Quantum Mechanics Notes

by Ham Kittichet

April 15, 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 $\hbar = h/2\pi \approx 1.055 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$ คือ*ค่าคงที่ของ Planck แบบลดรูป* (และ $h \approx 6.626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$ คือ*ค่าคงที่ของ Planck*)

▶ 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

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

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

▶ 1.3. โมเมนตัม

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

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

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

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) 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

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

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

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

(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:

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

และ

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

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)