی یِ دیگر هم باید براورده شود: این که تابع- ِ-مُج در $(-\infty)$ یا ∞ بی‌نهایت نشود. اگر E بیش از V_j باشد، k_j حقیقی ست و تابع- ِ-مُج بی‌نهایت نمی‌شود، حتا اگر x به $(-\infty)$ یا ∞ بگراید. اما اگر E کوچک‌تر از V_j باشد، k_j مُهومی می‌شود. κ_j را چنین تعریف می‌کنم.

$$\kappa_j = \sqrt{\frac{2\,m\,(V_j - E)}{\hbar^2}}. \tag{12}$$

شکل ِ (4) برا یِ جواب می‌شود

$$\psi_j(x) = A_j\ \exp(\kappa_j\,x) + B_j\ \exp(-\kappa_j\,x). \tag{13}$$

اگر E کوچک‌تر از V_j باشد، κ_j حقیقی و مثبت است. پس اگر x به $(-\infty)$ برود ψ_j بی‌نهایت می‌شود، مگر B_j صفر باشد. و اگر x به ∞ برود ψ_j بی‌نهایت می‌شود، مگر A_j صفر باشد. این یعنی اگر در یک بازه که تا $(-\infty)$ یا ∞ می‌رود E کوچک‌تر از V باشد، یک معادله یِ دیگر به معادلات ی که ثابت‌ها باید براورند افزوده می‌شود.

پس اگر E از V در $(-\infty)$ و V در ∞ بزرگ‌تر باشد، تعداد ِ معادلات هم ان $(2\,n-2)$ است. و ویژه-فضا یِ متناظر با E دُ-بُعدی ست. در این حالت تابع- ِ-مُج نَ در $(-\infty)$ به صفر می‌گراید و نَ در ∞ به صفر می‌گراید. می‌گویند تابع- ِ-مُج (یا حالت)، در $(-\infty)$ مقید نیست و در ∞ هم مقید نیست.

اگر E بین ِ V در $(-\infty)$ و V در ∞ باشد، یعنی از یک ی بزرگ‌تر و از دیگری کوچک‌تر باشد، تعداد ِ معادلات $(2\,n-1)$ است و همه یِ ثابت‌ها بر حسب ِ یک ی به دست می‌آیند. پس ویژه-فضا یِ متناظر با E یک-بُعدی ست. در این حالت اگر x از آن طرف به بی‌نهایت برود که E کمتر از V است، تابع- ِ-مُج به صفر می‌گراید، اما اگر x از طرف ِ دیگر به بی‌نهایت برود تابع- ِ-مُج به صفر نمی‌گراید. می‌گوید تابع- ِ-مُج از یک طرف مقید است (از آن طرف در فواصل ِ دور E کمتر از V می‌شود.)

سرانجام، اگر E از V در $(-\infty)$ و V در ∞ کوچک‌تر باشد، تعداد ِ معادلات $(2\,n)$ می‌شود، که با تعداد ِ مجهول‌ها (ثابت‌ها) برابر است. روابط ی که بین ِ ثابت‌ها برقرار َند از نُع ِ (9) و (10) اند: معادلات ِ خطی یِ بدون- ِ-طرف- ِ-دوم َند. اگر این معادلات مستقل-از-هم باشند، چون تعداد ِ معادلات با تعداد ِ مجهول‌ها برابر است جواب یکتا ست. این که همه یِ ثابت‌ها صفر باشند، جواب ِ معادلات هست. پس اگر جواب یکتا باشد همه یِ ثابت‌ها صفر َند، که یعنی تابع- ِ-مُج صفر است. اما

این جواب متناظر با یک حالت ِ سیستم نیست. ویژه-بردار فقط وقت ی وجود دارد که جواب ی دیگر هم (که ناصفر است) وجود داشته باشد. برا یِ این که چنین باشد، جواب نباید یکتا باشد، و این یعنی دترمینان ِ ماتریس- ِ-ضرایب ِ معادلات باید صفر باشد. دیده میشود ضرایب ِ معادلات شامل ِ خُد ِ نقاط ِ مرزی و k_j ها یَند، که این ها به E و V_j ها و m بستگی دارند. وقت ی انرژی-یِ-پتانسیل و جرم مشخص است، تنها-پارامتر ِ متغیر در اینها E است. پس دترمینان ِ ضرایب تابع ِ E است. این شرط که دترمینان ِ ضرایب صفر شود یک معادله برا یِ E است، که فقط جوابها یِ آن ویژه-مقدار َند (به جوابها یِ ناصفر برا یِ تابع- ِ-مُج مینجامند). دیده میشود در این حالت همه یِ E ها ویژه-مقدار نیستند: ویژه-مقدارها گسسته اند. میگویند انرژیها یِ مجاز گسسته اند، یا کوانتیده اند. در این حالت ضمنَ تابع- ِ-مُج، از هر طرف که x به بینهایت برود به صفر میگراید. این تابع- ِمُجها مقید َند.

ممکن است یک انرژی یِ مجاز (یک ویژه-مقدار ِ همیلتنی) کمتر از انرژی-یِ-پتانسیل در بعض ی جاها باشد. اما میشود نشان داد انرژی نمیتواند از انرژی-یِ-پتانسیل در همه-جا کمتر باشد. برا یِ نشان-دادن ِ این، گیرم $|\psi\rangle$ یک ویژه-بردار ِ همیلتنی با ویژه-مقدار ِ E است:

$$E\,|\psi\rangle = H\,|\psi\rangle. \tag{14}$$

برا یِ حالتها یِ نامقید انرژی از انرژی-یِ-پتانسیل در بعض ی جاها یِ دور بیشتر است. پس میشود بحث را به حالتها یِ مقید محدود کرد. برا یِ این حالتها، میشود $|\psi\rangle$ را بهنجار کرد. چنین میکنم. از معادله یِ بالا نتیجه میشود

$$E = \langle\psi|\,H\,|\psi\rangle. \tag{15}$$

با استفاده از این و

$$H = \frac{\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{P}}{2\,m} + V(\boldsymbol{R}), \tag{16}$$

نتیجه میشود

$$E = \frac{1}{2\,m}\,\langle\psi|\,(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{P})\,|\psi\rangle + \langle\psi|\,[V(\boldsymbol{R})]\,|\psi\rangle. \tag{17}$$

دیده میشود

$$
\begin{aligned}
\langle\psi|\,(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{P})\,|\psi\rangle &= \sum_j \langle\psi|\,(P_j\,P_j)\,|\psi\rangle,\\
&= \sum_j \langle\psi|\,(P_j^\dagger\,P_j)\,|\psi\rangle,\\
&= \sum_j |P_j\,|\psi\rangle|^2,
\end{aligned} \tag{18}
$$

که نشان میدهد

$$
\langle\psi|\,(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{P})\,|\psi\rangle \geq 0. \tag{19}
$$

در برابری یِ دوم این به کار رفته که مئلفِها یِ تکانه اِرمیتی یَند. از (17) و (19) نتیجه میشود

$$
E - \langle\psi|\,[V(\boldsymbol{R})]\,|\psi\rangle \geq 0. \tag{20}
$$

با استفاده از

$$
\begin{aligned}
E - \langle\psi|\,[V(\boldsymbol{R})]\,|\psi\rangle &= \langle\psi|\,[E - V(\boldsymbol{R})]\,|\psi\rangle,\\
&= \int \mathrm{d}^n\,r\,|\psi(\boldsymbol{r})|^2[E - V(\boldsymbol{r})],
\end{aligned} \tag{21}
$$

دیده میشود اگر انرژی-یِ-پتانسیل همه جا بیش از E باشد،

$$
E - \langle\psi|\,[V(\boldsymbol{R})]\,|\psi\rangle < 0, \tag{22}
$$

که با (20) ناسازگار است.