

### 3.4 Równanie Schrödingera

Aby poprawnie matematycznie zapisać sumę występującą w definicji propagatora  $K$

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \sum_{\substack{\text{trajektorie} \\ \text{od } x_a \text{ do } x_b}} e^{\frac{i}{\hbar} S[x_a \rightarrow x_b]}. \quad (3.12)$$

podzielmy odcinek czasowy  $T = t_b - t_a$  na  $N$  odcinków o długości  $\varepsilon$  każdy:

$$t_0 = t_a, t_1 = t_0 + \varepsilon, \dots, t_{N-1} = t_0 + (N-1)\varepsilon, t_N = t_b = t_0 + N\varepsilon.$$

Wówczas

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ N\varepsilon = \text{const}}} \left(\frac{1}{A}\right)^N \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{N-1} e^{\frac{i}{\hbar} S[x_a \rightarrow x_b]}, \quad (3.13)$$

gdzie  $A$  jest czynnikiem normalizacyjnym. Warto teraz rozpisać całkę definiującą działanie

$$\begin{aligned} S[x] &= \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt \\ &= \sum_{k=1}^N L\left(\frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon}, \frac{x_k + x_{k-1}}{2}\right) \varepsilon. \end{aligned}$$

Oznaczając

$$L\left(\frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon}, \frac{x_k + x_{k-1}}{2}\right) = L_{k-1,k}$$

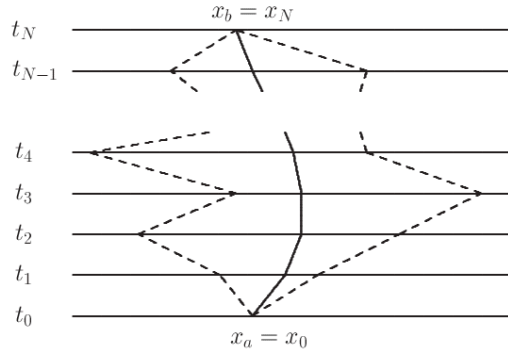
można przepisać propagator (3.12) jako

$$\begin{aligned} K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ N\varepsilon = \text{const}}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A} e^{\frac{i\varepsilon}{\hbar} L_{0,1}} dx_1 \frac{1}{A} e^{\frac{i\varepsilon}{\hbar} L_{1,2}} dx_2 \dots \\ &\dots \frac{1}{A} e^{\frac{i\varepsilon}{\hbar} L_{N-2,N-1}} dx_{N-1} \frac{1}{A} e^{\frac{i\varepsilon}{\hbar} L_{N-1,N}}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Powstaje pytanie, czy wyrażenie (3.14) ma sens z matematycznego punktu widzenia i ile wynosi czynnik normalizacyjny  $A$ . Ściśle rzecz biorąc całki po  $dx_k$  daje się dobrze określić tylko w *przestrzeni euklidesowej*, tzn. dla *urojonego* czasu  $t \rightarrow i\tau$ . Nie wchodząc w szczegóły, pokażemy teraz, jak w podejściu sum po trajektoriach można otrzymać równanie Schrödingera.

Rozpatrzmy ewolucję funkcji falowej o jeden „krok” czasowy  $\varepsilon$

$$K(x, t + \varepsilon; y, t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{A} e^{\frac{i\varepsilon}{\hbar} L_{0,1}},$$



Rysunek 1: Trajektorie z punktu  $x_a$  do punktu  $x_b$  w zdyskretyzowanym czasie.

gdzie

$$L_{0,1} = \frac{m}{2} \frac{(x-y)^2}{\varepsilon^2} - V\left(\frac{x+y}{2}\right).$$

Zgodnie z (3.24) funkcja falowa w chwili końcowej przyjmuje postać

$$\psi(x, t + \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{A} \exp\left\{-\frac{m}{2i\hbar} \frac{(x-y)^2}{\varepsilon}\right\} \exp\left\{-i\frac{\varepsilon}{\hbar} V\left(\frac{x+y}{2}\right)\right\} \psi(y, t). \quad (3.15)$$

Rozwiniemy lewą i prawą stronę (3.15) z dokładnością do wyrazów rzędu  $\varepsilon$ . Rozwinięcie lewej strony nie przedstawia problemu

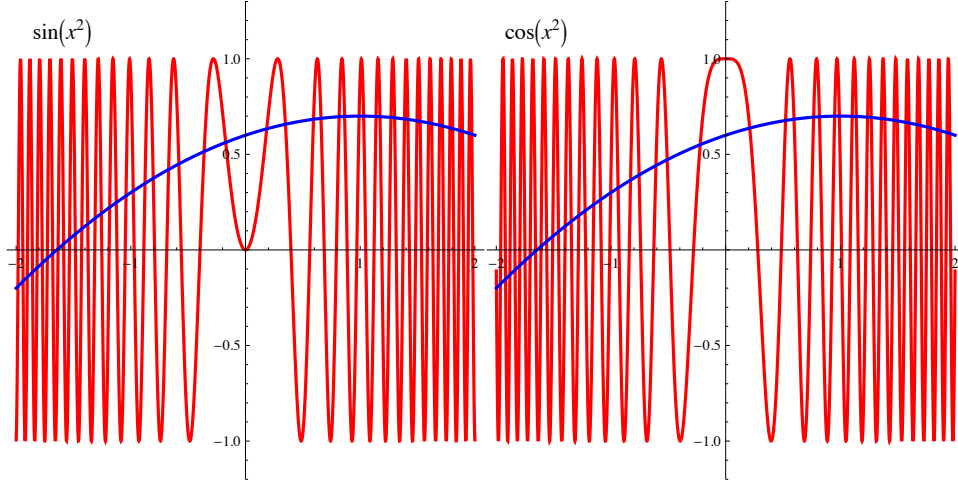
$$\psi(x, t + \varepsilon) = \psi(x, t) + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial t}(x, t). \quad (3.16)$$

Aby rozwinąć prawą stronę wprowadźmy nową zmienną  $y = x - \eta$  i zmieńmy zmienne całkowania

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\eta}{A} \exp\left\{-\frac{m}{2i\hbar} \frac{\eta^2}{\varepsilon}\right\} \exp\left\{-i\frac{\varepsilon}{\hbar} V\left(x - \frac{\eta}{2}\right)\right\} \psi(x - \eta, t). \quad (3.17)$$

Pierwszy czynnik w całce (3.17) przypomina czynnik gaussowski o szerokości proporcjonalnej do  $\sqrt{\varepsilon}$ . Zatem pozostałe czynniki możemy rozwinąć w szereg potęgowy w  $\eta$ , gdyż przyczynki od dużych  $\eta$  będą tłumione przez czynnik „gaussowski”. Aby tę procedurę lepiej zrozumieć, przyjrzyjmy się bliżej czynnikowi „gaussowskiemu”. Do całki po  $d\eta$  niezerowy przyczynek, jak to jest wyjaśnione na rysunku 2 pochodzi od  $\eta \sim 0$ .

Ponieważ całość chcemy rozwinąć z dokładnością do  $\varepsilon$ , w szeregu w  $\eta$  będziemy potrzebować wyrazy liniowe i kwadratowe. Z kolei  $V$  jest już mnożone przez  $\varepsilon$ , wystarczy



Rysunek 2: Przy całkowaniu gładkiej funkcji  $f(x)$  z oscylującymi funkcjami  $\cos(\alpha x^2)$  oraz  $\sin(\alpha x^2)$ , gdzie  $\alpha \sim 1/\varepsilon \rightarrow \infty$ , niezerowy przyczynik pochodzi tylko od  $x \sim 0$  z całki z  $\cos(\alpha x^2)$ . Dlatego funkcję  $f(x)$  można rozwinąć wokół zera.

więc przyjąć  $V(x - \eta/2) = V(x)$ . Ostatecznie otrzymujemy:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\eta}{A} \exp \left\{ -\frac{m}{2i\hbar} \frac{\eta^2}{\varepsilon} \right\} \left[ 1 - i \frac{\varepsilon}{\hbar} V(x) \right] \left[ \psi(x, t) - \eta \frac{\partial \psi}{\partial x}(x, t) + \frac{\eta^2}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x, t) \right].$$

Ponieważ całka gaussowska z  $\eta$  znika, dostajemy tylko trzy człony

$$\begin{aligned} & \psi(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\eta}{A} \exp \left\{ -\frac{m}{2i\hbar} \frac{\eta^2}{\varepsilon} \right\} \\ & - i \frac{\varepsilon}{\hbar} V(x) \psi(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\eta}{A} \exp \left\{ -\frac{m}{2i\hbar} \frac{\eta^2}{\varepsilon} \right\} \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\eta}{A} \exp \left\{ -\frac{m}{2i\hbar} \frac{\eta^2}{\varepsilon} \right\} \eta^2. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Pierwszy człon jest rzędu  $\varepsilon^0$  i powinien odtworzyć  $\psi(x, t)$  z równania (3.16). Warunek ten pozwala nam na wyliczenie stałej  $A$ :

$$A = \sqrt{i \frac{2\pi\hbar\varepsilon}{m}}.$$

Przy obliczaniu tej i następných całek użyjemy standardowych wzorów na całki gausowskie (dowód, że mimo urojonego współczynnika można tak postąpić przedstawimy na końcu rozdziału):

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta \exp\left\{-a\frac{\eta^2}{\varepsilon}\right\} = \sqrt{\frac{\pi\varepsilon}{a}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \eta \exp\left\{-a\frac{\eta^2}{\varepsilon}\right\} = 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \eta^2 \exp\left\{-\frac{\eta^2}{\varepsilon}\right\} = \sqrt{\frac{\pi\varepsilon}{a}} \frac{\varepsilon}{2a}.$$

Stąd druga całka w (3.18) jest równa 1, a trzecia

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\eta}{A} \exp\left\{-\frac{m}{2i\hbar} \frac{\eta^2}{\varepsilon}\right\} \eta^2 = i \frac{\hbar\varepsilon}{m}.$$

Widzimy, że rzeczywiście człony kwadratowe w  $\eta$  po wycałkowaniu dają człony liniowe w  $\varepsilon$ . Porównując (3.16) i (3.18) otrzymujemy

$$\psi(x, t) + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial t}(x, t) = \psi(x, t) + \varepsilon \left\{ -\frac{i}{\hbar} V(x) + i \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right\} \psi(x, t).$$

Wyrazy rzędu  $\varepsilon$  po pomnożeniu przez  $i\hbar$  dają zależne od czasu równanie Schrödingera:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(x, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \psi(x, t). \quad (3.19)$$

### 3.5 Operator energii

Równanie Schrödingera opisuje ewolucję funkcji falowej w czasie. Wyrażenie po prawej stronie ma sens operatora energii (hamiltonianu)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x). \quad (3.20)$$

Rzeczywiście, jeśli przyjąć, że operator pędu ma postać (znak, konwencja)

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.21)$$

to

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x). \quad (3.22)$$

W tym przedstawieniu operatorowi położenia odpowiada  $\hat{x} = x$ .

### 3.6 Uogólnienie na przypadek trójwymiarowy

Jest dość oczywiste, jak uogólnić równanie Schrödingera do 3 wymiarów:

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \implies \hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla} = -i\hbar \begin{bmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

oraz

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right). \quad (3.24)$$

### 3.7 Separacja zmiennych

Zależne od czasu równanie Schrodingera

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}, t) \quad (3.25)$$

daje się dla potencjałów niezależnych od czasu *rozseparować* na dwa równania. Rzeczywiście, przyjmując, że:

$$\psi(\vec{r}, t) = A(t)u(\vec{r}) \quad (3.26)$$

otrzymujemy

$$i\hbar \frac{1}{A(t)} \frac{\partial A}{\partial t}(t) = \frac{1}{u(\vec{r})} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} u(\vec{r}). \quad (3.27)$$

Ponieważ prawa strona tego równania jest tylko funkcją czasu, a lewa funkcją tylko położenia, więc równość może zachodzić tylko wtedy, gdy są one obie równe stałej, którą nazwiemy  $E$ . Wówczas (3.27) *rozseparowuje się* na dwa równania

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial A}{\partial t}(t) &= E A(t), \\ \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} u(\vec{r}) &= E u(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Drugie z tych równań nosi nazwę *niezależnego od czasu równania Schrodingera*. Jego rozwiązania zależą od formy potencjału i w gruncie rzeczy niniejszy wykład w dużej mierze poświęcony będzie właśnie zagadnieniu poszukiwania rozwiązań równania (3.28). Pierwsze równanie daje się łatwo rozwiązać

$$A(t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}}. \quad (3.29)$$

Stała  $E$  ma wymiar energii i, jak się wkrótce okaże, ma sens całkowitej energii układu fizycznego.

Pełne rozwiązanie równania Schrödingera przyjmuje zatem postać

$$\psi_E(\vec{r}, t) = \mathcal{N} e^{-i\frac{Et}{\hbar}} u_E(\vec{r}), \quad (3.30)$$

gdzie  $\mathcal{N}$  jest stałą normalizacyjną. Funkcja  $u_E$  jest rozwiązaniem niezależnego od czasu równania Schrödingera o energii  $E$ . Wygodnie wprowadzić jest częstość kołową  $\omega = E/\hbar$ .

### 3.8 Fala płaska

Rozważmy na początek najprostszy przypadek, mianowicie ruch cząstki swobodnej  $V \equiv 0$ . Wówczas

$$u_E(\vec{r}) = e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad \text{gdzie} \quad E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (3.31)$$

Działając na  $u_E$  operatorem pędu (3.21) uogólnionym na przypadek trójwymiarowy:  $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$

$$-i\hbar\vec{\nabla}u_E(\vec{r}) = \mp\hbar\vec{k}. \quad (3.32)$$

Ponieważ moduł  $\hbar\vec{k}$  odpowiada klasycznemu pędowi  $\sqrt{2mE}$  cząstki swobodnej, mamy następujące związki

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \quad \text{a} \quad E = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}. \quad (3.33)$$

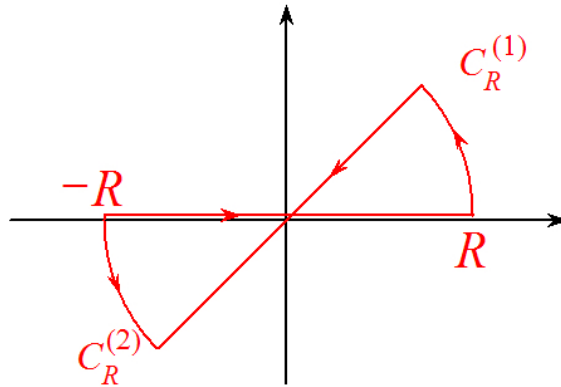
Niestety (3.31) nie daje się znormalizować ponieważ  $u^*u = 1$  i całka po  $dV$  jest rozbieżna. Faktycznie fala płaska jest pewną idealizacją. Drgania funkcji  $u$  zachodzą równocześnie w całej przestrzeni z tą samą amplitudą, w tej sytuacji trudno mówić o zlokalizowanym obiekcie, który fala płaska mogłaby opisywać.

Dwa możliwe znaki przy wektorze falowym  $\vec{k}$  odpowiadają różnym kierunkom rozchodzenia się fali płaskiej. Rozważmy wektor  $\vec{k} = [0, 0, k]$  skierowany wzdłuż ozi  $z$  ( $k > 0$ ). Jeśli popatrzeć na pełne, zależne od czasu rozwiązanie (3.30)

$$\psi_E(\vec{r}, t) = e^{-i(\omega t \mp kz)} \quad (3.34)$$

to widać, że równanie stałej fazy implikuje, że dla rozwiązania z górnym znakiem (+ w równaniu (3.31)) *z rośnie* wraz ze wzrostem  $t$  (ruch w prawo), natomiast dla rozwiązania ze znakiem dolnym (− w równaniu (3.31)) *z maleje* wraz ze wzrostem  $t$  (ruch w lewo). Stąd konwencja znaku operatora pędu: dla dodatniego  $k = p/\hbar$  ruch jest w prawo.

## Dodatek: całka Hopfa



Rysunek 3: Kontur do obliczenia całki Hopfa

Obliczmy całkę

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{iax^2}, \quad \text{gdzie } a > 0. \quad (3.35)$$

Dobieramy kontur

$$C_R = \{-R, R\} + C_R^{(1)} + \{R\sqrt{i}, -R\sqrt{i}\} + C_R^{(2)}, \quad (3.36)$$

gdzie

$$\sqrt{i} = e^{i\pi/4}.$$

Wtedy

$$I_{C_R} = 0. \quad (3.37)$$

Na konturze  $C_R^{(1)}$

$$z = R e^{i\varphi} \implies iaz^2 = iaR^2(\cos(2\varphi) + i \sin(2\varphi)), \quad \varphi = [0, \pi/8]. \quad (3.38)$$

Zatem

$$I_R^{(1)} = \int_{C_R^{(1)}} dz e^{iaz^2} = R \int_0^{\pi/4} d\varphi e^{-aR^2 \sin(2\varphi)} e^{iaR^2 \cos(2\varphi)}. \quad (3.39)$$

Ponieważ na całej drodze całkowania  $\sin(2\varphi) > 0$  (za wyjątkiem  $\varphi \sim 0$ ) całka ta znika w granicy  $R \rightarrow 0$ . Dla  $\varphi \sim 0$  mamy

$$I_R^{(1)} \sim R \int_0^\delta d\varphi e^{-2aR^2\varphi} = \frac{1}{2aR} \int_0^{2a\delta R^2} d\phi e^{-\phi} = \frac{1}{2aR} (1 - e^{-2a\delta R^2}). \quad (3.40)$$

Przy  $\delta \rightarrow 0$  wyrażenie to dąży do 0 dla dowolnego  $R$ . Podobnie można pokazać, że znika całka po  $C_R^{(2)}$ .

Pozostaje nam zatem obliczyć całkę po  $\{i\infty, -i\infty\}$ . Tutaj

$$z = \sqrt{i}x.$$

Stąd w granicy  $R \rightarrow \infty$

$$I_{\{\sqrt{i}\infty, -\sqrt{i}\infty\}} = \sqrt{i} \int_{\infty}^{-\infty} dx e^{-ax^2} = -\sqrt{\frac{i\pi}{a}}. \quad (3.41)$$

Ostatni minus bierze się z konwencji dotyczącej kierunku całkowania. Ostatecznie mamy więc

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{iax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{-ia}} \quad (3.42)$$

zupełnie tak, jak gdybyśmy „na ślepo” wykonali całkę gaussowską.