Известия ТСХА, выпуск 2, 1986 год

УДК 539.194:681.3.06

# НОВЫЙ ВАРИАНТ МАТРИЧНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Б. К. НОВОСАДОВ, О. Ю. НИКИТИН, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

В теории элементарных частиц, электромагнитного излучения и строения веществ используются самые разнообразные модификации теории возмущений (ТВ), позволяющие анализировать сравнительно малые энергетические эффекты на основе результатов изучения взаимодействия частей квантовых систем, которые обладают довольно большими энергиями. Так, при квантовохимических расчетах молекул приходится вычислять энергии связи атомных группировок, которые на несколько порядков меньше, чем собственные энергии атомных группировок, что́ указывает на целесообразность применения ТВ в квантовой химии больших молекул.

Как известно, в ТВ Рэлея—Шредингера используется разложение энергии и волновой функции по малому параметру, который присутствует в гамильтониане системы. Между тем разложение по малому параметру связано с трудностью вычисления поправок к близким собственным значениям невозмущенной задачи. С другой стороны, в гамильтониане молекулы малый параметр отсутствует, а при переходе к матричной формулировке квантовых уравнений матрица взаимодействий содержит очень много малых матричных элементов, т. е. по существу много малых параметров.

Нами предлагаются новый подход к определению поправок любого порядка к значениям уровней энергии и волновым функциям, а также новый численный метод ТВ, позволяющий вычислять спектр и волновые функции молекулярных систем, для которых трудно ввести естественный малый параметр.

**Матричный формализм ТВ.** Как правило, гамильтониан большинства квантовомеханических систем со сложным потенциалом взаимодействия частиц не содержит параметра малости. Предположим, что мы эвристически разбили гамильтониан системы на две части: $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_1$, где $\hat{H}_0$ — основное взаимодействие; $\hat{H}_1$ — возмущение, причем для оператора $\hat{H}_0$ предполагается известным точное решение уравнения

$$\hat{H}_0\psi_0=E_0\psi_0. \qquad (1)$$

Пусть требуется решить уравнение Шредингера

$$(\hat{H}_0+\hat{H}_1)\psi=E\psi. \qquad (2)$$

Разложим волновую фракцию $\Psi$ в ряд по собственным функциям оператора $\hat{H}_0$:

$$\psi=\sum_l C_l\psi_{0l}. \qquad (3)$$

Подставим разложение (3) в уравнение (2), умножим его слева на функцию $\psi^*_{0k}$ и проинтегрируем по переменным. В результате задача вычисления неизвестных коэффициентов ряда (3) сводится к решению системы алгебраических уравнений

$$\sum_l C_l\left(E_{0l}\delta_{lk}+\langle\psi_{0k}|\hat{H}_1|\psi_{0l}\rangle\right)=EC_k, \qquad (4)$$

где $E_{0l}$ — собственное значение оператора $\hat{H}_0$; $k, l=1, 2, \ldots,$. Введем следующие обозначения: $E_{0l}=\varepsilon_l$, $\langle\psi_{0k}|\hat{H}_1|\psi_{0l}\rangle=H_{kl}$. Ограничивая бесконечную систему (4) $N$ уравнениями приходим к матричному уравнению

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1+H_{11}H_{12}\cdots H_{1N} \\ H_{21}\varepsilon_2+H_{22}\cdots H_{2N} \\ \cdots\cdots\cdots \\ H_{N1}H_{N2}\cdots\varepsilon_N+H_{NN}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}C_1\\C_2\\ \vdots\\C_N\end{bmatrix}=E\begin{bmatrix}C_1\\C_2\\ \vdots\\C_N\end{bmatrix} \qquad (5)$$

Введем критерий малости возмущения. Будем полагать, что матрица уравнения (5) близка к диагональной. Рассмотрим сферическую норму матрицы $H_1$

$$N_s=\left(\sum_{i\neq j}^{N}H_{ij}^2\right)^{1/2}. \qquad (6)$$

В качестве критерия применимости ТВ выступает условие

$$N_s\ll\left(\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i^2\right)^{1/2}<\infty. \qquad (7)$$

Определим параметр разложения $\mu$

$$\mu=N_{s_1}^{-1}\left(\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i^2\right)^{-1/2}. \qquad (8)$$

Выбор параметра $\mu$ в виде (8) при выполнении условия (7) обеспечивает сходимость рядов ТВ. Если представить матричные элементы в виде

$$H_{ij}=\sum_{k=1}^{\infty}\mu^k H_{ij}^{(k)}, \qquad (9)$$

то, разлагая коэффициенты $C_l$ и энергию $E$ в ряды по $\mu$, мы придем к традиционной ТВ Рэлея—Шредингера. При этом получим цепочку матричных уравнений

$$(\mathrm{H}_0-E_0J)\,\vec{C}_i+\sum_{k=1}^{i}(\mathrm{H}_k-E_kJ)\,\vec{C}_{i-k}=0, \quad (10)$$

где $i=0,\ 1,\ 2,\ldots;\ \vec{C}_{-1}=0$, $J$ — единичная матрица, $\mathrm{H}_k$ — матрица с элементами $\mathrm{H}_{ij}^{(k)}$.

Умножим уравнение (10) слева на матрицу-строку $\widetilde{\mathrm{C}}_0$ и воспользуемся свойством самосопряженности. В результате для поправки $i$-го порядка $E_i$ к энергии получаем следующее выражение:

$$E_i=\widetilde{\mathrm{C}}_0\mathrm{H}_i\,\vec{C}_0+\sum_{k=1}^{i-1>0}\mathrm{C}_{i-k}\,(\mathrm{H}_k-E_kJ)\vec{\mathrm{C}}_0. \quad (11)$$

Для поправки первого порядка к энергии первого уровня согласно (11) имеем

$$E_1=\widetilde{\mathrm{C}}_{01}\mathrm{H}_1\vec{\mathrm{C}}_{01}\equiv\mathrm{H}_{11}^{(1)}, \quad (12)$$

где $\widetilde{\mathrm{C}}_{01}=(1,\ 0,\ldots,\ 0)$.

Запишем уравнение (10) для случая $i=1$:

$$(\mathrm{H}_0-\varepsilon_1J)\vec{C}_1+(\mathrm{H}_1-E_1\cdot J)\,\vec{C}_{01}=0. \quad (13)$$

Выбирая промежуточную нормировку

$$\left(\widetilde{\mathrm{C}},\ \vec{\mathrm{C}}_{01}\right)=1, \quad (14)$$

получаем

$$\left(\widetilde{\mathrm{C}}_i,\ \vec{\mathrm{C}}_{01}\right)=0. \quad (15)$$

Согласно (15) первая компонента вектора $\vec{C}_1$ равна нулю, т. е. $\mathrm{C}_{11}=0$. Для определения остальных компонент вектора $\vec{C}_1$ воспользуемся уравнением (13). Заметим, что диагональная матрица $\mathrm{A}=\mathrm{H}_0-\varepsilon_1I$ — особая, так как имеет нулевую первую строку. Однако вследствие того, что $\mathrm{C}_{11}=0$, нулевой элемент матрицы А, занимающий позицию (1,1), можно заменить произвольным числом, например единицей, и решение уравнения (13) от этого не изменится. После такой замены матрица А будет иметь обратную матрицу и вектор $\vec{C}_1$ можно получить, умножив уравнение (13) слева на обратную матрицу $(\mathrm{H}_0-\varepsilon_1J)^{-1}$, т. е.

$$\vec{C}_1=(\mathrm{H}_0-\varepsilon_1J)^{-1}\,(E_1J-\mathrm{H}_1)\,\vec{C}_{01}. \quad (16)$$

Аналогично получим рекуррентное соотношение для поправки $i$-го порядка к собственному вектору

$$\vec{C}_i=(\mathrm{H}_0-\varepsilon_1J)^{-1}\sum_{k=1}^{i}(E_kJ-\mathrm{H}_k)\,\vec{C}_{i-k}. \quad (17)$$

**Метод вращений Якоби (МВЯ) и его связь с ТВ Рэлея — Шредингера.** Полученные результаты показывают, что традиционная ТВ применительно к решению уравнения (5) представляет собой один из способов диагонализации матрицы, входящей в это уравнение. К сожалению, данный способ ограничивается матрицами с достаточно малыми недиагональными элементами, труден в алгоритмическом отношении ввиду громоздких выражений для поправок высоких порядков и мало пригоден для случая почти вырожденных состояний.

В то же время имеется много методов численной диагонализации эрмитовых матриц, специальные варианты которых могут служить для оценки собственных значений и собственных векторов матрицы уравнения (5). Одним из надежных в численном отношении является метод вращений Якоби (МВЯ) [1], который позволяет диагонализировать эрмитовы матрицы путем умножения их на унитарные матрицы вращений. В случае вещественных симметрических матриц диагонализация осуществляется с помощью умножений на ортогональные матрицы плоских вращений.

Рассмотрим случай вещественных симметрических матриц. В основе МВЯ для таких матриц лежит преобразование подобия

$$\widetilde{\mathrm{A}}=\mathrm{T}'_{ij}\mathrm{A}\mathrm{T}_{ij} \quad (18)$$

с ортогональной матрицей вращения следующего вида:

$$\mathrm{T}_{ij}=$$

$$=\begin{array}{c}\left[\begin{array}{cccc}1 & & & 0\\ \vdots & & & \\ \cos\theta_{ij}\cdots & -\sin\theta_{ij}\cdots & & \\ \vdots & & & \\ \sin\theta_{ij}\cdots & \cos\theta_{ij}\cdots & & \\ 0 & & & 1\end{array}\right]\end{array}\begin{array}{l}\\ \\ i\text{-я строка}\\ \\ j\text{-я строка}\\ \\ \end{array} \quad (19)$$

В результате преобразования (18) изменяются строки и столбцы с номерами $i$, $j$ исходной матрицы А так, что аннулируются элементы, стоящие в позиции $(i,\ j)$ и $(j,\ i)$. Сферическая норма матрицы А при этом не изменяется (уменьшается сферическая норма недиагональных элементов исходной матрицы). В целом конечное число поворотов вида (19) характеризует уменьшение сферической нормы недиагональных элементов матрицы А. При этом произведение матриц вращений даст ортогональную матрицу Т, столбцы которой являются собственными векторами матрицы А.

Формулы преобразования матричных элементов матрицы согласно [2] имеют вид:

$$\widetilde{a}_{ii}=a_{ii}+a_{ij}t, \quad (20)$$

$$\widetilde{a}_{jj}=a_{jj}-a_{ij}t, \quad (21)$$

$$\widetilde{a}_{ij}=0,\ t=s/c, \quad (22)$$

$$\widetilde{a}_{ik}=a_{ik}+s\,(a_{jk}-\tau a_{ik})=$$
$$=\widetilde{a}_{ki},\ k\neq i,\ j, \quad (23)$$

$$\widetilde{a}_{jk}=a_{jk}-s\,(a_{ik}+\tau a_{jk})=$$
$$=\widetilde{a}_{kj},\ k\neq i,\ j, \quad (24)$$

$$\widetilde{a}_{lk}=a_{lk},\ l\neq i,\ j;\ k\neq i,\ j, \quad (25)$$

где $c=\cos\theta_{ij}$, $s=\sin\theta_{ij}$, $\tau=\operatorname{tg}(\theta_{ij}/2)$, (26)

$$\operatorname{tg}2\theta_{ij}=2a_{ij}\,(a_{ii}-a_{jj})^{-1},$$
$$|\theta_{ij}|\leqslant\pi/4. \quad (27)$$

Пусть матрица А представлена в виде

$$\mathrm{A}=\mathrm{A}_0+\mathrm{B}, \quad (28)$$

$$\text{где } \mathrm{A}_0=\begin{bmatrix}\varepsilon_1 & & & 0\\ & \varepsilon_2 & \cdot\ \cdot & \\ & & & \cdot\\ 0 & & & \varepsilon_{..}\end{bmatrix},$$

$$B = \begin{bmatrix} \alpha_{11}\alpha_{12} & \ldots & \alpha_{1N} \\ \alpha_{21}\alpha_{22} & \ldots & \alpha_{2N} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \alpha_{N1}\alpha_{N2} & \ldots & \alpha_{NN} \end{bmatrix},$$

причем для элементов матриц $A_0$ и B справедливы следующие соотношения:

$$|\alpha_{ij}| \ll |\varepsilon_i - \varepsilon_j| \text{ для всех } i \neq j;\ i,\ j = 1,\ 2, \ldots,\ N, \tag{29}$$

$$|\alpha_{ii}| \ll |\varepsilon_i| \text{ для всех } i = 1,\ 2, \ldots,\ N. \tag{30}$$

Матрицу B назовем возмущением матрицы $A_0$. Для оценки собственных значений и собственных векторов матрицы A воспользуемся методом вращений Якоби.

Очевидно, что при условиях (29) и (30) углы поворотов согласно (27) будут малыми $|s| \ll 1$. Исходя из (23) и (24) можно в нулевом приближении считать, что

$$\tilde{\alpha}_{ik} \simeq \alpha_{ik},\quad \tilde{\alpha}_{jk} \cong \alpha_{jk},\quad k \neq i,\ j. \tag{31}$$

Поэтому, аннулируя последовательно все недиагональные элементы матрицы A, мы придем с точностью до $s_{ij}^2$ к почти диагональной матрице с диагональными элементами

$$\lambda_i = \tilde{\varepsilon}_i + \sum_{j \neq i}^{N} t_{ij}\alpha_{ij}, \tag{32}$$

где $t_{ij} = \operatorname{tg}\left[{}^1/_2 \operatorname{arctg}\left(\frac{2\alpha_{ij}}{\tilde{\varepsilon}_i - \tilde{\varepsilon}_j}\right)\right]$,

$$\tilde{\varepsilon}_i = \varepsilon_i + \alpha_{ii}. \tag{33}$$

Полагая углы поворотов малыми $\operatorname{tg}2\Theta_{ij} \simeq \simeq 2\Theta_{ij}$, мы согласно (32) сразу же приходим к формуле 2-го порядка ТВ Рэлея—Шредингера, а именно:

$$\lambda_i = \varepsilon_i + \alpha_{ii} + \sum_{j \neq i}^{N} \frac{\alpha_{ij}^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}. \tag{34}$$

Поэтому можно утверждать, что собственные значения, вычисленные по формуле (32), получаются с лучшей точностью, чем 2-й порядок ТВ Рэлея—Шредингера. Для получения собственных векторов необходимо последовательно перемножить ортогональные матрицы вращений вида (19).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Уилкинсон. Алгебраическая проблема собственных значений. — М.: Наука, 1970. — 2. Уилкинсон, Райнш. Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ. Линейная алгебра. — М.: Машиностроение, 1976.

*Статья поступила 29 декабря 1985 г.*

## SUMMARY

A matrix perturbation theory is considered. A definition of smallness of a perturbation is introduced. Recurrence relations for calculation of any order corrections to a wave function and to an energy are obtained in frame of the customary Rayleigh — Shrödinger perturbation theory. A new variant of a matrix perturbation theory is suggested, which is based on the Jacobi rotation method. The new matrix perturbation theory in contrast with the Rapleigh — Schrödinger perturbation theory fits well both for sufficiently separated and close eigenvalues yielding orthonermality of approximate proeigenfunctions.