Quantum Mechanics Notes

by Ham Kittichet

June 20, 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*:

(1.1)

สมการ Schrödinger.

อนุภาคที่มีฟังก์ชันคลื่น Ψ จะมีวิวัฒนาการเป็นไปตามสมการ

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

เมื่อ $\hbar = h/2\pi \approx 1.055 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$ คือ*ค่าคงที่ของ Planck แบบลดรูป* (และ $h \approx 6.626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$ คือ*ค่าคงที่ของ Planck*) และ V เป็นฟังก์ชันจริง

▶ 1.2. ตำแหน่งและโมเมนตัม

▶ การวัดตำแหน่งและการ Normalize

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

(1.2) **ฟังก์ชันคลื่นกับการวัดตำแหน่ง.**

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

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

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

(1.3) **เงื่อนไขการ Normalize.**

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

หมายเหตุ: *จะนิยามให้ $\oint\!\!\!\!\!\infty$ 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:

(1.4) **บทตั้ง.**

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

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

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

หรือก็คือ

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

ดังนั้น

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

(เพราะ Ψ ที่ ∞ ต้องเป็น 0 มิฉะนั้นจะไม่สามารถ normalize ได้) ตามต้องการ $\square$

▶ โมเมนตัมและโอเปอเรเตอร์

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

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

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

ค่าคาดหมายของโมเมนตัม.

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

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

(1.9) **การหาค่าคาดหมายสำหรับค่าทางกลศาสตร์.**

$$\langle Q(x,p)\rangle = \oint \Psi^* \hat{Q} \Psi \, \mathrm{d}x = \oint \Psi^* \big(Q(\hat{x},\hat{p})\big)\Psi \, \mathrm{d}x$$

▶ 1.3. หลักความไม่แน่นอนของ Heisenberg

▶ หลักความไม่แน่นอนของ Heisenberg

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

(1.10) **ความยาวคลื่น De Broglie.**

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

และ Heisenberg ก็ได้พบว่าความไม่แน่นอนของความยาวคลื่น (โมเมนตัม) และตำแหน่งนั้น มีขอบเขตล่างคือ:

(1.11) **หลักความไม่แน่นอนของ Heisenberg.**

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

(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

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{1}{\varphi}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} &= E \\
\int\frac{1}{\varphi}\,\mathrm{d}\varphi &= -\frac{iE}{\hbar}\int\mathrm{d}t
\end{aligned}$$

ก็จะได้

$$\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar} \tag{2.1}$$

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

(2.2) **สมการ Schrödinger ที่ไม่ขึ้นกับเวลา.**

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

ฟังก์ชันคลื่นที่เป็นผลเฉลยแบบแยกตัวแปรได้

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

จะเรียกว่าเป็น*สถานะนิ่ง* (*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:

(2.4) **นิยามโอเปอเรเตอร์ Hamiltonian.**

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

ก็จะได้สมการ (2.2) อยู่ในรูป

(2.5) **สมการ Schrödinger ที่ไม่ขึ้นกับเวลาในรูป Hamiltonian.**

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

พิจารณาการหาค่าคาดหมายและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของ H ด้วยฟังก์ชันคลื่นที่แยกตัวแปรได้:

$$\langle H\rangle=\oint\psi^*\hat{H}\psi\,\mathrm{d}x=\oint\psi^*E\psi\,\mathrm{d}x=E\oint|\psi|^2\,\mathrm{d}x=E\qquad(\star1)$$

และ

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

ดังนั้น

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

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

ต่อมา เรามาดูสมบัติต่าง ๆ ของพลังงานผลเฉลยสมการ (2.2)

(2.6) **บทตั้ง.** ค่าพลังงาน E ที่เป็นไปได้เป็นจำนวนจริง

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

$$\mathit{\Psi}(x,t) = \psi(x)\, e^{-i(E_0 + i\mathit{\Gamma})t/\hbar} = \psi(x)\, e^{-iE_0 t/\hbar + \mathit{\Gamma} t/\hbar}$$

ดังนั้น

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

ซึ่งต้องเท่ากับ 1 ทุก ๆ t ดังนั้น $\mathit{\Gamma}$ จึงต้องเท่ากับ 0 ทำให้ E ต้องเป็นจำนวนจริง ตามต้องการ □

(2.7) **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

(2.8) **บทตั้ง.** ค่าพลังงาน E ที่เป็นไปได้จะต้องมีค่ามากกว่า $V_{\min}$

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

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

เนื่องจาก $V(x) - E \geq V_{\min} - E \geq 0$ 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

(2.9)

ผลเฉลยของสมการ Schrödinger ในหนึ่งมิติ.

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

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 (2.9):

(2.10)
$$\oint \Psi^* \Psi \, \mathrm{d}x = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \oint c_m^* c_n \psi_m \psi_n \, \mathrm{d}x = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1$$

และจะได้ค่าคาดหมายของพลังงาน:

(2.11)
$$\langle H \rangle = \oint \Psi^* \hat{H} \Psi \, \mathrm{d}x = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \oint c_m^* c_n E_n \psi_m \psi_n \, \mathrm{d}x = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n$$

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

▶ 2.2. บ่อศักย์อนันต์

▶ บ่อศักย์อนันต์

กำหนดให้ในบริเวณหนึ่งมี

(2.12)
$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{เมื่อ } x \in [0,a] \\ \infty & \text{เมื่อ } x \notin [0,a] \end{cases}$$

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 $\Psi(x,t) = \psi(x)\, e^{-iEt/\hbar}$ 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 Ψ จะไม่สามารถ normalize ได้) จะได้ว่า E ที่เป็นไปได้คือ

(2.13)
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2ma^2} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \qquad n \in \mathbb{Z}^+$$

ก็จะได้

(2.14)
พลังงานของบ่อศักย์อนันต์.

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

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

(2.15)
สถานะนิ่งของบ่อศักย์อนันต์.

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

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

(2.16)
$$c_n = \oint \Psi(x,0)\,\psi_n(x)\,\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^a \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\Psi(x,0)\,\mathrm{d}x$$

▶ 2.3. Harmonic Oscillator เชิงควอนตัม

▶ Harmonic Oscillator และ Commutator

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:

(2.17) **สมการ Schrödinger ของ Harmonic Oscillator.**

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

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

(2.18) **นิยาม Commutator.**

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

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

(2.19) **Commutator ของตำแหน่งและโมเมนตัม.**

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

▶ 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

(2.20) **นิยามโอเปอเรเตอร์ขั้นบันได.**

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

(สัมประสิทธิ์ด้านหน้ามีเพื่อให้จัดรูปสวย ๆ) จะได้ว่า

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

และในทำนองเดียวกัน

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

จาก ($\circ$1) และ ($\circ$2) ก็จะได้

(2.21)

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

และสมการ Schrödinger (2.17) จะอยู่ในรูป

(2.22)

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

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 (2.17) ที่มีพลังงาน $E + \hbar\omega$ และในทำนองเดียวกันจะได้ว่า

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

ดังนั้นถ้าเรามีคำตอบหนึ่งของ (2.17) เราสามารถหาคำตอบที่มีพลังงานอื่น ๆ ได้:

(2.23) **การสร้างคำตอบใหม่ของ Harmonic Oscillator.**

ถ้ามีคำตอบ ψ ของสมการ (2.17) เราจะสามารถสร้างคำตอบที่มีระดับพลังงานสูงหรือต่ำกว่าได้โดย

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

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 เพราะการมี square integral เป็น ∞ ไม่จำเป็นว่าจะไม่ต้องพิจารณา) 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

(2.24)

สถานะพื้นของ Harmonic Oscillator.

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

หมายเหตุ: *คำตอบทั้งหมดของ (2.17) จะต้องมาจากการ operate $\hat{a}_+$ บน ψ_0 เพราะทุก ๆ คำตอบที่เราสนใจจะต้องเกิดสถานะพื้นที่มีเงื่อนไข $\hat{a}_-\psi_0 = 0$ เสมอ*

และก็จะได้

(2.25) **พลังงานของ Harmonic Oscillator.**

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \qquad n \in \mathbb{Z}_0^+$$

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

(2.26) **บทตั้ง.**

$$\oint f^*(\hat{a}_\pm g)\,\mathrm{d}x = \oint (\hat{a}_\mp f)^* g\,\mathrm{d}x$$

พิสูจน์. เนื่องจาก integration by parts จะได้

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

ดังนั้น

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

ตามต้องการ □

พิจารณาให้

$$\hat{a}_+\psi_n = c_n\psi_{n+1}$$

จะได้ว่า

$$\begin{aligned}
1 = \oint |\psi_{n+1}|^2\,\mathrm{d}x &= \frac{1}{c_n^2}\oint (\hat{a}_+\psi_n)^*(\hat{a}_+\psi_n)\,\mathrm{d}x \\
&= \frac{1}{c_n^2}\oint (\hat{a}_-\hat{a}_+\psi_n)^*\psi_n\,\mathrm{d}x \\
&= \frac{1}{c_n^2}\oint \left[\left(\frac{1}{\hbar\omega}\hat{H} + \frac{1}{2}\right)\psi_n\right]^*\psi_n\,\mathrm{d}x \\
&= \frac{1}{c_n^2}\left(\frac{1}{\hbar\omega}E_n + \frac{1}{2}\right)\oint |\psi_n|^2\,\mathrm{d}x \\
&= \frac{1}{c_n^2}\left(\frac{1}{\hbar\omega}E_n + \frac{1}{2}\right)
\end{aligned}$$

ดังนั้น

$$c_n = \sqrt{\frac{1}{\cancel{\hbar\omega}}\left(n+\frac{1}{2}\right)\cancel{\hbar\omega}+\frac{1}{2}} = \sqrt{n+1}$$

ก็จะได้ว่า

(2.27)

สถานะนิ่งของ Harmonic Oscillator ในรูปโอเปอเรเตอร์ขั้นบันได.

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}_+)^n\psi_0(x), \qquad n \in \mathbb{Z}_0^+$$

▶ วิธีเชิงวิเคราะห์

สมมติให้

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$$

โดย (2.17) จะได้ว่า

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2} = \left(\xi^2 - K\right)\psi \tag{2.28}$$

เมื่อ $K \equiv \frac{2E}{\hbar\omega}$

เราจะแก้สมการนี้โดยอาศัย power series แต่เนื่องจากโดยทั่วไปแล้ว ψ จะไม่เป็นฟังก์ชัน analytic เราจึงลองพิจารณา asymptotic behavior ของ ψ:

เมื่อ $\xi \to \pm\infty$ จะได้ว่า

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2} \approx \xi^2\psi$$

ซึ่งสามารถประมาณคำตอบได้

$$\psi(\xi) \approx Ae^{-\xi^2/2} + Be^{\xi^2/2} \tag{2.29}$$

แต่ส่วนหลังยังไงก็ normalize ไม่ได้จึงตัดออกไป

ต่อมาเราจะกำหนดให้

$$\psi(\xi) = h(\xi)\,e^{-\xi^2/2} \tag{2.30}$$

และหวังว่าคำตอบที่ได้จะสามารถเขียนได้เป็น power series:

$$h(\xi) = a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \dots$$

เมื่อลองนำ (2.30) ไปแทนใน (2.17) จะได้ว่า

(2.31)
$$\frac{\mathrm{d}^2 h}{\mathrm{d}\xi^2} - 2\xi \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\xi} + (K-1)h = 0$$

นำ power series ของ h ไปแทนจากนั้นเทียบสัมประสิทธิ์ ก็จะได้

$$(j+1)(j+2)a_{j+2} - 2ja_j + (K-1)a_j = 0$$

หรือ

(2.32)
ความสัมพันธ์เวียนเกิดของสัมประสิทธิ์ Power Series ของ h.

$$a_{j+2} = \frac{2j+1-K}{(j+1)(j+2)} a_j$$

สำหรับทุก $j \in \mathbb{Z}^+$ โดยจะมีค่าขอบเขตที่เลือกได้คือ a_0 และ a_1 (ก็จะเห็นได้ว่า h กำลังคู่และกำลังคี่นั้น independent ต่อกันและกัน)

แต่สังเกตว่าเมื่อ $j \to \infty$ ทำให้ $a_{j+2} \approx (2/j)\, a_j$ หรือ $a_j \approx C/(j/2)!$ ดังนั้น

$$h(\xi) = \Theta\left(\sum \frac{1}{(j/2)!}\xi^j\right) = \Theta\left(\sum \frac{1}{j!}\xi^{2j}\right) = \Theta\left(e^{\xi^2}\right)$$

ซึ่งเห็นชัดว่าจะทำให้ ψ normalize ไม่ได้ ดังนั้นค่า K ที่สมเหตุสมผลจะต้องทำให้ความสัมพันธ์เวียนเกิดนี้จบลงที่เลขชี้กำลังค่าหนึ่ง แต่เราสามารถเลือกได้ให้เพียงกำลังคู่หรือกำลังคี่มีจุดจบเท่านั้น จึงทำให้เราจำเป็นต้องมี $a_0 = 0$ หรือ $a_1 = 0$

โดยค่า K ที่เป็นไปได้นั้นก็คือ

$$K = 2n + 1$$

สำหรับ $n \in \mathbb{Z}_0^+$ หรือก็จะได้ค่าพลังงานที่เป็นไปได้เช่นเดียวกับ (2.25)

จะเห็นว่าในแต่ละค่า n เราจะได้พหุนามดีกรี n ที่มีกำลังคู่หรือกำลังคี่อย่างใดอย่างหนึ่งเท่านั้นสำหรับ h โดยเราจะเรียกพหุนามที่ว่านี้ (เมื่อทำให้สัมประสิทธิ์พจน์สูงสุดเป็น 2^n ตาม convention) ว่า*พหุนาม Hermite* (H_n) โดยมี 6 ตัวแรกคือ:

$$\begin{aligned}
H_1(\xi) &= 2\xi \\
H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 \\
H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \\
H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \\
H_5(\xi) &= 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi
\end{aligned}$$

เราจะได้คำตอบของสมการ Schrödinger คือ

$$\psi_n(x) = C_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

หรือเมื่อ normalize ก็จะได้

(2.33) **สถานะนิ่งของ Harmonic Oscillator ในรูปพหุนาม Hermite.**

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

ซึ่งถ้าลองใช้ความสัมพันธ์เวียนเกิดแบบโอเปอเรเตอร์ขั้นบันไดใน (2.27) จะเห็นได้ว่า ψ_n ทั้งคู่นี้เหมือนกัน

โดยมีสมบัติที่น่าสนใจของพหุนาม Hermite ดังนี้:

(2.34) **สมบัติของพหุนาม Hermite.**

1. สูตร Rodrigues:
$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right)^n e^{-\xi^2} \tag{2.34a}$$
2. ความสัมพันธ์เวียนเกิด:
$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi\, H_n(\xi) - 2n\, H_{n-1}(\xi) \tag{2.34b}$$
3. อนุพันธ์:
$$\frac{\mathrm{d}H_n}{\mathrm{d}\xi} = 2n\, H_{n-1}(\xi) \tag{2.34c}$$
4. $H_n(\xi)$ เป็นสัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันก่อกำเนิดเชิงเอกซ์โพเนนเชียล
$$\exp(-z^2 + 2z\xi) \tag{2.34d}$$

▶ 2.4. อนุภาคอิสระ

พิจารณาสมการ Schrödinger ของอนุภาคอิสระ (ไม่มีสนามศักย์):

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

หรือก็คือ

(2.35)
$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = -k^2\psi \quad \text{เมื่อ } k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

ก็จะได้ว่า

(2.36)
$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

โดยที่ไม่มีสภาวะขอบเขตเพิ่มเติมจึงทำให้ k (หรือ E) ที่มีค่าเท่าใดก็ได้ โดยเนื่องจาก A และ B เป็นอิสระต่อกัน เราจะเขียน

(2.37) **"สถานะนิ่ง" ของอนุภาคอิสระ.**

$$\Psi_k(x,t) = Ae^{i(kx-(E/\hbar)t)} = Ae^{i\left(kx-\frac{\hbar k^2}{2m}t\right)}$$

โดยให้ k มีค่าเป็นลบได้

เราจะเห็นว่า "สถานะนิ่งเหล่านี้" มีลักษณะเป็นคลื่น ซึ่งเห็นชัดไม่สามารถ normalize ได้ แต่ปรากฏว่าเมื่อเรานำมา superpose กัน:

(2.38) **คำตอบของสมการ Schrödinger ของอนุภาคอิสระ.**

$$\Psi(x,t) = \sum a_k \Psi_k(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \oint \phi(k)\, e^{i\left(kx-\frac{\hbar k^2}{2m}t\right)}\, \mathrm{d}k$$

(โดยการขยายจาก discrete $\to$ continuous เราจะมองสัมประสิทธิ์ $a_k \sim (1/\sqrt{2\pi})\phi(k)$) มีโอกาสที่จะทำให้ normalize ได้อยู่

สังเกตว่าความเร็วของคลื่นที่ k เท่ากับ

$$v_{\text{quantum}} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar|k|}{2m} = \sqrt{\frac{E}{2m}}$$

ซึ่งมีค่าเป็นครึ่งหนึ่งของความเร็วแบบ "ดั้งเดิม":

(2.39)
$$v_{\text{classical}} = \sqrt{\frac{2E}{m}} = 2v_{\text{quantum}}$$

อาจดูแปลก แต่จริง ๆ แล้วความเร็ว v_{quantum} ที่เราได้มานั้นไม่ใช่สิ่งที่สังเกตได้จริง ๆ แต่ (ตามเซนส์แล้ว) น่าจะควรเป็น $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x\rangle$ มากกว่า ซึ่งถ้าเราลองจินตนาการถึงกราฟของ state จริง ๆ ที่เกิดจากการ superpose ดัง (2.38) จะเห็นว่าเนื่องจากมันเป็นคลื่นที่เป็นลักษณะ *wave packet* ทำให้มีความเร็วอยู่ 2 แบบคือ*ความเร็วเฟส*กับ*ความเร็วกลุ่ม* โดย $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x\rangle$ นี้ต้องมาจากความเร็วกลุ่ม ไม่ใช่ความเร็วเฟส (ซึ่งคือค่า v_{quantum} ที่เราได้มา) โดยความเร็วกลุ่มนี้ไม่ได้มีค่าเท่ากับความเร็วเฟสเพราะผลจากคลื่นรอบ ๆ เกิดการแทรกสอดกันให้เกิดความเร็วกลุ่มมาอีกค่าซึ่งขึ้นอยู่กับ *dispersion relation* $(\omega(k))$

เราสามารถหาความเร็วกลุ่มได้โดยการพิจารณา wave packet ที่มีค่า k ค่อนข้างจะ well-defined หรือก็คือ $\phi(k)$ มีลักษณะเป็นแหลม ๆ ที่ค่า k_0 ค่าหนึ่ง ให้ $\omega_0 \equiv \omega(k_0)$ และ $s \equiv k - k_0$ จะได้ว่า

$$\begin{aligned}\phi(k)\, e^{i(kx-\omega t)} &\approx \phi(k) \exp\left[i\left((k_0+s)\,x - (\omega_0 + \omega_0' s)\,t\right)\right] \\ &= \phi(k_0+s)\, e^{i(k_0x-\omega_0 t)}\, e^{is\left(x-\omega_0' t\right)}\end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \oint \phi(k)\, e^{i(kx-\omega t)}\, \mathrm{d}k \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(k_0x-\omega_0 t)} \oint \phi(k_0+s)\, e^{is\left(x-\omega_0' t\right)}\, \mathrm{d}s$$

หรือก็คือสำหรับบางฟังก์ชัน $A\colon \mathbb{R} \to \mathbb{R}$:

(2.40)
$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}\, A(x - \omega_0' t)$$

จะเห็นได้ว่าคลื่น “หลัก” เล็ก ๆ ที่มีความถี่เฟส ω_0/k_0 ถูกกำหนดแอมพลิจูดด้วยฟังก์ชัน A ที่เคลื่อนที่เป็นคลื่นด้วยความเร็ว $\omega_0' = \mathrm{d}\omega/\,\mathrm{d}k|_{k_0}$:

(2.41) **ความเร็วเฟสและความเร็วกลุ่ม.**

$$v_{\text{phase}} = \frac{\omega}{k} \qquad \text{และ} \qquad v_{\text{group}} = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}$$

ซึ่งใช้ได้กับ dispersion relation แบบใดก็ได้ แต่ในกรณีนี้จะได้ความเร็วกลุ่ม:

(2.42) **ความเร็วของอนุภาคอิสระ.**

$$v = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}k}\frac{\hbar k^2}{2m} = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

ได้ว่าตรงกับ $v_{\text{classical}}$ และตรงกับความสัมพันธ์ของ de Broglie (1.10):

$$\sqrt{2mE} \overset{(2.42)}{=} mv = p \overset{(1.10)}{=} \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k$$

สุดท้ายนี้ เราได้ดูทฤษฎีต่าง ๆ นา ๆ เกี่ยวกับวิวัฒนาการของอนุภาคอิสระ แต่เรายังไม่มีวิธีการหาสัมประสิทธิ์ $\phi(k)$ จากสภาวะขอบเขต $\Psi(x,0)$ เลย ปัญหานี้สามารถแก้ได้โดยทฤษฎีของ*การแปลง Fourier*:

(2.43) **ทฤษฎีบทของ Plancherel.**

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \oint F(k)\, e^{ikx}\,\mathrm{d}k \iff F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \oint f(x)\, e^{-ikx}\,\mathrm{d}x$$

โดยจะเรียก $F(k)$ ว่าเป็นการแปลง Fourier (Fourier transform) ของ $f(x)$ และ $f(x)$ ว่าเป็นการแปลง Fourier ผกผัน (inverse Fourier transform) ของ $F(k)$ ก็จะได้ว่า

(2.44) **การหาสัมประสิทธิ์ของสถานะนิ่ง.**

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \oint \Psi(x,0)\, e^{-ikx}\,\mathrm{d}x$$

พิสูจน์. (คร่าว ๆ) TO-DO □

(2.45) **ตัวอย่าง.** อนุภาคอิสระมีฟังก์ชันคลื่น ณ $t = 0$ ดังนี้:

$$\Psi(x, 0) = Ae^{-ax^2} \tag{$\star$}$$

เมื่อ $A, a \in \mathbb{R}^+$

(a) จง normalize $\Psi(x, 0)$

วิธีทำ. TO-DO □

(b) จงหา $\Psi(x, t)$

วิธีทำ. TO-DO □

(c) จงหา $|\Psi(x, t)|^2$ โดยติดในรูป

$$w \equiv \sqrt{a/\left[1 + (2\hbar at/m)^2\right]}$$

วิธีทำ. TO-DO □