Von V. Fock, Z. f. Phys., **Bd. 38** 242 **1926**

В. Фок
(Получено 5 Июня, 1926)

О волновой механике Шредингера

—— ⋄ ◊ ⋄ ——
Перевод с немецкого выполнил Боос Г.Э.
—— ⋄ ◊ ⋄ ——

Волновое уравнение Шредингера обобщается на случай присутствия (в скоростях) линейных членов в функции Лагранжа: а также рассматриваются примеры квантования.

В своей выдающейся работе [1] Шредингер выводит волновое уравнение, которое считается основным уравнением "волновой" механики, а также может быть рассмотрено как замена уравнения (Н.Р.) Гамильтона–Якоби в частных производных традиционной механики. Вывод производится при том условии, что функция Лагранжа не содержит в скоростях никаких линейных элементов. Шредингер пишет (сноска на стр. 514 ...):

"В релятивистской механике с учетом магнитных полей рассмотрение (Н.Р.) сложнее. В случае отдельного электрона данная схема предписывает, что из четырехмерного градиента действия нужно вычесть заданный вектор (четырехпотенциал), имеющий постоянную величину." Волновое теоретическое представление этого правила достаточно проблематично.

В нижеследующем мы постараемся преодолеть некоторые из этих трудностей и вывести подходящее волновое уравнение для общего случая функции Лагранжа с линейными членами.

Наша работа состоит из 2–х частей. В первой части выводится волновое уравнение; вторая часть содержит примеры метода квантования

[1] Шредингер: Квантование как задача на собственные значения: Ann. d. Phys. 79, 361 (I часть) и 79, 489 (II часть), 1926

Шредингера. Шредингер уже рассматривал некоторые из этих примеров, однако представил лишь результаты, но не вычисления.

Часть первая

Дифференциальное уравнение Гамильтона–Якобы для изолированной системы с f степенями свободы имеет вид

$$H\left(q_i,\ \frac{\partial W}{\partial q_i}\right) + \frac{\partial W}{\partial t} = 0. \tag{1}$$

Левая часть этого уравнения является некой квадратичной функцией производных действия W по координатам [2]

Здесь мы производим замену

$$\left.\begin{array}{cccc} \dfrac{\partial W}{\partial t} & \text{на} & -E = & -E\ \dfrac{\frac{\partial \psi}{\partial t}}{\frac{\partial \psi}{\partial t}}, \\ \dfrac{\partial W}{\partial q_i} & \text{на} & -E\ \dfrac{\frac{\partial \psi}{\partial q_i}}{\frac{\partial \psi}{\partial t}} & (i = 1, 2 \ldots f), \end{array}\right\} \tag{2}$$

где E является константой энергии системы. После умножения на $\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2$ мы получаем некоторую однородную квадратичную функцию первых производных ψ по координатам и времени:

$$Q = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{f}\ \sum_{i=1}^{f}\ Q^{ik}\ \frac{\partial \psi}{\partial q_i}\ \frac{\partial \psi}{\partial q_k} + \frac{\partial \psi}{\partial t}\ \sum_{i=1}^{f}\ p^i\ \frac{\partial \psi}{\partial q_i} + R\ \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2. \tag{3}$$

Для вывода волнового уравнения рассмотрим интеграл

$$J = \int Q d\Omega dt. \tag{4}$$

$d\Omega$ означает здесь элемент объема многомерного координатного пространства. В том случае, если система состоит из n массивных точечных

[2] Это так в классической механике. В релятивистской механике массивного точечного тела можно уравнение (по крайней мере в отсутствии магнитного поля) привести к этой форме, что однако с преобразованным уравнением представляется не совсем безупречным

объектов с координатами $x_i y_i z_i$, под $d\Omega$ можно понимать произведение отдельных элементов объема

$$d\tau_i = dx_i dy_i dz_i,$$

так что

$$d\Omega = d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n.$$

Произведение $d\Omega dt$ не является, таким образом, элементом объема пространственно–временной области, в которой $2Q$ есть квадрат градиента функции ψ.

Интегрирование по координатам осуществляется по всему координатному пространству, а по времени — по некоторому интервалу $t_2 - t_1$.

Искомое волновое уравнение получается путем приравнивания к нулю первой вариационной производной интеграла J:

$$\delta \int Q d\Omega dt = 0. \tag{5}$$

К тому же, исчезновения приращения $\delta\psi$ можно требовать либо на границах всей области интегрирования, либо только для временных значений t_1 и t_2.

Точная форма волнового уравнения является излишней, лучше разъясним это на ряде примеров.

Если теперь задаться вопросом о периодических решениях, т.е. положить

$$\psi = e^{2\pi i \nu t} \psi_1 = e^{2\pi i \frac{E}{h} t} \psi_1, \tag{6}$$

тогда можно получить для ψ_1 уравнение, которое не содержит времени. Энергия E входит как параметр, а именно, линейно в нерелятивистской механике. В специальном случае нулевого P^i в формуле (3) это уравнение совпадает с тем, которое было установлено Шредингером. В случае, если P^i не исчезает, коэффициенты некоторых членов стационарного волнового уравнения являются комплексными.

Далее определены значения энергии, согласно Шредингеру, определяются посредством требования однозначности, конечности и непрерывности решения.

Для строго периодических решений (6) можно выражения в (2) положить равным $\dfrac{\partial W}{\partial q_i}$, т.е. получаем:

$$\psi = \text{const} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} W}, \tag{7}$$

тем самым ясно обнаруживается: что функция действия W играет роль фазы некоторого волнового процесса.

Вторая часть

1. Движение Кеплера в магнитном поле. Пусть магнитное поле величины H направлено вдоль оси z. Функция Лагранжа хорошо известна

$$L = \frac{1}{2}\ m \left(x^2 + y^2 + z^2\right) + \frac{eH}{2c}\ (x\dot{y} - y\dot{x}) + \frac{e^2}{r}, \tag{8}$$

и Н.Р. выглядит следующим образом

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{2m}\left\{(\mathrm{grad}\ W)^2 + \frac{eH}{c}\ \left(y\ \frac{\partial W}{\partial x} \quad - x\ \frac{\partial W}{\partial y}\right) + \frac{e^2H^2}{4c^2}\ (x^2+y^2)\right\} \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad - \frac{e^2}{r} + \frac{\partial W}{\partial t} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Квадратичная форма Q есть

$$\left.\begin{aligned} Q \quad &= \frac{E^2}{2m}\ (\mathrm{grad}\ \psi)^2 - \frac{eHE}{2mc}\ \left(y\ \frac{\partial\psi}{\partial x} - x\ \frac{\partial\psi}{\partial y}\right)\ \frac{\partial\psi}{\partial t} \\ &- \left[E + \frac{c^2}{r} - \frac{c^2H^2}{8mc^2}\ (x^2+y^2)\right]\ \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

и волновое уравнение выглядит следующим образом

$$\left.\begin{aligned} &\Delta\psi - \frac{eH}{Ec}\ \left(y\ \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial t} - x\ \frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial t}\right) \\ -\frac{2m}{E^2} \quad &\left[E + \frac{e^2}{r} - \frac{e^2H^2}{8mc^2}\ (x^2+y^2)\right]\ \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

(Δ – оператор Лапласа). Введем функцию ψ_1

$$\psi = \psi_1\ e^{2\pi i\ \frac{E}{H}\ t},$$

также будем использовать следующие обозначения

$$\frac{eH}{2mc} = \omega, \qquad \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} = a, \tag{12}$$

тогда получаем для ψ_1 уравнение

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi_1 + \frac{4\pi i m}{h}\ \omega\ \left(y\ \frac{\partial\psi_1}{\partial x} - x\ \frac{\partial\psi_1}{\partial y}\right) \\ + \left[\frac{2E}{ac^2} + \quad \frac{2}{ar} - \frac{4\pi^2 m^2\omega^2}{h^2}\ (x^2+y^2)\right]\ \psi_1 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Введем сферические координаты и выберем a в качестве единицы длины т.о., получаем (при измененном значении r)

$$\Delta\psi_1 + 2i\omega_1\ \frac{\partial\psi_1}{\partial\phi} + \left[\alpha + \frac{2}{r} - \omega_1^2 r^2 \sin^2\vartheta\right]\ \psi_1 = 0 \tag{14}$$

где используются обозначения

$$\frac{2\pi m}{h}\ \omega a^2 = \omega_1, \qquad \frac{2Ea}{e^2} = \alpha. \tag{15}$$

Если пренебречь ω_1^2, то можно решить уравнение (14) с помощью подстановки

$$\psi_1 = e^{in_1\varphi} P_n^{n_1}\ (\cos\vartheta) r^n\ \psi_2(r) \tag{16}$$

где $P_n^{n_1}\ (\cos\vartheta)$ обозначает "присоединенную шаровую" функцию [3]. Тогда для $\psi_2\ (r)$ получается следующее уравнение

$$r\ \frac{d^2\psi_2}{dr^2} + 2(n+1)\ \frac{d\psi_2}{dr} + [2 + (\alpha - 2n_1\omega_1)r]\ \psi_2 = 0, \tag{17}$$

чьи собственные значения уже были найдены Шредингером. Таким образом получаем

$$\alpha = 2n_1\omega_1 - \frac{1}{(n+p)^2}. \tag{18}$$

Для смещения спектральных линий получается следующая величина

$$\Delta\nu = n_1 \cdot \frac{\omega}{2\pi} = n_1 \cdot \frac{eH}{4\pi mc} \tag{19}$$

что согласуется с предыдущей теорией.

[3]Прим. переводчика: в отечественной литературе используется термин присоединенные полиномы Лежандра.

2. Движение электрона в электростатическом поле заряда ядра и в магнитном поле диполя, помещенного в центр ядра [4].

При решении этой проблемы можно столкнуться с некоторой проблемой общего характера, которую мы здесь не смогли преодолеть. Данный пример выбираем для того, чтобы обратить внимание на возможность появления подобных трудностей.

Пусть ось z совпадает с направлением дипольного момента величины M. Функция Лагранжа выглядит следующим образом

$$L = \frac{1}{2}\ m(x^2 + y^2 + z^2) - \frac{eM}{cr^2}\ (x\dot{y} - y\dot{x}) + \frac{e^2}{r}, \tag{20}$$

и если пренебречь величиной M^2, то Н.Р. в сферических координатах можно записать в виде

$$\frac{1}{2m}\ (\mathrm{grad}\ W)^2 + \frac{eM}{mcr^2}\ \frac{\partial W}{\partial \phi} - \frac{e^2}{r} + \frac{\partial W}{\partial t} = 0. \tag{21}$$

Если теперь вывести волновое уравнение

$$\Delta\psi + \frac{2eM}{Ecr^3}\ \frac{\partial^2\psi}{\partial t \partial \phi} - \frac{2m}{E^2}\ \left(E + \frac{e^2}{r}\right)\ \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0, \tag{22}$$

то можно понять, что в точке $r = 0$ имеется сингулярность для всех интегралов (точка неопределенности). Для того, чтобы пояснить этот момент, выберем величину a (12) в качестве единицы длины и обозначим

$$\beta = \frac{8\pi^3 e^3}{h^3} \cdot \frac{Mm}{c} \tag{23}$$

также рассмотрим подстановку

$$\psi = r^n P_n^{n_1}\ (\cos\vartheta)\ e^{2\pi i\ \frac{E}{h}\ t + i n_1 \varphi} F(r) \tag{24}$$

чтобы привести уравнение (22) к форме обыкновенного дифференциального уравнения

$$\frac{d^2F}{dr^2} + \frac{2n+2}{r}\ \frac{dF}{dr} + \left(\alpha + \frac{2}{r} - \frac{2n_1\beta}{r^3}\right)\ F = 0 \tag{25}$$

[4] По поводу решения этой проблемы в рамках обычного квантования смотри Г. Крутков, Адиабатические инварианты и их применение в теоретической физике, записки государственного оптического института Петрограда 2, N. 12, стр. 38, Берлин 1922 (русский)

Сингулярный характер точки $r = 0$ возникает благодаря члену $\frac{2n_1\beta}{r^3}$. С другой стороны этот член по физическим соображениям должен играть роль малой поправки [5], и ни в коем случае не играть определяющую роль для характера решения. Эта трудность характерна не только для выбранного нами примера, но и вообще для всех тех случаев, где используется приближенное представление для интенсивности взаимодействия. А именно в теории шредингеровского волнового уравнения приближение должно быть справедливым во всем пространстве, а не только в области траектории электрона.

В некоторой "естественной" механической системе (электрон и ядро) данная трудность может вероятно и не проявляться. Как преодолеть эту трудность на данный момент остается не выясненным. Возможно нужно использовать различные приближенные представления для интенсивности взаимодействия в разлинных областях координатного пространства, требуя при этом условия непрерывности волновой функции на границах этих областей. Вопрос о том, можно ли при этом устранить произвол в определении величины энергии, также не разрешен. И вообще в какой степени используются затронутые здесь вопросы?

3. Релятивистское кеплеровское движение [6]. Н.Р. уравнение (свободное от квадратов) имеет вид

$$(\mathrm{grad}\ W)^2 = \frac{1}{c^2}\ \left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)^2 - 2\left(m + \frac{e}{c^2 r}\right)\ \frac{\partial W}{\partial t} + 2m\ \frac{e^2}{r} + \frac{e^4}{c^2 r^2}, \tag{26}$$

и соответствующее волновое уравнение

$$\Delta\psi = \frac{1}{E^2}\ \left[2mE + \frac{E^2}{c^2} + 2\ \left(m + \frac{E}{c^2}\right)\ \frac{e^2}{r} + \frac{e^4}{c^2 r^2}\right]\ \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}. \tag{27}$$

обозначим

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{a_1} = \frac{4\pi^2 e^2}{h^2}\ \left(m + \frac{E}{c^2}\right), \qquad \alpha_1 = a_1^2\ \frac{4\pi^2}{h^2}\ \left(2mE + \frac{E^2}{c^2}\right), \\ &\gamma = \frac{2\pi e^2}{hc} \qquad \text{(постоянная тонкой структуры)}, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

затем примем a_1 за единицу длины и сделаем подстановку (6). Уравнение для ψ_1 становится

$$\Delta\psi_1 + \left(\alpha_1 + \frac{2}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2}\right)\ \psi_1 = 0. \tag{29}$$

[5] мы уже пренебрегли квадратом β

[6] смотри сноску на стр. 243.

если теперь подставить

$$\psi_1 = r^{n'} Y_n\ (\vartheta, \phi) \cdot F(r) \tag{30}$$

с

$$n' = -\frac{1}{2} + \sqrt{(n + {}^1/_2 + \gamma)(n + {}^1/_2 - \gamma)} \tag{31}$$

(т.е. n' не целое), то получаем дифференциальное уравнение для $F(r)$

$$r\ \frac{d^2F}{dr^2} + 2\ (n' + 1)\ \frac{dF}{dr} + (2 + \alpha_1 r)\ F = 0, \tag{32}$$

т.е. снова уравнение (17). Таким образом справедливо

$$\alpha_1 = -\frac{1}{(n' + p)} \quad (p = 1, 2, \ldots). \tag{33}$$

Вычисляя энергию получаем

$$E = mc^2\ \left(\frac{n' + p}{\sqrt{(n' + p)^2 + \gamma^2}} - 1\right), \tag{34}$$

что есть Зоммерфельдовская формула с тем отличием, что квантовые числа теперь полуцелые, на что уже обратил внимание Шредингер на стр. 372 l.c.

3. *Эффект Штарка.* Пусть направление электрического поля величины D с осью z. Введем, как обычно, параболические координаты

$$z + i\varrho = \frac{a}{2}\ (\xi + i\eta)^2 \tag{35}$$

воспользуемся обозначениями

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}, \quad \alpha = \frac{2Ea}{e^2}, \quad \varepsilon = D \cdot \frac{a^2}{e} \tag{36}$$

тогда получаем волновое уравнение для функции ψ_1, не зависящей от времени

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \xi^2} \quad &+ \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \eta^2} + \frac{1}{\xi}\ \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi} + \frac{1}{\eta}\ \frac{\partial \psi_1}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\eta^2}\right)\ \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \phi^2} \\ &+ [4 + \alpha(\xi^2 + \eta^2) - \varepsilon(\xi^4 - \eta^4)]\ \psi_1 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Подставим

$$\psi_1 = X(\xi)\ Y(\eta)(\xi\eta)^n e^{in\phi} \tag{38}$$

и получим уравнение для X и Y

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d^2X}{d\xi^2} + \frac{2n+1}{\xi}\ \frac{dX}{d\xi} + (2 + A + \alpha\xi^2 - \varepsilon\xi^4)\ X = 0, \\ &\frac{d^2Y}{d\eta^2} + \frac{2n+1}{\eta}\ \frac{dY}{d\eta} + (2 - A + \alpha\eta^2 + \varepsilon\eta^4)\ Y = 0. \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Введем новые переменные x, y и новые параметры $\lambda^{(1)}, \lambda^{(2)}\mu$ посредством формул

$$\left.\begin{aligned} &\xi^2 = \frac{2}{\sqrt{-\alpha}}\ x, &&\eta^2 = \frac{2}{\sqrt{-\alpha}}\ y, \\ &2\varepsilon = \mu\ (\sqrt{-\alpha})^3, &&\frac{1}{\sqrt{-\alpha}} = \frac{\lambda^{(1)} - \lambda^{(2)}}{2}, \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

тогда вместо (39) получим

$$\left.\begin{aligned} &x^2\ \frac{d^2X}{dx^2} + (n+1)\ x\ \frac{dX}{dx} + (\lambda^{(1)}x - x^2 - \mu x^3)\ X = 0, \\ &y^2\ \frac{d^2Y}{dy^2} + (n+1)\ y\ \frac{dY}{dy} + (-\lambda^{(2)}y - y^2 + \mu y^3)\ Y = 0. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

оба уравнения имеют форму

$$t^2\ \frac{d^2F}{dt^2} + (n+1)\ t\frac{dF}{dt} + (\lambda t - t^2 - \mu t^3)\ F = 0, \tag{42}$$

при этом нужно в первом уравнении (41) зафиксировать параметр λ из (42) таким образом, чтобы $F(t)$ было конечным и постоянным при $t \geq 0$, а для второго уравнения (41) чтобы тоже самое было справедливо при $t \leq 0$.

Если применить преобразование Лапласа

$$F(t) = \int\ e^{tz} f(x) dz, \tag{43}$$

то можно получить дифференциальное уравнение для $f(z)$

$$\mu f''(z) + (z^2 - 1)\ f'(z) - [(n-1)z + \lambda]\ f(z) = 0. \tag{44}$$

μ – малый параметр порядка силы электрического поля. Теперь ищем $\lambda, F(t), f(z)$в виде рядов по μ

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= \lambda_0 + \mu\lambda_1 + \mu^2\lambda_2 + \ldots, \\ F(t) &= F_0 + \mu F_1 + \mu F_2 + \ldots, \\ f(z) &= f_0 + \mu f_1 + \mu^2 f_3 + \ldots \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Ряд для $f(z)$ является очевидно расходящимся, однако он может быть использован в ассимптотическом смысле. Для $f_0(z)$ получаем следующее выражение

$$f_0(z) = (z-1)^{\dfrac{n-1+\lambda_0}{2}} \cdot (z+1)^{\dfrac{n-1-\lambda_0}{2}}, \tag{46}$$

и для $f_1(z)$ получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{d}{dz}\ \frac{f_1(z)}{f_0(z)} = \frac{\lambda_1}{z^2-1} - \frac{f_0''(z)}{(z^2-1)\ f_0(z)}. \tag{47}$$

Далее из Шредингеровского рассмотрения дифференциального уравнения (17) следует, что $f_0(z)$ должна быть рациональной функцией, при этом $f_0(t)$ становится трансцендентной, и в первом уравнении (41) λ_0 принимает значение

$$\lambda_0^{(1)} = n - 1 + 2p \qquad (p_1 = 1, 2\ldots), \tag{48a}$$

в то время как во втором уравнении

$$\lambda_0^{(2)} = -n + 1 - 2p_2 \qquad (p_2 = 1, 2\ldots) \tag{48b}$$

Аналогичные соображения приводят к тому, что $f_1(z)$ также должна быть рациональной, что однако возможно лишь в том случае, если вычет в правой части (47) равен нулю при $z = \pm 1$. Несложное вычисление показывает, что это происходит, если

$$\lambda_1 = \frac{1}{8}\ (3\lambda_0^2 - n^2 + 1) \tag{49}$$

если ограничиться первым приближением, то можно написать

$$\left.\begin{aligned} \lambda^{(1)} &= n - 1 + 2p_1 + \frac{\mu}{8}\ [3(n-1+2p_1)^2 - n^2 + 1], \\ \lambda^{(2)} &= -n + 1 - 2p_2 + \frac{\mu}{8}\ [3(-n+1-2p_2)^2 - n^2 + 1]. \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Вычисляя величину α из (50) и (40) получаем

$$-\alpha = \frac{1}{(n-1+p_1+p_2)^2} - 3\varepsilon\ (p_1-p_2)(n-1+p_1+p_2) \tag{51}$$

что находится в согласии с формулой Эйнштейна.

Ленинград, Физический институт при университете, 5 июля, 1926.