Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. А. Локшин, Многоэлектронный оператор Шрёдингера и колебательно-вращательный потенциал многоатомных молекул, *Функци. анализ и его прил.*, 1999, том 33, выпуск 1, 71–74

DOI: <https://doi.org/10.4213/faa342>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.80.253.173

26 апреля 2023 г., 16:25:55

Если в уравнении (1) имеются другие ненулевые слагаемые помимо F_4 , то требование сохранения их линейным преобразованием (3) уменьшает, как легко понять, размерность соответствующей группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cartan E.* Ann. Math. Pura Appl. (4), **11**, 17–90 (1931). 2. *Chern S. S., Moser J. K.* Acta Math., **133**, No. 3, 219–271 (1974). 3. *Burns D., Shneider S., Wells R. O.* Invent. Math., **46**, No. 3, 237–253 (1978). 4. *Webster S. M.* Math. Ann., **233**, 97–102 (1978). 5. *Ежов В. В.* УМН, **41**, вып. 3, 181–182 (1986). 6. *Winkelmann J.* The classification of 3-dimensional homogeneous complex manifolds. Lect. Notes in Math., vol. 1602, Springer-Verlag, 1995.

Воронежская государственная
архитектурно-строительная академия

Поступило в редакцию
26 марта 1997 г.

УДК 517.95

Многоэлектронный оператор Шрёдингера и колебательно-вращательный потенциал многоатомных молекул

© 1999. А. А. Локшин

Заметка посвящена выяснению условий, обеспечивающих в основном электронном состоянии (в приближении Борна–Оппенгеймера) неположительность локальных минимумов колебательно-вращательного потенциала многоатомных молекул.

1. Рассмотрим сначала записанное в атомных единицах стационарное уравнение Шрёдингера, описывающее движение системы из N электронов в поле K неподвижных ядер, расположенных в точках с координатами $R_\alpha \in \mathbb{R}^3$ ($\alpha = 1, \dots, K$),

$$H(R_1, \dots, R_K)\varphi \equiv \left[-\frac{1}{2} \Delta_x - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{|x_i - R_\alpha|} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|x_i - x_j|} \right] \varphi = E\varphi. \quad (1)$$

Здесь электронные координаты $x_1, \dots, x_N \in \mathbb{R}^3$ образуют прямоугольную систему координат в $\mathbb{R}^{3N}$, Δ_x — оператор Лапласа по всем $3N$ пространственным электронным координатам, $\varphi = \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_K)$, а $Z_1, \dots, Z_K$ — заряды ядер. Мы считаем, что оператор $H(R_1, \dots, R_K)$ действует в гильбертовом пространстве $L_2(\mathbb{R}_x^{3N})$ и что его область определения — это

$$D(H(R_1, \dots, R_K)) = W_2^2(L_2(\mathbb{R}_x^{3N})), \quad (2)$$

где $W_2^2(\mathbb{R}_x^{3N})$ — пространство Соболева функций, квадратично интегрируемых вместе со своими обобщенными производными до второго порядка включительно. Как известно [1], определенный таким образом оператор $H(R_1, \dots, R_K)$ самосопряжен и полуограничен снизу.

2. Пусть $\{R_\alpha^0\}$ — некоторая фиксированная конфигурация ядер и $\lambda > 0$ — параметр. Будем теперь считать, что в (1), (2)

$$R_\alpha = \lambda R_\alpha^0. \quad (3)$$

Оператор $H(R_1, \dots, R_k)$, параметры которого подчинены условию (3), будем обозначать через $H(\lambda)$. Предположим, что когда λ принадлежит некоторому интервалу Ω , нижняя грань спектра оператора $H(\lambda)$ есть собственное значение $E(\lambda)$:

$$E(\lambda) = \inf \sigma(H(\lambda)), \quad \lambda \in \Omega. \quad (4)$$

Сделаем в (1) замену переменных, положив $x_i = \lambda \xi_i$. Тогда вместо (1), (2), очевидно, получим

$$H_\xi(\lambda)\varphi = \left[-\frac{1}{2}\Delta_\xi - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{\lambda Z_\alpha}{|\xi_i - R_\alpha^0|} + \sum_{i < j}^N \frac{\lambda}{|\xi_i - \xi_j|} \right] \varphi = \lambda^2 E(\lambda) \varphi, \quad (5)$$

$$D(H_\xi(\lambda)) = W_2^2(\mathbb{R}_\xi^{3N}).$$

Здесь Δ_ξ — оператор Лапласа по переменным $\xi_i = (\xi_{i1}, \xi_{i2}, \xi_{i3})$, $i = 1, \dots, N$.

Итак, $F(\lambda) = \lambda^2 E(\lambda)$ является при $\lambda \in \Omega$ собственным значением и одновременно нижней гранью спектра полуограниченного снизу самосопряженного оператора $H_\xi(\lambda)$, линейно зависящего от параметра λ . Покажем, что отсюда следует выпуклость вверх функции $F(\lambda)$, $\lambda \in \Omega$. Будем для краткости обозначать нормированную собственную функцию оператора $H_\xi(\lambda)$, соответствующую собственному значению $F(\lambda)$, через $\varphi(\lambda)$ (вместо $\varphi(\xi_1, \dots, \xi_N; \lambda R_1^0, \dots, \lambda R_K^0)$). Тогда при $\lambda_1, \lambda_2 \in \Omega$, учитывая самосопряженность $H_\xi(\lambda)$ и тот факт, что в силу (4) $F(\lambda) = \inf \sigma(H_\xi(\lambda))$ при $\lambda \in \Omega$, имеем

$$\begin{aligned} F\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right) &= \left\langle H_\xi\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)\varphi\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right), \varphi\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right) \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{H_\xi(\lambda_1) + H_\xi(\lambda_2)}{2} \varphi\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right), \varphi\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right) \right\rangle \\ &\geq \frac{F(\lambda_1) + F(\lambda_2)}{2}. \end{aligned}$$

(Здесь $\langle \cdot, \cdot \rangle$ обозначает скалярное произведение в $L_2(\mathbb{R}_\xi^{3N})$.)

Итак, мы получили следующий результат.

ЛЕММА. Пусть выполнено условие (3), где $\{R_\alpha^0\}$ — фиксированный набор векторов из $\mathbb{R}^3$, а положительный параметр λ принадлежит некоторому интервалу Ω . Пусть, далее, при таких λ выполнено условие (4). Тогда при $\lambda \in \Omega$ функция $\lambda^2 E(\lambda)$ выпукла вверх.

3. Как известно из квантовой механики (см., например, [2]), при $N \geq 3$ величина $E = \inf \sigma(H)$ не является физически допустимым собственным значением электронной энергии, поскольку соответствующая полная собственная функция оператора $H(\lambda)$ (т.е. собственная функция, зависящая как от

пространственных, так и от спиновых координат электронов) не может удовлетворять условию антисимметричности относительно одновременной перестановки пространственных и спиновых координат произвольно взятой пары электронов. Однако мы все же сумеем перенести утверждение леммы на случай реально наблюдаемого низшего уровня электронной энергии, который будем обозначать через e .

4. Пусть Y_j , $j = 0, 1, \dots, [N/2]$, — набор из всех допустимых (т.е. состоящих из двух столбцов высоты $N - j$ и j) схем Юнга, соответствующих пространственным электронным координатам $x_1, \dots, x_N$ волновых функций задачи (1), и Γ_j — соответствующие неприводимые представления симметрической группы S_N . Пусть, далее, $\tilde{\pi}_j$ — подпространство функций из $D(H(\lambda))$, преобразующихся по представлению Γ_j . Положим $\tilde{\pi} = \tilde{\pi}_0 \oplus \dots \oplus \tilde{\pi}_{[N/2]}$. Обозначим, наконец, замыкание подпространства $\tilde{\pi}$ по норме $L_2(\mathbb{R}_x^{3N})$ через π . Нетрудно проверить, что подпространство π приводит оператор $H(\lambda)$. Действительно, π является инвариантным подпространством для оператора $H(\lambda)$ в силу инвариантности этого оператора относительно перестановок электронных пространственных координат. Кроме того [3], ортогональный проектор на π не выводит за пределы $D(H(\lambda))$. Мы будем обозначать сужение оператора $H(\lambda)$ на π через $H^\pi(\lambda)$. Ясно, что $H^\pi(\lambda)$ является самосопряженным полуограниченным снизу оператором (см. [4]). Теперь, действуя, как при доказательстве леммы, легко получаем следующее утверждение.

ТЕОРЕМА 1. Пусть

$$\inf \sigma(H^\pi(\lambda)) = e(\lambda), \quad \lambda \in \Omega, \quad (6)$$

где Ω — некоторый интервал, расположенный на положительной полуоси. Тогда при $\lambda \in \Omega$ функция $\lambda^2 e(\lambda)$ выпукла вверх.

ЗАМЕЧАНИЕ. В [4] показано, что для нейтральных молекул и положительных молекулярных ионов, т.е. при

$$\sum_{\alpha=1}^K Z_\alpha \geq N, \quad (7)$$

условие (6) выполнено для всех $\lambda > 0$ (и всех $R_1^0, \dots, R_K^0$), причем $e(\lambda)$ принадлежит дискретному спектру оператора $H^\pi(\lambda)$.

5. Будем теперь для определенности считать условие (7) выполненным. Запишем (в приближении Борна–Оппенгеймера) уравнение Шрёдингера, описывающее движение ядер молекулы, считая, что молекула находится в основном электронном состоянии:

$$\left[- \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_\alpha} \Delta_\alpha + U(R_1, \dots, R_K) \right] \Psi = \mu \Psi. \quad (8)$$

Здесь Δ_α — оператор Лапласа по пространственным координатам α -го ядра, M_α — масса α -го ядра, а потенциал U колебательно-вращательного

движения молекулы равен

$$U(R_1, \dots, R_K) = e(R_1, \dots, R_K) + \sum_{\alpha < \beta}^k \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}. \quad (9)$$

ТЕОРЕМА 2. *Предположим, что параметры Z_α и N оператора (1) удовлетворяют неравенству (7). Предположим, кроме того, что при $R_\alpha = R_\alpha^0$ ($\alpha = 1, \dots, K$) потенциал (9) имеет локальный минимум, причем в окрестности точки $(R_1^0, \dots, R_K^0)$ функция $U(R_1, \dots, R_K)$ дважды непрерывно дифференцируема. Тогда $U(R_1^0, \dots, R_K^0) \leq 0$.*

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Положим $U(\lambda) \equiv U(\lambda R_1^0, \dots, \lambda R_K^0)$. Тогда в силу (9)

$$U(\lambda) = e(\lambda) + \frac{1}{\lambda} \sum_{\alpha < \beta}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha^0 - R_\beta^0|}. \quad (10)$$

Из условия теоремы, очевидно, следует, что $U'(1) = 0$ и, кроме того, $U''(1) \geq 0$. Однако, согласно теореме 1, $(\lambda^2 e(\lambda))'' \leq 0$ при $\lambda = 1$ или, что то же самое в силу (10), $(\lambda^2 U(\lambda))'' \leq 0$ при $\lambda = 1$. Последнее неравенство удобно переписать в виде $2U(1) + 4U'(1) + U''(1) \leq 0$. Учитывая то, что было сказано выше о $U'(1)$ и $U''(1)$, легко получаем, что $U(1) \leq 0$. Теорема доказана.

6. Предположение о двукратной непрерывной дифференцируемости функции $U(R_1, \dots, R_K)$ в окрестности точки локального минимума, сделанное в теореме 2, является на самом деле излишним. Действительно, поскольку $\lambda \in \mathbb{R}^1$, собственные значения оператора $H^\pi(\lambda)$, принадлежащие дискретному спектру, могут быть занумерованы так, что они будут представлять собой вещественно-аналитические функции от λ , графики которых могут пересекаться (см. [5, с. 154, 483]). Поэтому геометрически очевидно, что точки излома на графике функции $\lambda^2 e(\lambda)$ не могут быть локальными минимумами этой функции.

Автор признателен А. И. Штерну за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рид М., Саймон Б. Методы современной математической физики. Т. 2. Гармонический анализ. Самосопряженность. Мир, М., 1978.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Наука, М., 1989.
3. Хаммермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. Мир, М., 1966.
4. Жислин Г. М., Мандель Е. Л. О спектре оператора энергии электронов молекулы в пространстве функций заданной симметрии. Теорет. и матем. физ., **1**, № 2, 295–302 (1969).
5. Като Т. Теория возмущений линейных операторов. Мир, М., 1972.

Московский государственный университет,
химический факультет

Поступило в редакцию
19 ноября 1997 г.