имеет по крайней мере n собственных значений! Значит, принцип минимакса позволяет в некоторых случаях установить существование дискретного спектра.

Следующее предложение показывает, как применяется принцип минимакса.

Предложение. Пусть $A \geqslant 0$ и B — самосопряженные операторы. Предположим, что $Q(A) \cap Q(B)$ плотно и что B_- — отрицательная часть B — относительно ограничена как форма по отношению к A с нулевой относительной гранью. Пусть $A+\beta B$ при $\beta \geqslant 0$ определяет оператор, отвечающий очевидной сумме форм. Предположим, что $\sigma_{ess}(A+\beta B) = [0, \infty)$ при всех $\beta \geqslant 0$. Тогда $\mu_n(A+\beta B)$ — монотонно невозрастающая функция на $[0, \infty)$.

Доказательство. Поскольку $\mu_n(A+\beta B) \leqslant 0$ при всех n, по предположению о $\sigma_{ess}(A+\beta B)$ имеем

$$\mu_n(A+\beta B) = \max_{\varphi_1, \ldots, \varphi_{n-1}} \min_{\substack{\psi \in Q(A) \cap Q(B) \\ \|\psi\|=1:\ \psi \in [\varphi_1, \ldots, \varphi_{n-1}]^\perp}} [\min\{0, (\psi, (A+\beta B)\psi)\}].$$

Так как $A \geqslant 0$, легко видеть, что $\min\{0, (\psi, (A+\beta B)\psi)\}$ монотонно не возрастает с β. ∎

Пример. В § 4 мы докажем, что $\sigma_{ess}(-\Delta+\beta V) = [0, \infty)$ для широкого класса операторов V. Предложение показывает, что для таких V отрицательные собственные значения и, в частности, $\inf \sigma(-\Delta+\beta V)$ монотонно убывают одновременно с β, а число отрицательных собственных значений монотонно возрастает.

XIII.2. Связанные состояния операторов Шредингера I: количественные методы

Принцип минимакса оказывается полезным при изучении самых разных аспектов теории точечных спектров. В этом и в следующем разделах мы опишем свойства дискретного спектра операторов вида $-\Delta+V$, т. е. гамильтонианов нерелятивистской квантовой механики. Эти операторы часто называют **операторами Шредингера**, а их собственные векторы, отвечающие точкам дискретного спектра,— **связанными состояниями**. Сами точки дискретного спектра называются **энергиями связанных состояний** (или **энергетическими уровнями**). В этом разделе мы опишем метод Релея — Ритца, позволяющий находить энергии связанных состояний с очень большой точностью. В следующем разделе будут рассмотрены качественные характеристики спектра. Читатель, которого интересует в первую очередь принцип минимакса, должен прочитать этот раздел и первую часть следующего.

Гамильтониан элементарной модели атома гелия есть

$$H = -\Delta_1 - \Delta_2 - \frac{2}{|r_1|} - \frac{2}{|r_2|} + \frac{1}{|r_1 - r_2|}$$

на $L^2(\mathbb{R}^6)$. Мы пользуемся атомными единицами, т. е. единицами, в которых $\hbar = e^2 = 2\mu_e = 1$, где μ_e — приведенная масса системы электрон — ядро гелия. В отличие от модели атома водорода здесь нельзя точно решить задачу на собственные значения $H\psi = E\psi$. Мы опишем метод нахождения с высокой точностью низшего собственного значения H, объяснив сначала, в чем физическая важность именно этого собственного значения. Тот же метод позволяет приближенно находить и высшие собственные значения.

Энергия, необходимая для ионизации атома гелия, может быть измерена. В простейшей модели эта энергия ионизации есть в точности разность между низшим собственным значением H и энергией основного состояния иона гелия. Последняя в этой модели вычисляется точно, так как она сводится к точно решаемой кулоновой задаче для одного тела. На заре квантовой теории «грубое» (т. е. примерно до 0,01%) согласие этого модельного расчета с измеренной энергией ионизации послужило важным экспериментальным подтверждением квантовой механики.

Если мы хотим сравнивать эксперимент и теорию с большей точностью, то необходимо выбирать более «хитрый» модельный гамильтониан. Поскольку становится существенным спин электрона, приходится в качестве основного гильбертова пространства выбирать $L^2(\mathbb{R}^6) \otimes \mathbb{C}^4$, где $\mathbb{C}^4 = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$ описывает спины двух электронов. Мы обозначим $H \otimes I$ через H. Усовершенствованный гамильтониан отличается от гамильтониана H несколькими членами, которые называются поправками. Ниже мы кратко опишем физическое обоснование каждой из этих поправок. Каждой из них соответствует некоторый оператор A_α, так что в усложненной модели гамильтониан имеет вид $H + \sum_{(\alpha)} A_\alpha$. Хотя мы не будем останавливаться на точном виде каждого A_α, заметим, что существуют хорошо обоснованные физические теории, которые приводят к явным операторным поправкам (ссылки на соответствующую литературу см. в Замечаниях). Эти операторные поправки таковы:

(1) *Член* ***Юза — Эккарта****, описанный в § XI.5.* Изменение в наинизшем собственном значении за счет этой поправки должно быть порядка m_e/m_α, где m_e — масса электрона, а m_α — масса ядра гелия. Это число имеет порядок $1{,}3 \cdot 10^{-4}$.

(2) *Поправки тонкой структуры.* Сюда входят несколько простых релятивистских поправок: **зоммерфельдова поправка** — разность между релятивистской кинетической энергией $\sqrt{(m_e c^2)^2 + (pc)^2} - m_e c^2$ и нерелятивистской кинетической энергией $^1/_2\,(p^2/m_e)$; **спин-орби-**

тальная поправка, возникающая вследствие того, что электрон обладает магнитным моментом, который взаимодействует с магнитным полем, создаваемым током, обусловленным относительным движением ядра и этого электрона; **дарвинова поправка**, которая физически связана с тем, что релятивистский электрон не может быть локализован в областях размера меньше $\hbar/mc$, так что взаимодействие электрона описывается не прямо потенциалом $V(r)$, а его усреднением по сфере радиуса порядка $\hbar/mc$; **запаздывающий член**, связанный с тем, что воздействие второго электрона на первый не есть просто $\mathrm{grad}_1|r_1-r_2|^{-1}$, где r_2 — мгновенное положение второго электрона, но, поскольку скорость света конечна, это воздействие определяется положением электрона в некоторый момент времени в прошлом; **спин-спиновая поправка**, вызванная взаимодействием магнитных моментов электронов. Спин-орбитальные и спин-спиновые поправки можно интерпретировать как релятивистские поправки, поскольку магнитный момент электрона есть релятивистский эффект. Все эти релятивистские поправки имеют порядок $(e^2/\hbar c)^2 \sim 5\cdot 10^{-5}$.

Пусть мы знаем наименьшее собственное значение E гамильтониана H и соответствующую собственную функцию. Поскольку поправочный член $\sum A_\alpha$ нам известен в явном виде, мы можем попытаться оценить сдвиг наименьшего собственного значения, пользуясь низшими порядками теории возмущений. В первом порядке каждый A_α вносит свой отдельный вклад. В высших порядках, разумеется, появляются перекрестные члены, однако по порядку величины они находятся за пределами точности вычислений, которые мы ниже будем обсуждать. Поэтому можно оценить сдвиг E, вызываемый $\sum A_\alpha$, как сумму членов, отвечающих каждому α. Подчеркнем, что обычно A_α берутся в достаточно сингулярном виде, так что теоремы о сходимости из гл. XII к ним неприменимы; фактически даже неизвестно, что $H+\sum\limits_{(\alpha)} A_\alpha$ в существенном самосопряжен! Поэтому проводимые далее вычисления не могут считаться строго обоснованными. Эта трудность может быть частично преодолена заменой δ-образного распределения ядерного заряда распределением класса C^∞, сильно сконцентрированным около начала координат.

В дополнение к этим операторным поправкам считается, что существует сдвиг энергии ионизации благодаря взаимодействиям с квантованным электромагнитным полем. Этот **лембов сдвиг** можно сосчитать в рамках квантовой электродинамики (КЭД). Эта теория не приводит к простым операторным поправкам в H, но она позволяет приближенно рассчитать этот сдвиг, который, по предсказанию, составляет около одной миллионной доли энергии ионизации в простой модели.

Квантовая электродинамика — это теория, внутренняя структура которой не до конца понятна и для проверки которой существует мало опытов. Поэтому физики рассматривают энергию ионизации гелия как некие грубые данные для проверки КЭД. Поскольку лембов сдвиг составляет величину порядка лишь 10^{-6}, экспериментальные данные должны быть получены с высокой точностью; кроме того, остальные вклады в энергию ионизации должны быть *сосчитаны* тоже с большой точностью. Несмотря на сомнения в строгости вычислений по теории возмущений сдвигов, связанных с A_α, физики готовы поверить предсказаниям теории Релея — Шредингера.

Таким образом, главная задача теории состоит в подсчете низшего собственного значения H с точностью до восьмого знака! Можно попробовать начать с точно диагонализуемого оператора $-\Delta_1-2|r_1|^{-1}-\Delta_2-2|r_2|^{-1}$ и считать $|r_1-r_2|^{-1}$ возмущением. Но, как мы видели в § XII.2, член первого порядка ряда теории возмущений отличается от экспериментальных данных на 15%. Поскольку все поправки вносят менее одного процента в сдвиг уровня, то E предположительно должно отличаться от первого порядка теории возмущений более чем на 10%. Поэтому получить численный ответ с точностью до 10^{-8} с помощью теории возмущений практически невозможно. Однако техника, основанная на принципе минимакса, позволяет сосчитать E.

Теорема XIII.3 (метод Релея — Ритца). Пусть H — полуограниченный самосопряженный оператор. Пусть V есть n-мерное подпространство, $V\subset D(H)$ и P — ортогональный проектор на V. Положим $H_V=PHP$. Пусть $\hat\mu_1, \ldots, \hat\mu_n$ — собственные значения $H_V\upharpoonright V$, упорядоченные так, что $\hat\mu_1\leqslant\hat\mu_2\leqslant\ldots\leqslant\hat\mu_n$. Тогда

$$\mu_m(H)\leqslant\hat\mu_m,\quad m=1,\ \ldots\ n.$$

В частности, если H имеет собственные значения (с учетом кратностей) $E_1, \ldots, E_k$ на дне спектра причем $E_1\leqslant\ldots\leqslant E_k$, то

$$E_m\leqslant\hat\mu_m,\quad m=1,\ \ldots,\ \min(k,\ n).$$

Доказательство. В силу принципа минимакса, $H_V\upharpoonright V$ имеет следующие собственные значения:

$$\begin{aligned}
\hat\mu_m &= \sup_{\varphi_1,\ldots,\varphi_{m-1}\in V}\ \inf_{\substack{\psi\in V:\ \|\psi\|=1\\ \psi\in[\varphi_1,\ldots,\varphi_{m-1}]^\perp}} (\psi H\psi) = \\
&= \sup_{\varphi_1,\ldots,\varphi_{m-1}\in\mathcal{H}}\ \inf_{\substack{\psi\in V:\ \|\psi\|=1\\ \psi\in[P\varphi_1,\ldots,P\varphi_{m-1}]^\perp}} (\psi,\ H\psi) = \\
&= \sup_{\varphi_1,\ldots,\varphi_{m-1}\in\mathcal{H}}\ \inf_{\substack{\psi\in V:\ \|\psi\|=1\\ \psi\in[\varphi_1,\ldots,\varphi_{m-1}]^\perp}} (\psi,\ H\psi) \geqslant \\
&\geqslant \sup_{\varphi_1,\ldots,\varphi_{m-1}\in\mathcal{H}}\ \inf_{\substack{\psi\in D(H):\ \|\psi\|=1\\ \psi\in[\varphi_1,\ldots,\varphi_{m-1}]^\perp}} (\psi,\ H\psi) = \mu_m(H).
\end{aligned}$$

На третьем шаге мы воспользовались тем, что $(\psi, P\varphi)=(\psi, \varphi)$ для $\psi \in V$. ∎

Таким образом, чтобы получить оценки сверху для собственных значений и, в частности, для низшего собственного значения E_1, мы должны выбрать ортонормированный набор $\eta_1, \ldots, \eta_n \in D(H)$ и диагонализовать $n \times n$-матрицу $(\eta_i, H\eta_j)$ с помощью ЭВМ. Прежде чем обсуждать применения этого метода к атому гелия, рассмотрим два естественных и важных вопроса.

(i) Мы выбираем ортонормированный базис $\{\eta_i\}_{i=1}^{\infty}$ и получаем верхнюю границу $\hat{\mu}_1^{(n)}$ величины E_1, диагонализуя $\{(\eta_i, H\eta_j)\}_{1 \leqslant i, j \leqslant n}$. Сходится ли $\hat{\mu}_1^{(n)}$ к E_1, когда $n \to \infty$?

(ii) Есть ли какой-либо способ получить нижнюю оценку собственных значений, с тем чтобы можно было определить точность верхней оценки?

Чтобы ответить на вопрос (i), заметим следующее.

Теорема XIII.4. Пусть $\{\eta_i\}_{i=1}^{\infty}$ — ортонормированный базис в $\mathcal{H}$, причем каждый $\eta_i \in D(H)$, где $D(H)$ — область определения полуограниченного самосопряженного оператора H. Допустим, что $\mu_1(H)$ есть собственное значение E_1 оператора H с нормированным собственным вектором $\psi = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \eta_i$. Допустим, что

$$\lim_{N \to \infty} \left(\sum_{i=1}^{N} a_i \eta_i, \ H\left(\sum_{i=1}^{N} a_i \eta_i \right) \right) = \mu_1(H).$$

Тогда $\hat{\mu}_1^{(n)} \to E_1$, где $\hat{\mu}_1^{(n)}$ есть низшее собственное значение $\{(\eta_i, H\eta_j)\}_{1 \leqslant i, j \leqslant n}$.

Доказательство. См. задачу 3.

Важность этой теоремы в том, что сходимость $\left(\sum_{i=1}^{N} a_i \eta_i, H\left(\sum_{i=1}^{N} a_i \eta_i \right) \right)$ при $N \to \infty$ к $\mu_1(H) = (\psi, H\psi)$ иногда может быть доказана на основе общих соображений. Например, это справедливо всегда, когда H ограничен, так как в этом случае $\sum_{i=1}^{N} a_i \eta_i \to \psi$ по норме. Метод доказательства в том случае, когда H не ограничен, хорошо иллюстрирует следующий

Пример 1. Допустим, что $H = H_0 + V$, $V \in L^2(\mathbb{R}^3) + (L^\infty(\mathbb{R}^3))_\varepsilon$ и что $\mu_1(H) < 0$. Тогда, как известно, $\mu_1(H)$ есть собственное значение (см. § 4), оно невырожденно (см. § 12) и соответствующая собственная функция принадлежит $D(|x|^2)$ (см. § 11).

Так как $\psi \in D(H_0)$, то $\psi \in D(H_0+x^2)=D(H_0)\cap D(x^2)$. Пусть $\{\varphi_i\}$ — собственные функции трехмерного гармонического осциллятора (см. дополнение к § V.3). Тогда

$$\lim_{N\to\infty}\left(\left(\sum_{i=1}^{N} a_i\varphi_i-\psi\right),\ (H_0+x^2)\left(\sum_{i=1}^{N} a_i\varphi_i-\psi\right)\right)=0.$$

Но $V\in L^2+L^\infty$, поэтому $|V|\leqslant H_0+b$ с некоторым b, так что

$$H_0+|V|\leqslant 2H_0+b\leqslant 2(H_0+x^2)+b.$$

Следовательно,

$$\lim_{N\to\infty}\left(\left(\sum_{i=1}^{N} a_i\varphi_i-\psi\right),\ (H_0+V)\left(\sum_{i=1}^{N} a_i\varphi_i-\psi\right)\right)=0,$$

откуда вытекает, что

$$\lim_{N\to\infty}\left(\sum_{i=1}^{N} a_i\varphi_i,\ (H_0+V)\sum_{i=1}^{N} a_i\varphi_i\right)=\mu_1.$$

По теореме XIII.4, $\hat{\mu}_1^{(n)}\to\mu_1$.

Пример 2. Пусть $H=p^2+x^2+\beta x^4$ в $L^2(\mathbb{R})$ при $\beta>0$. Пусть φ_i — собственные функции гармонического осциллятора, и пусть ψ — низший собственный вектор H. Положим $\psi=\sum_{i=1}^{\infty} a_i\varphi_i$. Пользуясь оценками для форм

$$0\leqslant(p^2+x^2+\beta x^4)\leqslant C_1(p^2+x^2)^2\leqslant C_2(p^2+x^2+\beta x^4)^2,$$

можно показать, что

$$\lim_{N\to\infty}\left(\sum_{i=1}^{N} a_i\varphi_i,\ H\sum_{i=1}^{N} a_i\varphi_i\right)=\mu_1(H),$$

так что опять $\hat{\mu}_1^{(n)}\to\mu_1$. Детали мы оставляем читателю в качестве задачи 4.

Заметим, что в действительности нет никакой необходимости считать $\{\eta_i\}_{i=1}^{\infty}$ ортонормированным базисом. В действительности важно лишь, чтобы ψ лежал в пространстве, порожденном набором $\{\eta_i\}_{i=1}^{\infty}$, и чтобы выполнялись условия сходимости в теореме XIII.4. Привлечение симметрии и это замечание часто упрощают вычисления. Так, в рассмотренном выше примере 2 ψ — четная функция x, и потому $\psi=\sum_{i=1}^{\infty} a_{2i-1}\varphi_{2i-1}$ и надо только диагонализовать $\{(\varphi_{2i-1}, H\varphi_{2j-1})\}_{1\leqslant i,j\leqslant N}$, чтобы оценить $\mu_1(H)$ или любое из $\mu_{2k+1}(H)$.

Второй из указанных выше вопросов интереснее. Есть несколько разных способов отыскания нижних оценок; мы рассмотрим простейший из них, а другие кратко упомянем в Замечаниях.

Теорема XIII.5 (неравенство Темпля). Пусть H — ограниченный снизу самосопряженный оператор. Предположим, что $\mu_1 < \mu_2$ и $(\psi, H\psi) < \check{\mu}_2$, где $\psi \in D(H)$, $\|\psi\| = 1$ и $\check{\mu}_2$ — некоторое число, меньшее μ_2. Тогда

$$\mu_1 \geqslant (\psi, H\psi) - \frac{(\psi, H^2\psi) - (\psi, H\psi)^2}{\check{\mu}_2 - (\psi, H\psi)}.$$

Доказательство. Поскольку μ_1 — дискретное собственное значение и $\sigma(H) \setminus \{\mu_1\} \subset [\check{\mu}_2, \infty)$, то $(H - \mu_1)(H - \check{\mu}_2) \geqslant 0$. Следовательно,

$$(\psi, (H - \check{\mu}_2) H\psi) \geqslant \mu_1 (\psi, (H - \check{\mu}_2)\psi).$$

По предположению, $(\psi, (H - \check{\mu}_2)\psi) < 0$, так что

$$\mu_1 \geqslant \frac{\check{\mu}_2(\psi, H\psi) - (\psi, H^2\psi)}{\check{\mu}_2 - (\psi, H\psi)} = (\psi, H\psi) - \frac{(\psi, H^2\psi) - (\psi, H\psi)^2}{\check{\mu}_2 - (\psi, H\psi)}. \blacksquare$$

Отметим, что нижняя граница для μ_1, даваемая неравенством Темпля, близка к верхней границе, даваемой методом Релея — Ритца, если ψ есть «почти» собственный вектор в том смысле, что $(\psi, (H - \langle H\rangle)^2\psi)$ мало, где $\langle H\rangle = (\psi, H\psi)$.

Для неравенства Темпля требуется грубая нижняя оценка второго собственного значения. Эта оценка часто может быть найдена следующим образом.

Определение. Пусть A и B — ограниченные снизу самосопряженные операторы. Будем говорить, что $A \leqslant B$, тогда и только тогда, когда $Q(B) \subset Q(A)$ и $(\varphi, A\varphi) \leqslant (\varphi, B\varphi)$ при всех $\varphi \in Q(B)$.

В задаче 1 читатель должен доказать, что если $A \leqslant B$, то $\mu_n(A) \leqslant \mu_n(B)$.

Пример 3. Пусть H — гамильтониан атома гелия, и пусть

$$A = -\Delta_1 - \Delta_2 - \frac{2}{|r_1|} - \frac{2}{|r_2|}.$$

Тогда $A \leqslant H$, так что $\mu_2(H) \geqslant \mu_2(A) = -5/4$.

Применение метода Релея — Ритца к основному состоянию гелия восходит к самому зарождению квантовой теории, когда Хиллераас проделал вручную простые вариационные вычисления Релея—Ритца. Эта работа была нужна в то время для подтверждения элементарной квантовой механики, и достаточно было вычисления с $n = 6$. Появление быстродействующих ЭВМ и нужда в точном вычислении $\mu_1(H)$ для проверки лембова сдвига способствовали проведению гораздо более изощренных вычислений. Киносита проделал вычисления, потребовавшие диагонализации матрицы размера 39×39, а позже Перкерис провел вычисления с 1078 параметрами! Результаты Перкериса приведены в следующей таблице:

Вклад в энергию ионизации (в см$^{-1}$)	
ΔE (чисто кулонова модель)	198 317,374
Сдвиг Юза—Эккарта	—4,785
Релятивистские поправки	—0,562
Лембов сдвиг (теория)	—1,351 ±0,02
Теоретическое значение	198 310,676 ±0,02
Экспериментальное значение	198 310,82 ±0,15

Ошибка, указанная для лембова сдвига, отражает неопределенности счета и небольшие расхождения в вычислениях разных авторов. Отметим, что неравенство Темпля в качестве оценки сверху для $\Delta E = E_{\text{ion}} - E_{\text{atom}}$ дает 198 317,866.

Итак, мы видим, что в пределах ошибки эксперимента лембов сдвиг совпадает с экспериментом с точностью до 1%. Эта проверка предсказаний квантовой электродинамики была бы невозможна без точных вычислений низшего собственного значения, которые позволяет проделать метод Релея—Ритца.

XIII.3. Связанные состояния операторов Шредингера II: качественная теория

В этом разделе мы рассмотрим некоторые качественные характеристики $N(V)$—числа связанных состояний оператора $-\Delta+V$ с учетом кратностей. В первой части мы обсудим, конечно или бесконечно число $N(V)$. В следующих частях будут получены оценки величины $N(V)$. Везде используется принцип минимакса, но для нахождения оценок потребуются и другие аналитические методы.

A. Конечен или бесконечен $\sigma_{\text{disc}}(H)$?

Принцип минимакса полезен при доказательстве существования собственных значений и, в частности, для демонстрации того, что в некоторых случаях дискретный спектр H_0+V бесконечен. Мы сначала докажем один результат для двух частиц. Интуитивно кажется, что при наличии бесконечного числа связанных состояний те из них, для которых энергия связи мала, должны быть пространственно растянуты и потому более чувст-