Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. М. Жислин, Спектр гамильтонианов псевдорелятивистских электронов молекул в пространствах функций перестановочной и точечной симметрии, *Функц. анализ и его прил.*, 2006, том 40, выпуск 2, 65–69

DOI: <https://doi.org/10.4213/faa7>

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: 54.224.60.19

26 апреля 2023 г., 13:03:28

Спектр гамильтонианов псевдорелятивистских электронов молекул в пространствах функций перестановочной и точечной симметрии*

© 2006. Г. М. Жислин

1. Введение. В настоящей заметке мы изучаем свойства псевдорелятивистских (ПР) гамильтонианов H_n систем Z_n , состоящих из n электронов в потенциальном поле k фиксированных ядер. Потенциальные части ПР операторов не релятивистские (НР), а кинетические — релятивистские. ПР операторы не локальны, и именно это порождает добавочные трудности при изучении их спектров по сравнению с НР операторами тех же систем. Несмотря на это, многие результаты, полученные ранее для НР систем Z_n и их операторов, были доказаны позднее для ПР операторов. В частности, существенный спектр ПР операторов H_n был найден без учета симметрии и с учетом перестановочной симметрии в [2] и с учетом вращательной — относительно групп $O^+(3)$ и $O(3)$ — симметрии при $k = 1$ в [3]. Структура дискретного спектра оператора H_n и спектральные асимптотики были найдены в тех же случаях для нейтральных и положительно заряженных систем [6, 5, 3]. Но для важного случая $k \geq 2$ (случай молекул с бесконечно тяжелыми ядрами) результаты о спектре с учетом вращательной симметрии (без спектральных асимптотик) были получены только для НР систем [4]. При $k \geq 2$ вращательная симметрия системы Z_n и гамильтониана H_n связана не с группой $O(3)$ (как при $k = 1$), а с некоторой (главным образом, конечной) подгруппой F_k из $O(3)$. Эта подгруппа определяется положением тождественных (друг другу) ядер; симметрия по отношению к группе F_k называется точечной симметрией.

Ниже рассматриваются ПР операторы H_n при любом $k \geq 1$ в пространствах функций, имеющих произвольные фиксированные типы перестановочной и *точечной* симметрии. Для этих операторов мы

- (а) находим положение существенного спектра (теорема 1);
- (б) получаем двусторонние оценки счетной функции дискретного спектра через счетные функции дискретного спектра некоторых двухчастичных НР операторов (теорема 3);
- (с) находим главный член спектральной асимптотики (теорема 4).

Автор искренне благодарит Международный институт математической физики им. Э. Шрёдингера (Вена) и лично проф. Ингвасона за приглашение в этот институт, где была выполнена значительная часть настоящего исследования.

2. Операторы. Пусть $Z_n = \{1, \dots, n\}$ — система n псевдорелятивистских электронов в потенциальном поле k ядер, имеющих бесконечные массы; $e < 0$ и m — заряд и масса электрона; $r_j = (x_j, y_j, z_j)$ — радиус-вектор j -го электрона, $j = 1, \dots, n$; $e_s > 0$ и $A_s = (A_{s1}, A_{s2}, A_{s3})$ — заряд и радиус-вектор s -го ядра, $s = 1, \dots, k$; $r = (r_1, \dots, r_n)$, $\mathbb{R}^{3n} = \{r\}$. ПР оператор энергии системы Z_n

*Работа поддержана грантом РФФИ 03-01-715.

может быть записан в виде

$$\mathcal{H}_n = K_n + V_n(r),$$

где

$$K_n = \sum_{i=1}^n K(i), \quad K(i) = \sqrt{-\Delta_i + m^2}, \quad \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2},$$

$$V_n(r) = e^2 \sum_{i < j; i, j}^{1, n} |r_i - r_j|^{-1} + \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^k e e_s |r_i - A_s|^{-1}. \quad (1)$$

Здесь мы выбрали систему единиц так, что постоянная Планка и скорость света равны 1. Операторы $K(i)$ не локальны в координатном пространстве; поэтому мы будем рассматривать их в импульсном представлении, где $K(i)$ превращаются в операторы умножения $\bar{K}(i)$; иными словами, фурье-образ значения $K(i) f(r_i)$ оператора $K(i)$ на функции $f(r_i)$ есть произведение $\bar{K}(i) \bar{f}(p_i)$, где $\bar{K}(i) = \sqrt{p_i^2 + m^2}$, $\bar{f}(p_i)$ — фурье-образ функции $f(r_i)$, p_i — импульс i -го электрона. Технически удобнее вместо операторов $\bar{K}(i)$ взять операторы $\hat{K}(i) = \bar{K}(i) - m$ и вместо K_n — оператор $\hat{K}_n = \sum_{i=1}^n \hat{K}(i)$; для потенциала $V_n(r)$ мы сохраняем форму (1). Таким образом, вместо оператора $\mathcal{H}_n$ мы будем изучать оператор

$$H_n = \hat{K}_n + V_n(r). \quad (2)$$

Известно [1], что оператор H_n ограничен снизу в $\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3n})$, если

$$e_s < -2/(\pi e), \quad s = 1, \dots, k, \quad (3)$$

где в выбранной системе единиц $e^2 = 137^{-1}$ — постоянная тонкой структуры, $e_s = -N_s e$, а N_s — номер в таблице Менделеева того элемента, ядро атома которого расположено в точке A_s .

Неравенства (3) будут справедливы при

$$N_s \leq 87, \quad s = 1, \dots, k; \quad (4)$$

далее мы всюду предполагаем, что неравенство (4) выполнено. Расширим (по Фридрихсу) оператор H_n с C_0^∞ до самосопряженного, сохраняя для полученного оператора обозначение H_n .

Наряду с H_n мы будем рассматривать оператор H_{n-1} системы $Z_{n-1} = \{1, \dots, n-1\}$, состоящей из $n-1$ электронов в потенциальном поле тех же ядер, что содержатся в Z_n . Этот оператор определяется аналогично оператору H_n , но в пространстве $\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3n-3})$, где $\mathbb{R}^{3n-3} = \{r'\}$, $r' = (r_1, \dots, r_{n-1})$.

3. Симметрия. Пусть $O^+(3)$ и W — группы вращений и инверсий в $\mathbb{R}^3$, $O(3) = O^+(3) \times W$ и F_k — такая подгруппа из $O(3)$, что преобразования g из F_k переводят тождественные ядра друг в друга. То есть для любого s , $1 \leq s \leq k$, и $g \in F_k$

$$g A_s = A_t, \quad (5)$$

где ядро с номером t тождественно ядру с номером s (т. е. $e_t = e_s$) и t зависит от s и g . Группа F_k называется группой точечной симметрии системы Z_n . Пусть S_n — группа перестановок n электронов, $G_k = S_n \times F_k$ и G есть одна из групп F_k , S_n , G_k . При $g \in G$ определим унитарные операторы T_g формулой

$$T_g \psi(r) = \psi(g^{-1}r), \quad \psi(r) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3n}), \quad g \in G.$$

Из (5) следует, что $T_g V_n(r) = V_n(r) T_g$, $g \in F_k$, где операторы T_g действуют на координаты электронов. Следовательно,

$$T_g H_n = H_n T_g, \quad g \in G_k = S_n \times F_k. \quad (6)$$

Пусть α , τ и $\sigma = (\alpha, \tau)$ суть типы неприводимых представлений групп S_n , F_k и G_k соответственно. Обозначим через γ типы неприводимых представлений $D_g^{(\gamma)}$ группы G ($\gamma = \alpha$ при $G = S_n$, $\gamma = \tau$ при $G = F_k$, $\gamma = (\alpha, \tau)$ при $G = G_k$) и через $P_n^{(\gamma)}$ проекторы в $\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3n})$ на подпространства $B_n^{(\gamma)} = P_n^{(\gamma)} \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3n})$ функций, которые преобразуются операторами T_g , $g \in G$, по представлениям типов γ (выражения для $P_n^{(\gamma)}$ известны [9]). В силу (6) подпространства $B_n^{(\gamma)}$ инвариантны относительно оператора H_n . Пусть тип γ фиксирован и $H_n^{(\gamma)}$ — ограничение оператора H_n на подпространство $B_n^{(\gamma)}$.

Наша цель — изучение спектра оператора $H_n^{(\gamma)}$ для $\gamma = \sigma = (\alpha, \tau)$, $G = G_k = S_n \times F_k$.

Опишем перестановочную симметрию состояний системы Z_{n-1} . Обозначим через α' типы неприводимых представлений группы S_{n-1} перестановок $n-1$ электронов. Пусть $P_{n-1}^{(\alpha')}$ — проектор на подпространство $B_{n-1}^{(\alpha')} = P_{n-1}^{(\alpha')} \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3n-3})$ функций $\varphi(r') \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3n-3})$, которые преобразуются операторами T_g , $T_g \varphi(r') = \varphi(g^{-1}r')$, $g \in S_{n-1}$, по представлениям типа α' группы S_{n-1} . Пусть $H_{n-1}^{(\alpha')}$ — ограничение оператора H_{n-1} на $B_{n-1}^{(\alpha')}$, $E_1(\alpha)$ — множество всех типов α' , для которых представление типа α' группы S_{n-1} содержится в представлении типа α группы S_n после сужения его с S_n на S_{n-1} ,

$$B_{n-1}(\alpha) = \sum_{\alpha' \in E_1(\alpha)} \oplus B_{n-1}^{(\alpha')}, \quad H_{n-1}(\alpha) = \sum_{\alpha' \in E_1(\alpha)} H_{n-1}^{(\alpha')}.$$

Оператор $H_{n-1}(\alpha)$ есть ограничение оператора H_{n-1} на подпространство $B_{n-1}(\alpha)$; положим

$$\mu_n^{(\alpha)} = \inf H_{n-1}(\alpha). \quad (7)$$

4. Результаты о существенном спектре. Пусть группа F_k конечна.

ТЕОРЕМА 1. Для любого $\sigma = (\alpha, \tau)$ существенный спектр $s_{\text{ess}}(H_n^{(\sigma)})$ оператора $H_n^{(\sigma)}$ состоит из всех точек луча $[\mu^{(\alpha)}, +\infty)$.

Теорема 1 означает, что для конечной группы F_k существенный спектр оператора $H_n^{(\alpha, \tau)}$ не зависит от τ и совпадает с существенным спектром оператора $H_n^{(\alpha)}$ [2]. Для бесконечных групп F_k утверждение теоремы 1 может выполняться или не выполняться в зависимости от F_k . Так, при $F_k = F_1 = O^+(3)$ теорема 1 верна, а при $F_k = F_1 = O(3)$ — нет [3]. Поясним причины этого. Пусть Γ — множество всех типов неприводимых представлений группы F_k , а $E_2(\tau)$ — множество тех τ' из Γ , для каждого из которых существует $\tau'' \in \Gamma$, такой, что

$$D_g^{(\tau')} \otimes D_g^{(\tau'')} \supseteq D_g^{(\tau)}, \quad g \in F_k \quad (8)$$

и

$$(a) \quad P^{(\tau')} \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3n-3}) \neq 0, \quad (b) \quad P^{(\tau'')} \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^3) \neq 0. \quad (9)$$

Пусть $E = \{\sigma' \mid \sigma' = (\alpha', \tau'), \alpha' \in E_1(\alpha), \tau' \in E_2(\tau)\}$. Из доказательства теоре-

мы 1 следует, что $\mu^{(\sigma)} := \inf_{s \in S} (H_n^{(\sigma)}) = \inf_{\sigma' \in E} \inf H_{n-1}^{(\sigma')}$ при любых F_k . Поэтому если $E_2(\tau) = \Gamma$, то $\mu^{(\sigma)} = \mu^{(\alpha)} = \inf H_{n-1}(\alpha)$. В частности, при конечных F_k и $F_k = O^+(3)$ выполняется равенство $E_2(\tau) = \Gamma$ [4] и теорема 1 верна. Однако при $F_k = O(3)$ для некоторых τ множество $E_2(\tau)$ не совпадает с Γ , ибо соотношение (9(a)) не верно при $\tau' = (0, -1)^1$ и $n = 3$, а соотношение (9(b)) не верно при $\tau'' = (l'', (-1)^{l''+1})$, $l'' = 0, 1, \dots$, так как четность сферических функций порядка l равна $(-1)^l$. Потому-то при $F_k = O(3)$, вообще говоря, $\mu^{(\sigma)} \neq \mu^{(\alpha)}$.

5. Результаты о дискретном спектре. Пусть далее группа F_k конечна и $Q_n = ne + \sum_{s=1}^k e_s$ — общий заряд системы Z_n .

ТЕОРЕМА 2. Пусть $Q_n \geq 0$. Тогда число $\mu_n^{(\alpha)} = \inf H_{n-1}(\alpha)$ есть точка дискретного спектра оператора $H_{n-1}(\alpha)$.

Обозначим через U собственное подпространство оператора $H_{n-1}(\alpha)$, отвечающее собственному значению $\mu^{(\alpha)}$. Так как $T_{g'} H_{n-1} = H_{n-1} T_{g'}$, $g' \in G'_k = S_{n-1} \times F_k$, то пространство U инвариантно относительно операторов $T_{g'}$. Очевидно, что $g' \rightarrow T_{g'}$ есть представление группы G'_k в U . Для простоты предположим, что это представление неприводимо, и обозначим его тип через σ'_0 . Так как $G'_k = S_{n-1} \times F_k$, то $\sigma'_0 = (\alpha'_0, \tau'_0)$ для некоторых типов α'_0 и τ'_0 неприводимых представлений групп S_{n-1} и F_k соответственно. Далее, для любых чисел $\varepsilon > 0$, $R > 0$ определим эффективные двухчастичные НР операторы

$$h_{\pm\varepsilon}(R) = \left(\frac{-1 \pm \varepsilon}{2m} \right) \Delta_n + (1 \pm \varepsilon) Q_{n-1} e |r_n|^{-1}, \quad (10)$$

которые рассматриваются на гладких функциях с носителями в области $|r_n| \geq R$. Пусть $h_{\pm\varepsilon}^{(\gamma)}(R)$ — ограничение оператора $h_{\pm\varepsilon}(R)$ на подпространство функций точечной симметрии γ . Наконец, для любого λ и произвольного самосопряженного оператора B обозначим через $N(\lambda, B)$ счетную функцию дискретного спектра $s_d(B)$ оператора B на полуоси $(-\infty, \lambda]$.

ТЕОРЕМА 3. Пусть $Q_n \geq 0$. Тогда дискретный спектр оператора $H_n^{(\sigma)}$ бесконечен при любом $\sigma = (\alpha, \tau)$ и для любых $\varepsilon > 0$, $\lambda_0 > 0$ существуют $R > 0$ и $C_i = C_i(\varepsilon, R)$, $i = 1, 2$, такие, что при любом λ , $0 < \lambda \leq \lambda_0$,

$$\begin{aligned} |\sigma| \sum_{\gamma \in \Gamma} b(\tau; \tau'_0, \gamma) |\gamma|^{-1} N(-\lambda, h_{-\varepsilon}^{(\gamma)}(R)) - C_1 \\ \leq N(\mu_n^{(\alpha)} - \lambda; H_n^{(\sigma)}) \leq |\sigma| \sum_{\gamma \in \Gamma} b(\tau; \tau'_0, \gamma) |\gamma|^{-1} N(-\lambda; h_{+\varepsilon}^{(\gamma)}(R)) + C_2, \end{aligned} \quad (11)$$

где множество Γ определено в разд. 4, $|\sigma| = |\alpha| |\tau|$, $|\alpha|$, $|\tau|$, $|\gamma|$ — размерности представлений типов σ , α , τ и γ и

$$b(\tau; \tau'_0, \gamma) = |F_k|^{-1} \sum_{g \in F_k} \chi_g^{(\tau'_0)} \chi_g^{(\gamma)} \bar{\chi}_g^{(\tau)}; \quad (12)$$

здесь $|F_k|$ — порядок группы F_k и $\chi_g^{(\delta)}$ — характер элемента g в представлении типа δ , $\delta = \gamma, \tau, \tau'_0$.

¹Напомним, что типы неприводимых представлений группы $O(3)$ суть пары (l, ω) , где l ($l = 0, 1, 2, \dots$) и ω ($\omega = \pm 1$) — типы неприводимых представлений групп $O^+(3)$ и W .

Теорема 3 дает двусторонние оценки счетной функции дискретного спектра n -частичного ПР оператора $H_n^{(\sigma)}$ через счетные функции дискретного спектра двухчастичных НР операторов (10). Используя эти оценки, мы получаем следующий итоговый результат.

ТЕОРЕМА 4. Пусть $Q_n \geq 0$. Тогда для любого $\sigma = (\alpha, \tau)$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0+0} N(\mu_n^{(\alpha)} - \lambda; H_n^{(\sigma)})(f(\lambda))^{-1} = |\sigma| |\tau| |\tau'_0| |F_k|^{-1}, \quad (13)$$

где $f(\lambda) = 6^{-1} 2^{-1/2} m^{1/2} |Q_{n-1} e|^3 \lambda^{-3/2}$ — главный член асимптотики счетной функции дискретного спектра ПР (и НР) оператора энергии водородоподобного иона с фиксированным ядром и зарядом Q_{n-1} .

6. Замечания. 1. Так как $s_{\text{ess}}(H_n^{(\alpha)}) = s_{\text{ess}}(H_n^{(\alpha, \tau)})$ в силу теоремы 1, то

$$s_d(H_n^{(\alpha)}) = \bigcup_{\tau \in \Gamma} s_d(H_n^{(\alpha, \tau)}). \quad (14)$$

Равенства (13), (14) описывают внутреннюю структуру дискретного спектра $s_d(H_n^{(\alpha)})$ по отношению к точечной симметрии. Кроме того, используя (13), (14), мы можем получить главный член спектральной асимптотики для оператора $H_n^{(\alpha)}$: суммируя равенства (13) по τ при $\sigma = (\alpha, \tau)$ и используя первую теорему Бернсайда, получим в силу (14), что

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0+0} N(\mu_n^{(\alpha)} - \lambda; H_n^{(\alpha)})(f(\lambda))^{-1} = |\alpha| |\tau'_0|. \quad (15)$$

Равенство (15) согласуется с [5], если рассматривать $|\tau'_0|$ как кратность неприводимого представления типа α'_0 в U .

2. Теорема 4 дает только главный член спектральной асимптотики аналогично [3, 5, 6], где мы учитывали симметрию по отношению к группам S_n , $S_n \times O^+(3)$, $S_n \times O(3)$ или вообще пренебрегали симметрией. Причины те же, что в [3, 5, 6]. А именно, при использовании геометрических методов для получения второго члена спектральной асимптотики аналогично тому, как это делается [8], необходимо (как минимум) знать суммируемость в $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3n-3})$ с подходящим весом функций из U (см. п. 5). К сожалению, подобные результаты есть лишь при $n = 1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lieb E., Yau H.-T. Comm. Math. Phys., **118**, 177–213 (1988).
2. Lewis R. T., Siedentop H., Vugalter S. Ann. Inst. H. Poincaré Phys. Théor. **67**, No. 1, 1–28 (1997).
3. Жислин Г. М. Докл. РАН, **397**, №1 (2004).
4. Жислин Г. М., Мандель Е. Л. Теор. матем. физ., **1**, №2, 295–301 (1969).
5. Жислин Г. М. Препринт НИРФИ №473, Н. Новгород, 2002.
6. Жислин Г. М., Вугальтер С. А. Изв. РАН, сер. матем., **66**, №1, 71–102 (2002).
7. Вугальтер С. А., Жислин Г. М. Теор. матем. физ., **21**, №2, 297–306 (1999).
8. Вугальтер С. А., Жислин Г. М. Труды ММО, **54**, 187–213 (1991).
9. Вигнер Е. Теория групп. ИЛ, М., 1961.