

РАСЩЕПЛЕНИЕ ВЫРОЖДЕННЫХ УРОВНЕЙ И УЧЕТ НЕСТРОГИХ РЕЗОНАНСОВ

А. Я. Цауне и В. Ф. Головки

Развивается общий формализм учета нестрогих резонансов в четырех первых порядках теории возмущений, основанный на переопределении гамильтониана нулевого приближения, переводящего почти вырожденные состояния в строго вырожденные, и на симметричных сдвигах взаимодействий, снимающих вырождение, в высшие порядки теории возмущений. Получены уравнения, определяющие расщепления вырожденных подпространств в разных порядках. Построен метод сдвигов взаимодействий и рассмотрены варианты снятия резонансов в различных порядках теории возмущений.

Наличие резонансов — группы относительно близко расположенных уровней энергии нулевого приближения — является почти стандартной ситуацией в колебательно-вращательной теории молекул. И его приходится учитывать практически во всех работах как теоретического плана, так и при проведении расчетов.

Имеется два общих подхода к применению теории возмущений в этом случае. Первый, идейно наиболее простой [1], заключается в переопределении части гамильтониана нулевого приближения $H^{(0)}$, лежащей в подпространстве резонансов, путем включения в него соответствующей части оператора возмущения и диагонализации полученной матрицы. Но диагонализация только в подпространстве резонансов (особенно при используемом в настоящее время «стандартном» [2] разбиении гамильтониана по порядкам малости) может не давать сдвига уровней, достаточного для дальнейшего применения регулярной теории, формулы которой к тому же теряют простоту из-за необходимости использования нового нулевого приближения. Поэтому такой подход практически не применяется в колебательно-вращательной задаче [3].

Второй общий подход базируется на таком переопределении $H^{(0)}$, при котором группа резонирующих (почти вырожденных) состояний становится точно вырожденной, с дальнейшим применением варианта вырожденной теории возмущений, идущего фактически от Ван Флека [4] и получившего дальнейшее развитие в ряде работ, из которых назовем [5-10]. Изучение резонансов в духе этой схемы не достигло, по нашему мнению, достаточной степени общности в настоящее время, так как [11-15].

1) выписываются уравнения для частных типов резонансов, но отсутствуют общие формулы в нескольких первых порядках теории возмущений;

2) сдвиг взаимодействия при переопределении $H^{(0)}$ проводится несимметрично по резонирующим уровням нулевого приближения, что приводит к несимметричным по соответствующим частотам выражениям матричных элементов;

3) отсутствуют общие выражения, позволяющие применять теорию возмущений в регулярном виде после снятия резонансов.

Целью настоящей работы является устранение указанных пробелов в теории возмущений для нестрогих (и строгих) резонансов.

Работа состоит из трех частей. В первой вводятся уравнения на собственные значения, определяющие расщепление вырожденного собственного подпространства в первых четырех порядках теории возмущений. Во второй этот формализм модифицируется для случая нестрогих резонансов с выбором порядка, в котором снимается резонанс при симметричном сдвиге взаимодействий. В третьей предлагаемый подход иллюстрируется примером одного простого типа резонанса.

I. Пусть в гильбертовом пространстве X задан оператор, представимый в виде

$$H(x) = H^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} x^k H^{(k)},$$

для которого отсутствует решение уравнения на собственные значения

$$[H(x) - E_s(x)] |s(x)\rangle = 0. \quad (1)$$

Самосопряженный оператор $H^{(0)}$ и симметричные операторы $H^{(k)}$ не обязательно ограничены.

При $x=0$ уравнение (1) превращается в

$$[H^{(0)} - E_s^{(0)}] |s\rangle = 0, \quad |s\rangle \in M_s = P_s X, \quad \dim M_s = n_s > 1,$$

где $E_s^{(0)}$ — n_s -кратно вырожденное собственное значение, а M_s и P_s — собственное подпространство и собственный ортопроектор, соответствующие $E_s^{(0)}$.

Будем считать, что существуют разложения

$$E_s(x) = E_s^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} x^k E_s^{(k)}, \quad |s(x)\rangle = |s\rangle + \sum_{k=1}^{\infty} |s^{(k)}\rangle x^k, \quad (2)$$

представляющие хотя бы асимптотически решение уравнения (1). Случаи, в которых это возможно, подробно изучаются в [16].

При переходе от $x=0$ к $x \neq 0$ подпространство M_s расщепляется на подпространства меньшей размерности и разложения (2) выполняются не для любых $|s\rangle$ из M_s , а лишь для специальным образом выбранных. Получим уравнения, определяющие этот выбор, т. е. уравнения, определяющие расщепления подпространства M_s . Но сначала введем для краткости следующие обозначения:

$$\mathcal{H}^{(2)} = H^{(2)} + H^{(1)} S_s H^{(1)}, \quad (3)$$

$$\mathcal{H}^{(3)} = H^{(3)} + H^{(1)} S_s H^{(2)} + H^{(2)} S_s H^{(1)} + H^{(1)} S_s (H^{(1)} - S_{sq}^{(1)}) S_s H^{(1)}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(4)} = & H^{(4)} + H^{(1)} S_s H^{(3)} + H^{(3)} S_s H^{(1)} + H^{(2)} S_s H^{(2)} + H^{(1)} S_s (H^{(1)} - E_{sq}^{(1)}) S_s H^{(2)} + \\ & + H^{(2)} S_s (H^{(1)} - E_{sq}^{(1)}) S_s H^{(1)} + H^{(1)} S_s (H^{(2)} - E_{sqr}^{(2)}) S_s H^{(1)} + \\ & + H^{(1)} S_s (H^{(1)} - E_{sq}^{(1)}) S_s (H^{(1)} - E_{sq}^{(1)}) S_s H^{(1)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Приведенная резольвента S_s [16] определяется уравнениями

$$(E_s^{(0)} - H^{(0)}) S_s = S_s (E_s^{(0)} - H^{(0)}) = I - P_s, \quad P_s S_s = S_s P_s = 0.$$

Вывод искомых условий расщепления подпространства M_s можно провести, используя метод, описанный в [17]. Тогда получим следующее.

Первое условие расщепления

$$P_s [H^{(1)} - E_{sq}^{(1)}] |sq\rangle = 0, \quad |sq\rangle = P_s |sq\rangle. \quad (6)$$

Второе условие расщепления

$$P_{sq} [\mathcal{H}^{(2)} - E_{sqr}^{(2)}] |sqr\rangle = 0, \quad |sqr\rangle = P_{sq} |sqr\rangle. \quad (7)$$

Третье условие расщепления

$$\begin{aligned} P_{sqr} \{ [\mathcal{H}^{(3)} + \mathcal{H}^{(2)} S_{sq}^{(2)} \mathcal{H}^{(2)} - E_{sqr}^{(3)}] |sqr\rangle = 0, \\ |sqr\rangle = P_{sqr} |sqr\rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Четвертое условие расщепления

$$P_{sgrt} \{ \mathcal{H}^{(4)} + H^{(2)} S_{sq}^{(s)} \mathcal{H}^{(3)} + \mathcal{H}^{(3)} S_{sq}^{(s)} \mathcal{H}^{(2)} + \\ + \mathcal{H}^{(2)} S_{sq}^{(s)} (\mathcal{H}^{(2)} - E_{sq}^{(2)}) S_{sq}^{(s)} \mathcal{H}^{(2)} \} - E_{sgrtu}^{(4)} |sgrtu\rangle = 0, \quad (9) \\ |sgrtu\rangle = P_{sgrt} |sgrtu\rangle.$$

Каждое из этих условий имеет вид уравнения на собственные значения, определяющего поправку к уровню энергии $E_s^{(0)}$ и уточняющего выбор исходных собственных векторов в M_s . Таким образом, первое выражение (2) принимает вид

$$E_s(x) = E_s^{(0)} + x E_{sq}^{(1)} + x^2 E_{sqr}^{(2)} + x^3 E_{sgrt}^{(3)} + x^4 E_{sgrtu}^{(4)}$$

а вся совокупность условий разложения определяет системы вложенных подпространств

$$M_s \supset M_{sq} \supset M_{sqr} \supset M_{sgrt} \supset M_{sgrtu}$$

и соответствующих им ортопроекторов, так что

$$M_{sq} = P_{sq} X, \quad M_{sqr} = P_{sqr} X, \quad M_{sgrt} = P_{sgrt} X, \quad M_{sgrtu} = P_{sgrtu} X.$$

В третьем и четвертом условиях появляется новая приведенная резольвента $S_{sq}^{(s)}$, определяемая уравнениями

$$P_s [E_{sq}^{(1)} - H^{(1)}] S_{sq}^{(s)} = S_{sq}^{(s)} [E_{sq}^{(1)} - H^{(1)}] P_s = P_s - P_{sq}, \\ P_s S_{sq}^{(s)} = S_{sq}^{(s)} P_s = S_{sq}^{(s)}, \quad P_{sq} S_{sq}^{(s)} = S_{sq}^{(s)} P_{sq} = 0.$$

Очевидно, что индексы s, q, r, \dots нумеруют систему вложенных подпространств и принадлежащих им собственных векторов.

Отметим, что введенный выше процесс расщепления соответствует процессу «редукции», описанному в [16]. Легко также показать, что уравнения (6)–(8) эквивалентны соответствующим выражениям из [7, 8].

II. Переходим к построению формул теории возмущений для резонансов. Пусть имеется совокупность $\{E_{s(i)}^{(0)}\}_{i=1}^{n_s}$ близко расположенных уровней энергии, для каждого из которых имеет место уравнение на собственные значения

$$[H^{(0)} - E_{s(i)}^{(0)}] |s(i)\rangle = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n_s.$$

Строим подпространство M_s , натянутое на соответствующие нормированные собственные векторы

$$M_s = P_s X, \quad P_s = \sum_{i=1}^{n_s} P_{s(i)}, \quad P_{s(i)} = |s(i)\rangle \langle s(i)|.$$

В соответствии с принятой схемой теории возмущений переопределяем гамильтониан нулевого приближения, вводя

$$H_1^{(0)} = H^{(0)} - \left\{ P_s H^{(0)} P_s - \frac{1}{n_s} [\text{tr} (P_s H^{(0)} P_s)] P_s \right\}.$$

Так как tr — след оператора, то, используя обозначение

$$\mathcal{E}_s^{(0)} = \frac{1}{n_s} \text{tr} (P_s H^{(0)} P_s) = \frac{1}{n_s} \sum_{i=1}^{n_s} E_{s(i)}^{(0)},$$

получаем

$$H_1^{(0)} = H^{(0)} - \sum_{i=1}^{n_s} \delta E_{s(i)}^{(0)} P_{s(i)},$$

где

$$\delta E_{s(i)}^{(0)} = E_{s(i)}^{(0)} - \mathcal{E}_s^{(0)}.$$

Очевидно, что оператор $H_1^{(0)}$ обладает n_s -кратно вырожденным собственным значением $\mathcal{E}_s^{(0)}$ с собственным подпространством $M_s = P_s X$ и может быть положен в основу теории возмущений, описанной в первом разделе, что и делается везде без дополнительной оговорки. Также очевидно, что изменение указанных собственных значений при переходе от $H^{(0)}$ к $H_1^{(0)}$ не затрагивает соответствующих собственных векторов.

Дальнейшее развитие теории возмущений для резонансов зависит от того, в каком порядке предполагается провести расщепление подпространства M_s . Рассмотрим несколько вариантов.

1. Расщепление проводится в первом порядке. Переопределяем $H^{(1)}$, вводя

$$H_1^{(1)} = H^{(1)} + \left\{ P_s H^{(0)} P_s - \frac{1}{n_s} [\text{tr} (P_s H^{(0)} P_s)] P_s \right\}.$$

Первое условие расщепления (6) приобретает вид

$$P_s [H_1^{(1)} - E_{sq}^{(1)}] |sq\rangle = 0, \quad |sq\rangle = P_s |sq\rangle.$$

Предположим, что при этом происходят все возможные в данной задаче расщепления M_s и что расстояния между расщепленными уровнями достаточно велики (в противном случае не имеет смысла проводить расщепления в первом порядке). Тогда поправки более высоких порядков к энергии получаются путем скалярного умножения на $\langle sq |$ уравнения (7)–(11), что дает

$$\begin{aligned} E_{sq}^{(2)} &= \langle sq | \mathcal{H}^{(2)} | sq \rangle, \\ E_{sq}^{(3)} &= \langle sq | [\mathcal{H}^{(3)} + \mathcal{H}^{(2)} S_{sq}^{(s)} \mathcal{H}^{(2)}] | sq \rangle, \\ E_{sq}^{(4)} &= \langle sq | [\mathcal{H}^{(4)} + \mathcal{H}^{(2)} S_{sq}^{(s)} \mathcal{H}^{(3)} + \mathcal{H}^{(3)} S_{sq}^{(s)} \mathcal{H}^{(2)} + \\ &+ \mathcal{H}^{(2)} S_{sq}^{(s)} (\mathcal{H}^{(2)} - E_{sq}^{(2)}) S_{sq}^{(s)} \mathcal{H}^{(2)}] | sq \rangle. \end{aligned}$$

При этом $H^{(1)}$ везде заменяется на $H_1^{(1)}$.

2. Пусть расщепления, которые могут быть достигнуты в первом порядке, малы. Тогда нужно перенести расщепление во второй порядок. Для этого переопределяем $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$, вводя

$$H_2^{(1)} = H^{(1)} - \left\{ P_s H^{(1)} P_s - \frac{1}{n_s} [\text{tr} (P_s H^{(1)} P_s)] P_s \right\}, \quad (10)$$

$$H_1^{(2)} = H^{(2)} + \left\{ P_s (H^{(0)} + H^{(1)}) P_s - \frac{1}{n_s} [\text{tr} (P_s (H^{(0)} + H^{(1)}) P_s)] P_s \right\}.$$

Подставляя $H_2^{(1)}$ в (6), получаем поправку первого порядка

$$E_s^{(1)} = \frac{1}{n_s} \text{tr} (P_s H^{(1)} P_s).$$

А условие расщепления второго порядка имеет вид (7), т. е.

$$P_s [\mathcal{H}^{(2)} - E_{sq}^{(2)}] |sq\rangle = 0, \quad |sq\rangle = P_s |sq\rangle, \quad (11)$$

где $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$ в (3) заменены на $H_2^{(1)}$ и $H_1^{(2)}$ соответственно.

Пусть при этом происходят все возможные расщепления M_s . Тогда поправки третьего и четвертого порядков к энергии получаются из (8) и (9) путем скалярного умножения на $\langle sq |$, что дает

$$E_{sq}^{(3)} = \langle sq | \mathcal{H}^{(3)} | sq \rangle, \quad E_{sq}^{(4)} = \langle sq | \mathcal{H}^{(4)} | sq \rangle. \quad (12)$$

При этом $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$ в (4) и (5) заменяются на $H_2^{(1)}$ и $H_1^{(2)}$ соответственно. Слагаемые в (8) и (9), не входящие в (12), обращаются в нуль.

3. Если расщепление, полученное во втором порядке, недостаточно велико, то переносим этот процесс в третий порядок. Для этого переопределяем $H^{(1)}$, $H^{(2)}$, $H^{(3)}$, вводя вместо $H^{(1)}$ оператор $H_2^{(1)}$ (10) и

$$\left. \begin{aligned} H_2^{(2)} &= H^{(2)} - \left\{ P_s \mathcal{H}_1^{(2)} P_s - \frac{1}{n_s} [\text{tr} (P_s \mathcal{H}_1^{(2)} P_s)] P_s \right\}, \\ H_1^{(3)} &= H^{(3)} + \left\{ P_s (H^{(0)} + H^{(1)} + \mathcal{H}_1^{(2)}) P_s - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{n_s} [\text{tr} (P_s (H^{(0)} + H^{(1)} + \mathcal{H}_1^{(2)}) P_s)] P_s \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где

$$\mathcal{H}_1^{(2)} = H^{(2)} + H_2^{(1)} S_s H_2^{(1)}. \quad (14)$$

В этом случае поправка первого порядка определяется формулой (11), а второго приобретает вид

$$E_s^{(2)} = \frac{1}{n_s} \text{tr} [P_s (H^{(2)} + H^{(1)} S_s H^{(1)}) P_s], \quad (15)$$

а условие расщепления третьего порядка выглядит так:

$$P_s [\mathcal{H}^{(3)} - E_s^{(3)}] |sq\rangle = 0, \quad |sq\rangle = P_s |sq\rangle,$$

где в выражении (4) вместо $H^{(1)}$, $H^{(2)}$, $H^{(3)}$ подставлены введенные здесь $H_2^{(1)}$, $H_2^{(2)}$, $H_1^{(3)}$ соответственно.

Принимая, что все возможные расщепления M_s при этом завершаются, получаем из (9) поправку четвертого порядка для энергии

$$E_{sq}^{(4)} = \langle sq | \mathcal{H}^{(4)} | sq \rangle,$$

где в (5) проведены все указанные выше замены операторов $H^{(1)}$, $H^{(2)}$, $H^{(3)}$.

4. Пусть расщепление желательнее провести в четвертом порядке. Тогда замены

$$H^{(1)} \rightarrow H_2^{(1)}, \quad H^{(2)} \rightarrow H_2^{(2)}$$

проводим в соответствии с (10) и (13), а $H^{(3)}$ и $H^{(4)}$ заменяем на

$$\begin{aligned} H_2^{(3)} &= H^{(3)} - \left\{ P_s \mathcal{H}_1^{(3)} P_s - \frac{1}{n_s} [\text{tr} (P_s \mathcal{H}_1^{(3)} P_s)] P_s \right\}, \\ H_2^{(4)} &= H^{(4)} + \left\{ P_s (H^{(0)} + H^{(1)} + \mathcal{H}_1^{(2)} + \mathcal{H}_1^{(3)}) P_s - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{n_s} [\text{tr} (P_s (H^{(0)} + H^{(1)} + \mathcal{H}_1^{(2)} + \mathcal{H}_1^{(3)}) P_s)] P_s \right\}, \end{aligned}$$

где $\mathcal{H}_1^{(2)}$ — см. (14) и

$$\mathcal{H}_1^{(3)} = H^{(3)} + H_2^{(1)} S_s H_2^{(2)} + H_2^{(2)} S_s H_2^{(1)} + H_2^{(1)} S_s (H_2^{(1)} - E_s^{(1)}) S_s H_2^{(1)}.$$

Теперь поправки первого и второго порядков определяются формулами (11) и (15) соответственно, а третьего — из выражения

$$E_s^{(3)} = \frac{1}{n_s} \text{tr} (P_s \mathcal{H}^{(3)} P_s).$$

Условие расщепления четвертого порядка (9) приобретает вид

$$P_s [\mathcal{H}^{(4)} - E_s^{(4)}] |sq\rangle = 0, \quad |sq\rangle = P |sq\rangle,$$

где в выражении (5) для $\mathcal{H}^{(4)}$ проведены все указанные выше замены операторов $H^{(1)}$, $H^{(2)}$, $H^{(3)}$, $H^{(4)}$.

III. В качестве примера, иллюстрирующего предлагаемый метод, приводим выражение недиагонального матричного элемента субматрицы резонанса Дарлинг-Деннисона, возникающего в нелинейных симметричных молекулах типа XU_2 и снимающегося во втором порядке теории

возмущений посредством (7). При этом используется стандартное [2] распределение членов гамильтониана по порядкам малости. Тогда

$$\langle v_1, v_2, v_3 | \mathcal{H}^{(2)} | v_1 - 2, v_2, v_3 + 2 \rangle = \left\{ -\frac{1}{4} B_e^{(y)} (\tau_{1,3}^{(y)})^2 \frac{(\omega_1 + \omega_3)^2}{\omega_1 \omega_3} + \frac{1}{4} k_{1133} + \right. \\ \left. + \frac{3}{4} \frac{k_{111} k_{133} \omega_1}{\omega_3 (2\omega_1 + \omega_3)} - \frac{k_{133}^2}{2\omega_3} + \frac{1}{4} \frac{k_{112} k_{233} \omega_2}{(\omega_1 + \omega_3)^2 - \omega_2^2} \right\} [(v_1 - 1) v_1 (v_3 + 1) (v_3 + 2)]^{1/2}.$$

Здесь предполагается, что ось OY перпендикулярна плоскости молекулы, а определение силовых постоянных k соответствует [12]. Видно, что это выражение более симметрично зависит от ω_1 и ω_3 , чем соответствующие выражения в [11, 12] и переходит в последнее, если в фигурной скобке отбросить первое слагаемое и считать резонанс строгим ($\omega_1 = \omega_3$). В связи с указанным первым слагаемым заметим попутно, что аналогичный член в [18] содержит опisku и должен быть заменен приведенным выше выражением. Что касается различия в остальных членах недиагонального элемента у нас и у [18], то подробный анализ, проведенный на основе нашего подхода, показывает возможность неоднозначности в определении этих элементов во всех типах резонансов. Результаты изучения этого вопроса будут опубликованы позже.

В заключение отметим, что предложенный выше формализм является весьма общим и легко конкретизируется для любых типов резонансов.

Литература

- [1] В. А. Фо к. Начала квантовой механики. «Наука», М., 1976.
- [2] I. M. Mills. In: «Molecular Spectroscopy. Modern Research», Academ. Press, Inc., 1972.
- [3] А. Я. Ц а у н е. Опт. и спектр., 44, 678, 1978.
- [4] J. H. Van Vlesk. Phys. Rev., 33, 467, 1929.
- [5] К. Фридрихс. Возмущение спектра операторов в гильбертовом пространстве. «Мир», М., 1969.
- [6] В. Kirtman. J. Chem. Phys., 49, 3890, 1968.
- [7] J. O. Hirschfelder. Intern. J. Quant. Chem., 3, 731, 1969.
- [8] J. O. Hirschfelder, P. R. Certain. J. Chem. Phys., 60, 1118, 1974.
- [9] D. J. Klein. J. Chem. Phys., 61, 786, 1974.
- [10] G. Amat, H. H. Nielsen. J. Chem. Phys., 27, 845, 1957.
- [11] B. T. Darling, D. M. Dennison. Phys. Rev., 57, 128, 1940.
- [12] H. H. Nielsen. Rev. Mod. Phys., 23, 90, 1951; Handbuch der Physik, B.37/1, 173, 1959.
- [13] G. Amat, M. Goldsmith. J. Chem. Phys., 23, 1171, 1955.
- [14] G. Amat, M. Pimbert. J. Mol. Spectr., 16, 278, 1965.
- [15] Z. Cihla, A. Chedin. J. Mol. Spectr., 40, 337, 1971.
- [16] Т. К а т о. Теория возмущений линейных операторов. «Мир», М., 1972.
- [17] А. Я. Ц а у н е. Изв. вузов, физика, № 3, 74, 1971; № 3, 72, 1972.
- [18] A. Barbe, C. Secroun, P. Jouve. J. Mol. Spectr., 49, 171, 1974.

Поступило в Редакцию 25 августа 1979 г.