Quantum Mechanics Notes

by Ham Kittichet

April 24, 2025

▶ Table of Contents

บทที่ 1 | ฟังก์ชันคลื่น

▶ 1.1. ฟังก์ชันคลื่น

▶ ฟังก์ชันคลื่นและสมการ Schrödinger

ในกลศาสตร์ดั้งเดิม เราจะอธิบายอนุภาคหนึ่ง ๆ ด้วยตำแหน่งและโมเมนตัม แต่ในกลศาสตร์ควอนตัม เราจะใช้สิ่งที่เรียกว่า*ฟังก์ชันคลื่น* (*wavefunction*: $\Psi(x,t)$ ในหนึ่งมิติ) ซึ่งมีโคโดเมนเป็น $\mathbb{C}$

การเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งและโมเมนตัมเมื่อเวลาผ่านไปในกลศาสตร์ดั้งเดิมจะถูกอธิบายด้วยกฎของนิวตัน แต่ในกลศาสตร์ควอนตัม เราจะอธิบายวิวัฒนาการของฟังก์ชันคลื่นด้วย*สมการ Schrödinger*:

สมการ Schrödinger. อนุภาคที่มีฟังก์ชันคลื่น Ψ จะมีวิวัฒนาการเป็นไปตามสมการ

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V\Psi \tag{1.1}$$

เมื่อ $\hbar = h/2\pi \approx 1.055\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$ คือ*ค่าคงที่ของ Planck แบบลดรูป* (และ $h \approx 6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$ คือ*ค่าคงที่ของ Planck*) และ V เป็นฟังก์ชันจริง

▶ 1.2. ตำแหน่ง

▶ การวัดตำแหน่งและการ Normalize

ในกลศาสตร์ควอนตัม อนุภาคไม่ได้มีตำแหน่งที่แน่นอนเหมือนกับกลศาสตร์ดั้งเดิม แต่จะถูกอธิบายด้วยความน่าจะเป็น โดยที่มี $|\Psi(x,t)| = \Psi\cdot\Psi^*$ เป็นความหนาแน่นความน่าจะเป็นในการพบอนุภาคที่ x หรือก็คือ

ฟังก์ชันคลื่นกับการวัดตำแหน่ง.

$$\int_a^b |\Psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x = P(a\le x\le b) \tag{1.2}$$

โดยเมื่อมีการวัดเกิดขึ้นแล้ววัดได้ตำแหน่ง $x = d$ ที่ $t = 0$ ฟังก์ชันคลื่นจะ*ยุบตัว* (*collapse*) ให้ในครั้งถัดไป ถ้าวัดตำแหน่งของอนุภาคทันทีหลังจากการวัดครั้งแรก ก็จะวัดได้ตำแหน่งเดิม หรือก็คือจะได้ว่า Ψ ใหม่จะมีบริเวณที่ $|\Psi| \neq 0$ ที่เดียวคือที่ $x = d$ เป็น ∞

สังเกตว่าจาก (1.2) ถ้าอยากให้ $|\Psi(x,t)|^2$ มีความหมายเชิงสถิติ เราจะต้องทำให้การอินทิเกรตฟังก์ชันนี้ทั่วทุกบริเวณเป็น 1 ซึ่งเรียกว่าเป็นการ *normalize* ฟังก์ชันคลื่น:

เงื่อนไขการ Normalize.

$$\oint |\Psi(x,t)|^2 \,\mathrm{d}x = 1 \tag{1.3}$$

หมายเหตุ: *จะนิยามให้ $\oint$ เป็นการอินทิเกรตทั่วทุกบริเวณ*

โดยเราสามารถทำเช่นนี้ได้กับทุก ๆ ฟังก์ชันคลื่นโดยการคูณด้วยค่าคงที่เข้าไป (จริง ๆ แล้วยังมีฟังก์ชันที่ทำให้อินทิกรัลลู่ออกที่ไม่สามารถ normalize ได้ แต่เราจะสมมติว่าฟังก์ชันคลื่นเหล่านั้นไม่สามารถพบได้หรือ *non-physical*) โดยจากเงื่อนไขว่าทุก ๆ ฟังก์ชันคลื่นสามารถ normalize ได้ ทำให้ $|\Psi| \sim o(1/\sqrt{x})$ เมื่อ $x \to \infty$ เพราะมิฉะนั้นอินทิกรัลจะลู่ออก และเมื่อ normalize แล้ว ยังได้อีกว่าวิวัฒนาการของฟังก์ชันคลื่นจะไม่ทำให้อินทิกรัลใน (1.3) เปลี่ยนค่า ซึ่งพิสูจน์ได้ดังต่อไปนี้:

บทตั้ง.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\oint |\Psi(x,t)|^2 \,\mathrm{d}x = 0 \tag{1.4}$$

พิสูจน์. เริ่มจากการหา $\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2$:

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2 = \frac{\partial}{\partial t}\Psi^*\Psi = \Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\Psi \tag{$\star$}$$

แต่จากสมการ Schrödinger (1.1) จะได้

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar}V\Psi \\ \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} &= -\frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar}V\Psi^*\end{aligned}$$

นำไปแทนใน ($\star$) จะได้

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2 &= \Psi^*\left(\frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar}V\Psi\right) + \Psi\left(-\frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar}V\Psi^*\right) \\ &= \frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi^*\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}\Psi\right) \\ &= \frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x} - \frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right) \end{aligned} \tag{1.5}$$

ดังนั้น

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi|^2\,\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2\,\mathrm{d}x=\frac{i\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)\mathrm{d}x=0$$

(เพราะ Ψ ที่ ∞ ต้องเป็น 0 มิฉะนั้นจะไม่สามารถ normalize ได้) ตามต้องการ □

▶ 1.3. โมเมนตัม

เมื่อเวลาผ่านไป ฟังก์ชันคลื่น Ψ จะวิวัฒน์ไปเรื่อย ๆ ตามสมการ (1.1) ก็จะทำให้ $\langle x\rangle$ เปลี่ยนไปตามเวลาด้วย เราจึงอาจจะอยากทราบ "ความเร็ว" ของอนุภาคนี้:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t}=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}\left(x|\Psi|^2\right)\mathrm{d}x&=\int_{-\infty}^{\infty}x\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2\,\mathrm{d}x\\
&\overset{(1.5)}{=}\frac{i\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}x\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)\mathrm{d}x\\
&\overset{\text{IBP}}{=}\frac{i\hbar}{2m}\left(\cancel{x\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)\Bigg|_{-\infty}^{\infty}}\right)-\int_{-\infty}^{\infty}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)\mathrm{d}x\\
&=-\frac{i\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)\mathrm{d}x\\
&\overset{\text{IBP}}{=}-\frac{i\hbar}{m}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}\,\mathrm{d}x
\end{aligned}$$

โดยเราจะเรียกอนุพันธ์นี้ว่าเป็น*ค่าคาดหมายของความเร็ว* $\langle v\rangle$ และจะได้โมเมนตัม

ค่าคาดหมายของโมเมนตัม.

$$\langle p\rangle=m\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t}=-i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)\mathrm{d}x \tag{1.6}$$

สังเกตว่าค่าคาดหมายของตำแหน่งและโมเมนตัมอยู่ในรูปคล้าย ๆ กันคือเป็นอินทิกรัลทั่วทุกบริเวณของ Ψ^* คูณกับการกระทำบางอย่างกับฟังก์ชันคลื่น Ψ เราจึงนิยาม*โอเปอเรเตอร์*ตำแหน่ง ($\hat{x}$) และโมเมนตัม ($\hat{p}$):

นิยามโอเปอเรเตอร์ตำแหน่ง (ในหนึ่งมิติ).

$$\hat{x}\equiv x \tag{1.7}$$

นิยามโอเปอเรเตอร์โมเมนตัม (ในหนึ่งมิติ).

$$\hat{p}\equiv -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \tag{1.8}$$

เราสามารถหาโอเปอเรเตอร์ของค่าทางกลศาสตร์ต่าง ๆ (เช่น $Q(x,p)$) ได้โดยการนำโอเปอเรเตอร์ $\hat{p}$ และ $\hat{x}$ มาประกอบกัน จึงจะตั้งข้อสมมติไปก่อนว่า

การหาค่าคาดหมายสำหรับค่าทางกลศาสตร์.

$$\langle Q(x,p)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{Q} \Psi \,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \big(Q(\hat{x},\hat{p})\big) \Psi \,\mathrm{d}x \tag{1.9}$$

► 1.4. หลักความไม่แน่นอนของ Heisenberg

ในคลื่นเชือกปกติ ถ้าเราสั่นมันให้มีความยาวคลื่นที่แน่นอน เราจะไม่สามารถตำแหน่งของคลื่นได้ชัดเจน แต่ในทางกลับกัน ถ้าเราสั่นมันให้เกิดลูกคลื่นลูกเดียวที่มีตำแหน่งแน่นอน เราจะไม่สามารถหาความยาวคลื่นได้ ฟังก์ชันคลื่นก็เป็นเช่นเดียวกัน โดยโมเมนตัมจะทำหน้าที่คล้ายความยาวคลื่นเพราะทั้งสองมีความสัมพันธ์กันด้วยสูตร*ความยาวคลื่น De Broglie*:

ความยาวคลื่น De Broglie.

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \tag{1.10}$$

และ Heisenberg ก็ได้พบว่าความไม่แน่นอนของความยาวคลื่น (โมเมนตัม) และตำแหน่งนั้น มีขอบเขตล่างคือ:

หลักความไม่แน่นอนของ Heisenberg.

$$\Delta x \,\Delta p = \sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{1.11}$$

(ซึ่งจะพิสูจน์ในบทที่ 3)

บทที่ 2 | สมการ Schrödinger ที่ไม่ขึ้นกับเวลา

▶ 2.1. สมการ Schrödinger ที่ไม่ขึ้นกับเวลา

▶ การแยกตัวแปร

พิจารณาการแก้สมการ Schrödinger โดยการแยกตัวแปร (โดยเช่นเคย เมื่อแก้สมการออกมาแล้วเราจะสามารถสร้างคำตอบในรูปทั่วไปได้โดยการนำชุดของคำตอบทั้งหมดมารวมกัน เพราะสมการ Schrödinger เป็นสมการเชิงเส้น และปรากฏว่าคำตอบทั้งหมดที่ได้เป็นเซตของฟังก์ชันที่*สมบูรณ์*และ*ตั้งฉากกัน*) โดยถ้าให้

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

เมื่อแทนใน (1.1) จะได้

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V\Psi \\ i\hbar\psi\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\varphi\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + V\psi\varphi \\ i\hbar\frac{1}{\varphi}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + V \end{aligned}$$

ถ้า V เป็นฟังก์ชันที่ไม่ขึ้นกับเวลาจะได้ว่าฝั่งซ้ายและขวาต้องเท่ากัน สมมติเท่ากับ E ก็จะได้ว่า

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{1}{\varphi}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} &= E \\ \int\frac{1}{\varphi}\,\mathrm{d}\varphi &= -\frac{iE}{\hbar}\int\mathrm{d}t \\ \varphi(t) &= e^{-iEt/\hbar} \end{aligned} \tag{2.1}$$

(โดยจะละค่าคงที่ไว้เพราะ absorb ไว้ในผลเฉลยของ ψ) และอีกสมการหนึ่งเราจะเรียกว่าเป็น*สมการ Schrödinger ที่ไม่ขึ้นกับเวลา*:

สมการ Schrödinger ที่ไม่ขึ้นกับเวลา.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + V\psi = E\psi \tag{2.2}$$

ฟังก์ชันคลื่นที่เป็นผลเฉลยแบบแยกตัวแปรได้

$$\varPsi(x,t) = \psi(x)\, e^{-iEt/\hbar} \tag{2.3}$$

จะเรียกว่าเป็น*สภาวะนิ่ง* (*stationary state*) เพราะสังเกตว่า *observable* $Q(x,p)$ ใด ๆ ไม่ขึ้นกับเวลา:

$$\begin{aligned}\langle Q\rangle &= \oint \varPsi^* \hat{Q} \varPsi \,\mathrm{d}x \\ &= \oint \psi^* \cancel{e^{iEt/\hbar}} \hat{Q} \psi \cancel{e^{-iEt/\hbar}} \,\mathrm{d}x \\ &= \oint \psi^* \hat{Q} \psi \,\mathrm{d}x\end{aligned}$$

(โอเปอเรเตอร์ $\hat{Q}$ ขึ้นอยู่กับแค่ $\hat{x}$ และ $\hat{p}$ ซึ่งไม่ขึ้นกับเวลาทั้งคู่)

► Hamiltonian

ในกลศาสตร์ดั้งเดิมเราจะเรียกพลังงานรวมของระบบ (พลังงานจลน์บวกพลังงานศักย์) ว่าเป็น *Hamiltonian* H โดยที่

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

เราจึงสร้าง*โอเปอเรเตอร์ Hamiltonian* ได้ดังนี้:

นิยามโอเปอเรเตอร์ Hamiltonian.

$$\hat{H} \equiv \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \tag{2.4}$$

ก็จะได้สมการ (2.2) อยู่ในรูป

สมการ Schrödinger ที่ไม่ขึ้นกับเวลาในรูป Hamiltonian.

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{2.5}$$

พิจารณาการหาค่าคาดหมายและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของ H ด้วยฟังก์ชันคลื่นที่แยกตัวแปรได้:

$$\langle H\rangle = \oint \psi^* \hat{H} \psi \,\mathrm{d}x = \oint \psi^* E \psi \,\mathrm{d}x = E \oint |\psi|^2 \,\mathrm{d}x = E \tag{$\star 1$}$$

และ

$$\left\langle H^2\right\rangle = \oint \psi^* \hat{H} \psi \,\mathrm{d}x = E^2 \oint |\psi|^2 \,\mathrm{d}x = E^2$$

ดังนั้น

$$\sigma_H^2 = \left\langle H^2\right\rangle + \langle H\rangle^2 = E^2 - E^2 = 0 \tag{$\star 2$}$$

จาก ($\star$1) และ ($\star$2) จะได้ว่าคำตอบเหล่านี้อยู่ในสภาวะที่มีพลังงานแน่นอน (definite energy)

ต่อมา เรามาดูสมบัติต่าง ๆ ของพลังงานผลเฉลยสมการ (2.2)

> **บทตั้ง.** ค่าพลังงาน E ที่เป็นไปได้เป็นจำนวนจริง

พิสูจน์. สมมติ $E \equiv E_0 + i\Gamma$ จะได้ว่า

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\, e^{-i(E_0+i\Gamma)t/\hbar} = \psi(x)\, e^{-iE_0t/\hbar+\Gamma t/\hbar}$$

ดังนั้น

$$\oint |\Psi|^2 \,\mathrm{d}x = \oint \Psi^*\Psi \,\mathrm{d}x = e^{2\Gamma t/\hbar} \oint \psi^*(x)\,\psi(x)\,\mathrm{d}x$$

ซึ่งต้องเท่ากับ 1 ทุก ๆ t ดังนั้น Γ จึงต้องเท่ากับ 0 ทำให้ E ต้องเป็นจำนวนจริง ตามต้องการ □

> **บทตั้ง.** เราสามารถสร้าง $\psi(x)$ ที่เป็นฟังก์ชันจริงได้เสมอ ไม่ว่า E จะเป็นค่าเท่าใดก็ตาม

พิสูจน์. สมมติ ψ เป็นคำตอบของสมการ (2.2) เมื่อใส่ conjugate ไปทั้งสองฝั่งจะได้ว่า ψ^* ก็เป็นผลเฉลย ดังนั้น $\psi + \psi^*$ เป็นผลเฉลยด้วย (เพราะสมการ Schrödinger เป็นสมการเชิงเส้น) ซึ่งเป็นผลเฉลยจริง ตามต้องการ □

ดังนั้นในการนำ ψ มารวมกันจะตั้งข้อสมมติเลยว่า ψ เป็นฟังก์ชันจริง

> **บทตั้ง.** ค่าพลังงาน E ที่เป็นไปได้จะต้องมีค่ามากกว่า $V_{\min}$

พิสูจน์. สมมติว่า $E \le V_{\min}$ และย้ายข้างสมการ (2.2) จะได้

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\,\psi$$

เนื่องจาก $V(x) - E \ge V_{\min} - E \ge 0$ จะได้ว่าเครื่องหมายของ $\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}$ และ ψ จะต้องตรงกันเสมอ ต่อมาจะพิสูจน์ว่าฟังก์ชันที่มีเงื่อนไขดังกล่าวไม่สามารถ normalize ได้

สังเกตว่าถ้ามีค่า $x_0 \in \mathbb{R}$ ที่ทำให้ $\psi(x_0) > 0$ และ $\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}(x_0) = m \neq 0$ ในกรณี $m > 0$ จะได้ว่า ψ จะโตขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อ $x \to \infty$ และกรณี $m < 0$ จะได้ ψ จะโตขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อ $x \to -\infty$ ซึ่งเห็นชัดว่าไม่สามารถ normalize ได้ (กรณี $\psi(x_0) < 0$ ทำคล้ายกัน) จึงเหลือแค่กรณี $\psi(x)$ เป็นฟังก์ชันคงตัว ซึ่งก็ไม่สามารถ normalize ได้เช่นกัน □

▶ ผลเฉลยรวม

เมื่อแก้สมการ เราจะมีชุดคำตอบของค่าพลังงาน E ที่ "เป็นไปได้" โดยให้เป็นลำดับ $(E_n)_{n=1}^{\infty}$ และแต่ละค่า E_n ก็จะมีคำตอบ ψ_n ที่คู่กับพลังงานค่านั้น สุดท้ายแล้วเมื่อนำมารวมกัน จะได้ว่า

ผลเฉลยของสมการ Schrödinger ในหนึ่งมิติ.

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \tag{2.6}$$

หมายเหตุ: *เราจะนำชุดของ $(\psi_n)_{n=1}^{\infty}$ ให้เป็นเซตที่เป็นฟังก์ชันจริงและ orthonormal ($\oint \psi_m \psi_n \, \mathrm{d}x = \delta_{mn}$ เมื่อ δ คือ Kronecker delta) ซึ่งจะพิสูจน์ว่าสามารถทำได้เสมอในบทถัดไป*

พิจารณาเงื่อนไขในการ normalize Ψ ที่ได้ใน (2.6):

$$\oint \Psi^* \Psi \, \mathrm{d}x = \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} \oint c_m^* c_n \psi_m \psi_n \, \mathrm{d}x = \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1 \tag{2.7}$$

และจะได้ค่าคาดหมายของพลังงาน:

$$\langle H \rangle = \oint \Psi^* \hat{H} \Psi \, \mathrm{d}x = \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} \oint c_m^* c_n E_n \psi_m \psi_n \, \mathrm{d}x = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n \tag{2.8}$$

โดยขนาดสัมประสิทธิ์ $|c_n|^2$ นี้มีสมบัติคือเป็นความน่าจะเป็นที่จะวัดพลังงานได้ E_n (จะพิสูจน์อีกที)

▶ 2.2. บ่อศักย์อนันต์

▶ บ่อศักย์อนันต์

กำหนดให้ในบริเวณหนึ่งมี

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{เมื่อ } x \in [0,a] \\ \infty & \text{เมื่อ } x \notin [0,a] \end{cases} \tag{2.9}$$

จะได้ว่าสำหรับ $x \in [0,a]$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = E\psi$$
$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + k^2\psi = 0$$

เมื่อ $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ เป็นจำนวนจริง (เพราะจากที่พิสูจน์ไป E ในกรณีนี้ไม่มีทางน้อยกว่า $V_{\min} = 0$) ก็จะแก้ได้ว่า

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

โดยเรามีเงื่อนไขที่ขอบเขต $\psi(0) = 0$ และ $\psi(a) = 0$ เพราะ ψ ต้องต่อเนื่อง (พิสูจน์ทีหลัง) ดังนั้นเมื่อแทน $x = 0$ จะได้ $B = 0$ และเมื่อแทน $x = a$ จะได้ $A = 0$ หรือ $ka \in \{0, \pm\pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \dots\}$ แต่ A และ k ห้ามเป็น 0 เพราะมิฉะนั้นฟังก์ชันคลื่น $\varPsi(x,t) = \psi(x)\, e^{-iEt/\hbar}$ จะไม่สามารถ normalize ได้

อย่างน่าแปลกใจ เราได้เงื่อนไขของ E ที่เป็นไปได้จากการแก้สมการ โดยเนื่องจากค่า k ที่เป็นไปได้คือ

$$k = \frac{n\pi}{a}, \qquad n \in \mathbb{Z}^+$$

(เพราะถ้า n เป็นลบเราสามารถ absorb เข้าค่าคงที่ A ได้และ $n \neq 0$ เพราะ $\varPsi$ จะไม่สามารถ normalize ได้) จะได้ว่า E ที่เป็นไปได้คือ

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2ma^2} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \qquad n \in \mathbb{Z}^+ \tag{2.10}$$

ก็จะได้

พลังงานที่เป็นไปได้ในบ่อศักย์อนันต์.

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \qquad n \in \mathbb{Z}^+ \tag{2.11}$$

ต่อมาหาชุดของ $(\phi_n)_{n=1}^{\infty}$ ที่ orthonormal (orthogonal จะสมมติเลยว่าจริงแต่จะหาแค่ A ที่ทำให้ ψ ถูก normalize):

$$\int_0^a A^2 \sin^2(kx)\,\mathrm{d}x = A^2\left(\frac{a}{2}\right) = 1$$

ดังนั้นได้ $A = \sqrt{2/a}$ (ถ้า A ติดลบจะถูก absorb ได้เมื่อหาสัมประสิทธิ์ c_n อยู่ดี จึงให้เป็นบวก) ก็จะได้

ชุดของฟังก์ชันคลื่น (ที่ไม่ขึ้นกับเวลา) ในบ่อศักย์อนันต์.

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \qquad n \in \mathbb{Z}^+ \tag{2.12}$$

เราจะเรียกสถานะที่มีพลังงานต่ำที่สุด $(n = 1)$ ว่าเป็น*สถานะพื้น* (*ground state*) และสถานะอื่นว่า*สถานะกระตุ้น* (*excited state*) และเราจะสามารถหาสัมประสิทธิ์ c_n สำหรับ $\varPsi(x,t)$ ใด ๆ (โดยที่มีสภาวะขอบเขต $\varPsi(x,0)$) ได้โดย

$$c_n = \oint \varPsi(x,0)\,\psi_n(x)\,\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^a \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\varPsi(x,0)\,\mathrm{d}x \tag{2.13}$$

▶ 2.3. Harmonic Oscillator เชิงควอนตัม

▶ Harmonic Oscillator

ในกลศาสตร์ดั้งเดิม ศักย์ของระบบ *simple harmonic oscillator* กำหนดด้วย

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

หรือ

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

ดังนั้นเราจะพิจารณาศักย์เดียวกันในกลศาสตร์ควอนตัม:

สมการ Schrödinger ของ Harmonic Oscillator.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\psi = \hat{H}\psi = E\psi \tag{2.14}$$

โดยก่อนที่เราจะแก้สมการด้านบน เราจะนิยาม *commutator* ของโอเปอเรเตอร์ $\hat{A}$ และ $\hat{B}$ ดังนี้:

นิยาม Commutator.

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{2.15}$$

คล้ายกับการวัด "ความไม่สลับที่ได้" ของสองโอเปอเรเตอร์ พิจารณา $[\hat{x}, \hat{p}]$:

$$\begin{aligned}[\hat{x}, \hat{p}]\, f(x) &= \left(-i\hbar x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}x\right) f(x) \\ &= \cancel{-i\hbar x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}f(x)} + \cancel{i\hbar x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}f(x)} + i\hbar\, f(x) \\ &= i\hbar\, f(x)\end{aligned}$$

ดังนั้น

Commutator ของตำแหน่งและโมเมนตัม.

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \tag{2.16}$$

▶ วิธีเชิงพีชคณิต

พิจารณา

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}^2 + (m\omega x)^2\right)$$

ลองพยายาม "แยกตัวประกอบ" โดยนิยาม

นิยามโอเปอเรเตอร์ขั้นบันได.

$$\hat{a}_\pm \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(\mp i\hat{p} + m\omega x) \tag{2.17}$$

(สัมประสิทธิ์ด้านหน้ามีเพื่อให้จัดรูปสวย ๆ) จะได้ว่า

$$\begin{aligned}\hat{a}_-\hat{a}_+ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}\Big(\hat{p}^2 + (m\omega x)^2 - im\omega[\hat{x},\hat{p}]\Big) \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}\Big(\hat{p}^2 + (m\omega x)^2 + \hbar m\omega\Big) \\ &= \frac{1}{\hbar\omega}\hat{H} + \frac{1}{2}\end{aligned} \tag{2.18}$$

และในทำนองเดียวกัน

$$\hat{a}_+\hat{a}_- = \frac{1}{\hbar\omega}\hat{H} - \frac{1}{2} \tag{2.19}$$

จาก (2.18) และ (2.19) ก็จะได้

$$[\hat{a}_-, \hat{a}_+] = 1 \tag{2.20}$$

และสมการ Schrödinger (2.14) จะอยู่ในรูป

$$\hat{H}\psi = \hbar\omega\left(\hat{a}_\pm\hat{a}_\mp \pm \frac{1}{2}\right)\psi = E\psi \tag{2.21}$$

พิจารณาคำตอบหนึ่งของสมการ และนำคำตอบนั้นมา operate ด้วย $\hat{a}_+$:

$$\begin{aligned}\hat{H}(\hat{a}_+\psi) &= \hbar\omega\left(\hat{a}_+\hat{a}_- + \frac{1}{2}\right)\hat{a}_+\psi = \hat{a}_+\hbar\omega\left(\hat{a}_-\hat{a}_+ + \frac{1}{2}\right)\psi \\ &= \hat{a}_+\hbar\omega\left(\hat{a}_-\hat{a}_+ - \frac{1}{2} + 1\right)\psi = \hat{a}_+\Big(\hat{H} + \hbar\omega\Big)\psi \\ &= (E + \hbar\omega)(\hat{a}_+\psi)\end{aligned}$$

ซึ่งเป็นคำตอบของสมการ (2.14) ที่มีพลังงาน $E + \hbar\omega$ และในทำนองเดียวกันจะได้ว่า

$$\hat{H}(\hat{a}_-\psi) = (E - \hbar\omega)(\hat{a}_-\psi)$$

ดังนั้นถ้าเรามีคำตอบหนึ่งของ (2.14) เราสามารถหาคำตอบที่มีพลังงานอื่น ๆ ได้:

การสร้างคำตอบใหม่ของ Harmonic Oscillator. ถ้ามีคำตอบ ψ ของสมการ (2.14) เราจะสามารถสร้างคำตอบที่มีระดับพลังงานสูงหรือต่ำกว่าได้โดย

$$\hat{H}(\hat{a}_\pm\psi) = (E \pm \hbar\omega)(\hat{a}_\pm\psi) \tag{2.22}$$

เราจึงเรียกโอเปอเรเตอร์ $\hat{a}_\pm$ ว่า*โอเปอเรเตอร์ขั้นบันได*

ต่อมาสังเกตว่าเราสามารถสร้างคำตอบที่มีพลังงานลดลงได้เรื่อย ๆ ซึ่งจะขัดแย้งกับที่เคยพิสูจน์ว่า $E > 0$ ดังนั้นจะต้องมี ψ_0 สักตัวที่เป็น “ขั้นบันไดขั้นแรก” ที่เมื่อใช้ *lowering operator* ($\hat{a}_-$) แล้วจะได้ฟังก์ชันที่ไม่สามารถ normalize ได้:

$$\hat{a}_-\psi_0 = 0$$

(สมมติไปก่อนว่าฟังก์ชันที่ไม่สามารถ normalize ได้นั้นเป็น 0 ไปเลย) ดังนั้น

$$\begin{aligned}\cancel{\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}}\left(\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}+m\omega x\right)\psi_0 &= 0\\ \frac{m\omega}{\hbar}\int x\,\mathrm{d}x &= -\int\frac{1}{\psi_0}\,\mathrm{d}\psi_0\\ \frac{m\omega}{2\hbar}x^2+C &= -\log\psi_0\\ \psi_0 &= Ae^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\end{aligned}$$

จาก

$$1=\oint\psi_0^2\,\mathrm{d}x = A^2\oint e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2}\,\mathrm{d}x = A^2\sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}}$$

จะได้ค่าคงที่ที่ทำให้ฟังก์ชันนี้ normalize คือ

$$A=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$$

และพิจารณาพลังงาน (E_0) ที่สถานะ ψ_0 นี้:

$$\hat{H}\psi_0=\hbar\omega\left(\hat{a}_+\hat{a}_-+\frac{1}{2}\right)\psi_0=\hbar\omega\hat{a}_+\cancel{(\hat{a}_-\psi_0)}+\frac{1}{2}\hbar\omega\psi_0=\left(\frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi_0$$

ก็จะได้พลังงานที่สถานะพื้นนี้เท่ากับ

$$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$$

สรุปก็คือ

สถานะพื้นของ Harmonic Oscillator.

$$\psi_0(x)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\qquad\text{และ}\qquad E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega \tag{2.23}$$

หมายเหตุ: *คำตอบทั้งหมดของ (2.14) จะต้องมาจากการ operate $\hat{a}_+$ บน ψ_0 เพราะทุก ๆ คำตอบที่เราสนใจจะต้องเกิดสถานะพื้นที่มีเงื่อนไข $\hat{a}_-\psi_0=0$ เสมอ*

และก็จะได้

พลังงานของ Harmonic Oscillator.

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{2.24}$$

ต่อมาพิจารณาการหาสัมประสิทธิ์ A_n ของ ψ_n โดยก่อนอื่นจะพิสูจน์ว่า $\hat{a}_-$ และ $\hat{a}_+$ เป็น *adjoint* (หรือ *hermitian conjugate*) ของกันและกัน:

บทตั้ง.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(\hat{a}_\pm g)\,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{a}_\mp f)^* g\,\mathrm{d}x \tag{2.25}$$

พิสูจน์. เนื่องจาก integration by parts จะได้

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^* \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x = \cancel{f^* g\big|_{-\infty}^{\infty}} - \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)^* g\,\mathrm{d}x = -\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)^* g\,\mathrm{d}x$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} f^*(\hat{a}_\pm g)\,\mathrm{d}x &= \int_{-\infty}^{\infty} f^*\left(\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\left(\mp\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + m\omega x\right)\right) g\,\mathrm{d}x \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\left(\pm\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + m\omega x\right) f\right)^* g\,\mathrm{d}x \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{a}_\mp f)^* g\,\mathrm{d}x
\end{aligned}$$

ตามต้องการ $\square$