Η εξίσωση του Schrödinger

Εξίσωση κλασσικού κύματος $$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

Υπόθεση διαχωρισμού χρονικής και χωρικής εξάρτησης:

$$u(x,t) = \psi(x)\cos\omega t$$

Όπου $\psi(x)$ είναι ο παράγοντας «χώρου» που περιγράφει το «πλάτος» της $u(x,t)$. Ονομάζουμε $\psi(x)$ ως χωρικό πλάτος. Με αντικατάσταση την εξίσωση του κύματος βρίσκουμε:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2}\psi(x) = 0$$

Αφού $\omega = 2\pi\nu$ (για ιστορικού λόγους και για να σας μπερδεύουμε, η συχνότητα στην κβαντική μηχανική/φασματοσκοπία αντιπροσωπεύεται με το "ν" αντί του "f" και $\upsilon = \nu\lambda$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(x) = 0$$

Η συνολική ενέργεια ενός σωματιδίου Ε είναι το άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας:

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

και λύνοντας για την ορμή $p = \{2m[E - V(x)]\}^{1/2}$

Από το αξίωμα του De Broglie έχουμε $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\{2m[E - V(x)]\}^{1/2}}$

Και η χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση του κύματος λαμβάνει τη μορφή

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0$$

όπου h-bar: $\hbar = h/2\pi$

Χρονικώς ανεξάρτητα κύματα είναι τα στάσιμα κύματα. **Αν και δεν είναι η γενικότερη μορφή της εξίσωσης του Schrödinger,** ***υπάρχουν πολλές χημικές εφαρμογές της κβαντικής μηχανικής, που περιγράφονται επαρκέστατα από στάσιμα κύματα/ στάσιμες καταστάσεις.***

Τελεστές

Ο «*τελεστής*» είναι μια «πράξη» που πάνω σε μια δρα πάνω σε μια συνάρτηση που τον ακολουθεί. **Σημείωση**, **επειδή γράφουμε πάντα από αριστερά προς τα δεξιά, *ο τελεστής δρα ΠΑΝΤΑ πάνω στη συνάρτηση που βρίσκεται στα δεξιά του*.**

$$\hat{A} f(x) = g(x)$$

Ο **«*τελεστής*» $\hat{\mathbf{A}}$** δρα πάνω στη συνάρτηση ***f(x)*** και παράγει την συνάρτηση ***g(x)***.

$$\hat{A}(2x), \quad \hat{A} = \frac{d^2}{dx^2} \qquad \Longrightarrow \qquad \hat{A}(2x) = \frac{d^2}{dx^2}(2x) = 0$$

$$\hat{A}(x^2), \quad \hat{A} = \frac{d^2}{dx^2} + 2\frac{d}{dx} + 3 \qquad \Longrightarrow \qquad \hat{A}(x^2) = \frac{d^2}{dx^2}x^2 + 2\frac{d}{dx}x^2 + 3x^2 = 2 + 4x + 3x^2$$

$$\hat{A}(xy^3), \quad \hat{A} = \frac{\partial}{\partial y} \qquad \Longrightarrow \qquad \hat{A}(xy^3) = \frac{\partial}{\partial y}xy^3 = 3xy^2$$

$$\hat{A}(e^{ikx}), \quad \hat{A} = -i\hbar\frac{d}{dx} \qquad \Longrightarrow \qquad \hat{A}(e^{ikx}) = -i\hbar\frac{d}{dx}e^{ikx} = k\hbar e^{ikx}$$

Στη κβαντικοί μηχανικοί οι τελεστές είναι «γραμμική» δηλ.:

$$\hat{A}\left[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)\right] = c_1 \hat{A} f_1(x) + c_2 \hat{A} f_2(x)$$

Π.χ. ο τελεστής της παραγώγου

$$\frac{d}{dx}\left[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)\right] = c_1 \frac{df_1}{dx} + c_2 \frac{df_2}{dx}$$

ή ο τελεστής της ολοκλήρωσης

$$\int \left[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)\right] dx = c_1 \int f_1(x) dx + c_2 \int f_2(x) dx$$

Όχι όμως ο τελεστής του «τετραγώνου» SQR

$$\begin{aligned} \mathrm{SQR}\left[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)\right] &= c_1^2 f_1^2(x) + c_2^2 f_2^2(x) + 2c_1 c_2 f_1(x) f_2(x) \\ &\neq c_1 f_1^2(x) + c_2 f_2^2(x) \end{aligned}$$

Εξετάστε την γραμμικότητα του τελεστή: $\hat{A} f(x) = x^2 f(x)$

$$\begin{aligned} \hat{A}\left[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)\right] &= x^2\left[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)\right] \\ &= c_1 x^2 f_1(x) + c_2 x^2 f_2(x) = c_1 \hat{A} f_1(x) + c_1 \hat{A} f_1(x) \end{aligned}$$

Ιδιοτιμές και Ιδιοσυναρτήσεις

Όταν ένας τελεστής $\widehat{A}$ που δρα πάνω σε μια συνάρτηση $\boldsymbol{\phi(x)}$, παράγει ένα αποτέλεσμα «ανάλογο» της αρχικής συνάρτησης, τότε λέμε ότι η συνάρτηση είναι *ιδιοσυνάρτηση (eigenfunction) του τελεστή*, και η σταθερά της αναλογίας (a) *ιδιοτιμή (eigenvalue).*

$$\hat{A}\phi(x) = a\phi(x)$$

Π.χ. ο τελεστής της παραγώγου $\widehat{A} = \frac{d}{dx}$ και $\phi(x) = e^{ax}$

$$\widehat{A}\phi(x) = \frac{d}{dx}e^{ax} = ae^{ax} = a\phi(x)$$

Ο τελεστής είναι εν γένη μιγαδικός π.χ. ο τελεστής της ορμής στη κβαντική μηχανική είναι: $\hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$.

$$\hat{P}_x e^{ikx} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$$

δηλ. η e^{ikx} αποτελεί ιδιοσυνάρτηση του $\widehat{P}_x$ με ιδιοτιμή $-i\hbar k$

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

Εάν $\widehat{A} = \widehat{B}$ γράφουμε $\widehat{A}\widehat{A} = \widehat{A}^2$ αλλά εν γένη $\hat{A}^2 f(x) \neq [\hat{A} f(x)]^2$

Μεταθέτης

Εν γένη $\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) \neq \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x})$

Όταν όμως ισχύει $\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) = \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x})$ λέμε ότι οι τελεστές $\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{B}}$ μετατίθενται (commute).

Ορίζουμε τον τελεστή μεταθέτη $[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}]$ ως εξής:

$$[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}]\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) = (\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} - \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}})\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x})$$

Π.χ.

$$\begin{aligned}[x, p_x]f = (xp_x - p_x x)f &= x \times \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial (xf)}{\partial x} \\ &= x \times \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\hbar}{\mathrm{i}}f - x \times \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial f}{\partial x} = \mathrm{i}\hbar f\end{aligned}$$

$$[x, p_x] = \mathrm{i}\hbar$$

Η εξίσωση του Schrödinger ως εξίσωση ιδιοτιμών

Μετασχηματίζοντας την εξίσωση $$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0$$

γράφουμε $$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)$$

Ορίζουμε τον τελεστή του Hamilton $$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

Οπότε γράφουμε την εξίσωση του Schrödinger

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

Αξίωμα του Born

Ο Born, ερμήνευσε (έκανε την παραδοχή) ότι το γινόμενο $\psi^*(x)\psi(x)dx$ είναι η «Πιθανότητα» ενός σωματίδιο να βρίσκεται στο διάστημα μεταξύ x και $x + dx$. Για ένα συγκεκριμένο διάστημα $x_1 \leq x \leq x_2$ η πιθανότητα δίδεται από το ολοκλήρωμα:

$$\mathrm{Prob}(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} \psi^*(x)\psi(x)dx$$

Επιστρέφοντας στην εξίσωση του Schrödinger

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

$$\hat{H}\psi_n(x)dx = E_n\psi_n(x)dx$$

$$\psi_n^*(x)\hat{H}\psi_n(x)dx = \psi_n^*(x)E_n\psi_n(x)dx$$

$$\int \psi_n^*(x)\hat{H}\psi_n(x)dx = \int \psi_n^*(x)E_n\psi_n(x)dx = E_n \underbrace{\int \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx}_{=1}$$

$$\int \psi_n^*(x)\hat{H}\psi_n(x)dx = E_n$$

Κανονικοποιημένη

Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

Αξίωμα 1: Ένα σύστημα περιγράφεται πλήρως από την συνάρτηση $\Psi(\vec{r}, t)$ που εξαρτάται από τις συντεταγμένες και τον χρόνο του σωματιδίου. Η συνάρτηση αυτή ονομάζεται κυματοσυνάρτηση ή συνάρτηση της κατάστασης, και έχει την ιδιότητα ότι το γινόμενο $\boldsymbol{\Psi^*(x)\Psi(x)dxdydz}$ είναι η **«Πιθανότητα»** ενός σωματίδιο στο χρόνο *"t"* να βρίσκεται μέσα σε στοιχειώδες όγκο $\boldsymbol{d\tau = dxdydz}$, στο σημείο που προσδιορίζει το διάνυσμα $\vec{r}$.

Κατ' επέκταση για δύο σωματίδια η πιθανότητα δίδεται από την σχέση:

$$\Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\, dx_1dy_1dz_1dx_2dy_2dz_2$$

Συνθήκη Κανονικοποίησης:

$$\iiint_{\text{all space}} dxdydz\, \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = 1$$

ή:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = 1$$

Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

Η συνθήκη κανονικοποίησης $$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau\ \Psi^*(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t) = 1$$

θέτει περιορισμούς δηλ.,η $\boldsymbol{\Psi(r)}$ και η $\boldsymbol{\frac{d\Psi(r)}{dr}}$ οφείλει:

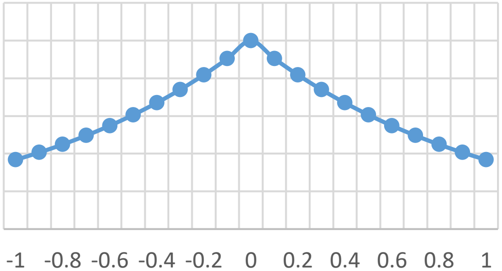
- ***Να είναι « πεπερασμένη»***
- ***Να είναι συνεχής***
- ***Να είναι μονότιμη***

Ποιες από τις συναρτήσεις που ακολουθούν πληρούν τις προϋποθέσεις να μιας κυματοσυνάρτησης:

(a) e^{-x} $(0, \infty)$ ✓ μονότιμη, συνεχής και πεπερασμένη $\int_0^{\infty} e^{-x}e^{-x}dx = -\frac{1}{2}e^{-2x}\Big|_0^{\infty} = \frac{1}{2}$

(b) e^{-x} $(-\infty, \infty)$ X μονότιμη, συνεχής και <u>μη-πεπερασμένη</u> $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2x}dx = \infty$

(e) $e^{-|x|}$ $(-\infty, \infty)$ X ασυνεχής $\boldsymbol{\frac{d\Psi(0)}{dx}}$



Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

Αξίωμα 2: **Σε κάθε παρατηρήσιμο μέγεθος (observable) της κλασσικής αντιστοιχεί ένα γραμμικός τελεστής στη κβαντική μηχανική.**

Παρατηρήσιμο Μέγεθος		Τελεστής	
Όνομα	Σύμβολο	Σύμβολο	Πράξη
Θέση	x	$\hat{X}$	Multiply by x
	$\mathbf{r}$	$\hat{\mathbf{R}}$	Multiply by $\mathbf{r}$
Ορμή	p_x	$\hat{P}_x$	$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$
	$\mathbf{p}$	$\hat{\mathbf{P}}$	$-i\hbar(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x}+\mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y}+\mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z})$
Κινητική Ενέργεια	T_x	$\hat{T}_x$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$
	T	$\hat{T}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})$ $=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$
Δυναμική Ενέργεια	$V(x)$	$\hat{V}(\hat{x})$	Multiply by $V(x)$
	$V(x, y, z)$	$\hat{V}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$	Multiply by $V(x, y, z)$

Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

Παρατηρήσιμο Μέγεθος		Τελεστής	
Όνομα	**Σύμβολο**	**Σύμβολο**	**Πράξη**
Συνολική Ενέργεια	E	$\hat{H}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) + V(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z)$
Στροφορμή	$l_x = yp_z - zp_y$	$\hat{l}_x$	$-i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y})$
	$l_y = zp_x - xp_z$	$\hat{l}_y$	$-i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z})$
	$l_z = xp_y - yp_x$	$\hat{l}_z$	$-i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})$

Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

Αξίωμα 3: Σε κάθε παρατηρήσιμο μέγεθος (observable) της κλασσικής όπου αντιστοιχεί ένας γραμμικός τελεστής $\hat{\mathbf{A}}$, οι μόνες τιμές που δύναται να μετρηθούν είναι ιδιοτιμές **a** που πληρούν την εξίσωση:

$$\hat{A}\Psi_n = a_n \Psi_n$$

Αξίωμα 4: Εάν η **κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση** που περιγράφει το σύστημα είναι $\boldsymbol{\Psi}$ τότε η **μέση τιμή** του παρατηρήσιμου μεγέθους με τελεστή $\hat{\mathbf{A}}$ δίδεται από την σχέση:

$$\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A}\, \Psi \, d\tau$$

Εάν το σύστημα περιγράφεται από μια ιδιοσυνάρτηση τότε:

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$$

$$\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \hat{A}\psi_n \, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* a_n \psi_n \, d\tau = a_n \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_n \, d\tau = a_n$$

και

$$\hat{A}^2\psi_n = \hat{A}(\hat{A}\psi_n) = \hat{A}(a_n\psi_n) = a_n^2\psi_n \qquad \Longrightarrow \qquad \langle a^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \hat{A}^2 \psi_n \, d\tau = a_n^2$$

Η τυπική απόκλιση λαμβάνει τη τιμή:

$$\sigma_n^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 = a_n^2 - a_n^2 = 0$$

Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει το **Αξίωμα 3** ***που επιβάλει μόνο ιδιοτιμές να δύναται να μετρηθούν όταν το σύστημα περιγράφεται από ιδιοσυνάρτηση.*** Σε κάθε άλλη περίπτωση θα υπάρχει μια τυπική απόκλιση *διάφορη του μηδενός* και *η μέση τιμή θα περιγράφεται από το* Αξίωμα 4.

Θεωρούμε το σωματίδιο στο απειρόβαθο πηγάδι:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} \qquad 0 \le x \le a$$

Με χρήση των αξιωμάτων 3 και 4, βρίσκουμε τις ενέργειες E_n.

Ο τελεστής της συνολικής ενέργειας είναι

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

Επειδή έχουμε μόνο μία διάσταση (x) και V(x)=0 για $0 \le x \le a$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

$$\langle E \rangle = \int_0^a \psi_n^*(x)\hat{H}\psi_n(x)dx$$

$$= \frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\sin\frac{n\pi x}{a}dx$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{2}{a}\cdot\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\int_0^a \sin^2\frac{n\pi x}{a}dx = \boxed{\frac{n^2h^2}{8ma^2} = E_n}$$

$$\langle E^2\rangle = \int_0^a \psi_n^*(x)\hat{H}^2\psi_n(x)dx = \int_0^a \psi_n^*(x)\hat{H}[\hat{H}\psi_n(x)]dx$$

$$= \frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\sin\frac{n\pi x}{a}dx$$

$$= \frac{\hbar^4}{4m^2}\cdot\frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\left(\frac{d^4}{dx^4}\right)\sin\frac{n\pi x}{a}dx$$

$$= \frac{\hbar^4}{4m^2}\cdot\frac{2}{a}\cdot\left(\frac{n\pi}{a}\right)^4\int_0^a \sin^2\frac{n\pi x}{a}dx$$

$$= \frac{n^4h^4}{64m^2a^4} = \left(\frac{n^2h^2}{8ma^2}\right)^2 = \boxed{E_n^2 = \langle E\rangle^2}$$

Που σημαίνει: $\sigma_E^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = 0,$

Αυτό σημαίνει ότι η $\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\frac{n\pi x}{a}$ ***αποτελεί***

ιδιοσυνάρτηση το τελεστή της συνολικής ενέργειας για το σωματίδιο σε απειρόβαθο πηγάδι.

Ο μεταθέτης και η αρχή της αβεβαιότητας

Οι τελεστές δρουν προς τα δεξιά . Για την περίπτωση δράσεως διαδοχικά δύο τελεστών γράφουμε

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

και εάν $h(x) = \hat{B}f(x)$ τότε $\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}h(x)$

Εν γένη στους τελεστές, δεν ισχύει η μεταθετική ιδιότητα

$$\hat{A}\hat{B}f(x) \neq \hat{B}\hat{A}f(x)$$

Π.χ., εάν $\hat{A} = d/dx$ και $\hat{B} = x$

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \frac{d}{dx}[xf(x)] = f(x) + x\frac{df}{dx}$$

$$\hat{B}\hat{A}f(x) = x\frac{d}{dx}f(x) = x\frac{df}{dx}$$

Ο μεταθέτης και η αρχή της αβεβαιότητας

Ορίζουμε τον τελεστή *μεταθέτη* που τον συμβολίζουμε ως $[\hat{A}, \hat{B}]$:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Για του τελεστές της ορμής $\hat{P}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ και της θέσης $\hat{X} = x$ ο μεταθέτης είναι:

$$\begin{aligned}
[\hat{P}_x, \hat{X}]f(x) &= \hat{P}_x\hat{X}f(x) - \hat{X}\hat{P}_x f(x) \\
&= -i\hbar\frac{d}{dx}[xf(x)] + xi\hbar\frac{d}{dx}f(x) \\
&= -i\hbar f(x) - i\hbar x\frac{df}{dx} + i\hbar x\frac{df}{dx} \\
&= -i\hbar f(x)
\end{aligned}$$

$$[\hat{P}_x, \hat{X}] = -i\hbar\hat{I}$$

Όπου $\hat{I}$ είναι ο **μοναδιαίος τελεστής** $f(x) = \hat{I} f(x)$

Εάν $[\hat{A}, \hat{B}]f(x) = 0$ για κάθε *f(x)* τότε $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ και λέμε ότι οι δύο τελεστές $\hat{A}$ και $\hat{B}$ **μετατίθοντε (commute).**

Ο μεταθέτης και η αρχή της αβεβαιότητας

Εάν $[\widehat{\mathrm{A}}, \widehat{\mathrm{B}}] \neq 0$ τότε ισχύει η αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg:

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq -\frac{1}{4}\left(\int \psi^*[\hat{A}, \hat{B}]\psi \, dx\right)^2$$

Όπου

$$\sigma_A^2 = \int \psi^*(\hat{A} - \langle a \rangle)^2 \psi \, dx$$

$$\sigma_B^2 = \int \psi^*(\hat{B} - \langle b \rangle)^2 \psi \, dx$$

Π.χ. για το προηγούμενο παράδειγμα όπου $[\hat{P}_x, \hat{X}] = -i\hbar\hat{I}$

$$\sigma_p^2 \sigma_x^2 \geq -\frac{1}{4}\left[\int \psi^*(-i\hbar)\psi \, dx\right]^2 = -\frac{1}{4}(-i\hbar)^2 \int \psi^* \psi \, dx = \frac{\hbar^2}{4} \quad \Longrightarrow \quad \sigma_p \sigma_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Εάν $[\hat{A}, \hat{B}]f(x) = 0$ για κάθε *f(x)* τότε $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ και λέμε ότι οι δύο τελεστές $\widehat{\mathrm{A}}$ και $\widehat{\mathrm{B}}$ μετατίθοντε και δεν υπάρχει ο περιορισμός της άνωθεν αβεβαιότητας του Heisenberg.

Συμπληρωματικό Αξιώμα: Ερμιτιανός Τελεστής

Το αξίωμα 3 μας επιβάλει $\hat{A}\psi = a\psi$ και επειδή οι ιδιοτιμές θα είναι ποσότητες που θα μετρησουμε πειραματικά, υποχρεωτικά θα είναι ***πραγματικοί αριθμοί***, παρόλο που οι τελεστές και οι κυματοσυναρτήσεις δεν υποχρεούνται να είναι.

Αν λοιπόν πάρουμε τον συζυγή των δύο πλευρών της άνωθεν εξίσωσης έχουμε

$$\hat{A}^*\psi^* = a^*\psi^* = a\psi^*$$

$a=a^*$ επειδή είναι ο a είναι πραγματικός αριθμός.
Πολλαπλασιάζοντας τις δύο πλευρές με ψ και ολοκληρώνοντας καταλήγομε στη σχέση

$$\int \psi \hat{A}^*\psi^* dx = a \int \psi\psi^* dx = a$$

και συνεπώς

$$\int \psi^* \hat{A}\psi \, dx = \int \psi \hat{A}^*\psi^* dx$$

Τελεστές που πληρούν την τελευταία σχέση ονομάζονται **Ερμιτιανοί.**

Συμπληρωματικό Αξιώμα:
Ερμιτιανός Τελεστής, Συμβολισμός Bra-Ket

Αξίωμα 2΄: Σε κάθε παρατηρήσιμο μέγεθος (observable) της κλασσικής αντιστοιχεί ένας γραμμικός **Ερμιτιανός** τελεστής στη κβαντική μηχανική.

Γενικεύουμε τον ορισμό του Ερμιτιανού τελεστή ως εξής:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\ f_m^*(x)\hat{A} f_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx\ f_n(x)\hat{A}^* f_m^*(x)$$

Εισάγουμε τώρα τον εξής συμβολισμό προκειμένου να απλουστεύσουμε τις εξισώσεις: $f_n(x) \equiv |\, n\,\rangle$ και $f_n^*(x) \equiv |\, n\,\rangle^* \equiv \langle\, n\,|$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\ f_n^*(x) f_n(x) = \langle\, n \,|\, n\,\rangle \qquad \int_{-\infty}^{\infty} dx\ f_m^*(x) f_n(x) = \langle\, m \,|\, n\,\rangle$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\ f_m^*(x)\hat{A} f_n(x) = \langle\, m \,|\, \hat{A} \,|\, n\,\rangle$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\ f_n(x)\hat{A}^* f_m^*(x) = \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx\ f_n^*(x)\hat{A} f_m(x)\right]^* = \langle\, n \,|\, \hat{A} \,|\, m\,\rangle^*$$

Ερμιτιανός τελεστής $\qquad \langle\, m \,|\, \hat{A} \,|\, n\,\rangle = \langle\, n \,|\, \hat{A} \,|\, m\,\rangle^*$

Ορθοκανονικότητα των κυματοσυναρτήσεων

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \qquad \hat{A}\psi_m = a_m\psi_m$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \hat{A}\psi_n \, dx = a_n \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n \, dx \qquad \boxed{\langle m \,|\, \hat{A} \,|\, n \rangle = a_n \langle m \,|\, n \rangle}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \hat{A}^* \psi_m^* \, dx = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \hat{A}\psi_m \, dx \right]^* = a_m^* \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \psi_m^* \, dx$$

$$= a_m^* \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n \, dx \qquad \boxed{\langle n \,|\, \hat{A} \,|\, m \rangle^* = a_m^* \langle m \,|\, n \rangle}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \hat{A}\psi_n \, dx - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \hat{A}^* \psi_m^* \, dx = (a_n - a_m^*) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n \, dx$$

$$\boxed{\langle m \,|\, \hat{A} \,|\, n \rangle - \langle n \,|\, \hat{A} \,|\, m \rangle^* = (a_n - a_m^*) \langle m \,|\, n \rangle}$$

Ορθοκανονικότητα των κυματοσυναρτήσεων

$$\boxed{\langle m \mid \hat{A} \mid n \rangle - \langle n \mid \hat{A} \mid m \rangle^* = (a_n - a_m^*)\langle m \mid n \rangle}$$

Ερμιτιανός τελεστής $\langle m \mid \hat{A} \mid n \rangle = \langle n \mid \hat{A} \mid m \rangle^* \quad \Longrightarrow \quad (a_n - a_m^*)\langle m \mid n \rangle = 0$

Όταν $n = m$ τότε $\langle n \mid n \rangle = 1. \quad \Longrightarrow \quad \boxed{a_n = a_n^*}$

Δηλ. επιβεβαιώσαμε ότι ο **Ερμιτιανός** τελεστής **<u>έχει πραγματικές ιδιοτιμές.</u>**

Όταν $n \neq m.$ τότε $a_n \neq a_m^*$ και για να ισχύσει η σχέση $(a_n - a_m^*)\langle m \mid n \rangle = 0$ είναι

$$\langle m \mid n \rangle = 0$$

Ιδιοσυναρτήσεις που πληρούν την παραπάνω σχέση λέγονται ορθογώνιες, δηλ. είναι στην ουσία «ανεξάρτητες».

Ορθοκανονικότητα των κυματοσυναρτήσεων

Μιλάμε για ένα «σετ» (σύνολο) *ορθοκανιονικών* κυματοσυναρτήσεων όταν πληρούνται οι σχέσεις:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n \, dx = \langle m \mid n \rangle = \delta_{nm}$$

όπου

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 1 & m = n \\ 0 & m \neq n \end{cases}$$

Kronecker delta.

Π.χ. $\psi_m(\theta) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\theta} \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

$$\int_0^{2\pi} \psi_m^*(\theta)\psi_n(\theta)\, d\theta = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-im\theta} e^{in\theta}\, d\theta$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\theta}\, d\theta$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos(n-m)\theta\, d\theta + \frac{i}{2\pi}\int_0^{2\pi} \sin(n-m)\theta\, d\theta$$

Όταν $n \neq m$ και τα 2 ολοκληρώματα μηδενίζουν. Όταν $n = m$ το 1ο ολοκλήρωμα δίνει 1 και το 2ο ολοκλήρωμα είναι μηδέν επειδή sin(0)=0.

Επομένως

$$\int_0^{2\pi} \psi_m^*(\theta)\psi_n(\theta)\, d\theta = \delta_{mn}$$

και συνεπώς οι κυματοσυναρτήσεις αποτελούν ορθοκανονικό σετ.

Ορθοκανονικότητα των κυματοσυναρτήσεων
Εκφυλισμένα ενεργειακά επίπεδα

Εάν δύο κυματοσυναρτήσεις έχουν την ίδια ιδιοτιμή. Τότε λέμε ότι η ιδιοτιμή αυτή έχει εκφυλισμό δύο, και γενικότερα ο αριθμός των κυματοσυναρτήσεων που αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοτιμή είναι ο εκφυλισμός της συγκεκριμένης ιδιοτιμή. Κυματοσυναρτήσεις που είναι γραμμικός συνδυασμός κυματοσυναρτήσεων εκφυλισμού, διατηρούν την ίδια ιδιοτιμή. Π.χ. εάν $\phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$. **και** $\hat{A}\psi_1 = a_1\psi_1$ $\hat{A}\psi_2 = a_1\psi_2$ **τότε**

$$\hat{A}\phi = \hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 = a_1c_1\psi_1 + a_1c_2\psi_2 = a_1(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = a_1\phi$$

Επιλέγοντας του συντελεστές c_i ώστε η συνθήκη της ορθοκανονικότητας συνεχίζει να ισχύει :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_1^*\phi_2 \, dx = \delta_{12}$$

Π.χ. $\phi_1 = \psi_1$ **και** $\phi_2 = \psi_2 + c\psi_1$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_1^*\phi_2 \, dx = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(\psi_2 + c\psi_1) \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*\psi_2 \, dx + c\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*\psi_1 \, dx =$$

$$= \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + c = 0 \quad \Rightarrow \quad c = -\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*\psi_2 \, dx = -\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

Τελεστές που «αντιμετατίθενται» έχουν κοινό σύνολο ιδιοσυναρτήσεων

Εάν $\hat{A}\phi_n = a_n\phi_n$, $\hat{B}\phi_n = b_n\phi_n$ και $f(x) = \sum_n c_n\phi_n(x)$

$$[\hat{A}, \hat{B}]f(x) = \sum_n c_n[\hat{A}, \hat{B}]\phi_n(x) = \sum_n c_n(a_nb_n - b_na_n)\phi_n(x) = 0$$

Και αντιστρόφως

Εάν $\hat{A}\phi_a = a\phi_a$, $\hat{B}\phi_b = b\phi_b$ και $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$

$$[\hat{A}, \hat{B}]\phi_a = 0 = \hat{A}\hat{B}\phi_a - \hat{B}\hat{A}\phi_a = \hat{A}(\hat{B}\phi_a) - a(\hat{B}\phi_a) = 0 \Rightarrow \quad \hat{A}(\hat{B}\phi_a) = a(\hat{B}\phi_a)$$

Και επομένως ο όρος $\hat{B}\phi_a$ είναι ιδιοσυνάρτηση του $\hat{A}$.

Πιθανότητα τιμής και ανάπτυξη Fourier

Εάν έχουμε ένα «πλήρες» σύνολο ορθοκανονικών κυματοσυναρτήσεων $\{\Psi_n(x)\}$που περιγράφουν ένα τελεστή σε κάποιο χώρο κάτω από κάποιες οριακές συνθήκες, τότε στον ίδιο αυτό χώρο, οποιαδήποτε συνάρτηση $f(x)$θα μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός των $\Psi_n(x)$

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x)$$

Η διαδικασία αυτή «προσέγγισης» έκφρασης μιας συνάρτησης ως προς ένα σύνολο ορθοκανονικών συναρτήσεων, ονομάζεται ανάπτυξη Fourier και εφαρμόζεται πολύ συχνά στη φυσική και την χημεία.

Το «πλήρες» είναι πάντα μια υπόθεση/προσέγγιση διότι είναι πρακτικά πολύ δύσκολο να αποδείξουμε σύνολο τηε «πληρότητα» αυτή.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) f(x)\, dx = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) \psi_n(x)\, dx = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_{mn} = c_m$$

Πιθανότητα τιμής και ανάπτυξη Fourier

Από το αξίωμα 3 έχουμε $\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{A}\, \Psi(x)\, dx$

και εάν $\hat{A} = \hat{H}$ και $\langle a \rangle = \langle E \rangle$

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{H}\, \Psi(x)\, dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_n c_n^* \psi_n^*(x) \right] \hat{H} \left[\sum_m c_m \psi_m(x) \right] dx$$

$$= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \hat{H}\, \psi_m(x)\, dx$$

Επειδή $\hat{H}\psi_m(x) = E_m \psi_m(x)$

$$\langle E \rangle = \sum_n \sum_m c_n^* c_m E_m \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_m(x)\, dx = \sum_n \sum_m c_n^* c_m E_m \delta_{nm} = \sum_n c_n^* c_n E_n = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

Αλλά $\langle E \rangle = \sum_n p_n E_n$ όπου $p_n = |c_n|^2$ είναι η πιθανότητα της τιμής E_n.

Χρονικά εξαρτημένη εξίσωση του Schrödinger

Αξίωμα 5: **Η χρονική εξέλιξη ενός συστήματος περιγράφεται από την χρονικά εξαρτημένη εξίσωση του Schrödinger:**

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

Σε ότι αφορά το τρέχον μάθημα θα υποθέτουμε ότι:

$$\Psi(x,t) = \psi(x)f(t)$$

και με αντικατάσταση βρίσκουμε $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$

και

$$\frac{df}{dt} = -\frac{i}{\hbar}Ef(t)$$

που η λύση αυτής της εξίσωσης είναι $f(t) = e^{-iEt/\hbar}$

και επομένως

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

Χρονικά εξαρτημένη εξίσωση του Schrödinger

Η χρονικά εξαρτημένη εξίσωση του Schrödinger διαφέρει από την εξίσωση του κύματος στη κλασσική μηχανική από το γεγονός ότι έχουμε την 1η και όχι τη 2η παράγωγο του χρόνου :

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

Παρ αυτά, η λύση της εξίσωσης φέρει όλα τα χαρακτηριστικά των εξισώσεων του κύματος της κλασσικής μηχανικής και εξ αιτίας αυτού αναφερόμαστε στη κβαντική μηχανική συχνά ως μηχανική κυμάτων.

Εφόσον

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}$$

τότε

$$\Psi_n^*(x,t)\Psi_n(x,t)dx = \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx$$

Δηλ. δεν έχουμε χρονική εξάρτηση της πιθανότητας, κάτι αντίστοιχο με τα «στάσιμα κύματα» της κλασσικής μηχανικής. Αυτός είναι και ο λόγος που η $\psi_n(x)$ αποκαλείται «στάσιμη κατάσταση».

Χρονικά εξαρτημένη εξίσωση του Schrödinger

Όταν το σύστημα δεν βρίσκεται σε στάσιμη κατάσταση $\psi_n(x)$ τότε χρησιμοποιούμε την ανάλυση Fourier:

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

Για λόγους ευκολίας ας υποθέσουμε ότι έχουμε μόνο δύο όρους

$$\Psi(x,t) = c_1\psi_1(x)e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2\psi_2(x)e^{-iE_2 t/\hbar}$$

τότε η πυκνότητα της πιθανότητας είναι

$$\begin{aligned}
&\Psi^*(x,t)\Psi(x,t) \\
&\quad = [c_1^*\psi_1^*(x)e^{iE_1 t/\hbar} + c_2^*\psi_2^*(x)e^{iE_2 t/\hbar}][c_1\psi_1(x)e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2\psi_2(x)e^{-iE_2 t/\hbar}] \\
&\quad = |c_1|^2\psi_1^*(x)\psi_1(x) + |c_2|^2\psi_2^*(x)\psi_2(x) \\
&\qquad\quad + c_1^*c_2\psi_1^*(x)\psi_2(x)\exp\left[\frac{i(E_1-E_2)t}{\hbar}\right] \\
&\qquad\qquad + c_2^*c_1\psi_2^*(x)\psi_1(x)\exp\left[\frac{i(E_2-E_1)t}{\hbar}\right]
\end{aligned}$$

Χρονικά εξαρτημένη εξίσωση του Schrödinger

$$\langle A \rangle = \int d\tau\, \Psi^*(x,t)\hat{A}(x,t)\Psi(x,t)$$

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \int d\tau\, \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\hat{A}\Psi + \int d\tau\, \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\Psi + \int d\tau\, \Psi^* \hat{A}\frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Με αντικατάσταση $\hat{H}\Psi^*(x,t) = -i\hbar\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$ **και** $\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t}$

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \int d\tau\, \left(\frac{i\hat{H}\Psi^*}{\hbar}\right)\hat{A}\Psi + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \int d\tau\, \Psi^*\hat{A}\left(\frac{-i\hat{H}\Psi}{\hbar}\right)$$

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\int d\tau\, \Psi^*\hat{H}\hat{A}\Psi - \frac{i}{\hbar}\int d\tau\, \Psi^*\hat{A}\hat{H}\Psi + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle \Psi \,|\, \hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H} \,|\, \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle \Psi \,|\, [\hat{H},\hat{A}] \,|\, \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle$$

Χρονικά εξαρτημένη εξίσωση του Schrödinger

$$\langle A \rangle = \int d\tau \; \Psi^*(x,t)\hat{A}(x,t)\Psi(x,t)$$

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \int d\tau \; \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\hat{A}\Psi + \int d\tau \; \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\Psi + \int d\tau \; \Psi^* \hat{A}\frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Με αντικατάσταση $\hat{H}\Psi^*(x,t) = -i\hbar\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$ **και** $\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t}$

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \int d\tau \left(\frac{i\hat{H}\Psi^*}{\hbar}\right)\hat{A}\Psi + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \int d\tau \; \Psi^* \hat{A}\left(\frac{-i\hat{H}\Psi}{\hbar}\right)$$

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\int d\tau \; \Psi^* \hat{H}\hat{A}\Psi - \frac{i}{\hbar}\int d\tau \; \Psi^* \hat{A}\hat{H}\Psi + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle \Psi \mid \hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H} \mid \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle \Psi \mid [\hat{H},\hat{A}] \mid \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle$$

Χρονικά εξαρτημένη εξίσωση του Schrödinger

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle \Psi \,|\, [\hat{H}, \hat{A}] \,|\, \Psi \rangle + \left\langle \left.\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\right|_{\hat{H}} \right\rangle$$

Η εξίσωση αυτή μας δείχνει την χρονική εξέλιξη της «μέσης» ιδιοτιμής του τελεστή $\hat{A}$. Παρατηρούμε ότι εφόσον ο μεταθέτης $[\hat{H}, \hat{A}]$ είναι ΜΗΔΕΝ, ο μέσος όρος $\langle A \rangle$ αποτελεί σταθερά της κίνησης αφού

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0$$

Υπό την αίρεση ότι $\left.\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\right|_{\hat{H}} = 0$

Κατ' αναλογία μπορούμε να γράψουμε την χρονική εξέλιξη του τελεστή $\hat{A}$ δηλ.:

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}] + \left.\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\right|_{\hat{H}}$$