

Э. Шредингер

Избранные труды по квантовой механике

Классики науки

Москва
«Книга по Требованию»

УДК 53
ББК 22.3
Э1

Э1 **Э. Шредингер**
Избранные труды по квантовой механике: Классики науки / Э. Шредингер – М.: Книга по Требованию, 2023. – 422 с.

ISBN 978-5-458-32889-0

В настоящем издании помещены основные работы Э.Шредингера по квантовой механике и связанным с ней вопросам. Книга рассчитана на физиков - научных работников, аспирантов, студентов, а также химиков, историков науки и других специалистов, интересующихся проблемами теоретической физики.

ISBN 978-5-458-32889-0

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ОСНОВОПОЛАГАЮЩИЕ РАБОТЫ ПО ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКЕ

1926—1927 гг.

КВАНТОВАНИЕ КАК ЗАДАЧА О СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЯХ¹

Первое сообщение

§ 1. В этом сообщении я собираюсь показать, на простейшем примере нерелятивистского свободного атома водорода, что обычные правила квантования могут быть заменены другими положениями, в которых уже не вводится каких-либо «целых чисел». Целочисленность получается при этом единственным образом сама по себе подобно тому, как сама по себе получается целочисленность числа узлов при рассмотрении колеблющейся струны. Это новое представление может быть обобщено, и я думаю, что оно тесно связано с истинной природой квантования.

Обычная форма квантовых правил связана с уравнением в частных производных Гамильтона

$$H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = E. \quad (1)$$

Ищется решение этого уравнения, представляющее собой сумму функций, каждая из которых зависит только от одной из независимых переменных q .

Введем теперь вместо S новую неизвестную функцию ψ так, чтобы эта функция ψ имела вид произведения функций, зависящих только от одной координаты. Для этого положим

$$S = K \ln \psi. \quad (2)$$

Постоянную K приходится ввести из соображений размерности, согласно которым она должна обладать размерностью действия. Таким образом, получаем соотношение

$$H\left(q, \frac{K}{\psi}, \frac{\partial \psi}{\partial q}\right) = E. \quad (1')$$

Мы не будем искать решение уравнения (1'), а поставим следующую задачу. При пренебрежении изменениями массы уравнение (1') можно всегда свести, по крайней мере в случае одноэлектронной проблемы, к следующему

¹ *E. Schrödinger. Ann. Physik, 1926, 79, 361. См. также в кн.: Вариационные принципы механики. Под ред. Л. С. Полака. М., Физматгиз, 1959. Перевод А. М. Бродского.*

виду: квадратичная форма от функции ψ и ее первых производных равна нулю.

Ищем такую действительную во всем конфигурационном пространстве однозначную ограниченную и всюду дважды дифференцируемую функцию ψ , которая дает экстремальное значение интегралу от упомянутой квадратичной формы, распространенному по всему конфигурационному пространству*. Эта вариационная проблема и заменяет у нас квантовые условия.

Возьмем сначала H в виде функции Гамильтона кеплеровой проблемы и покажем, что выставленное требование может быть выполнено не для всех, а только для положительных и лишь для некоторых дискретных отрицательных значений E . Это означает, что названная вариационная проблема имеет непрерывную и дискретную области спектра собственных значений. Дискретная часть спектра соответствует бальмеровским термам, а непрерывная — энергиям движения по гиперболическим траекториям. Чтобы сохранялось численное соответствие, величину K следует приравнять $\hbar/2\pi$.

Поскольку выбор системы координат является несущественным при установлении вариационных уравнений, воспользуемся прямоугольными декартовыми координатами. Тогда уравнение (1') будет записываться в нашем случае (e , m — заряд и масса электрона) следующим образом:

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi^2 = 0, \quad (1'')$$

и наша вариационная проблема примет вид:

$$\delta J = \delta \iiint dxdydz \left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi^2 \right] = 0. \quad (3)$$

Интеграл берется здесь по всему пространству. Обычным способом отсюда получаем

$$\frac{1}{2} \delta J = \int df \delta\psi \frac{\partial\psi}{\partial n} - \iiint dxdydz \delta\psi \left[\Delta\psi + \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r^2}\right)\psi \right] = 0. \quad (4)$$

Следовательно, должно быть, во-первых, справедливо уравнение

$$\Delta\psi + \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0, \quad (5)$$

и, во-вторых, должен равняться нулю распространенный по всей бесконечно удаленной замкнутой поверхности интеграл

$$\int df \delta\psi \frac{\partial\psi}{\partial n} = 0. \quad (6)$$

(Из (6) следует, что мы должны наложить дополнительное условие, касающееся поведения $\delta\psi$ в бесконечности, если хотим действительно получить упомянутый выше непрерывный спектр. На данном вопросе мы еще специально остановимся ниже.)

* Я не упускаю из вида, что подобная формулировка не является вполне однозначной (в настоящем издании звездочками обозначены примечания Э. Шредингера, а цифрами в квадратных скобках — комментарии).

Уравнение (5) можно решить, например, в сферических координатах r, ϑ, φ , представив ψ в виде произведения функций от r, ϑ и φ . Этот метод решения общеизвестен. Зависимость от углов будет выражаться шаровой функцией, зависимость от радиуса r (соответствующую функцию мы обозначим через χ) можно получить без труда из дифференциального уравнения

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \chi}{\partial r} + \left(\frac{2mE}{K^2} + \frac{2me^2}{K^2 r} - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) \chi = 0, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (7)$$

Как известно, n должно быть обязательно целым, в противном случае зависимость от полярных углов не будет однозначной. Нам нужны лишь решения (7), которые остаются конечными для всех положительных действительных значений r . Уравнение (7) имеет на комплексной r -плоскости две особенности при $r=0$ и при $r=\infty$, причем лишь во второй из них, $r=\infty$, все интегралы уравнения будут иметь существенно особую точку*. Эти две особые точки являются граничными для нашего действительного интервала изменения r . Как известно, в подобном случае требование ограниченности в граничных точках для функции χ равносильно наложению граничного условия. Уравнение, вообще говоря, может не иметь ни одного интеграла, остающегося ограниченным в обеих этих точках; подобный интеграл существует лишь при некоторых специальных значениях входящих в уравнение постоянных. Эти специальные значения следует определить.

Рассмотренные выше положения составляют основное содержание всего исследования.

Изучим прежде всего поведение решения в особой точке $r=0$. Так называемое «определяющее уравнение», характеризующее поведение интеграла в особой точке, будет в данном случае иметь вид

$$\rho(\rho-1) + 2\rho - n(n+1) = 0, \quad (8)$$

причем его корни равны

$$\rho_1 = n, \quad \rho_2 = -(n+1). \quad (8')$$

Оба канонических интеграла будут содержать в этой точке n и, соответственно, $-(n+1)$ в показателе степени. Из положительности n следует, что для нашей цели пригоден лишь первый из этих интегралов, который может быть представлен в виде степенного ряда, начинающегося с r^n , поскольку он соответствует большему значению степени n . (Второй, не интересующий нас интеграл, соответствующий меньшему значению корня определяющего уравнения, может при разложении содержать логарифмический член, поскольку разность $-(n+1) - n$ целочисленна.) Так как ближайшая особая точка лежит в бесконечности, ряд, соответствующий взятому нами первому интегралу, везде сходится и представляет собой целую трансцендентную

* Я глубоко благодарен Герману Вейлю за его помощь в решении уравнения (7). В дальнейшем за подтверждением не доказанных в самой работе утверждений я отсылаю к книге: *J. Schlesinger. Differentialgleichungen (Sammlung Schubert, N 13, Göschen, 1900, особенно главы 3 и 5).*

функцию. Мы установили, таким образом, что искомое решение представляет собой определенную с точностью до несущественного постоянного множителя однозначную целую трансцендентную функцию, соответствующую при $r=0$ показателю степени n .

Теперь нужно исследовать поведение этой функции при стремлении r к бесконечности по положительной действительной оси. Для этого сделаем в уравнении (7) подстановку

$$\chi = r^\alpha U, \quad (9)$$

где α подобрано таким образом, чтобы исключить в уравнении (7) слагаемое, содержащее множитель $1/r^2$. Как нетрудно проверить, величина α при этом должна равняться или n , или $-(n+1)$, а уравнение (7) примет форму

$$\frac{d^2 U}{dr^2} + \frac{2(\alpha+1)}{r} \frac{dU}{dr} + \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) U = 0. \quad (7')$$

Двум интегралам этого уравнения при $r=0$ соответствуют показатели степени 0 и $-2\alpha-1$.

При $\alpha=n$ первый из этих интегралов, а при $\alpha=-(n+1)$ второй интеграл будут соответствовать, согласно (9), нашей искомой целой трансцендентной функции, которая является однозначной. Не теряя общности, мы можем, следовательно, ограничиться одним из двух значений α . Выберем значения

$$\alpha = n. \quad (10)$$

Решению U при этом будет соответствовать при $r=0$ показатель степени, равный нулю. Уравнение (7') принадлежит к типу уравнений Лапласа, общий вид которых такой:

$$U'' + \left(\delta_0 + \frac{\delta_1}{r} \right) U' + \left(\varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1}{r} \right) U = 0. \quad (7'')$$

В нашем случае входящие сюда постоянные равны

$$\delta_0 = 0, \quad \delta_1 = 2(\alpha+1), \quad \varepsilon_0 = \frac{2mE}{K^2}, \quad \varepsilon_1 = \frac{2me^2}{K^2}. \quad (11)$$

Этот тип уравнений сравнительно легко поддается рассмотрению, так как преобразование Лапласа, в общем случае не меняющее порядка уравнения, сводит в данном случае уравнение (7'') к уравнению первого порядка, которое в свою очередь разрешимо в квадратурах. Это позволяет выразить решение уравнения (7'') в виде интеграла на комплексной плоскости [1]. Я привожу здесь конечный результат *. Выражение

$$U = \int_L e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1-1} (z - c_2)^{\alpha_2-1} dz \quad (12)$$

* См. предыдущее примечание. Теория этого уравнения развита А. Пуанкаре и Горном (Горн).

является решением уравнения (7''), если путь интегрирования L выбран так, чтобы имело место равенство

$$\int_L \frac{d}{dz} [e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1} (z - c_2)^{\alpha_2}] dz = 0. \quad (13)$$

Константы $c_1, c_2, \alpha_1, \alpha_2$ имеют следующие значения: c_1 и c_2 представляют собой корни квадратного уравнения

$$z^2 + \delta_0 z + \varepsilon_0 = 0, \quad (14)$$

а α_1 и α_2 определяются формулами

$$\alpha_1 = \frac{\varepsilon_1 + \delta_1 c_1}{c_1 - c_2}, \quad \alpha_2 = \frac{\varepsilon_1 + \delta_1 c_2}{c_2 - c_1}. \quad (14')$$

Таким образом, в частном случае уравнения (7') согласно (11) и (10)

$$\begin{aligned} c_1 &= + \sqrt{\frac{-2mE}{K^2}}, & c_2 &= - \sqrt{\frac{-2mE}{K^2}}, \\ \alpha_1 &= \frac{me^2}{K \sqrt{-2mE}} + n + 1, & \alpha_2 &= - \frac{me^2}{K \sqrt{-2mE}} + n + 1. \end{aligned} \quad (14'')$$

Интегральное представление (12) позволяет не только изучить асимптотическое поведение общей совокупности решений уравнения (7') при r , стремящемся к бесконечности, но и дает возможность исследовать некоторое определенное решение, что всегда значительно труднее.

Мы исключим пока тот случай, при котором постоянные α_1 и α_2 равны действительным целым числам. Это равенство имеет место (причем всегда одновременно для обеих постоянных) лишь тогда, когда выполняется условие

$$\frac{me^2}{K \sqrt{-2mE}} = \text{действительному целому числу}. \quad (15)$$

Таким образом, мы считаем, что равенство (15) не выполняется.

Поведение совокупности решений при стремлении r к бесконечности по определенному пути (в нашем случае r стремится к бесконечности всегда по положительной действительной оси) определяется поведением двух линейно независимых решений, которые получаются при следующих двух особо подобранных путях интегрирования L и которые мы обозначим через U_1 и U_2 *. По обоим путям интегрирования z выходит из бесконечности и возвращается обратно в таком направлении, что имеет место соотношение

$$\lim_{z \rightarrow \infty} e^{zr} = 0, \quad (16)$$

т. е. действительная часть zr стремится к $-\infty$. Вследствие этого выполняется условие (13). При этом в одном случае (решение U_1) обходится один раз точка c_1 , а в другом случае (решение U_2) — точка c_2 .

* В том случае, когда выполняется равенство (15), по крайней мере один из описанных в тексте путей интегрирования не может быть использован, так как соответствующий интеграл равняется при этом нулю.

Оба эти решения при достаточно больших положительных действительных значениях r имеют следующие асимптотические (в смысле Пуанкаре) представления:

$$\begin{aligned} U_1 &\sim e^{c_1 r} r^{-\alpha_1} (-1)^{\alpha_1} (e^{2\pi i \alpha_1} - 1) \Gamma(\alpha_1) (c_1 - c_2)^{\alpha_2 - 1}, \\ U_2 &\sim e^{c_2 r} r^{-\alpha_2} (-1)^{\alpha_2} (e^{2\pi i \alpha_2} - 1) \Gamma(\alpha_2) (c_2 - c_1)^{\alpha_1 - 1}, \end{aligned} \quad (17)$$

причем мы ограничились здесь первыми членами асимптотических разложений по возрастающим целым отрицательным степеням.

Рассмотрим, далее, отдельно случаи $E > 0$ и $E < 0$.

1. $E > 0$. Прежде всего отметим, что в этом случае равенство (15) автоматически не выполняется, так как величина $\sqrt{-2mE}$ является чисто мнимой. Согласно (14'') чисто мнимыми будут значения c_1 и c_2 . Таким образом, поскольку r действительно, экспоненциальные функции в формуле (17) являются ограниченными периодическими функциями. Принимая также значения α_1 и α_2 , можно из (14) получить, что оба решения U_1 и U_2 вблизи нуля пропорциональны r^{-n-1} . То же должно иметь место и для исследуемого нами случая целого трансцендентного U , поскольку последнее всегда может быть составлено из некоторой линейной комбинации U_1 и U_2 . Соотношение (9) вместе с (10) показывает, далее, что функция χ , т. е. целое трансцендентное решение исходного уравнения (7), все еще пропорциональна $1/r$ вблизи нуля, так как χ можно получить умножением U на r^n . Иначе говоря, имеет место следующее утверждение: *эйлеровское дифференциальное уравнение (5) нашей вариационной задачи имеет при всех положительных значениях E решения, которые во всем пространстве однозначны, ограничены, непрерывны и стремятся к нулю как $1/r$, все время непрерывно осциллируя.* На поверхностном условии (6) мы еще должны будем остановиться особо.

2. $E < 0$. В данном случае заранее не очевидно, что равенство (15) не имеет места, но мы все же вначале предположим это. Тогда согласно формулам (14'') и (17), функция U_1 неограниченно возрастает при $r \rightarrow \infty$, а функция U_2 , наоборот, экспоненциально стремится к нулю. Исследуемое целое трансцендентное U (так же, как и χ) останется тогда и только тогда ограниченным, когда оно будет совпадать с точностью до численного коэффициента с решением U_2 . Это, однако, не имеет места, что можно проверить следующим образом: выбираем в выражении (12) замкнутый путь интегрирования L , обходящий обе точки c_1 и c_2 ; этот путь будет действительно замкнутым на римановой плоскости подынтегрального выражения из-за целочисленности суммы $\alpha_1 + \alpha_2$; следовательно, условие (13) автоматически выполняется, после чего легко показать, что интеграл (12) представляет в данном случае нашу целую трансцендентную функцию U . Этот интеграл в самом деле можно разложить по положительным степеням r в ряд, который сходится, во всяком случае, при достаточно малых r , так что данный интеграл должен являться решением дифференциального уравнения (7'), совпадающим с U . Итак, решение U представляется с помощью (12), если за L взять замкнутый путь, обходящий точки c_1 и c_2 . Этот замкнутый путь можно аддитивно составить из частей рассмотренных ранее путей интегрирования, соответствующих U_1 и U_2 с не равными нулю коэффициентами, например 1 и $e^{2\pi i \alpha_1}$. Таким

образом, решение U действительно нельзя получить из одной функции U_2 , в него обязательно должна также входить функция U_1 .

Наше целое трансцендентное U не будет, следовательно, при сделанных предположениях и стремящемся к бесконечности r ограниченным. Не проводя пока полного исследования, т. е. не приводя доказательства того, что примененный способ дает все линейно независимые решения, мы можем высказать следующее положение: *для отрицательных E , не удовлетворяющих условию (15), рассматриваемая вариационная задача не имеет решения.*

Нам остается теперь рассмотреть лишь дискретную совокупность отрицательных значений E , для которых выполняется условие (15). Оба значения, α_1 и α_2 , будут при этом целочисленными. Из двух путей интегрирования, приводивших нас ранее к фундаментальной системе U_1, U_2 , первый должен быть, наверное, изменен, чтобы не получить равного нулю результата. Дело в том, что величина $\alpha_1 - 1$ безусловно положительна, так что точка c_1 не является ни точкой разветвления, ни полюсом подынтегрального выражения, которое в этой точке имеет обычный нуль. Точка c_2 тоже может стать регулярной, если $\alpha_2 - 1$ будет отрицательной. В каждом из этих случаев, однако, можно без труда подобрать два подходящих пути L и даже провести интегрирование в замкнутой форме с помощью обычных функций, тем самым вполне определив поведение решений. Пусть, в частности,

$$\frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} = l \quad (l = 1, 2, 3, 4, \dots). \quad (15')$$

Тогда согласно (14'') имеют место равенства

$$\alpha_1 - 1 = l + n, \quad \alpha_2 - 1 = -l + n. \quad (14''')$$

Рассмотрим отдельно случаи $l \leq n$ и $l > n$. Пусть

а) $l \leq n$. При этом обе точки, c_2 и c_1 , теряют свой сингулярный характер, благодаря чему появляется возможность использовать их в качестве начального или конечного пункта пути интегрирования L без нарушения условия (13). Третьей, удовлетворяющей нашим требованиям, граничной точкой является отрицательная бесконечность. Формула (12) при любом из путей интегрирования между двумя из этих трех точек даст решение уравнения, причем среди этих решений только два будут линейно независимыми, как это можно легко проверить, вычислив соответствующие интегралы в замкнутой форме. В частности, целое трансцендентное решение может быть получено при интегрировании от c_1 до c_2 . Без каких-либо вычислений ясно, что этот интеграл остается регулярным при $r=0$. Я это подчеркиваю в связи с тем, что фактическое вычисление интеграла в данном случае только усложняет рассмотрение. Наоборот, для выяснения поведения интеграла при стремящихся к бесконечности значениях r удобно провести интегрирование; при этом оказывается, что ограниченным при $r \rightarrow \infty$ остается лишь тот из двух линейно независимых интегралов, который при $r=0$ равен бесконечности. Таким образом, при $l \leq n$ задача не имеет решения.

б) $l > n$. Тогда согласно формуле (14''') точка c_1 будет нулем, а точка c_2 — полюсом по меньшей мере первого порядка для подынтегрального

выражения. Два независимых решения могут быть получены здесь следующим образом: в одном случае используется путь интегрирования L , идущий из точки $z = -\infty$ к нулю для предосторожности с обходом полюса; другой путь оканчивается в полюсе. Последний путь приводит к целому трансцендентному решению, умноженному на r^n , значение которого мы выписываем, не приводя вычислений (напоминаем при этом, что умножение U на r^n возвращает нас к функции χ):

$$\chi = f\left(r \sqrt{\frac{-2mE}{K}}\right); \quad f(x) = x^n e^{-x} \sum_{k=0}^{l-n-1} \frac{(-2x)^k}{k!} \binom{l+n}{l-n-1-k}. \quad (18)$$

Это решение является пригодным, поскольку оно остается ограниченным при всех действительных положительных значениях r . Благодаря тому, что оно экспоненциально исчезает в бесконечности, выполняется также условие (6). Объединим результаты, полученные для отрицательных значений E следующим образом.

При отрицательных E наша вариационная задача имеет решения тогда и только тогда, когда значение E удовлетворяет условию (15). При этом целое число n , соответствующее номеру используемой в решении шаровой функции, должно принимать значения меньшие, чем l , что может быть всегда выполнено, по крайней мере, одним способом. Входящая в решение функция, зависящая от r , определяется при этом уравнением (18).

Подсчет числа постоянных в шаровой функции показывает, что найденное решение содержит при допустимых комбинациях (n, l) ровно $2n+1$ произвольных постоянных; при заданном значении l число произвольных постоянных равно, таким образом, l^2 .

Мы тем самым в основном подтвердили выставленные в начале статьи утверждения о свойствах спектра собственных значений нашей вариационной задачи, но доказательство еще нельзя считать полным.

Нужно, во-первых, еще показать полноту всей использованной системы собственных функций. Этим вопросом в данной статье я заниматься не буду. Согласно другим исследованиям можно предположить, что мы не пропустили какого-либо собственного значения [2].

Во-вторых, следует здесь напомнить, что использованные для положительных значений E собственные функции не являются действительными решениями поставленной нами в начале проблемы, поскольку при $r \rightarrow \infty$ значение ϕ стремится к нулю лишь как $1/r$, а значение $\partial\phi/\partial r$ — как $1/r^2$. Поверхностный интеграл (6) будет поэтому в бесконечности иметь порядок $\delta\phi$. Если желательно строго получить непрерывный спектр, то при постановке задачи нужно добавить то условие, что значение $\delta\phi$ в бесконечности равно нулю или, по крайней мере, стремится к постоянной величине, не зависящей от направления, по которому происходит стремление к бесконечности; в последнем случае поверхностный интеграл (6) обратится в нуль из-за свойств входящих в решение шаровых функций.

§ 2. Из условия (15) следует, что

$$-E_l = \frac{me^4}{2K^2 l}. \quad (19)$$