

© 2010 г.

В. А. Малышев*, Р. А. Минлос†

ОБ ОЦЕНКАХ ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ДВУМЯ АТОМАМИ

Рассматривается квантовая система, состоящая из двух электронов в кулоновском поле двух неподвижных ядер, причем ядра находятся на фиксированном расстоянии, которое считается параметром задачи. Методами спектральной теории получены оценки энергии основного состояния системы как функции расстояния между ядрами. Часть результатов получена в предположении малости константы кулоновского взаимодействия между разными атомами. Обсуждается важность проведенного исследования для квантовой химии.

Ключевые слова: спектр оператора Шредингера, квантовая химия, молекула водорода.

1. ВВЕДЕНИЕ

Статья посвящена одной математической проблеме – получению детальной информации о структуре решений в ограниченной квантовой задаче четырех тел. Эта задача является первой задачей в круге проблем, связанных с фундаментальным вопросом квантовой химии: что такое взаимодействие между атомами? Подобные задачи всегда были в стороне от основного пути развития теории и не привлекали достаточного внимания математиков, несмотря на то что они тесно связаны с двумя глубоко исследованными разделами спектрального анализа операторов Шредингера – теорией рассеяния и теорией связанных состояний.

Общепринято, что атомы следует трактовать исключительно на квантовом уровне. Для одноэлектронных атомов и ионов связанные состояния находятся явно, а для многоэлектронных атомов существует множество приближенных методов для их оценки. Казалось бы, естественно и молекулы рассматривать как чисто квантовые системы, состоящие из нескольких ядер и электронов. Одно из препятствий этому – сложность вычислений, даже для молекулы или иона водорода нет явных вычислений собственных функций и собственных значений. Иначе говоря, для молекул ситуация существенно иная, она напоминает положение в небесной механике, где

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия.
E-mail: malyshev2@yahoo.com

†Институт проблем передачи информации им. А. А. Харкевича РАН, Москва, Россия.
E-mail: minl@iitp.ru

задача трех тел также не поддается решению в явном виде. Такая ситуация привела к странному смешению приближенных квантовых и классических подходов в физике молекул. Более того, наряду с давно существовавшей и полностью вычислительной квантовой химией возникли новые растущие вычислительные науки, такие как молекулярная динамика или молекулярная механика, которые моделируют большую молекулу как систему классических частиц с некоторыми искусственно вводимыми двухчастичными потенциалами. Вопрос о том, откуда берутся эти потенциалы, а также более общий вопрос, откуда берутся различные потенциалы, используемые на микроуровне в статистической физике (например, потенциал Леннарда-Джонса и квадратичный потенциал гармонических осцилляторов) при выводе макроскопических свойств вещества, на математическом уровне остаются открытыми. Между тем, единственным фундаментальным “законным” потенциалом является кулоновский потенциал (если пренебречь магнитными свойствами и спином). Естественно спросить, можно ли вывести это многообразие потенциалов из кулоновского. Хотя, безусловно, этот вопрос широко обсуждался в физике, нам неизвестны строгие результаты на этот счет.

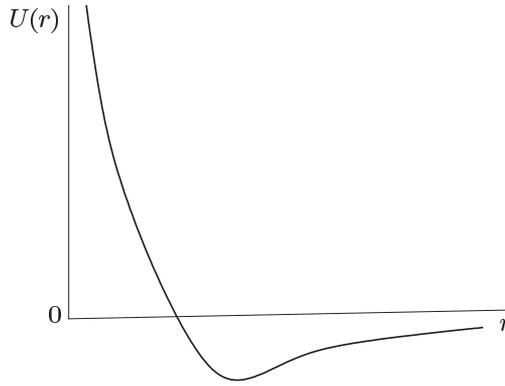
Есть и другие близкие вопросы, на которые нет ответов. Так, химики, а также физики (см., например, [1]) рассматривают атомы как составные, но не теряющие своей индивидуальности части молекул. Возникает естественный вопрос: что значит, что в системе ядер и электронов выделены атомы? Другой вопрос – возможно ли дать точные определения разным видам химической связи, таким как ковалентная, ионная, водородная и т.д.

Обычно используемый в физике и квантовой химии подход (см., например, [2]–[4]) состоит в следующем. Для двух нейтральных атомов с Z_1 и Z_2 электронами соответственно рассматривается ограниченная задача, где соответствующие ядра закреплены на расстоянии x друг от друга, и вычисляется наименьшее собственное значение $E(x)$ системы $Z_1 + Z_2$ электронов в поле двух неподвижных ядер. Тогда под энергией взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии x , понимается величина

$$U(x) = E(x) - E_{0,1} - E_{0,2} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|x|}, \quad (1)$$

где $E_{0,i}$ – энергия основного состояния атома i , $Z_i e$ – заряд ядра i , а последний член соответствует кулоновскому взаимодействию ядер. Часть наших результатов относится к случаю $Z_1 = Z_2 = 1$, а в остальном вводится малая константа α перед кулоновским взаимодействием между разными атомами.

Прежде всего возникает вопрос о разумности самого определения. Если это определение (как-то усредненное по x) выглядит естественным для связанных состояний, т.е. для двухатомных молекул, то априори совершенно неясно, как это связано с рассеянием или вообще с относительной динамикой двух атомов. Обоснование последнего обычно связывается с адиабатическим приближением Борна–Оппенгеймера. Физической литературы на этот счет очень много (см., например, [5]), математическое обоснование получено лишь в рамках квазиклассического приближения (см., например, [6]–[9]).



Типичный вид взаимодействия

Следующий вопрос – о качественном поведении функции $U(x)$ – решался в рамках компьютерных вычислений, поскольку даже в случае закрепленных ядер есть нерешенные проблемы: если в небесной механике ограниченная задача трех тел имеет решения, то в квантовом случае это не так (см., однако, [10] для случая одного электрона в поле двух ядер).

В настоящей статье рассматривается система двух атомов водорода, т.е. $Z_1 = Z_2 = 1$. Мы доказываем несколько результатов, подтверждающих типичный вид взаимодействия, приводимый во многих монографиях по квантовой химии (см., например, [2]) и изображенный на рисунке. Заметим, что потенциал Леннарда-Джонса

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right),$$

где $\epsilon, \sigma > 0$ – параметры, имеет такое же качественное поведение. Последняя формула, конечно, не может быть выведена в точности, и, в частности, не может быть получен такой быстрый рост в нуле; поэтому речь может идти о качественном поведении. Следующие три особенности являются фундаментальными: скорость возрастания в нуле, скорость убывания в бесконечности, существование единственного минимума.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассмотрим квантовую систему, состоящую из двух ядер (протонов), закрепленных в точках 0 и x пространства \mathbb{R}^3 , и двух электронов в поле этих ядер. Пусть y – положение первого электрона, а $x + z$ – положение второго. Гамильтониан системы в пространстве $\mathbf{H} = L_2(\mathbb{R}^6) = L_2(\mathbb{R}^3) \otimes L_2(\mathbb{R}^3)$ равен

$$H = H(\alpha, x) = H_{0,y} \otimes 1 + 1 \otimes H_{0,z} + \alpha V(y, z),$$

где

$$H_{0,y} = -\Delta_y - \frac{1}{|y|}, \quad H_{0,z} = -\Delta_z - \frac{1}{|z|}$$

– гамильтонианы атомов водорода с закрепленными ядрами в точках 0 и x соответственно.

Взаимодействие между частицами разных атомов дается оператором умножения на функцию

$$V(y, z) = V_x(y, z) = \frac{1}{|x|} - \frac{1}{|x - y|} - \frac{1}{|x + z|} + \frac{1}{|x - y + z|},$$

где мы считаем заряды протона и электрона равными +1 и –1 соответственно. Параметр $\alpha \geq 0$ в физическом случае равен единице.

Если через $E_0/2$ обозначить энергию основного состояния атома водорода, то $H(0, x)$ также имеет единственное невырожденное связанное состояние Ψ_0 с энергией $E_0 = E_0(x)$, которая, конечно, не зависит от x . Хорошо известно [11], что основное состояние атома водорода определяется волновой функцией (мы считаем, что ядро находится в точке 0)

$$\varphi(y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|y|} \in L^2(\mathbb{R}^3) \quad (2)$$

и, следовательно,

$$\Psi_0 = \varphi(y)\varphi(z) = \frac{1}{\pi} e^{-|y|-|z|}. \quad (3)$$

Заметим, что слагаемое $\alpha/|x|$ в гамильтониане есть постоянное число, и удобно формулировать некоторые утверждения в терминах гамильтониана с исключенным взаимодействием между ядрами

$$H_{\text{electron}} = H_{\text{electron}}(\alpha, x) = H - \alpha \frac{1}{|x|},$$

т.е. гамильтониана системы двух электронов в поле двух ядер.

Приведем сначала известные факты относительно гамильтониана H_{electron} :

1) H_{electron} самосопряжен в существенном на C_0^∞ для всех x и всех α и ограничен снизу, причем равномерно по x при заданном α (см. теоремы X.12, X.15, X.16 в [12]; см. также [6]);

2) для $\alpha > 0$ существенный спектр H_{electron} заполняет полуось $[\mu, \infty)$, где $\mu = \mu(\alpha, x) < 0$, а дискретный спектр состоит из бесконечного числа собственных значений на отрезке $[E_\alpha^{\text{electron}}(x), \mu)$, сходящихся к μ (см. [13]), где $E_\alpha^{\text{electron}}(x)$ – нижняя грань спектра гамильтониана $H_{\text{electron}}(\alpha, x)$ – является наименьшим собственным значением H_{electron} , причем оно невырожденно (см. [12], [14], [15]).

Наименьшее собственное значение H обозначим

$$E_\alpha(x) = E_\alpha^{\text{electron}} + \alpha \frac{1}{|x|}.$$

Оно важно для определения взаимодействия между атомами, которое в соответствии с формулой (1) определяется как

$$U(x) = U^{(\alpha)}(x) = E_\alpha(x) - E_0(x) = E_\alpha(x) - E_0.$$

Ввиду сферической симметрии $E_\alpha(x) = E_\alpha(r)$, т.е. $E_\alpha(x)$ зависит лишь от $r = |x|$, и мы будем использовать оба обозначения там, где это не приведет к недоразумению.

Нетрудно убедиться, что при фиксированном x семейство операторов $H(\alpha, x)$ является целым аналитическим семейством (в смысле Като) в окрестности точки $\alpha = 0$ (см. теоремы X.12, X.15, X.16 в [12]). По теореме Като–Реллиха для малых α в некоторой окрестности точки $E_0(x)$ существует единственное невырожденное собственное значение $E_\alpha(x)$ (см. [12], т. 4). При этом оно разлагается в ряд Рэлея–Шредингера

$$E_\alpha(r) = E_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n c_n(r), \tag{4}$$

сходящийся при малых α .

ЛЕММА 1. *Существует $\alpha_0 > 0$ такое, что ряд (4) сходится равномерно по x при $|\alpha| \leq \alpha_0$.*

ТЕОРЕМА. 1. *Для всех $\alpha > 0$ имеет место*

$$U(r) = \frac{\alpha}{r} + O(1), \quad r \rightarrow 0.$$

2. *Первый коэффициент ряда (4) для произвольного r имеет вид*

$$\begin{aligned} c_1(r) &\doteq \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{E_\alpha(r) - E_0}{\alpha} = \frac{1}{r} - \frac{1 - e^{-2r}}{r} - \frac{e^{-2r}}{6} \left(r^2 + \frac{9}{2}r + \frac{81}{4} \right) = \\ &= e^{-2r} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{6} \left(r^2 + \frac{9}{2}r + \frac{81}{4} \right) \right). \end{aligned} \tag{5}$$

Функция $c_1(r)$ имеет единственный (невырожденный) минимум на интервале $(0, \infty)$, убывает экспоненциально при $r \rightarrow \infty$ и растет как $1/r$ при $r \rightarrow 0$. Более того, для малых α полное взаимодействие $U(r)$ также имеет единственный минимум.

3. *Второй коэффициент ряда теории возмущений удовлетворяет неравенствам*

$$\frac{D_1}{r^6} < -c_2(r) < \frac{D_2}{r^6} \tag{6}$$

для некоторых констант $0 < D_1 < D_2 < \infty$.

4. *Для всех $\alpha > 0$ и достаточно больших r имеет место*

$$-U(r) < \frac{C}{r^6}$$

для некоторой константы $C = C(\alpha) > 0$.

В рассматриваемой здесь модели не учитывается спин электронов, однако аналогичные вычисления могут быть проделаны и при учете спина.

3. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ТЕОРЕМЫ

3.1. Первое утверждение теоремы: малые $|x|$. Рассмотрим гамильтониан H_{electron} , т.е. гамильтониан двух электронов в поле двух ядер, закрепленных в начале координат и в точке x . Если эти ядра находятся в одной точке, т.е. $x = 0$, и $\alpha = 1$,

то это атом гелия. При малых α естественно взять за малый параметр возмущения расстояние r между ядрами. Тогда известно, что для этой задачи с двумя электронами в поле двух центров гамильтониан $H_{\text{electron}}(x)$ ограничен снизу равномерно по x , наименьшее собственное значение существует [13], невырожденно [14], [15] и гладко зависит от x [6]. Значит, единственный растущий в нуле вклад в $U(x)$ даст взаимодействие между ядрами, т.е. α/r .

3.2. Второе утверждение теоремы.

3.2.1. *Электростатическое взаимодействие.* Обозначим через $\rho(y) = |\varphi(y)|^2$ плотность вероятности того, что в основном состоянии в точке $y \in \mathbb{R}^3$ есть электрон. Тогда в соответствующей системе единиц $\rho(y)$ есть плотность заряда “электронного облака”, и согласно (2) имеем

$$\rho(y) = \frac{1}{\pi} e^{-2|y|}. \quad (7)$$

Поэтому на атом водорода можно смотреть как на систему зарядов и взаимодействие между двумя атомами рассматривать как кулоновское взаимодействие между двумя такими системами зарядов. Именно, пусть μ_1, μ_2 – две конечные меры в пространстве \mathbb{R}^3 с нулевым полным зарядом, т.е.

$$\int |d\mu_i| < \infty, \quad \int d\mu_i = 0, \quad i = 1, 2.$$

Электростатическим взаимодействием (или 2-потенциалом) между этими мерами назовем функцию

$$U_{\text{es}}(x) = \alpha \int \frac{1}{|x+z-y|} d\mu_1(y) d\mu_2(z), \quad x \in \mathbb{R}^3. \quad (8)$$

В нашем случае

$$\begin{aligned} d\mu_1(y) &= d\mu_2(y) = \delta(y) + \rho dy, \\ U_{\text{es}}(x) &= \alpha(U_{00}(x) + U_{01}(x) + U_{10}(x) + U_{11}(x)), \end{aligned}$$

где четыре слагаемых определяются так: взаимодействие двух ядер, находящихся в точках 0 и x , имеет вид

$$U_{00}(x) = \frac{1}{|x|},$$

взаимодействие между ядром первого атома и электронами второго

$$U_{01} = - \int \frac{1}{|x-y|} \rho(y) dy,$$

взаимодействие между ядром второго атома и электронами первого

$$U_{10} = - \int \frac{1}{|x+z|} \rho(z) dz$$

и, наконец, взаимодействие между электронами разных атомов

$$U_{11} = \int \frac{1}{|x-y+z|} \rho(y)\rho(z) dy dz.$$

Частным случаем 2-потенциала является основное определение в теории потенциала (см. [16]): потенциалом (или 1-потенциалом) меры μ_1 называется функция

$$U_{\text{potential}}(x) = \int \frac{1}{|x - y|} d\mu_1(y), \quad x \in \mathbb{R}^3.$$

Оно получается из выражения (8), если взять функцию $\mu_2(z)$ равной $\delta(z)$, т.е. единичной мерой в точке 0. Это совпадает с электрическим потенциалом, создаваемым мерой μ_1 ,

$$U_{\text{potential}}(x) = U_{00} + U_{01} = \frac{1}{|x|} - \int \frac{1}{|x - y|} \rho(y) dy.$$

При этом

$$U_{\text{es}}(x) = \alpha \int U_{\text{potential}}(x) d\mu_1(x) = \alpha U_{\text{potential}}(x) - \alpha \int U_{\text{potential}}(x - z) d\rho(z).$$

Заметим также, что $U_{\text{es}}(r)$ совпадает с первым членом ряда (4), как это следует из (3) и работы [12]:

$$U_{\text{es}}(r) = \alpha c_1(r) = (\Psi_0, \alpha V(r) \Psi_0).$$

3.2.2. Грубая оценка убывания. Сначала мы покажем, что $U_{\text{es}}(x)$ убывает быстрее любой степени r^{-1} , простым и наглядным методом, а затем приведем менее интуитивный вывод явного выражения для $c_1(r)$. Докажем следующее утверждение.

ЛЕММА 2. Если оба атома водорода находятся в основном состоянии, то $U_{\text{es}}(x)$ убывает быстрее любой степени r^{-N} при $x \rightarrow \infty$.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Достаточно доказать, что $U_{\text{potential}}(x)$ убывает быстрее r^{-N} при любом целом $N > 0$. С этой целью воспользуемся следующим асимптотическим (мультипольным) разложением при больших r (см., например, [17]):

$$\int \frac{\rho(z)}{|x - z|} dz = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l + 1} \frac{1}{r^{l+1}} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Q_{lm},$$

где $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ – сферические функции, и

$$Q_{lm} = \int Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) r^l \rho(r) dz, \quad dz = \sin \vartheta d\varphi d\vartheta r^2 dr.$$

Это разложение, как обычно, означает, что конечная сумма $\sum_{i=0}^N$ отличается от левой части на величину $O(r^{-N-1})$. С другой стороны, в силу сферической симметрии $\rho(r)$ все коэффициенты Q_{lm} равны нулю, кроме Q_{00} , который равен $1/\sqrt{2\pi}$. Учитывая, что и $Y_{00} = 1/\sqrt{2\pi}$, мы находим, что асимптотический ряд состоит из единственного слагаемого $1/r$, что доказывает наше утверждение об убывании $U_{\text{potential}}(r)$.

3.2.3. *Вывод формулы (5)*. В дальнейшем мы будем считать, что точка x лежит на положительной части первой из осей 1, 2, 3 пространства \mathbb{R}^3 . Вывод сводится к прямым вычислениям. В нашем случае

$$U_{11}(x) = \frac{1}{\pi^2} \int_{y+u+v=x} \frac{e^{-2|y|-2|v|}}{|u|} dy du dv,$$

$$U_{01} + U_{10} = -\frac{2}{\pi} \int \frac{e^{-2|y|}}{|x-y|} dy.$$

Рассмотрим преобразования Фурье двух последних интегралов:

$$I_1(p) = \tilde{U}_{11}(p) = \int e^{i(p,x)} U_{11}(x) dx = \frac{1}{\pi^2} \varphi_1^2(p) \psi(p),$$

$$I_2(p) = -\frac{2}{\pi} \int e^{i(p,x)} \int \frac{e^{-2|y|}}{|x-y|} dy dx,$$

где

$$\varphi_1(p) = 2\pi \int_{\mathbb{R}^3} e^{i(p,x)} e^{-2|y|} dy, \quad \psi(p) = \int \frac{e^{i(p,x)}}{|y|} dy.$$

Введем сферические координаты, где $-\pi/2 \leq \phi \leq \pi/2$ – угол вектора x с осью x_1 , $-\pi \leq \vartheta \leq \pi$ – угол вектора z с плоскостью Ox_2x_3 . Тогда

$$\varphi(p) = 2\pi \int_0^\infty r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta e^{ir|p| \cos \vartheta - 2r} dr = \frac{16\pi}{(p^2 + 4)^2},$$

$$\psi(p) = \int \frac{e^{i(p,x)}}{|y|} dy = \frac{4\pi}{|p|^2}.$$

Итак,

$$-I_1(p) = \frac{2^{10}\pi}{p^2(p^2 + 4)^4}, \quad I_2(p) = \frac{2^7\pi}{p^2(p^2 + 4)^2}.$$

Теперь мы подсчитаем обратные преобразования Фурье. Обозначая $s = |p|$ и, как обычно, $r = |x|$, а также вводя сферические координаты, получим

$$\begin{aligned} -(U_{01}(x) + U_{10}(x)) &= \frac{1}{8\pi^3} \int e^{-i(x,p)} I_2(p) dp = \\ &= \frac{16}{\pi} 2 \int_0^\infty s^2 ds \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \frac{e^{irs \cos \vartheta}}{s^2(s^2 + 4)^2} = \\ &= \frac{16}{\pi r} 2 \int_0^\infty ds \frac{e^{irs} - e^{-irs}}{is(s^2 + 4)^2} = \frac{16}{\pi r} 2 \int_{-\infty}^\infty ds \frac{e^{irs} - e^{-irs}}{3is(s^2 + 4)^2} = \\ &= \frac{2^5}{\pi r 2i} 2\pi i \left(\frac{1}{2^4} + \operatorname{Res} \left(\frac{e^{irs}}{s(s^2 + 4)^2} \right) \Big|_{s=2i} + \operatorname{Res} \left(\frac{e^{-irs}}{s(s^2 + 4)^2} \right) \Big|_{s=-2i} \right) = \\ &= \frac{2^5}{r} \left(\frac{1}{2^4} + \left(\frac{e^{irs}}{s(s^2 + 4)^2} \right)' \Big|_{s=2i} + \left(\frac{e^{-irs}}{s(s^2 + 4)^2} \right)' \Big|_{s=-2i} \right) = \\ &= \frac{2^5}{r} \left(\frac{1}{2^4} + \frac{r}{2^4} e^{-2r} - \frac{e^{-2r}}{2^4} \right) = -2 \left(e^{-2r} + \frac{1 - e^{-2r}}{r} \right). \end{aligned}$$

Аналогично подсчитывая другой интеграл, получим

$$U_{11}(x) = \frac{1}{8\pi^3} \int e^{-i(x,p)} I_1(p) dp = \frac{1 - e^{-2r}}{r} - \frac{e^{-2r}}{6} \left(r^2 + \frac{9}{2} r + \frac{33}{4} \right),$$

откуда и следует (5).

Из полученного явного выражения следует, в частности, что убывание $U_{es}(r)$ в бесконечности экспоненциально.

3.2.4. *Доказательство леммы 1.* Здесь существенно используется техника, связанная со знаменитым неравенством Като (см. [18], [12]). Для доказательства заметим, что функция $1/|\xi|$ может быть представлена в виде суммы двух функций:

$$\frac{1}{|\xi|} = \phi_1(\xi) + \phi_2(\xi),$$

где $\phi_1(\xi) \in L_2(\mathbb{R}^3)$, $\phi_2(\xi) \in L_\infty(\mathbb{R}^3)$. Воспользовавшись далее методом доказательства теоремы X.16 из [12] (см. также [12], т. 2, пример 2), мы получим, что для $f \in C_\infty(\mathbb{R}^6)$

$$\left\| \left(\frac{1}{|y|} + \frac{1}{|z|} \right) f \right\|_{L_2(\mathbb{R}^6)} < a \|(\Delta_y + \Delta_z)f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)} + b \|f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)}, \tag{9}$$

где $a, b > 0$ – константы, при этом константа a может быть выбрана произвольно малой. Аналогично

$$\left\| \alpha \left(-\frac{1}{|x-y|} - \frac{1}{|x+z|} + \frac{1}{|x-y+z|} \right) f \right\|_{L_2(\mathbb{R}^6)} < < \alpha a \|(\Delta_y + \Delta_z)f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)} + \alpha b_1 \|f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)}. \tag{10}$$

Из (9) следует, что для оператора

$$H_0 = -\Delta_y - \Delta_z - \frac{1}{|y|} - \frac{1}{|z|}$$

справедливо неравенство

$$\|H_0 f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)} + a \|(\Delta_y + \Delta_z)f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)} + b \|f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)} > \|(\Delta_y + \Delta_z)f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)}$$

или

$$\|(\Delta_y + \Delta_z)f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)} < \frac{1}{1-a} (\|H_0 f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)} + b \|f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)}).$$

Подставляя последнее неравенство в (10), получаем

$$\left\| \alpha \left(-\frac{1}{|x-y|} - \frac{1}{|x+z|} + \frac{1}{|x-y+z|} \right) f \right\|_{L_2(\mathbb{R}^6)} < a_2 \|H_0 f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)} + b_2 \|f\|_{L_2(\mathbb{R}^6)}, \tag{11}$$

где

$$b_2 = \frac{\alpha a}{1-a} b + \alpha b_1, \quad a_2 = \frac{\alpha a}{1-a}.$$

При малых a имеет место $\alpha a / (1 - a) < 1$ и обе константы a_2 и b_2 не зависят от x . Из неравенства (11) следует, что оператор H_{electron} самосопряжен и ограничен снизу. При этом ряд Рэлея–Шредингера для нижнего собственного значения этого оператора отличается от соответствующего ряда для собственного значения оператора $H(\alpha, x)$ только константой $\alpha/|x|$, и, следовательно, эти ряды имеют одинаковый радиус сходимости R_0 . Воспользовавшись теоремой XII.11 из [12], мы получим оценку

$$R_0 \geq [a_2 + \epsilon_0^{-1}[b_2 + a_2(|E_0| + \epsilon_0)]]^{-1} = R_{\text{lower}},$$

где ϵ_0 равно половине расстояния от минимального собственного значения до остального спектра. В этом неравенстве правая часть не зависит от x . Поскольку скорость сходимости степенного ряда, сходящегося внутри некоторого круга, определяется радиусом этого круга, мы получаем, что ряд сходится равномерно по x . Лемма доказана.

3.2.5. *Окончание доказательства второго утверждения теоремы.* Первый член в разложении (4), как мы уже отмечали, имеет вид

$$\alpha c_1(r) = U_{\text{es}} = \alpha(\Psi_0, V\Psi_0) \quad (12)$$

и совпадает с введенным выше электростатическим (классическим) взаимодействием $U_{\text{es}}(r)$ между атомами.

Мы видим, что при $r \rightarrow 0$ функция $U_{\text{es}}(r) \sim \alpha/r$, а при $r \rightarrow \infty$ абсолютная величина $U_1(r)$ экспоненциально убывает. Так как в скобках в выражении

$$U_{\text{es}}(x) = \alpha e^{-2r} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{6} \left(r^2 + \frac{9}{2} r + \frac{81}{4} \right) \right)$$

стоит разность убывающей и возрастающей функций, причем U_{es} имеет разные знаки в окрестности нуля и бесконечности, то $U_{\text{es}}(x)$ имеет единственный нуль при $x > 0$. Как показывает простое вычисление, аналогичным образом можно представить и производную $U'_{\text{es}}(x)$, которая, таким образом, также имеет единственный нуль в некоторой точке $x_{\text{min}} > 0$. Значит, $U_{\text{es}}(x)$ имеет единственный минимум $U_{\text{es}}(x_{\text{min}}) < 0$. Можно убедиться, что этот минимум невырожденный.

В работе [6] доказано, что наименьшее собственное значение $E_\alpha(x)$ оператора H дважды дифференцируемо по r и первая $E'_\alpha(x)$ и вторая $E''_\alpha(x)$ производные разлагаются в степенные ряды по α , получающиеся дифференцированием ряда (4) по переменной r . Отсюда и из равномерной сходимости ряда (4) следует, что полное взаимодействие имеет единственный минимум при достаточно малых α .

3.3. Третье утверждение теоремы.

3.3.1. *Оценка снизу второго коэффициента ряда теории возмущений.* Для больших r “малым параметром” будет $\beta = r^{-1}$. Несмотря на то что формально при $\beta = 0$ оператор V исчезает, параметр β входит в возмущение нелинейно, что порождает некоторые трудности.

Для малых α второй коэффициент ряда теории возмущений имеет вид (см. [12], раздел XII.2)

$$\begin{aligned} c_2 &= - \int_{|\lambda - E_0| > \epsilon_0} (\lambda - E_0)^{-1} d(VX_0, P_\lambda VX_0) = \\ &= - \left(VX_0, \int_{|\lambda - E_0| > \epsilon_0} (\lambda - E_0)^{-1} dP_\lambda VX_0 \right) = \\ &= -(VX_0, (\lambda - H_0)^{-1} (1 - P_0) VX_0), \end{aligned} \tag{13}$$

где обозначено $X_0 = \Psi_0$. Отсюда получаем

$$|c_2| \leq \| (H_0 - E_0)^{-1} (1 - P_0) \| \| VX_0 \|^2 \leq C_0 \| VX_0 \|^2,$$

где C_0 – норма оператора $(H_0 - E_0)^{-1}$ на подпространстве, ортогональном X_0 .

Оценим асимптотику нормы VX_0 при малых β , для чего разобьем области изменения каждой из переменных y, z на две области. Например, для переменной y разобьем область следующим образом:

$$|y| \leq |x|^\delta, \quad |y| > |x|^\delta,$$

где $\delta > 0$ достаточно мало, и обозначим

$$A_{11} = \{(y, z) : |y| \leq |x|^\delta, |z| \leq |x|^\delta\}, \quad A_{12} = \{(y, z) : |y| \leq |x|^\delta, |z| > |x|^\delta\}$$

и т.д. При этом функция $\varphi(y)$ представится в виде

$$\varphi(y) = \varphi_1(y) + \varphi_2(y), \quad \varphi_1(y) = \varphi(y) \mathbf{1}_{|y| \leq |x|^\delta}, \quad \varphi_2(y) = \varphi(y) \mathbf{1}_{|y| > |x|^\delta},$$

и аналогично для $\varphi(z)$. Тогда $\| VX_0 \|^2$ разобьется на 16 слагаемых

$$\begin{aligned} \| VX_0 \|^2 &= (VX_0, VX_0) = \sum_{i,j,k,l} a_{ij,kl}, \\ a_{ij,kl} &= (VX_{ij}, VX_{kl}), \quad i, j, k, l = 1, 2, \end{aligned}$$

где $X_{ij} = \varphi_i(y)\varphi_j(z)$. При этом отличными от нуля окажутся только те члены $a_{ij,kl}$, у которых $(i, j) = (k, l)$. Рассмотрим сначала член $a_{11,11}$, соответствующий области A_{11} . Предполагая, что координаты x_1, x_2, x_3 выбраны так, что вектор x лежит на оси x_1 , удобно представить V в виде

$$\begin{aligned} V = V(\beta) &= \beta \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 - 2y_1\beta + \beta^2|y|^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 + 2z_1\beta + \beta^2|z|^2}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{1 + 2(z_1 - y_1)\beta + \beta^2|z - y|^2}} \right) = B_1\beta + B_2\beta^2 + B_3\beta^3 + R_3(\beta) \end{aligned}$$

с интегральным остаточным членом

$$R_3(\beta) = \frac{1}{6} \int_0^\beta (\beta - t)^3 V^{(4)}(t) dt.$$

Нетрудно показать, что

$$B_1 = B_2 = 0, \quad B_3 = B_3(y, z) = -\frac{1}{2}(y, z) - 6y_1 z_1.$$

Тогда взаимодействие можно записать в виде

$$V = \beta^3 B_3 + R_3(\beta). \quad (14)$$

Нетрудно подсчитать, что $V^{(4)}(t; y, z)$ при $0 < t < \beta$ и $(y, z) \in A_{11}$ допускает оценку

$$|V^{(4)}(t; y, z)| < \text{const} \cdot (|y|^3 + |z|^3).$$

Отсюда

$$|R_3(\beta; y, z)| < \text{const} \cdot \beta^4 (|y|^3 + |z|^3).$$

Так как имеют место оценки

$$\begin{aligned} 0 &< \int_{A_{11}} [\beta^3 B_3(y, z) \varphi_1(y) \varphi_1(z)]^2 dy dz < \\ &< \beta^6 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} B_3^2(y, z) \varphi^2(y) \varphi^2(z) dy dz = \frac{C_{11}}{r^6}, \end{aligned}$$

где константа $C_{11} > 0$, и

$$\begin{aligned} \int_{A_{11}} |\beta^3 B_3(y, z) R_3(y, z)| [\varphi_1(y) \varphi_1(z)]^2 dy dz &= O(r^{-7}), \\ \int_{A_{11}} |R_3(y, z)|^2 [\varphi_1(y) \varphi_1(z)]^2 dy dz &= O(r^{-8}), \end{aligned}$$

то

$$(V X_{11}, V X_{11}) < \frac{C_{11}}{r^6}.$$

Остальные члены $a_{ij,kl}$ будут содержать под знаком интеграла по крайней мере одну функцию φ_2 с оценкой $e^{-|x|^\delta}$. Рассмотрим, например, слагаемое

$$a_{12,12} = \int_{A_{12,12}} V^2(y, z) \varphi_1^2(y) \varphi_2^2(z) dy dz,$$

которое, в свою очередь, состоит из девяти интегралов, возникающих при возведении V в квадрат. Три из них будут содержать квадрат взаимодействия, например

$$J_1 = \iint \frac{1}{|x-y|^2} \varphi_1^2(y) \varphi_2^2(z) dy dz.$$

Этот член оценивается так:

$$\begin{aligned} |J_1| &< C_1 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|x-y|^2} e^{-2|y|} dy \int_{|z|>|x|^\delta} e^{-2|z|} dz < \\ &< C_1 \left[\left(\int_{|x-y|\leq 1} + \int_{|x-y|>1} \right) \frac{1}{|x-y|^2} e^{-2|y|} dy \right] \int_{|z|>|x|^\delta} e^{-2|z|} dz < C_2 e^{-|x|^\delta}, \end{aligned}$$

где мы воспользовались суммируемостью функции $1/|x - y|^2$ в окрестности точки x . Остальные шесть интегралов будут содержать перекрестные члены, например

$$J_2 = \iint \frac{1}{|x - y|} \frac{1}{|x - z|} \varphi_1^2(y) \varphi_2^2(z) dy dz = I_1 I_2,$$

где

$$\begin{aligned} I_2 &= \int \frac{1}{|x - z|} \varphi_2^2(z) dz = \left(\int_{|x-z| \leq 1} + \int_{|x-z| > 1} \right) \frac{1}{|x - z|} \varphi_2^2(z) dz < \\ &< C_3 e^{-2|x|^\delta} + \int \varphi_2^2(z) dz < C_3 e^{-2|x|^\delta} + C_4 \int_{|z| > |x|^\delta} e^{-2|z|} dz, \\ I_1 &= \int \frac{1}{|x - y|} \varphi_1^2(y) dy = \left(\int_{|x-y| \leq 1} + \int_{|x-y| > 1} \right) \frac{1}{|x - y|} \varphi_1^2(y) dy < \\ &< C_5 e^{-2|x|^\delta} + \int \varphi_1^2(y) dy < C_5 e^{-2|x|^\delta} + C_6 \int_{\mathbb{R}^3} e^{-2|z|} dz < C_7. \end{aligned}$$

Констант C_i конечное число, они легко оцениваются, но не важны для наших целей. Аналогично оцениваются остальные интегралы. Из полученных оценок следует, что

$$a_{12,12} = o\left(\frac{1}{r^6}\right).$$

Подобным образом мы находим такие же оценки для $a_{22,22}$ и $a_{21,21}$. Окончательно из всех оценок и формулы (13) следует, что существует такая константа D_2 , что

$$c_2 > -\frac{D_2}{r^6}.$$

3.3.2. Оценка сверху. Разобьем интервал $(E_0 + \epsilon_0, \infty)$ на полуинтервалы

$$i_k = (a_k, a_{k+1}], \quad k = 1, 2, \dots; \quad a_1 = E_0 + \epsilon_0.$$

Тогда c_2 можно записать в виде

$$c_2 = - \sum_k \int_{I_k} (\lambda - E_0)^{-1} d(VX_0, P_\lambda VX_0), \tag{15}$$

при этом каждый член суммы положителен. Значит, для оценки снизу этой суммы достаточно взять лишь интервал I_1 , где a_2 равно второму собственному значению H_0 . Второе собственное значение E_2 имеет кратность 8, но ввиду той же положительности можно ограничиться одним из собственных векторов, например $\Psi_1 = \varphi(y)\varphi_1(z)$, где функция $\varphi(y)$ определена в (7), а функция $\varphi_1(x)$ имеет вид (см. [3])

$$\varphi_1(z) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} e^{-|z|} \left(1 - \frac{|z|}{x}\right).$$

Обозначим через P_{Ψ_1} проектор на Ψ_1 и рассмотрим

$$(VX_0, P_{\Psi_1} VX_0) = (VX_0, (\Psi_1, VX_0)\Psi_1).$$

Тогда, так же как и выше, можно показать, что последнее выражение для достаточно больших r допускает оценку

$$(V X_0, (\Psi_1, V X_0) \Psi_1) > \frac{C_{22}}{r^6}$$

для некоторой константы $C_{22} > 0$. Отсюда и следует, что

$$c_2 < -\frac{D_1}{r^6},$$

где $B_2 > 0$.

3.4. Четвертое утверждение теоремы. Собственному значению $E_\alpha(x)$, которое мы будем обозначать здесь $E = E_\beta$, соответствует собственный вектор $X = X_\beta$, который мы не будем считать нормированным, но будем требовать выполнения условия

$$(X_0, X_\beta) = 1. \quad (16)$$

Напомним, что $X_0 = \Psi_0 = \varphi(y)\varphi(z)$ – нормированный собственный вектор H_0 , т.е.

$$H_0 X_0 = E_0 X_0, \quad \|X_0\| = 1.$$

Введем оператор проектирования P_0 на X_0

$$P_0 F = (X_0, F) X_0. \quad (17)$$

Умножим очевидное соотношение

$$(E_\beta - E_0) X_\beta = (H_0 - E_0) X_\beta + \alpha V X_\beta$$

скалярно на X_0 . Согласно условию (16) это даст

$$\epsilon = \epsilon_\beta = E_\beta - E_0 = (X_0, \alpha V X_\beta). \quad (18)$$

Далее мы считаем $\alpha = 1$ и будем искать “возмущенный” собственный вектор $X = X_\beta$ с собственным значением E_β гамильтониана $H = H_0 + V$

$$H X_\beta = E_\beta X_\beta. \quad (19)$$

Из результатов работы [6] о сходимости спектра H_β к спектру H_0 при $\beta \rightarrow 0$ вытекает, что для любой достаточно малой окрестности $O(E_0)$ точки E_0 существует β_0 такое, что при $\beta < \beta_0$ пересечение спектра $H(\alpha = 1, x)$ с $O(E_0)$ состоит из единственного собственного значения E_β .

Теперь для оценки E мы воспользуемся приемом, приведенным в монографии [19]. Как мы отметили, ϵ можно считать достаточно малым. При этом операторы $H_0 - E + cP_0$ и $H - E + cP_0$ имеют одну область определения и имеют обратные операторы при фиксированном c и достаточно малом ϵ . Действительно, введем пространства $P_0 \mathbf{H}$ и $(1 - P_0) \mathbf{H}$. На втором пространстве оператор $H_0 - E + cP_0$ действует как $H_0 - E$, а на X_0 – как умножение на $c - \epsilon$, поэтому

$$(H_0 - E + cP_0)^{-1} = (H_0 - E)^{-1} \left(1 - \frac{c}{c - \epsilon} P_0 \right).$$

Тогда для достаточно малых β норма $\|(H_0 - E + cP_0)^{-1}\|$ ограничена константой, не зависящей от β . Поэтому снова из результатов работы [6] вытекает, что оператор $(H - E + cP_0)^{-1}$ существует и для достаточно малых β его норма ограничена константой, не зависящей от β .

Следовательно, можно записать

$$\begin{aligned} H - E + cP_0 &= (H_0 - E + cP_0)(1 + (H_0 - E + cP_0)^{-1}V), \\ (H - E + cP_0)^{-1} &= (1 + (H_0 - E + cP_0)^{-1}V)^{-1}(H_0 - E + cP_0)^{-1}. \end{aligned} \quad (20)$$

Кроме того, собственный вектор X удовлетворяет уравнению (в силу (17))

$$(H - E + cP_0)X = cX_0,$$

или

$$X = c(H - E + cP_0)^{-1}X_0.$$

Умножим последнее уравнение скалярно на X_0 , получим

$$1 = c(X_0, (H - E + cP_0)^{-1}X_0).$$

Используя формулу (20) и равенство

$$(H_0 - E + cP_0)^{-1}X_0 = (E_0 - E + c)^{-1}X_0,$$

перепишем уравнение для E в виде

$$1 = \frac{c}{c - E + E_0}(X_0, (1 + (H_0 - E + cP_0)^{-1}V)^{-1}X_0).$$

Умножая на $c - E + E_0$ и вычитая тождество

$$c = c(X_0, (1 + (H_0 - E + c)^{-1}V)(1 + (H_0 - E + cP_0)^{-1}V)^{-1}X_0),$$

получим окончательно

$$\epsilon = \frac{c}{c - \epsilon}(VX_0, (1 + (H_0 - E_0 - \epsilon + cP_0)^{-1}V)^{-1}X_0). \quad (21)$$

Обозначим

$$A = (H_0 - E_0 - \epsilon + cP_0)^{-1}.$$

Тогда

$$(1 + AV)^{-1} = 1 - (1 + AV)^{-1}AV,$$

и можно переписать (21) в виде

$$\epsilon \doteq \frac{c}{c - \epsilon}(VX_0, (1 + AV)^{-1}X_0) = \frac{c}{c - \epsilon}[(VX_0, X_0) - (VX_0, (1 + AV)^{-1}AVX_0)]. \quad (22)$$

Оценка последнего члена правой части производится так же, как оценка c_2 выше, если заметить, что из (20) следует ограниченность нормы $(1 + AV)^{-1}A$,

$$|(VX_0, (1 + AV)^{-1}AVX_0)| \leq \|VX_0\| \|(1 + AV)^{-1}A\| \|VX_0\| \leq C(VX_0, VX_0).$$

Первое слагаемое в правой части (18) убывает быстрее любой степени $1/r$. Таким образом, из полученных оценок имеем

$$E - E_0 = U(r) > -\frac{C}{r^6}$$

для некоторой константы $C > 0$. Теорема доказана.

ЗАМЕЧАНИЕ. По-видимому, в утверждениях 3, 4 теоремы имеет место точная асимптотика C/r^6 . Мы видим два возможных подхода к доказательству этого. Первый состоит в том, что в разложении (15) надо учитывать весь спектр, для чего существуют явные, но довольно громоздкие формулы. Второй подход состоит в применении кластерных разложений Вейнберга–ван Винтера для резольвенты или аналогичных им.

Список литературы

- [1] R. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [2] R. Grinter, *The Quantum in Chemistry: an Experimentalist's View*, John Wiley and Sons, West Sussex, UK, 2005.
- [3] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматлит, М., 2004.
- [4] Л. Шифф, *Квантовая механика*, ИЛ, М., 1959.
- [5] О. Синаноглу, *Многочастичная теория атомов, молекул и их взаимодействий*, Мир, М., 1966.
- [6] J. M. Combes, R. Seiler, *Int. J. Quantum Chem.*, **14**:2 (1978), 213–229.
- [7] G. A. Hagedorn, *Comm. Math. Phys.*, **116**:1 (1988), 23–44.
- [8] G. A. Hagedorn, *Comm. Math. Phys.*, **77**:1 (1980), 1–19.
- [9] R. Seiler, *Helv. Phys. Acta*, **46** (1973), 230–234.
- [10] И. В. Комаров, Л. И. Пономарев, С. Ю. Славянов, *Сферические функции и кулоновские сферические функции*, Наука, М., 1975.
- [11] Л. Д. Фаддеев, О. А. Якубовский, *Лекции по квантовой механике для студентов-математиков*, Изд-во ЛГУ, Л., 1980.
- [12] М. Рид, Б. Саймон, *Методы современной математической физики*, Т. 1–4, Мир, М., 1977, 1978, 1982.
- [13] Г. М. Жислин, Труды ММО, **9**, 1960, 81–120.
- [14] I. Segal, *Bull. Amer. Math. Soc.*, **75** (1969), 1390–1395.
- [15] R. Nøreg-Krohn, B. Simon, *J. Funct. Anal.*, **9**:2 (1972), 121–180.
- [16] Дж. Уэрмер, *Теория потенциала*, Мир, М., 1980.
- [17] W. Greiner, *Classical Electrodynamics*, Classical Theoret. Phys., Springer, New York, 1998.
- [18] Т. Като, *Теория возмущений линейных операторов*, Мир, М., 1972.
- [19] К. Фридрихс, *Возмущение спектра операторов в гильбертовом пространстве*, Мир, М., 1969.

Поступила в редакцию 2.06.2009,
после доработки 10.10.2009