Глава 11

НЕКОТОРЫЕ ОПЕРАТОРЫ С ЧАСТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Гамильтонианы Шредингера и Дирака для свободной частицы и водородоподобного атома; гамильтониан Шредингера для атомов с n электронами; самосопряженность и свойства спектров; резольвента и разложение единицы для лапласиана; относительно ограниченное возмущение самосопряженного оператора; существенный спектр; абсолютно непрерывные и сингулярно непрерывные спектры; непрерывный спектр в смысле Гильберта; абсолютно непрерывные и сингулярно непрерывные подпространства; задачи о релятивистском водородоподобном атоме для различных значений Z; самосопряженность и спектр лапласиана в ограниченной области пространства.

Предварительные сведения: гл. 1—10.

В соответствующих единицах гамильтонианом свободной частицы H является оператор кинетической энергии $-{}^1/_2\nabla^2$ в $\mathbb{R}^3$. Для системы N тождественных частиц гамильтониан представляет собой оператор $-{}^1/_2\nabla^2$ в $\mathbb{R}^n$, где $n=3N$. Гамильтониан Шредингера получится добавлением члена потенциальной энергии. В данной главе рассматриваются самосопряженные варианты этих операторов. Для случая одной частицы (электрона) в кулоновом поле (водородоподобный атом) рассмотрен также релятивистский гамильтониан (Дирака).

11.1. САМОСОПРЯЖЕННЫЙ ЛАПЛАСИАН В $\mathbb{R}^n$

Пусть u — любое распределение на $\mathbb{R}^n$, и пусть $\nabla^2 u$ — распределение, заданное формулой

$$\nabla^2 u=\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\ldots+\frac{\partial^2}{\partial x_n^2}\right)u, \qquad (11.1.1)$$

где производные понимаются в смысле теории распределений. Когда оператор ∇^2 ограничен подходящей областью определения в гильбертовом пространстве $L^2(\mathbb{R}^n)$, он самосопряжен. Более точно мы покажем, что оператор H, определенный посредством

$$\boldsymbol{D}(H)=\{u\in L^2:\ \nabla^2 u\in L^2\}, \quad Hu=-{}^1/_2\nabla^2 u, \qquad (11.1.2)$$

самосопряжен. Это будет сделано при помощи преобразования Фурье рассмотренного в § 10.3.

Обозначим через U оператор преобразования Фурье в L^2, так что если $u\in L^2$, то $\hat{u}=Uu$ также принадлежит L^2. Пусть $\hat{H}$ обозначает преобразование Фурье оператора H, т. е.

$$\hat{H}=UHU^*, \quad H=U^*\hat{H}U. \qquad (11.1.3)$$

Таким образом, если $v=Hu$, то $\hat{v}=\hat{H}\hat{u}$. Ясно, что H самосопряжен тогда и только тогда, когда $\hat{H}$ самосопряжен. Но $\hat{H}$ легче описывать. Мы покажем, что если $u=u(\mathbf{x})$ — любое распределение в $\boldsymbol{D}(H)$ и $\hat{u}=\hat{u}(\mathbf{y})$ — его преобразование Фурье, то распределение $^1/_2|\mathbf{y}|^2\hat{u}(\mathbf{y})$ является преобразованием Фурье оператора $Hu=-^1/_2\nabla^2 u$. Это, очевидно, справедливо, если $u=\varphi$, где φ — пробная функция в $\mathscr{S}=\mathscr{S}(\mathbb{R}^n)$, ибо тогда

$$\hat{\varphi}(\mathbf{y})=(2\pi)^{-n/2}\int\ldots\int e^{-i\mathbf{y}\cdot\mathbf{x}}\varphi(\mathbf{x})\,d^n\mathbf{x},$$

и поэтому после выполнения двух интегрирований по частям (что вполне оправдано, поскольку $\varphi\in\mathscr{S}$) мы получаем

$$^1/_2|\mathbf{y}|^2\hat{\varphi}(\mathbf{y})=(2\pi)^{-n/2}\int\ldots\int e^{-i\mathbf{y}\cdot\mathbf{x}}\left[-^1/_2\nabla^2\varphi(\mathbf{x})\right]d^n\mathbf{x}.$$

Если u — любой элемент из $\boldsymbol{D}(H)$ и $v=Hu=-^1/_2\nabla^2 u$, то для любого $\varphi\in\mathscr{S}$

$$(\hat{v},\ \hat{\varphi})=(Uv,\ U\varphi)=(v,\ \varphi)=(-^1/_2\nabla^2 u,\ \varphi)=(u,\ -^1/_2\nabla^2\varphi),$$

где последнее равенство следует из определения производной распределения. Следовательно,

$$(\hat{v},\ \hat{\varphi})=(Uu,\ -^1/_2U\nabla^2\varphi)=(\hat{u},\ ^1/_2|\mathbf{y}|^2\hat{\varphi})$$

согласно предыдущему результату, и поэтому

$$(\hat{v},\ \hat{\varphi})=(^1/_2|\mathbf{y}|^2\hat{u},\ \hat{\varphi}).$$

Все эти шаги, разумеется, можно обратить, и мы видим, что $\hat{u}\in\boldsymbol{D}(\hat{H})$ тогда и только тогда, когда $|\mathbf{y}|^2\hat{u}\in L^2$, т. е.

$$\boldsymbol{D}(\hat{H})=\{\hat{u}\in L^2\colon\ |\mathbf{y}|^2\hat{u}\in L^2\},\qquad \hat{H}\hat{u}=^1/_2|\mathbf{y}|^2\hat{u}. \tag{11.1.4}$$

Далее $^1/_2|\mathbf{y}|^2$ — вещественная непрерывная функция $\mathbf{y}$, и в конце § 7.5 было показано, что оператор, определенный таким образом при помощи вещественной непрерывной функции, самосопряжен. Отсюда мы заключаем, что H также самосопряженный оператор.

Для $n=2$ и $n=3$, согласно замечанию в § 5.13, любое u в области определения оператора H является непрерывной функцией и стремится к нулю при $|\mathbf{x}|\to\infty$.

11.2. РЕЗОЛЬВЕНТА, СПЕКТР И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЕКТОРЫ

Если R_λ — резольвента $(H-\lambda)^{-1}$ рассматриваемого оператора H, то оператор

$$\hat{R}_\lambda=UR_\lambda U^* \tag{11.2.1}$$

является резольвентой $(\hat{H}-\lambda)^{-1}$ оператора $\hat{H}$, так как

$$(\hat{H}-\lambda)^{-1}=(UHU^*-\lambda)^{-1}=(U(H-\lambda)U^*)^{-1}=$$
$$=(U^*)^{-1}(H-\lambda)^{-1}U^{-1}=U(H-\lambda)^{-1}U^*.$$

Равенства (11.1.4) показывают, что $(\hat{H}-\lambda)^{-1}$ является оператором умножения

$$(\hat{R}_\lambda \hat{v})(\mathbf{y}) = (^1/_2 |\mathbf{y}|^2 - \lambda)^{-1} \hat{v}(\mathbf{y}) \tag{11.2.2}$$

с областью определения, охватывающей все гильбертово пространство $L^2(\mathbb{R}^n)$ для любого невещественного λ.

Для того чтобы исследовать спектр, мы сначала заметим, что для $\lambda < 0$ $\hat{R}_\lambda$—также ограниченный оператор, определенный на всем L^2, согласно (11.2.2). Поэтому спектр ограничивается значениями $\lambda \geqslant 0$. Для $\lambda \geqslant 0$ обратный оператор $(H-\lambda)^{-1}$ существует, но неограничен. В частности, для любого $\hat{v}(\mathbf{y})$, который обращается гладким образом в нуль на сфере $^1/_2|\mathbf{y}|^2 = \lambda$, уравнение $(^1/_2|\mathbf{y}|^2-\lambda)\hat{u} = \hat{v}$ имеет единственное решение $\hat{u}$, определяемое правой частью формулы (11.2.2.). Мы видим, что точечный спектр пуст и неотрицательная вещественная ось составляет непрерывный спектр.

Согласно § 9.6, спектральный проектор $\hat{E}_t$ задается в виде

$$\hat{E}_t = (1/(2\pi i)) \int_{C(t)} \hat{R}_\lambda \, d\lambda,$$

где $C(t)$—контур, идущий от $-\infty + ia$ в верхней полуплоскости к $-\infty - ia$ в нижней полуплоскости (a—любое положительное число) и пересекающий вещественную ось в точке $\lambda = t$. Интеграл от $(^1/_2|\mathbf{y}|^2-\lambda)^{-1}$ по $C(t)$ равен $2\pi i$, если $^1/_2|\mathbf{y}|^2 < t$, и равен нулю, если $^1/_2|\mathbf{y}|^2 > t$. Поэтому

$$(\hat{E}_t \hat{u})(\mathbf{y}) = \begin{cases} \hat{u}(\mathbf{y}) & \text{при } |\mathbf{y}|^2 < 2t, \\ 0 & \text{при } |\mathbf{y}|^2 > 2t. \end{cases} \tag{11.2.3}$$

Наконец, разложение единицы E_t для исходного оператора H, самосопряженного варианта $-^1/_2 \nabla^2$, определяется как $E_t = U^* \hat{E}_t U$. Мы вычислим его сначала для некоторой функции $\varphi \in \mathcal{S}$:

$$(E_t\varphi)(\mathbf{x}) = \begin{cases} (2\pi)^{-n/2} \int \cdots \int_{|\mathbf{y}| < \sqrt{2t}} e^{i\mathbf{y}\cdot\mathbf{x}} \hat{\varphi}(\mathbf{y}) \, d^n\mathbf{y} & \text{для } t > 0 \\ 0 & \text{для } t < 0 \end{cases}$$
$$= (2t)^{n/2} \int \cdots \int_{\mathbb{R}^n} K(\sqrt{2t}\,|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|)\, \varphi(\mathbf{x}')\, d^n\mathbf{x}' \text{ для } t > 0, \tag{11.2.4}$$

где [1])

$$K(w) = (2\pi)^{-n} \int \dots \int_{|\mathbf{y}|<1} e^{iwy_1}\, d^n \mathbf{y}. \qquad (11.2.5)$$

Очевидно, что если $\varphi(\mathbf{x})$ заменить общим элементом $u(\mathbf{x}) \in L^2$, то формула (11.2.4) остается в силе, поскольку $\mathcal{S}$ плотно в L^2, а оператор ограничен.

В случае одного измерения $K(w) = \sin w/(\pi w)$, в случае трех измерений

$$K(w) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\sin w - w\cos w}{w^3}.$$

Упражнение

1. Покажите, что в n измерениях K имеет вид

$$K(w) = (2\pi w)^{-n/2} J_{n/2}(w).$$

Указания. 1) Этот интеграл может быть записан так:

$$\int_{-1}^{1} dy_1 e^{iwy_1} \int_{-\sqrt{1-y_1^2}}^{\sqrt{1-y_1^2}} dy_2 \int_{-\sqrt{1-y_1^2-y_2^2}}^{\sqrt{1-y_1^2-y_2^2}} dy_3 \dots;$$

интегрирование по y_2, y_3, ..., y_n дает объем $(n-1)$-мерного шара радиуса $\sqrt{1-y_1^2}$. 2) Формулу для объема этого шара можно получить при помощи формулы (6.3.5). 3) Следует использовать интеграл Пуассона для функции Бесселя (см. книгу Магнуса и Оберхеттингера [1943]).

Мы отметим одно отличие между проводимыми здесь рассуждениями и теми, которые проводились в § 10.15, где для двумерного лапласиана использовалось разделение переменных в полярных координатах r и θ. (То же отличие имеет место при любом числе измерений.) Там для $l=0$ (нет зависимости от θ) мы обнаружили, что радиальное уравнение имеет особую точку $r=0$ типа предельной окружности, и поэтому следовало поставить в данной точке некое граничное условие, чтобы дифференциальный оператор был самосопряженным. При этом в зависимости от выбора граничного условия можно было получить различные самосопряженные операторы. Здесь не появляется никаких граничных условий. В тех рассуждениях предпочтительным был выбор такого условия, при котором исключалось бы решение дифференциального уравнения, ведущее себя подобно $\ln r = \ln(x^2+y^2)^{1/2}$ при $r \to 0$. Для любого $r>0$ $\nabla^2 \ln r = 0$, но если $\ln r$ рассматривать как распределение, то

$$\nabla^2 \ln r = 2\pi\delta(x)\,\delta(y).$$

[1]) Строго говоря, в приведенной ниже формуле подынтегральное выражение имеет вид

$$\exp[i\mathbf{w}\cdot\mathbf{y}] \equiv \exp[i\sqrt{2t}\,(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\cdot\mathbf{y}].$$

Но если при вычислении интеграла ось y_1 взять в направлении вектора $\mathbf{x}-\mathbf{x}'$, то получится формула (11.2.5). — *Прим. перев.*

Однако это распределение не принадлежит $L^2(\mathbb{R}^2)$, и поэтому определение (11.1.2) автоматически исключает такое решение из области определения оператора H.

Упражнения

2. Проверьте, что для любой функции $\varphi(x, y) \in C_0^\infty(\mathbb{R}^2)$

$$\iint_{\mathbb{R}^2} \ln r \, \nabla^2 \varphi \, dx \, dy = 2\pi\varphi(0, 0).$$

3. Оператор, о котором идет речь в данном упражнении, появляется не в квантовой теории, а в теории переноса. Пусть L^2 — гильбертово пространство $L^2(\mathbb{R}\times[-1, 1])$, состоящее из распределений $f(x; \mu)$ со скалярным произведением

$$(f; g) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-1}^{1} d\mu \, \overline{f(x, \mu)} \, g(x; \mu),$$

и пусть T — оператор, определяемый формулами

$$D(T) = \left\{ f \in L^2: \ \mu \frac{\partial f}{\partial x} \in L^2 \right\}, \quad Tf(x; \mu) = -i\mu \frac{\partial}{\partial x} f(x; \mu).$$

Решив уравнение $Tf - \lambda f = g$, вычислите резольвенту $R_\lambda = (T - \lambda)^{-1}$ для $\operatorname{Im} \lambda \neq 0$. Затем положите $\hat{T} = UTU^*$, где U — оператор преобразования Фурье относительно x:

$$(Uf)(k; \mu) = \hat{f}(k; \mu) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} f(x; \mu) \, dx.$$

Покажите, что $\hat{T}$ самосопряжен, а значит, самосопряжен и T. Вычислите резольвенту $\hat{R}_\lambda = (\hat{T} - \lambda)^{-1}$ и разложение единицы $\hat{E}_t$ для оператора $\hat{T}$. Путем обратного преобразования найдите разложение единицы E_t для T.

11.3. ОПЕРАТОРЫ ШРЕДИНГЕРА

Одной из целей современных математических исследований оператора Шредингера и связанных с ним операторов является подведение надежной базы под многое из того, что на основе физических соображений представлялось интуитивно очевидным; см. книги Като [1966] и Йоргенса и Вайдмана [1973]. Первое такое обстоятельство заключается в квантовомеханическом требовании, чтобы гамильтониан любой физической системы интерпретировался как самосопряженный оператор. В настоящем параграфе будет сделано несколько замечаний по этому вопросу (без доказательств). Некоторые аспекты непрерывного спектра будут рассмотрены в следующем параграфе.

Рассмотрим сначала гамильтониан

$$H = H_0 + V, \quad \text{где} \quad H_0 = -{}^1\!/_2 \nabla^2, \tag{11.3.1}$$

для одной частицы, которая движется в поле с потенциалом $V=V(\mathbf{x})$. Гильбертово пространство есть $\boldsymbol{H}=L^2(\mathbb{R}^3)$, а H_0 обозначает самосопряженный оператор, который в § 11.1 обозначался через H. Пусть $V(\mathbf{x})$ — ограниченная непрерывная (вещественная) функция. Рассматривая эту функцию как оператор, мы имеем самосопряженный, ограниченный и определенный во всем $\boldsymbol{H}$ оператор. Из упражнения 2 § 7.2 следует, что гамильтониан H самосопряжен. Говорят, что V представляет собой ограниченное возмущение H_0.

Если $V(\mathbf{x})$ — неограниченная функция, то вопрос о самосопряженности и других свойствах оператора H значительно труднее, но при разумных допущениях на него можно ответить с помощью методов теории возмущений для операторов. Если $V(\mathbf{x})\in L^2(\mathbb{R}^3)$, то скалярное произведение $V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})$ вполне определено как распределение (в L^1; см. § 5.4) и можно доказать, что это распределение принадлежит L^2, если ψ принадлежит области определения оператора H_0, заданной в (11.1.2). Таким образом, оператор V определен на этой области. В книге Като [1966] доказана следующая теорема.

Теорема 1. *Если потенциал $V(\mathbf{x})$ может быть записан в виде суммы двух (вещественных) функций, из которых одна непрерывна и ограничена, а другая принадлежит $L^2(\mathbb{R}^3)$, то оператор H, определяемый формулами*

$$\begin{aligned} \boldsymbol{D}(H) &= \{\psi\in L^2(\mathbb{R}^3):\ \nabla^2\psi\in L^2\}, \\ H\psi &= -{}^1/_2\nabla^2\psi+V\psi, \end{aligned} \tag{11.3.2}$$

самосопряжен и ограничен снизу.

Данная теорема применима, в частности, к водородоподобному атому, где $V(\mathbf{x})=-Z/|\mathbf{x}|$, Z — положительное целое число, определяющее заряд ядра.

Като показал также, что это заключение имеет силу и для n-электронного атома с ядерным зарядом $Z\geqslant n$, для которого

$$V=V(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_n)=-\sum_{j=1}^{n} Z/|\mathbf{x}_j|+\sum_{j<k=1}^{n} 1/|\mathbf{x}_j-\mathbf{x}_k|. \tag{11.3.3}$$

Теорема 2. *Оператор H, определяемый формулами*

$$\begin{aligned} \boldsymbol{D}(H) &= \{\psi\in L^2(\mathbb{R}^{3n}):\ \nabla^2\psi\in L^2\}, \\ H\psi &= -{}^1/_2\nabla^2\psi+V\psi, \end{aligned} \tag{11.3.4}$$

где ∇^2 представляет собой $3n$-мерный лапласиан, а V задан формулой (11.3.3), *самосопряжен и ограничен снизу.*

Ограниченность H снизу означает, что существует значение энергии λ_0 (отрицательное в рассматриваемых здесь случаях), такое, что $(\psi, H\psi) \geqslant \lambda_0 (\psi, \psi)$ для всех ψ, или, эквивалентно, что весь спектр лежит в интервале $\lambda \geqslant \lambda_0$. Это соответствует существованию основного состояния, или состояния с наименьшей энергией.

Йоргенс [1967] доказал самосопряженность гамильтониана для водородоподобного атома в однородном электрическом поле (эффект Штарка), в однородном магнитном поле (эффект Зеемана), при одновременном действии этих полей, в магнитном поле кольцевого тока (это более физичная модель для эффекта Зеемана, поскольку в ней полная энергия магнитного поля конечна).

Когда задача о водородоподобном атоме рассматривается при помощи разделения переменных в сферических координатах r, θ, φ, обнаруживаются ложные решения для $l = 0$ (нулевой момент импульса), так как радиальное уравнение при $r = 0$ имеет особую точку типа предельной окружности, как было указано в § 10.16. Как и в предыдущем параграфе, такие нежелательные решения, ведущие себя подобно $1/r$ при $r \to 0$, исключаются из области определения оператора в (11.3.2), потому что

$$\nabla^2 (1/r) = -4\pi\delta(x)\,\delta(y)\,\delta(z) \qquad (11.3.5)$$

не принадлежит L^2.

11.4. ВОЗМУЩЕНИЕ СПЕКТРА. СУЩЕСТВЕННЫЙ СПЕКТР. АБСОЛЮТНО НЕПРЕРЫВНЫЙ СПЕКТР

В записи $H = H_0 + V$ оператор V мыслится как возмущение. Если V мал в некотором смысле, то различные свойства спектра инвариантны, т. е. одинаковы для H и H_0. Мы предполагаем, что H_0 самосопряжен и что V является симметрическим оператором, определенным на области определения оператора H_0, т. е. $\boldsymbol{D}(V) \supset \boldsymbol{D}(H)$.

Одним из видов малости может служить относительная ограниченность. Оператор V называется *ограниченным относительно* H_0 или *H_0-ограниченным*, если существуют постоянные a и b, такие, что

$$\|V\psi\| \leqslant a\|\psi\| + b\|H_0\psi\| \quad \text{для всех } \psi \in \boldsymbol{D}(H_0). \qquad (11.4.1)$$

В общем случае можно уменьшить b, если увеличивать a, но нельзя взять $b = 0$ при конечном a, если только V не является ограниченным оператором. Точная нижняя грань возможных значений b называется *H_0-гранью* оператора V.

Теорема 1. (Реллих). *Пусть H_0 и V — указанные выше операторы, причем V H_0-ограничен с H_0-гранью, меньшей единицы. Тогда $H = H_0 + V$ самосопряжен и имеет область определения $\boldsymbol{D}(H) = \boldsymbol{D}(H_0)$.*

Теорема 2. (Като). *Если в условиях теоремы 1 H_0 ограничен снизу (или сверху, или с двух сторон), то $H=H_0+V$ ограничен снизу (или сверху, или с двух сторон), но не обязательно той же гранью (теми же гранями).*

Эти теоремы лежат в основе цитированных в предыдущем параграфе результатов Като. Для кулонова потенциала $V(\mathbf{x}) = -Z/|\mathbf{x}|$ V хотя и не является ограниченным оператором, H_0-ограничен с H_0-гранью, равной нулю. (То есть в (11.4.1) можно положить $b \to 0$, полагая при этом $a \to \infty$.) Так как спектр оператора $-{}^1/_2\nabla^2$ лежит в $[0, \infty)$, теорема 2 применима к задачам Шредингера.

Для одноэлектронной задачи по физическим соображениям можно ожидать, что если $V(\mathbf{x}) \to 0$ при $|\mathbf{x}| \to \infty$, то непрерывный спектр H также заполнит $[0, \infty)$, поскольку частица на очень больших расстояниях практически свободна, а свободная частица может иметь любую положительную энергию. Эта гипотеза подтверждена большим вычислительным опытом, но более точные утверждения нуждаются в некотором спектральном понятии. Именно, *существенный спектр* оператора состоит из всех точек спектра, за исключением изолированных собственных значений конечной кратности. Таким образом, мы добавляем к непрерывному спектру: (1) любые собственные значения, лежащие в нем или на его краях, (2) любые предельные точки спектра, (3) собственные значения бесконечной кратности, если они существуют.

Путем проверки различных случаев устанавливается, что точки существенного спектра можно характеризовать приближенными собственными векторами (возможно, включая истинные собственные векторы) следующим образом: λ принадлежит существенному спектру оператора H тогда и только тогда, когда существует последовательность $\{v_j\}_1^\infty$ линейно независимых (или, если угодно, взаимно ортогональных) единичных векторов, таких, что $\|Hv_j-\lambda v_j\| \to 0$ при $j \to \infty$.

Рассмотрим теперь одноэлектронный гамильтониан $H=H_0+V$, о котором шла речь в предыдущем параграфе. Пусть H_0 — самосопряженный вариант оператора $-{}^1/_2\nabla^2$ в $\mathbb{R}^3$, а $V(\mathbf{x})$ — сумма двух функций, одна из которых ограничена, а другая принадлежит $L^2(\mathbb{R}^3)$.

Теорема (Като). *Если в условиях теоремы 1 § 11.3 $V(\mathbf{x}) \to 0$ при $|\mathbf{x}| \to \infty$, то существенный спектр оператора $H=H_0+V$ совпадает с существенным спектром оператора $H_0=-{}^1/_2\nabla^2$, а именно представляет собой $[0, \infty)$.*

Из определения существенного спектра следует, что спектр отрицательных энергий ($\lambda < 0$) оператора H_0+V состоит только из изолированных энергетических уровней конечной кратности без каких-либо точек накопления, кроме, возможно, $\lambda=0$. Это справедливо не только для водородоподобного атома, но и для электрона в поле с любым потенциалом $V(\mathbf{x})$, который стремится к нулю при $|\mathbf{x}|\to\infty$. С другой стороны, если $V(\mathbf{x})$ обладает периодичностью (потенциал электрона в кристаллической решетке), то могут быть участки непрерывного спектра при отрицательных энергиях, даже если средний потенциал неотрицателен.

Для гамильтониана n-электронного атома, в котором возмущение $V=V(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n)$ задано в виде (11.3.3), положение осложняется. Если какой-нибудь электрон удаляется на большие расстояния, то остаточный ион может находиться в связанном состоянии с отрицательной энергией, и, следовательно, можно предположить, что непрерывный спектр опустится в отрицательные значения λ. Кроме того, принцип Паули требует, чтобы гамильтониан ограничивался подпространством гильбертова пространства $L^2(\mathbb{R}^{3n})$, состоящим из функций, антисимметричных по отношению к перестановкам электронов. По Жислину и Сигалову [1965] существенным спектром так ограниченного оператора H_0+V является $[\mu, \infty)$, где μ — наинизшая энергия иона (т. е. основное состояние). Представляет интерес дальнейшее сужение этого подпространства пространства $L^2(\mathbb{R}^{3n})$ путем учета симметрии гамильтониана относительно сохраняемых величин, например полного момента импульса с возможным включением спина электрона. Детальное обсуждение этих вопросов см. в книге Йоргенса и Вайдмана [1973].

Теоремы приведенного выше типа не в состоянии дать вполне удовлетворительную характеристику спектра по следующей причине: можно определить некий самосопряженный оператор, собственные значения которого составят счетное всюду плотное множество в интервале I (конечном или бесконечном), а собственные векторы образуют полную систему. Ясно, это не то, что обычно называют «непрерывный спектр», так как, например, в разложении по собственным функциям не появится никаких «собственных функций непрерывного спектра», а спектральный проектор E_t не будет непрерывным по t в любой точке I. Тем не менее весь интервал I представляет собой существенный спектр (некоторые его участки принадлежат непрерывному спектру; см. следующий параграф).

Приведенные выше теоремы не исключают возможность того, что существенный спектр оператора Шредингера является спектром такого рода. Более того, теорема Вейля и фон Неймана утверждает, что чисто непрерывный спектр (т. е. такой, на котором E_t непрерывен) может быть преобразован в спектр описанного вида при помощи произвольно малого относительно компактного возмущения (на самом деле с помощью возмущения V типа Гильберта—Шмидта с произвольно малой нормой Гильберта—Шмидта; см. следующую главу).

Даже если E_t непрерывен, спектр может все еще быть кусочным в некотором смысле. Напомним, что любая неубывающая функция $f(t)$ (или любая функция локально ограниченной вариации) может быть представлена в виде

$$f(t)=f_1(t)+f_2(t)+f_3(t), \tag{11.4.2}$$

где f_1—скачкообразная функция, f_2 абсолютно непрерывна, а f_3 сингулярно непрерывна. Функция f_2 равна интегралу Лебега от своей производной, а производная f_3 равна нулю для почти всех t (см. гл. 13: функция Кантора является функцией типа f_3). В интервалах, где f_1 и f_3—константы, f является абсолютно непрерывной. Пусть теперь $\{E_t\}$—разложение единицы для самосопряженного оператора H. Для любого v в гильбертовом пространстве (v, E_tv) является неубывающей функцией t, а значит, для нее возможна декомпозиция (11.4.2). Скачки f_1 происходят в собственных значениях оператора H. Спектр H называется *абсолютно непрерывным* в интервале I, если (v, E_tv) — абсолютно непрерывная функция в I для каждого v в гильбертовом пространстве; в противном случае спектр будет *кусочным*.

Кажется разумным предположение, что спектры гамильтониана атомов и молекул, исключая собственные значения, всегда абсолютно непрерывны, иначе говоря, декомпозиция произведения (v, E_tv) всегда состоит из первых двух членов (11.4.2). Однако это не доказано, кроме некоторых случаев, подобных атому водорода, для которых известно явное выражение для E_t.

Хотелось бы иметь возможность сказать, что для атома нет никаких собственных значений в непрерывном спектре, т. е. выше уровня ионизации, но это неверно, если не принимать во внимание спин электрона. Например, если игнорировать спин, то имеются связанные состояния (так называемые квартетные состояния) атома лития (Li), которые лежат выше основного состояния Li^+; если учесть спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействия, то эти состояния оказываются неустойчивыми из-за так называемой автоионизации (спонтанный переход к Li^+ плюс свободный электрон). Следовательно, не существует истинных собственных значений полного гамильтониана для энергии λ выше уровня ионизации. Всегда ли это верно—вопрос открытый.

Упражнение

1. Докажите, что если T—симметрический оператор с индексами дефекта (m, m), $m<\infty$, то все самосопряженные расширения T имеют одинаковый существенный спектр.

11.5. НЕПРЕРЫВНЫЙ СПЕКТР В СМЫСЛЕ ГИЛЬБЕРТА. НЕПРЕРЫВНЫЕ И АБСОЛЮТНО НЕПРЕРЫВНЫЕ ПОДПРОСТРАНСТВА

Говорят, что самосопряженный оператор A имеет *чисто точечный спектр в смысле Гильберта*, если его собственные векторы порождают пространство $\boldsymbol{H}$. В этом случае нам не требуется какой-либо «непрерывный спектр»; однако любое λ_0, которое является предельной точкой точечного спектра $P\sigma(A)$, но не принадлежит $P\sigma(A)$, включено в $C\sigma(A)$ согласно определению, данному в § 8.1. Чтобы это показать, положим, что λ_n $(n=1, 2\ldots)$ — собственные значения, которые стремятся к λ_0 при $n \to \infty$. Пусть для каждого λ_n v_n обозначает соответствующий собственный вектор с $\|v_n\|=1$. Тогда $\|(A-\lambda_0)v_n\|=|\lambda-\lambda_0|\|v_n\| \to 0$ при $n \to \infty$, и поэтому $(A-\lambda_0)^{-1}$ неограничен. Следовательно, поскольку остаточный спектр пуст, $\lambda_0 \in C\sigma(A)$.

Так, в упомянутом в предыдущем параграфе примере оператора с чисто точечным спектром, собственные значения которого всюду плотны в некотором интервале, каждая точка интервала, не относящаяся к собственным значениям, принадлежит непрерывному спектру.

Лишние точки такого рода можно исключить при помощи альтернативного определения непрерывного спектра для частного случая самосопряженного оператора в сепарабельном гильбертовом пространстве. Это определение Рисс и Секефальви-Надь приписывают Гильберту. Так как $\boldsymbol{H}$ сепарабельно, $P\sigma(A)$ представляет собой конечное или счетное множество $\{\lambda_j\}$ собственных значений. Пусть для каждого j P_j обозначает проектор на j-е собственное пространство $\boldsymbol{E}_j=\boldsymbol{N}(A-\lambda_j)$, т. е. проектор, областью значений которого является $\boldsymbol{E}_j$. Тогда $\sum_j P_j$ является проектором (см. ниже упражнение 1), область значений которого представляет собой ортогональную прямую сумму всех этих собственных подпространств. Подпространства $\boldsymbol{H}_p$ и $\boldsymbol{H}_c$ пространства $\boldsymbol{H}$ определяются следующим образом:

$$\boldsymbol{H}_p=\boldsymbol{R}\left(\sum P_j\right), \quad \boldsymbol{H}_c=\boldsymbol{H}_p^{\perp}; \tag{11.5.1}$$

они связаны с точечной и непрерывной частями спектра оператора A. Подпространство $\boldsymbol{H}_p$ инвариантно относительно преобразования $v \to Av$, поскольку каждое $v \in \boldsymbol{H}_p$ представляет собой линейную комбинацию собственных векторов. Подпространство $\boldsymbol{H}_c$ также инвариантно; действительно, если $u \in \boldsymbol{H}_c$, т. е. если $(u, v)=0$ для любого $v \in \boldsymbol{H}_p$, то $(Au, v)=(u, Av)=0$ для любого $v \in \boldsymbol{H}_p$, потому что Av также принадлежит $\boldsymbol{H}_p$; следовательно, $Au \in \boldsymbol{H}_c$. Операторы A_p и A_c определяются как ограничения оператора A:

$$A_p=A|_{\boldsymbol{H}_p}, \quad A_c=A|_{\boldsymbol{H}_c}. \tag{11.5.2}$$

причем в соответствующих подпространствах они самосопряжены. Первый из них имеет чисто точечный спектр (в смысле Гильберта), а второй имеет чисто непрерывный спектр. (Если бы A_c имел какой-либо собственный вектор, то этот вектор был бы и собственным вектором A, что приводит к противоречию, ибо все собственные векторы A лежат в $\boldsymbol{H}_p$.) *Непрерывный спектр оператора A в смысле Гильберта*, обозначаемый $HC\sigma(A)$, определяется как $C\sigma(A_c)$, т. е. $\lambda \in HC\sigma(A)$, если $(A_c-\lambda)^{-1}$ — неограниченный оператор в $\boldsymbol{H}_c$. Теперь можно более четко сформулировать понятие приближенного собственного вектора, введенное в § 8.1.

Лемма. *λ_0 принадлежит $HC\sigma(A)$ тогда и только тогда, когда существует последовательность $\{u_n\}$, такая, что $\|u_n\|=1$, а $\|(A-\lambda_0)u_n\| \to 0$ при $n \to \infty$ и каждый u_n ортогонален любому собственному вектору оператора A. Более того, $\{u_n\}$ может быть выбрана как ортонормированная последовательность.*

Доказательство. Достаточность условия очевидна, ибо $(A_c-\lambda_0)^{-1}$ неограничен при указанных предположениях. Поэтому мы допустим, что $\lambda_0 \in HC\sigma(A)$, и докажем существование последовательности $\{u_n\}$, о которой говорилось выше. Пусть $E_\lambda(A_c)$ — спектральное семейство оператора A_c в $\boldsymbol{H}_c$. Оно сильно непрерывно по λ, так как A_c не имеет точечного спектра. Тогда существует либо возрастающая последовательность $\{\lambda_n\}$, такая, что $\lambda_n \uparrow \lambda_0$, либо убывающая последовательность $\{\lambda_n\}$, такая, что $\lambda_n \downarrow \lambda_0$, и, кроме того, такая, что все проекторы $E_{\lambda_n}(A_c)$ различны, поскольку в противном случае λ_0 принадлежало бы интервалу постоянства $E_\lambda(A_c)$ и поэтому находилось бы в резольвентном множестве оператора A_c. Пусть $\lambda_n \uparrow \lambda_0$ (другой случай аналогичен), и пусть $\{u_n\}$ — последовательность нормированных векторов в $\boldsymbol{H}_c$, таких, что u_n находится в области значений проектора

$$P_n \overset{\text{def}}{=} E_{\lambda_{n+1}}(A_c) - E_{\lambda_n}(A_c).$$

Тогда u_n попарно ортогональны, так как $P_nP_m=0$ для $n \neq m$. Поскольку $E_\lambda(A_c)u_n=u_n$ для $\lambda > \lambda_{n+1}$ и $E_\lambda(A_c)u_n=0$ для $\lambda < \lambda_n$, мы имеем

$$\begin{aligned}\|(A-\lambda_0)u_n\| &= \|(A_c-\lambda_0)u_n\| = \\ &= \left\| \int_{\lambda_n}^{\lambda_{n+1}} (\lambda-\lambda_0)\, dE_\lambda(A_c)\, u_n \right\| \leqslant \\ &\leqslant |\lambda_n-\lambda_0|\,\|u_n\| = |\lambda_n-\lambda_0|.\end{aligned}$$

Следовательно, $\|(A-\lambda_0)u_n\| \to 0$ при $n \to \infty$. Наконец, векторы $u_n \in \boldsymbol{H}_c$, поэтому ортогональны всем собственным векторам A, как и утверждалось.

Упражнения

1. Покажите, что если P_j $(j=1, 2, \ldots)$ — взаимно ортогональные проекторы (т. е. $P_jP_k=P_j\delta_{jk}$ и $P_j^*=P_j$), то $\sum_{j=1}^{n} P_j$ сильно сходится (при $n \to \infty$) к проектору P_0 и область значений P_0 представляет собой ортогональную прямую сумму соответствующих областей значений P_j.

2. Покажите, что если A — самосопряженный оператор в сепарабельном гильбертовом пространстве, то $HC\sigma(A)$ является замкнутым множеством на вещественной прямой без изолированных точек (т. е. *совершенным* множеством).

Замечания.

1. Спектр оператора A (т. е. дополнение $\rho(A)$) не обязательно является объединением $P\sigma(A)$ и $HC\sigma(A)$, но является замыканием этого объединения.

2. Некоторые точки могут принадлежать как $P\sigma(A)$, так и $HC\sigma(A)$.

3. Определение непрерывного спектра в смысле Гильберта можно распространить на нормальные операторы в сепарабельном гильбертовом пространстве, но для операторов, не являющихся нормальными, и для операторов в общем банаховом пространстве все еще нужно определение § 8.1.

Подпространство $\boldsymbol{H}_c$ может быть разложено далее. Определим $\boldsymbol{H}_{ac}$ как множество всех $v \in \boldsymbol{H}$, таких, что функция $(v, E_t v) = \|E_t v\|^2$ абсолютно непрерывна по t в $(-\infty, \infty)$, а $\boldsymbol{H}_{sc}$ — как множество $v \in \boldsymbol{H}$, таких, что $(v, E_t v)$ сингулярно непрерывна. Можно доказать (Като [1966, § X.1.2]), что $\boldsymbol{H}_{ac}$ и $\boldsymbol{H}_{sc}$ — взаимно ортогональные замкнутые линейные многообразия (подпространства), порождающие $\boldsymbol{H}_c$; поэтому

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_p \oplus \boldsymbol{H}_{ac} \oplus \boldsymbol{H}_{sc}. \tag{11.5.3}$$

Кроме того, $\boldsymbol{H}_{ac}$ и $\boldsymbol{H}_{sc}$ инвариантны относительно преобразования $v \to Av$, а операторы

$$A_{ac} = A\,|_{\boldsymbol{H}_{ac}}, \quad A_{sc} = A\,|_{\boldsymbol{H}_{sc}} \tag{11.5.4}$$

имеют абсолютно непрерывный и сингулярно непрерывный спектры соответственно. Если P_p, P_{ac}, P_{sc} — ортогональные проекторы, соответствующие (11.5.3), то разложения

$$E_t = P_p E_t + P_{ac} E_t + P_{sc} E_t \tag{11.5.5}$$

полностью аналогичны разложению (11.4.2); разложение (11.4.2) применяется к вещественнозначным неубывающим функциям $f(t)$, а (11.5.5) — к проекторнозначным неубывающим функциям E_t.

Интересная характеристика подпространства $\boldsymbol{H}_{ac}$ через резольвенту $R_\lambda = (A - \lambda)^{-1}$ была предложена Густафсоном и Джонсоном [1974]. Вспомним, что если λ_0 принадлежит резольвентному множеству, то R_λ непрерывна (фактически аналитична) в λ_0. Если λ_0 — изолированное собственное значение, то R_λ имеет полюс в λ_0; поскольку A самосопряжен, λ_0 вещественно, и этот полюс простой. Отсюда с легкостью следует, что если v — вектор в $\boldsymbol{H}_p$, т. е. линейная комбинация собственных векторов, то $\|R_\lambda v\|$ стремится к бесконечности подобно $\mathrm{const} \cdot |\mathrm{Im}\,\lambda|^{-1}$, когда $\mathrm{Im}\,\lambda \to 0$ для некоторого значения $\mathrm{Re}\,\lambda$ в точечном спектре. Можно предположить, что если $v \in \boldsymbol{H}_c$, то $\|R_\lambda v\|$ стремится к бесконечности менее быстро (как именно быстро — зависит от того, принадлежит v подпространству H_{ac} или нет). Рассмотрим векторы v, для которых имеется постоянная $M(v)$, такая, что

$$\|R_\lambda v\| \leqslant M(v)\,|\operatorname{Im}\lambda|^{-1/2} \quad \text{для всех } \lambda. \tag{11.5.6}$$

Густафсон и Джонсон показали, что любое такое v принадлежит H_{ac}, и на самом деле H_{ac} представляет собой замыкание множества всех таких v.

Пример подобного поведения встречался в упражнении 2 § 10.1, и теперь ясно, что спектр рассмотренного там оператора абсолютно непрерывен.

11.6. ГАМИЛЬТОНИАНЫ ДИРАКА

Обсуждение релятивистских гамильтонианов Дирака по необходимости ограничивается случаем одного электрона в поле с некоторым конкретным потенциалом, поскольку в релятивистике кулоново взаимодействие между двумя электронами должно заменяться взаимодействием через электромагнитное поле, а потому обсуждение случая двух или нескольких электронов следует проводить в рамках квантовой электродинамики.

Кратко рассмотрим операторы для свободной частицы и для водородоподобного атома. Гильбертовым пространством H является пространство $(L^2(\mathbb{R}^3))^4$ четырехкомпонентных волновых функций $\psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$, причем каждая компонента представляет собой распределение в $L^2(\mathbb{R}^3)$. Гамильтониан свободной частицы формально записывается в виде

$$-i\hbar c\alpha\cdot\nabla + \alpha_4 mc^2, \tag{11.6.1}$$

где $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ и α_i $(i = 1, \ldots, 4)$ суть эрмитовы антикоммутирующие (4×4)-матрицы, квадраты которых равны единичной матрице:

$$\alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i = 0 \quad (i, j = 1, \ldots, 4;\ i \neq j), \tag{11.6.2}$$

$$\alpha_i^2 = I \quad (i = 1, \ldots, 4) \tag{11.6.3}$$

(см. книгу Шиффа [1955]); в правой части уравнения (11.6.3) символ I обозначает единичную (4×4)-матрицу. Для любых ψ из H произведение $\alpha\cdot\nabla\psi$ вполне определено как (четырехкомпонентное) распределение. Если область определения гамильтониана H_0 выбрана так, что $\alpha\cdot\nabla\psi$ также принадлежит L^2, т. е. если

$$D(H_0) = \{\psi \in H\colon \alpha\cdot\nabla\psi \in H\}, \quad H_0\psi = (-i\hbar c\alpha\cdot\nabla + \alpha_4 mc^2)\,\psi, \tag{11.6.4}$$

то H_0 самосопряжен. Это нетрудно увидеть, если при помощи преобразования Фурье перейти к импульсному представлению, после чего H_0 станет оператором $\hat{H}_0$ умножения на эрмитовоматричнозначную функцию, и будет применима аргументация, использованная для лапласиана в § 11.1.

Если добавить кулонов потенциал $-Ze^2/r$, то получится релятивистский гамильтониан водородоподобного атома

$$-i\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla+\alpha_4 mc^2-Ze^2/r, \quad r=|\mathbf{x}|. \tag{11.6.5}$$

Как и в нерелятивистском случае, можно показать, что ψ/r принадлежит $\boldsymbol{H}=(L^2(\mathbb{R}^3))^4$, если ψ принадлежит области определения гамильтониана свободной частицы, которая теперь задана в (11.6.4). Отсюда по аналогии с нерелятивистским случаем (теорема 1 § 11.3) можно было бы предположить, что гамильтониан (11.6.5) самосопряжен на области $\boldsymbol{D}(H_0)$.

Вопрос о самосопряженных вариантах оператора (11.6.5) будет обсуждаться ниже. Оказывается, что высказанное предположение справедливо для $Z\leqslant 118$, а для бо́льших значений Z его следует несколько видоизменить.

Сначала, однако, опишем в общих чертах разделение переменных, которое приводит к системе радиальных уравнений, уже рассматривавшейся в § 10.17.

Уравнение стационарных состояний для электрона в центральном поле с потенциалом $V(r)$ имеет вид

$$[-i\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla+\alpha_4 E_0+V(r)]\psi=E\psi \tag{11.6.6}$$

(здесь E_0 стоит вместо mc^2). Матрицы α_i выражаются через (2×2)-матрицы σ_i следующим образом:

$$\alpha_i=\begin{pmatrix}0 & \sigma_i\\ \sigma_i & 0\end{pmatrix}, \quad \alpha_4=\begin{pmatrix}I & 0\\ 0 & -I\end{pmatrix}, \tag{11.6.7}$$

где I — единичная (2×2)-матрица, а σ_i — так называемые спиновые матрицы Паули:

$$\sigma_1=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}, \quad \sigma_2=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}, \quad \sigma_3=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}. \tag{11.6.8}$$

Таким образом,

$$\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla=\begin{pmatrix}0 & T\\ T & 0\end{pmatrix}, \quad T=\begin{pmatrix}\partial_z & \partial_x-i\partial_y\\ \partial_x+i\partial_y & -\partial_z\end{pmatrix}, \tag{11.6.9}$$

где ∂_z — сокращенная запись $\partial/\partial z$ (аналогично для ∂_x и ∂_y).

Подробности процедуры разделения переменных даны в книге Бете и Солпитера [1957]. Окончательные результаты следующие: вводят квантовые числа l и j, причем l, квантовое число орбитального момента импульса, — целое неотрицательное число, а j, квантовое число полного момента импульса, принимает два значения $l+{}^1/_2$ и $l-{}^1/_2$ (но лишь $+{}^1/_2$ для $l=0$). Четыре компоненты ψ имеют следующий вид:

$$
\begin{array}{ll}
[j=l+{}^1/_2] & [j=l-{}^1/_2] \\
\psi_1=\sqrt{\dfrac{l+m+1}{2l+1}}\,gY_l^m, & \psi_1=\sqrt{\dfrac{l-m}{2l+1}}\,gY_l^m, \\
\psi_2=-\sqrt{\dfrac{l-m}{2l+1}}\,gY_l^{m+1}, & \psi_2=\sqrt{\dfrac{l+m+1}{2l+1}}\,gY_l^{m+1}, \\
\psi_3=-i\sqrt{\dfrac{l-m+1}{2l+3}}\,fY_{l+1}^m, & \psi_3=-i\sqrt{\dfrac{l+m}{2l-1}}\,fY_{l-1}^m, \\
\psi_4=-i\sqrt{\dfrac{l+m+2}{2l+3}}\,fY_{l+1}^{m+1}, & \psi_4=i\sqrt{\dfrac{l-m-1}{2l-1}}\,fY_{l-1}^{m+1},
\end{array}
\qquad (11.6.10)
$$

где f и g — функции, зависящие лишь от r, а $Y_l^m(\theta,\ \varphi)$ — нормированные тессеральные сферические гармоники:

$$
\begin{gathered}
Y_l^m(\theta,\ \varphi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,P_l^m(\cos\theta)\,e^{im\varphi} \\
(l=0,\ 1,\ \ldots;\ m=-l,\ -l+1,\ \ldots,\ l).
\end{gathered}
\qquad (11.6.11)
$$

В каждом столбце таблицы m — целое, причем $-j\leqslant m+{}^1/_2\leqslant j$; величина $(m+{}^1/_2)\hbar$ является z-й компонентой полного момента импульса. Если функции ψ_j $(j=1,\ \ldots,\ 4)$ любого из столбцов (11.6.10) подставить в уравнение (11.6.6) и воспользоваться приведенными в книге Бете и Солпитера формулами для производных функции вида $h(r)\,Y_l^m(\theta,\ \varphi)$ по x, y и z, то можно получить систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка для $f(r)$ и $g(r)$. Два случая $j=l\pm{}^1/_2$ можно объединить, введя новое целое квантовое число k:

$$
\begin{array}{lll}
k=-l-1 & \text{для } j=l+{}^1/_2 & (l=0,\ 1,\ \ldots), \\
k=l & \text{для } j=l-{}^1/_2 & (l=1,\ 2,\ \ldots).
\end{array}
$$

Тогда получится система уравнений

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{\hbar c}[E+E_0-V(r)]f(r)-\left[g'(r)+\frac{1+k}{r}g(r)\right]=0,\\
&\frac{1}{\hbar c}[E-E_0-V(r)]g(r)+\left[f'(r)+\frac{1-k}{r}f(r)\right]=0.
\end{aligned}
\qquad (11.6.12)
$$

Если f и g удовлетворяют этим уравнениям для данного E, то функции (11.6.10) являются компонентами собственной функции ψ оператора H, а E — соответствующее собственное значение, причем тогда и только тогда, когда ψ принадлежит области определения оператора H, которая все еще точно не установлена, но в любом случае необходимо, чтобы интеграл по $\mathbb{R}^3$ от величины $\sum_{j=1}^{4}|\psi_j|^2$

был конечен, т. е. чтобы

$$\int_0^\infty (|f|^2+|g|^2)\, r^2\, dr < \infty. \qquad (11.6.13)$$

Система (11.6.12) рассматривалась в § 10.17 для случая $V(r) = -Ze^2/r$. После исключения f получается уравнение второго порядка для g в формально самосопряженном виде. (Исключение g приводит к такому же уравнению для f.) Хотя это уравнение не является уравнением Штурма—Лиувилля из-за того, что параметр собственного значения $\lambda = E$ входит в него весьма сложным образом, было обнаружено, что некоторые понятия теории Штурма—Лиувилля вполне применимы. Радиус r меняется в интервале $(0, \infty)$, и было выяснено, что концевая точка $r=\infty$ всегда имеет тип предельной точки. Это значит, что ни для вещественного, ни для комплексного E не существует более одного независимого решения системы (11.6.12), такого, что интеграл (11.6.13) сходится. В самом деле, f и g асимптотически при $r \to \infty$ ведут себя или оба как $e^{\mu r}$, или оба как $e^{-\mu r}$, где $\mu = (E_0^2 - E^2)^{1/2}/(\hbar c)$. Концевая точка $r=0$ является регулярной особой точкой, а потому может быть исследована методом Фробениуса. Результат зависит от целого числа $k = \pm 1, \pm 2 \ldots$ и безразмерного параметра

$$\alpha = \alpha_0 Z = \frac{e^2}{\hbar c} Z \approx \frac{1}{137.037} Z \qquad (11.6.14)$$

(который не следует путать с матрицами $\alpha_1, \ldots, \alpha_4$). Показатель γ в решении вида степенного ряда

$$g(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+\gamma}$$

находится из определяющего уравнения и имеет вид

$$\gamma = -1 \pm \sqrt{k^2 - \alpha^2}.$$

На нижнем пределе интеграл (11.6.13) сходится при $\gamma > -3/2$ и расходится при $\gamma < -3/2$. Отсюда мы находим, что точка $r=0$ имеет тип предельной окружности при $k^2 = 1$ и $\sqrt{3/4} \leqslant \alpha < 1$ (и тогда нам требуется некоторое граничное условие при $r=0$) и тип предельной точки при иных значениях k^2 и α. (Мы не рассматриваем $\alpha \geqslant 1$.) На необходимость дополнительного условия для задач, подобных данной, указывал Кейс (1950 г.).

В качестве дополнительного условия мы примем

$$\iiint (1/r) \sum_{j=1}^{4} |\psi_j(\mathbf{x})|^2\, d^3\mathbf{x} < \infty, \qquad (11.6.15)$$

т. е. будем допускать лишь такие состояния ψ, для которых конечно математическое ожидание потенциальной энергии. (Тогда, разумеется, кинетическая энергия также имеет конечное математическое ожидание в стационарном состоянии, поскольку полная энергия E имеет определенное значение.) Интеграл (11.6.15) сходится при $\gamma > -1$ и расходится при $\gamma < -1$. Следовательно, это условие как раз относится к условиям того рода, которые служат для отбора одного из решений (11.6.12) в случае предельной окружности и не должны оказывать никакого влияния в случае предельной точки.

По-видимому, естественно предположить, что хотя теория Штурма—Лиувилля и не применима, оператор в (11.6.12) всегда самосопряжен для $0 \leqslant \alpha < 1$ на максимальной области определения с единственным ограничением (11.6.15).

В нерелятивистском случае лишние решения радиального уравнения, которые появлялись, когда концевая точка $r=0$ имела тип предельной окружности, исключались при рассмотрении полного гамильтониана, поскольку такие решения не принадлежали области определения лапласиана. Подобное происходит и здесь, но, к сожалению, возникают некоторые затруднения. Спросим себя: при каких значениях α (т. е. Z) решения ψ, найденные выше, принадлежат области определения невозмущенного гамильтониана H_0, заданной в (11.6.4)? Вблизи начала координат $r=0$ каждая компонента ψ, согласно (11.6.10), представляет собой r^γ, умноженное на тессеральную гармонику. Мы должны применять оператор H_0 с производными, рассматриваемыми в смысле теории распределений. Легко видеть, что для $\gamma > -2$ дифференцирование не дает какого-либо вклада типа дельта-функции, как в (11.3.5). Поэтому компоненты $H_0\psi$ представляют собой просто функции типа $r^{\gamma-1}$, умноженного на угловые множители, вблизи начала координат. Отсюда требование, чтобы $H_0\psi$ принадлежало пространству L^2, состоит в том, что интеграл

$$\int r^{2\gamma-2} r^2\, dr \tag{11.6.16}$$

должен сходиться при $r=0$, т. е. что $\gamma > -1/2$. К сожалению, при $\alpha \geqslant \sqrt{3/4}$ (т. е. $Z > 118$) это требование исключает оба решения радиальных уравнений (11.6.12), полученные методом Фробениуса. Отсюда следует что при $Z > 118$ оператор $H_0 + V$ не может быть самосопряженным на области определения H_0, а требует большей области, удовлетворяющей, однако, условию (11.6.15).

Теперь мы суммируем информацию о полном гамильтониане (11.6.5), данную в работах Като [1966], Вайдмана [1971], Рейто [1971], Густафсона и Рейто [1973], после предварительного замечания об области определения оператора потенциальной энергии V.

Из того, что ψ принадлежит области определения $\boldsymbol{D}(H_0)$ гамильтониана свободной частицы, следует, что для каждой компоненты ψ_j $|\nabla\psi_j|^2$ интегрируема в $\mathbb{R}^3$. Тогда известное неравенство

$$\iiint (1/r^2)\,|u|^2\, d^3\mathbf{x} \leqslant 4 \iiint |\nabla u|^2\, d^3\mathbf{x}, \qquad (11.6.17)$$

справедливое всегда, когда интеграл, стоящий в правой части, сходится, показывает, что ψ/r принадлежит L^2. Поэтому оператор V, представляющий собой умножение на $-Ze^2/r$, определен на области H_0. Като показал, что при $\alpha < 1/2$ оператор V является H_0-ограниченным оператором с H_0-гранью, меньшей единицы. Из теоремы 1 § 11.4 следует, что при $\alpha < 1/2$ $(Z \leqslant 68)$ оператор $H = H_0 + V$ самосопряжен и его область определения совпадает с $\boldsymbol{D}(H_0)$.

Далее было показано сначала, что при $\alpha < \sqrt{3/4}$ $(Z \leqslant 118)$ минимальный оператор $H_0 + V$, в качестве области определения которого взято $(C_0^\infty(\mathbb{R}^3))^4$, является существенно самосопряженным оператором, что вполне достаточно для многих целей, а затем установлено, что область определения самосопряженного варианта, т.е. замыкания минимального оператора, совпадает с областью $\boldsymbol{D}(H_0)$, заданной в (11.6.4), которая может быть охарактеризована так же как $(W^1)^4$, где W^1 — пространство Соболева $W^1(\mathbb{R}^3)$, описанное в § 5.11.

Для $\sqrt{3/4} \leqslant \alpha < 1$ оператор $H_0 + V$, как было указано выше, не является существенно самосопряженным оператором на области определения оператора H_0, но имеет индексы дефекта (1, 1) и, следовательно, нуждается в более широкой области определения. Согласно К. Густафсону (частное сообщение), и минимальный оператор $H_0 + V$ становится существенно самосопряженным, если область $(C_0^\infty(\mathbb{R}^3))^4$ расширить за счет функций, при $r \to 0$ стремящихся к бесконечности подобно $1/r$ (но не быстрее). Это согласуется с результатами, полученными нами для радиальных уравнений, и наводит на мысль о том, что если во всем интервале $0 \leqslant \alpha < 1$ гамильтониан Дирака H для водородоподобного атома определять как

$$\boldsymbol{D}(H) = \{\psi \in \boldsymbol{H}\colon\ T\psi \in \boldsymbol{H},\ (11.6.15) \text{ выполняется}\},$$
$$H\psi = T\psi,$$

где T — формальный оператор вида (11.6.5), то H самосопряжен; условие (11.6.5) заключается в том, что математическое ожидание потенциальной энергии в состоянии ψ конечно.

Упражнения

1. Докажите неравенство (11.16.17). *Указание.* Сначала покажите, что если $f(r)$ вещественна, принадлежит классу C^1 и стремится к нулю при больших

r, то

$$\int_0^\infty f(r)^2\,dr \leqslant 4\int_0^\infty r^2 f'(r)^2\,dr.$$

2. Пусть A и B — операторы в $L^2(0, 1)$, заданные так:

$$D(A)=\{f\in L^2\colon f''''\in L^2,\ f(0)=f'(0)=f(1)=f'(1)=0\},\quad Af=f'''';$$

$$D(B)=D(A),\quad Bf=-f''''+f''.$$

Покажите, что A и B самосопряжены, и найдите индексы дефекта оператора $A+B$.

3. Покажите, что $(\alpha\cdot k+\alpha_4)^2=(k^2+1)I$, где I — единичная (4×4)-матрица.

4. Проверьте, что (4×4)-матрицы $\alpha_1, \ldots, \alpha_4$, заданные (11.6.7) и (11.6.8), удовлетворяют соотношениям (11.6.2) и (11.6.3).

5. Покажите, что при $\sqrt{3/4}<\alpha<1$ и $k=\pm1$ индексы дефекта радиального оператора, заданного при помощи (11.6.12), равны (1, 1).

11.7. ЛАПЛАСИАН В ОГРАНИЧЕННОЙ ОБЛАСТИ

Допустим теперь, что Ω — ограниченная область (связное открытое множество) в $\mathbb{R}^3$, граница которой $\partial\Omega$ состоит из конечного числа кусочно гладких поверхностей и удовлетворяет условию внешнего конуса из § 6.4 (причина выбора $n=3$ вскоре прояснится). Оператор A_0 определяется как взятый со знаком минус лапласиан, действующий на достаточно гладкие функции $f(\mathbf{x})$, обращающиеся в нуль на границе:

$$\begin{aligned} D(A_0)&=\{f\in C(\overline{\Omega})\colon \nabla^2 f\in C(\Omega),\ f=0 \text{ на } \partial\Omega\},\\ A_0 f&=-\nabla^2 f \quad \text{для } f\in D(A_0), \end{aligned} \tag{11.7.1}$$

где $\overline{\Omega}$ обозначает замыкание Ω. Из формулы Грина

$$\int_\Omega (f\nabla^2 g-g\nabla^2 f)\,d^3\mathbf{x}=\int_{\partial\Omega}(f\nabla g-g\nabla f)\cdot\mathbf{n}\,d\mathcal{A},$$

где $\mathbf{n}=\mathbf{n}(\mathbf{x})$ — внешняя нормаль к $\partial\Omega$ в точке $\mathbf{x}$, следует, что A_0 — симметрический оператор. Мы покажем, что A_0 существенно самосопряжен в гильбертовом пространстве $L^2(\Omega)$. Достигается это установлением того, что $+i$ и $-i$ принадлежат резольвентному множеству (см. § 8.6) и что A_0 имеет чисто точечный спектр.

Согласно теории потенциала (см. § 6.4), с Ω связана некая функция Грина $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ и решением задачи

$$-\nabla^2 u=4\pi\rho \text{ в } \Omega,\quad u=0 \text{ на } \partial\Omega,\quad u \text{ непрерывна на } \overline{\Omega} \tag{11.7.2}$$

с заданной функцией $\rho=\rho(\mathbf{x})$, непрерывной на $\overline{\Omega}$, является

$$u(\mathbf{x})=\int_\Omega G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\rho(\mathbf{x}')\,d^3\mathbf{x}'. \tag{11.7.3}$$

Для $\mathbf{x}'\in\Omega$ функция $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ обращается в нуль при $\mathbf{x}\in\partial\Omega$ и

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')=1/|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|+g(\mathbf{x}, \mathbf{x}'),$$

где g — некоторая непрерывная функция. Особенность G достаточно слабая, так что

$$M\overset{\text{def}}{=}\sup_{(\mathbf{x})}\int_{\Omega} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')^2\, d^3\mathbf{x}' < \infty; \qquad (11.7.4)$$

см. ниже упражнение 1. [Это неверно при размерности, большей 3; с другой стороны, двумерный случай аналогичен данному — в нем G имеет логарифмическую особенность.]

На множестве $\boldsymbol{D}(G_0)$, заданном как $C(\Omega)$, уравнение

$$(G_0 f)(\mathbf{x})=\int_{\Omega} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')f(\mathbf{x}')\, d^3\mathbf{x},$$

определяет ограниченный оператор, так как из неравенства Шварца следует, что

$$\left|\int_{\Omega} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')f(\mathbf{x}')d^3\mathbf{x}'\right|^2 \leqslant M\|f\|^2,$$

а последующее интегрирование по $\mathbf{x}$ в Ω дает

$$\|G_0 f\|^2 \leqslant M\|f\|^2 \times \text{ объем } (\Omega).$$

Кроме того, функция Грина удовлетворяет равенству $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')=G(\mathbf{x}', \mathbf{x})$; следовательно, G_0 — симметрический оператор. Поскольку он также ограничен и определен на области, всюду плотной в L^2, его замыкание, которое мы назовем G, является самосопряженным оператором.

Резольвента оператора A_0 может быть выражена через G. Пусть g — любая функция, непрерывная на $\bar\Omega$, и пусть λ — любое невещественное число. Тогда уравнение

$$Gf-(4\pi/\lambda)f=-(1/\lambda)Gg \qquad (11.7.5)$$

имеет единственное решение f в L^2, так как $4\pi/\lambda$ невещественно и, следовательно, принадлежит резольвентному множеству G. Из приведенного ниже упражнения 2 вытекает, что Gf и Gg непрерывны, а значит, непрерывна и функция f; тогда в силу (11.7.2)

$$-\nabla^2[(4\pi/\lambda)f]=4\pi[f+(1/\lambda)g]. \qquad (11.7.6)$$

Это уравнение показывает, что $\nabla^2 f$ — непрерывная функция. Кроме того, f обращается в нуль на границе; это следует из (11.7.5), поскольку Gf и Gg обращаются в нуль на границе. Мы заключаем, что f принадлежит области определения оператора A_0. Следовательно, (11.7.6) можно записать в виде $A_0 f-\lambda f=g$, т. е.

$$f=(A_0-\lambda)^{-1}g.$$

Наконец, так как оператор G и резольвента $(G-4\pi/\lambda)^{-1}$ ограничены, из (11.7.5) следует, что $\|f\| \leqslant \mathrm{const} \cdot \|g\|$, и можно сделать вывод, что любое невещественное λ принадлежит резольвентному множеству оператора A_0, откуда следует, что A_0 существенно самосопряжен.

Оператор G является положительным интегральным оператором типа Фредгольма; известно (см. книгу Куранта и Гильберта), что G имеет чисто точечный спектр и что его собственные значения μ_i $(i=1, 2, \ldots)$ положительны и накапливаются лишь при 0. Если $Gf_i = \mu_i f_i$, то ясно, что $A_0 f_i = (4\pi/\mu_i) f_i$. Кроме того, если λ вещественно, но $4\pi/\lambda$ не равно ни одному μ_i, то (11.7.5) снова имеет решение; проведенные выше рассуждения показывают, что λ принадлежит резольвентному множеству оператора A_0.

Заключение. Оператор A_0 имеет чисто точечный спектр; его собственные значения λ_i положительны; $\lambda_i \to +\infty$ при $i \to \infty$.

Упражнения

1. Используя принцип максимума для гармонических функций, покажите, что

$$0 \leqslant G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') < \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \text{ для } \mathbf{x}, \mathbf{x}' \in \Omega.$$

Установите, что если Ω — ограниченная область, то существует такая постоянная M, что

$$\int G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')^2 \, d^3\mathbf{x}' \leqslant M \quad \text{для всех } \mathbf{x} \text{ в } \Omega.$$

2. Пусть $\{\varphi_k\}$ — последовательность Коши пробных функций, которая сходится в $L^2 = L^2(\Omega)$ к распределению $f \in L^2$. Покажите, что функции $(G\varphi_k)(\mathbf{x})$ равномерно сходятся при $k \to \infty$, а значит, Gf — непрерывная функция.