

简并谱的涨落统计特征分析*

肖长明^{*}罗久里^{**}

(湖南师大物理系 长沙 410081) (四川大学化学系 成都 610064)

摘要: 通过引入权重的方式,使简并谱的累积函数形式上连续递增,并用带权重的多元线性拟合提取涨落谱,由此建立一套适用于分析简并谱的NNS分布、谱刚度、能谱分维函数等涨落统计特征的方法,并具体分析了H₂O、NH₃及CH₄分子的振动能谱进行涨落统计特征分析:发现它们的规则谱和约化非简并谱的涨落统计特征均已非Poisson化;而且约化非简并谱的非Poisson化程度较规则谱明显,即前者的能级斥力较后者大;此外,随着简并度的增加,H₂O、NH₃、CH₄的涨落统计特征由非Poisson型向近Poisson型过渡。

关键词: 简并谱; 邻间距谱; 加权多元线性回归

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A

1 引言

自从60年代随机矩阵理论的创立和完善、多种能谱涨落统计理论及模型的诞生,能谱涨落研究的领域日趋丰富和深化,分析对象已从核谱发展到原子光谱及分子光谱,从实验能谱分析延拓至理论本征值谱研究^[1-9]。但迄今为止,能谱涨落统计理论只局限于讨论非简并谱,很少涉及简并谱,更没有系统地阐述之。以谱线的多重性为特征的简并谱,其特征同时表现在谱线的多重度与谱线与谱线的间距上,原有意义上的NNS分布已不能反映简并谱所蕴涵的全部统计信息;同时谱线的简并与谱线强度分布相交错,在处理上更为复杂。

能级简并是一比较常见的现象,时空几何对称与动力学对称(也称偶然对称)均能产生能级简并,而且当所有简并度均为1时简并谱即为非简并的,因此非简并谱是简并谱的一种特殊情形。发展简并谱的涨落统计理论,除了能使能谱涨落统计理论更趋完善外,还有助于进一步认识核、原子、分子的复杂结构及其演化规律,因而有着重要的意义。

本文通过权重的方式将简并能级与非简并能级在形式上等价,并用带权重的多元线性拟合提取涨落谱,然后用带权重的统计法分析简并谱的涨落统计特征。我们运用上述方法具体分析了H₂O、NH₃、CH₄等分子的简并能谱。

2 简并谱的涨落统计特征分析

对于非简并谱: $\{E_i\}$, ($i=1, 2, \dots, n$), 其能级积累函数为

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29673028)。

** 通讯联系人。

收稿日期: 1999-06-22; 修回日期: 1999-11-28。

$$N(E) = \sum \Theta(E - E_i) \quad (1)$$

其中, $\Theta(E)$ 为单位步长函数。显然能级积累函数图的纵坐标能级数 N 是以 1 为步长递增的 (见图 1a); 对于简并谱

$$\{E_i, g_i\} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

其中, $\sum_i g_i = N$, N 为简并谱 (2) 的总能级数, 显然其能级积累函数

$$N_d(E) = \sum g_i \Theta(E - E_i) \quad (3)$$

不再是以 1 为步长递增的 (见图 1b), 而是以简并度 g_i 为步长“跳跃”式递增。这会影 响涨落的展示, 从而影响着涨落统计特征的分析。只有消除“突变”, 才能获得高质量的涨落谱。我们通过引入权重的方式, 使简并谱的能级积累函数形式上连续递增, 并采用带权重的多元线性拟合法提取涨落谱。为了方便, 在以后的应用中, 无论是简并谱还是非简并谱, 其能级积累函数均用 $N(E)$ 表示。

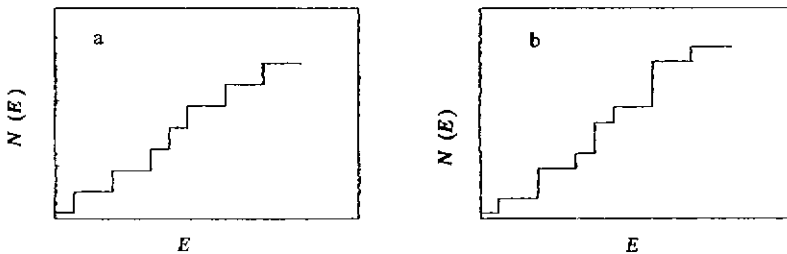


图 1 非简并谱 (a) 和简并能级积累函数 (b)

Fig. 1 Accumulative function curve of non degenerated spectra (a) and degenerated spectra (b)

2.1 加权统计的缘由

采用加权线性拟合展示涨落谱, 不但使得能级积累函数形式上由“突变”变为“连续” (即连续递增), 而且还有其深刻的理论渊源。

由矩阵理论知道, 具有完备本征矢量的算子 A , 其态空间 N 可分解为算子 $(A - \lambda I)$ 的零空间 V_i 的直和, 即

$$N = V_1 \oplus V_2 \oplus \dots \oplus V_n \quad (4)$$

其中, $i=1, \dots, n$, 通过一正交变换, 算子 A 的矩阵可写为如下的对角矩阵形式

$$A = \text{diag}[\lambda_1, \dots, \lambda_n] \quad (5)$$

若特征值 λ_i 是 g_i 重简并的, 则有 $\sum_i g_i = N$, 那么零空间 V_i 是 g_i 维的, 矩阵 A 可以改写为

$$A_{D'} = \begin{vmatrix} \lambda_1 I_1 & & & \\ & \lambda_2 I_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_n I_n \end{vmatrix} \quad (6)$$

其中, I_i 是 g_i 维的单位矩阵, 以具有两个不同本征值 e_1, e_2 的矩阵为例, 设简并度分别为 g_1, g_2 , 则其能级 (即本征值) 分布为^[1-3, 8]

$$P(e_1, e_2) \rightarrow C_{2g} |e_2 - e_1|^\beta \exp \left[-\frac{1}{2} (g_1^2 e_1^2 + g_2^2 e_2^2) \right] de_1^{g_1} de_2^{g_2} \quad (7)$$

由上式推导出 NNS 分布的一般形式存在着较大的困难, 因此随机矩阵理论很难就一般情

形的简并谱给出一统一的表达式;但是,这为加权统计方法提供了理论依据。我们可以通过加权统计理论,以数值计算的形式来获得简并谱的 NNS 分布、谱刚度及能谱分维函数。

2.2 加权线性拟合及加权多元线性拟合

作为向多元线性拟合的推广及其在谱刚度计算过程中的应用,加权线性拟合都有着重要的作用。我们先讨论加权线性拟合。

对于简并谱(2),设其积累函数 $N(E)$ 的拟合函数为

$$N'(E_i) = aE_i + b \quad (8)$$

拟合函数(8)与简并谱能级积累函数(3)之间的总方差也应带权重,因此

$$Q = \sum_{i=1}^n g_i (N'(E_i) - aE_i - b)^2 \quad (9)$$

为了使 Q 极小,应有

$$\frac{\partial Q}{\partial b} = 0, \quad \frac{\partial Q}{\partial a} = 0 \quad (10)$$

由此可得

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n g_i (E_i - \bar{E})(N(E_i) - \overline{N(E)})}{\sum_{i=1}^n g_i (E_i - \bar{E})^2}, \quad b = \overline{N(E)} - a\bar{E} \quad (11)$$

其中, \bar{E} 为能谱 $\{E_i\}$ 的平均值, $\overline{N(E)}$ 为 $N(E)$ 的平均数;拟合相关系数也应带权重,即

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n g_i (E_i - \bar{E})(N(E_i) - \overline{N(E)})}{\left(\sum_{i=1}^n g_i (E_i - \bar{E})^2 \sum_{i=1}^n g_i (N'(E_i) - \overline{N(E)})^2 \right)^{1/2}} \quad (12)$$

它反映拟合精度:即 R 值愈接近 1,拟合精度愈高。此即为加权线性拟合。

根据以上讨论知,加权线性拟合的拟合函数的形式并没有因权重的引入而改变,权重对拟合的作用隐含在拟合函数系数的计算及拟合偏差、拟合相关系数之中。同样地,对于简并谱的能级积累函数(3),若采用多元线性拟合,可设

$$N'(E_i) = b + \sum_{j=1}^m a_j E_i^j = b + \sum_{j=1}^m a_j X_j \quad (13)$$

由拟合偏差 $Q = \sum_{i=1}^n g_i \left(N'(E_i) - \sum_{j=1}^m a_j E_i^j - b \right)^2$ 的极值条件可求出系数 a_j, b , 其中 $j=1, \dots, m$ 。 m 的值由拟合精度确定。

无论是加权线性拟合,还是加权多元线性拟合,由于权重的引入,使得其系数表达式与权重相关。

2.3 简并谱的涨落统计特征分析

2.3.1 规则谱与约化非简并谱 通过加权多元线性拟合,从简并谱中提取简并的涨落谱

$$\{\varepsilon_j, g_j\} \quad (14)$$

其简并度与原始谱相同,因此在简并谱涨落统计理论的 NNS 分布、谱刚度、能谱分维函数等计算公式中也是带权重的。

为了方便,我们把简并谱分成两部分¹⁰:即因简并而引起的邻间距 $s=0$ 且谱线之间能级斥力为 0 的谱线组成的随机谱和简并谱中能级斥力大于 0 的谱线组成的规则谱.若进一步令规则谱的全部谱线简并度均为 1,则简并的涨落谱约化为

$$\{\varepsilon_i\} \quad (15)$$

此即为规则谱的约化非简并谱.

2.3.2 NNS 分布 NNS (nearest neighbor spacing) 分布即为谱线间最小相邻间距分布.对于简并谱,一般地我们仅分析其规则谱,这样简并谱 $\{\varepsilon_i, g_i\}$ 的邻间距谱为

$$\{s_i = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i, G_i\} \quad (i=1, 2, \dots, n-1) \quad (16)$$

其中, G_i 为相应邻间距谱的简并度,对应于简并处能级的是否可分辨(见图 2),其取值有以下两种极限情形:

$$G_i^1 = g_i g_{i+1} \quad G_0^1 = \frac{1}{2} g_i (g_i - 1) \quad (i=1, 2, \dots, n-1) \quad (17a)$$

$$G_i^2 = 1 \quad G_0^2 = g_i - 1 \quad (i=1, 2, \dots, n-1) \quad (17b)$$

其中, G_i^1 对应于简并处能级可分辨而得到谱距 $s_i = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$ 的谱线数, G_0^1 为在能级 ε_i 处因简并而产生谱距 $s=0$ 的能级数;当简并处能级不可分辨时 $s_i = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$ 的谱距数 $G_i^2 = 1$,在能级 ε_i 处因简并而产生谱距 $s=0$ 的谱线数 $G_0^2 = g_i - 1$.对于规则谱,只需考虑 G_i^1 和 G_i^2 . G_0^1 和 G_0^2 为随机谱.无论简并处能级是否可分辨,其邻间距分布概率总可定义为

$$P(s_i) = \lim_{\Delta s \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \theta(|\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i| - s_i| - \Delta s) G_i}{\left(\sum_{i=1}^n G_i\right) \Delta s} \quad (18)$$

其中, $\theta(x)$ 为海维赛德(Havisdie)函数,当 $x > 0$ 时 $\theta(x) = 0$,当 $x < 0$ 时 $\theta(x) = 1$.在实际计算中,我们一般采用下式

$$P(s_i) = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \theta(|\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i| - s_i| - \Delta s) G_i}{\left(\sum_{i=1}^n G_i\right) \Delta s} \quad (19)$$

2.3.3 谱刚度 若用一线度为 L (L 以平均邻间距 D 为单位) 将涨落谱 $\{\varepsilon_i\}$ 划分为 M 个子段,则谱刚度(Spectral Rigidity)定义为^{11-3, 7, 8}

$$\Delta(L) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{1}{L} \left\{ \min_{A_j, B_j} \int_{A_j}^{A_j+L} (N(\varepsilon) - A_j \varepsilon_j - B_j) \right\} \quad (20)$$

其中, a_j 代表第 j 个子段的初始值, \min_{A_j, B_j} 意为第 j 段的 A_j, B_j 值由最小二乘法拟合选出,实际计算过程中,通常采用下式计算:

$$\Delta(L) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{1}{L} \left\{ \min_{A_j, B_j} \sum_{\varepsilon_j} (N(\varepsilon) - A_j \varepsilon_j - B_j)^2 \right\} \quad (21)$$

对于简并谱,每一偏差带权重,因而(21)式修正为:

$$\Delta(L) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{1}{L} \left\{ \min_{A_j, B_j} \sum_{\varepsilon_j} (N(\varepsilon) - A_j \varepsilon_j - B_j)^2 g_j^2 \right\} \quad (22)$$

上面的公式适用于度量的线度 L 较小的情形, 当对于 L 较大时, 若按下式操作, 结果会更好: 即在区间 $[a_i, a_i+L]$ 内, 用 $F(\varepsilon)$ 对 $N(\varepsilon)$ 作多元线性拟合, 并按下式累加 $F(\varepsilon)$ 与 $N(\varepsilon)$ 之间的偏差, 即可得到谱刚度:

$$\Delta(L) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{1}{L} \sum_j (N(\varepsilon_j) - F(\varepsilon_j))^2 g_j^2 \quad (23)$$

因为在较大区间内多元线性拟合的结果比线性拟合更符合谱刚度的定义式(21)。

2.3.4 能谱分维函数 理论上, 能谱分维函数分为容量维、信息维和关联维^[7-9]。在实际处理过程中常常用到信息维, 因此, 本文只给出信息维的计算公式

$$D_i = \frac{\sum_{i=1}^m P_i \ln P_i}{\sum_{i=1}^m P_i \ln l_i} \quad (24)$$

式中, P_i 为 N_i 落在线段粗粒 l_i 上的概率, 其值由式(25)计算。

$$P_i = \frac{g_i}{\sum_{i=1}^n g_i} \quad (25)$$

由此可见, 简并谱的能谱分维函数是通过概率与简并度相联系的,

在以上各式中, 只需令

$$g_i \equiv 1 \quad (26)$$

即可得到约化非简并谱的 NNS 分布、谱刚度及能谱分维函数。

3 范例分析

为了说明上述所建立方法的可行性, 我们对 H_2O 、 NH_3 及 CH_4 分子的振动能谱进行涨落统计特征分析。利用量子自陷理论的程序化计算, 我们得到了 H_2O 、 NH_3 及 CH_4 分子从基态到较高激发态的伸缩振动能谱^[8], 发现它们均存在着简并的能级, 因而是简并谱。限于篇幅, 我们仅在表 1 中列出即将处理的各分子能量区域是从第几激发态到第几激发态、能级数及能级平均简并度, 在此基础上进行能谱涨落统计特征分析。

表 1 H_2O 、 NH_3 及 CH_4 分子能量区域、能级数、能级平均简并度

Table 1 Energy region, number of energy levels and their average degeneracies of H_2O , NH_3 and CH_4

Molecule	Energy region	Energy levels number	Energy levels' average degeneracy
H_2O	$n1=9 \sim 25$	$N=306$	$N/n=1.457$
NH_3	$n1=6 \sim 16$	$N=849$	$N/n=3.02$
CH_4	$n1=6 \sim 9$	$N=589$	$N/n=3.617$

我们首先分析 H_2O 分子 9~25 激发态 306 个能级的能谱涨落统计特征: 使用多元线性拟合从中提取简并的涨落谱; 应用(19)~(26)式计算其规则谱及约化非简并谱的 NNS 分布、谱刚度及能谱分维函数。分析结果见图 3、4。图 3 表征着简并谱中规则谱的 NNS 分布和对应约化非简并谱的 NNS 分布, 图 4 中的“*”及“.”分别代表对应规则谱及约化非简并谱的谱刚度、能谱分维函数。比较图 3a 与 b 可知, ① 其规则谱及约化非简并谱的 NNS 分布的极值均

不在 $s=0$ 处, 即其 NNS 分布明显地非 Poisson 化, 因而能级斥力不为 0; ② 约化非简并谱比规则谱的非 Poisson 化程度大, 这说明前者的能级斥力大于后者。图 4a 中直线描述 Poisson 型系统的谱刚度随长度的变化规律, 直线下面的光滑曲线为 Wigner 型谱刚度。比较水分子规则谱、约化非简并谱及 Poisson 型的谱刚度, 得到与分析 NNS 分布相一致的结论, 即规则谱、约化非简并谱的谱刚度明显地非 Poisson, 而且约化非简并谱较规则谱更为明显。图 4b 中的光滑直线为 Poisson 型分维函数, 比较其规则谱、约化非简并谱的分维函数与 Poisson 型相比较, 所得结论与分析 NNS 分布及谱刚度的性质相一致。

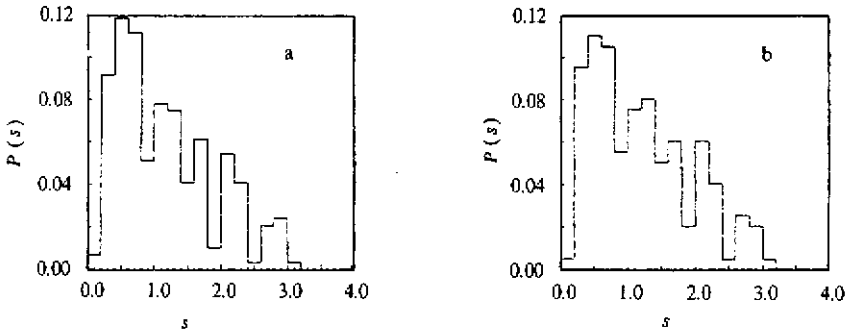


图 3 H_2O 振动能谱的规则谱 NNS 分布(a)和约化非简并谱 NNS 分布(b)

Fig. 3 NNS distribution of regular spectra (a) and reduced non-degenerated spectra in H_2O vibrational levels (b)

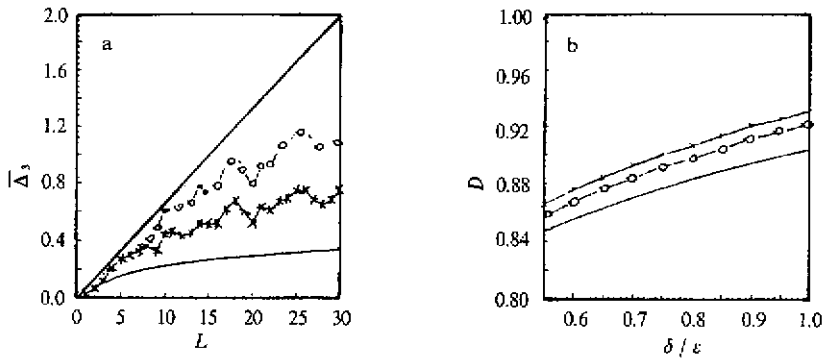


图 4 H_2O 振动能谱的规则谱(a)和约化非简并谱的谱刚度和分维函数(b)

Fig. 4 rigidity and fractional of regular spectra (a) and reduced non-degenerated in H_2O vibrational levels (b)

由上述分析知, 水分子 9~25 激发态 306 个能级组成的能谱, 其涨落统计特征已明显非 Poisson 化, 其中约化非简并谱较规则谱非 Poisson 化程度更为显著。

对于 NH_3 分子, 我们分析其较高能量区域 6~16 激发态间 849 个能级组成的谱系, 该区域内能级平均简并度为 3.02。能谱涨落统计特征分析结果见图 5、6。

比较图 5、6 的图形可知: 规则谱与约化非简并谱的涨落统计特征已非 Poisson 化, 其中后者较前者非 Poisson 化程度更为显著, 这说明约化非简并谱的能级斥力较规则谱大。此外, 将 NH_3 分子的涨落统计特征与 H_2O 分子比较, 发现 NH_3 分子的非 Poisson 化程度较 H_2O 分子弱。这或许与谱系的简并度(谱系的简并度与分子结构密切相关)有关: 显然 H_2O 分子能谱的简并度较 NH_3 分子低。

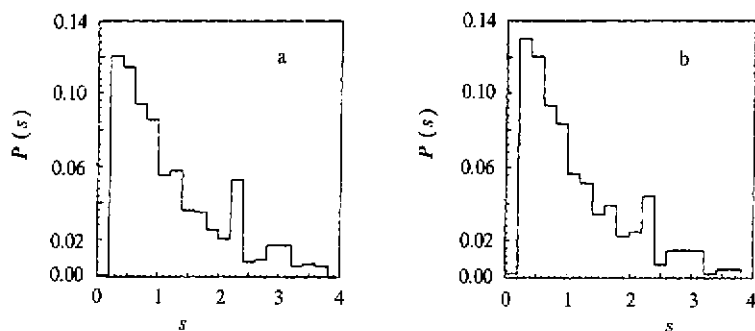


图 5 NH_3 振动能谱的规则谱 (a) 和约化非简并谱 NNS 分布 (b)

Fig. 5 NNS distribution of regular spectra (a) and reduced non-degenerated spectra in NH_3 vibrational levels (b)

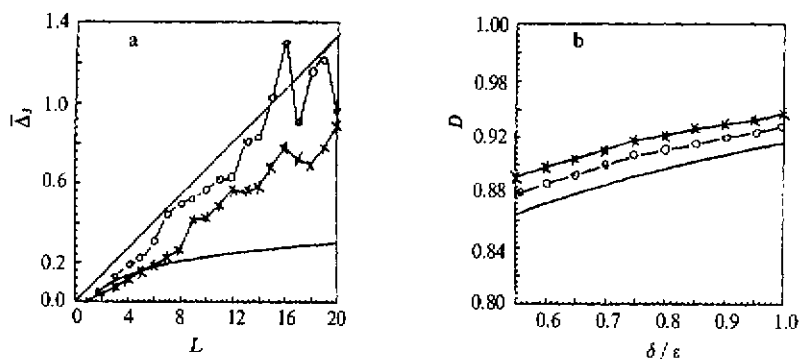


图 6 NH_3 振动能谱的规则谱 (a) 和约化非简并谱的谱刚度和分维函数 (b)

Fig. 6 Rigidity and fractional of regular spectra (a) and reduced non-degenerated spectra in NH_3 vibrational levels (b)

对于 CH_4 分子, 我们分析其 6 ~ 9 激发态间 589 个能级, 其规则谱与约化非简并谱的 NNS 分布、谱刚度、能谱分维函数的处理结果见图 7、8。比较图 7、8, 得出类似的结论: 即 CH_4 分子能谱的涨落统计特征非 Poisson 化, 但非 Poisson 化程度较 NH_3 分子弱。

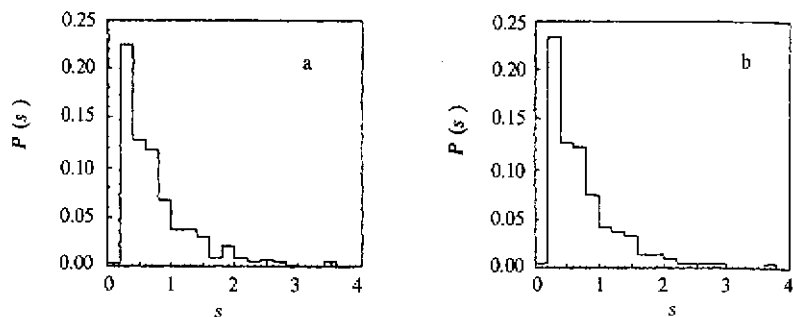
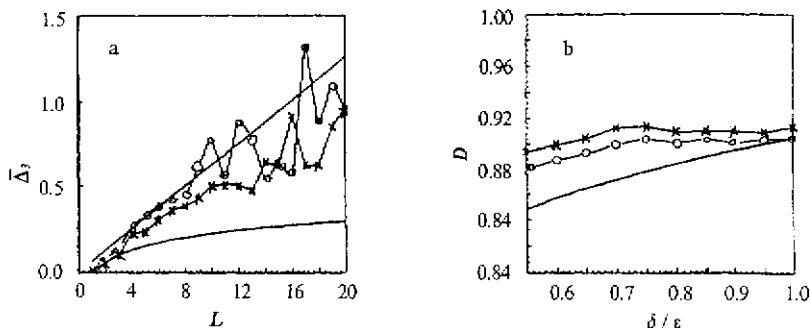


图 7 CH_4 振动能谱的规则谱 (a) 和约化非简并谱 NNS 分布 (b)

Fig. 7 NNS distribution of regular spectra (a) and reduced non-degenerated spectra in CH_4 vibrational levels (b)

图 8 CH_4 振动能谱的规则谱与约化非简并谱的谱刚度和分维函数Fig. 8 Rigidity and fractional of regular spectra or reduced non-degenerated spectra in CH_4 vibrational levels

通过比较 H_2O 、 NH_3 、 CH_4 的涨落统计特征, 可得出如下三点结论: 第一、涨落统计特征均非 Poisson 化; 第二、约化非简并谱的非 Poisson 化程度较规则谱明显, 即前者的能级斥力较后者大; 第三、随着简并度的增大, H_2O 、 NH_3 、 CH_4 的非 Poisson 化程度依次减弱。 H_2O 、 NH_3 、 CH_4 分子振动能谱的涨落统计特征的差异或许来源于这些它们之间的不同分子结构, 这是一个值得进一步思考的问题。

4 结 语

综上所述, 我们以带权重为基础, 建立了一套简并谱的涨落统计特征分析方法, 并处理了 H_2O 、 NH_3 、 CH_4 等分子的简并能谱, 得到与理论预期相一致的结论。因此, 上述分析方法的建立为处理简并谱提供了有力的工具, 同时也使能谱涨落统计理论更趋成熟和完善。

参 考 文 献

- [1] Reichl L E. Translation to Chaos, Spinger-Verlag, New York, 1922
- [2] Brody T A, Flores J, Mell P A, et al. . *Rev. Mod. Phys.* , 1981, **53**: 385
- [3] Honüg A, Wintgen D. *Phys. Rev.* , 1989, **39**: 5642
- [4] Xiao Changming (肖长明), Luo Jiuli (罗久里). *Science in China B (中国科学 B)*, 1998, **41**: 207
- [5] Tao Changyuan (陶长元), Luo Jiuli (罗久里), Yan Guoseng (鄢国森). *Chemical Journal of Chinese University (高等学校化学学报)*, 1993, **14**: 75
- [6] Tao Changyuan (陶长元), Luo Jiuli (罗久里), Yan Guoseng (鄢国森). *Chinese Journal of Chemical Physics (化学物理学报)*, 1993, **6**: 148
- [7] Tao Changyuan (陶长元). Ph. D. Dissertation, Sichuan University (四川大学物理化学专业博士论文), 1992
- [8] Xiao Changming (肖长明). Ph. D. Dissertation, Sichuan University (四川大学物理化学专业博士论文), 1998

万方数据

- [9] Cederbaum L S, Haller E, Pfeier P. *Phys. Rev. A*, 1985, **31**: 1896

Analyses Statistics Character of Fluctuations in Degenerated Spectra*

Xiao Changming

(Department of Physics, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Luo Jiuli **

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The degeneracy appears generally in the energy level spectra. It is related closely to the symmetrical character of the corresponding Hamiltonian random matrix. According to the fact that the state space of Hamiltonian matrix for degenerated spectra can be expanded into a series of sub-space corresponding to different eigenvalues, the degenerated spectra is dealt with by a special way. By introducing weights of the levels, the accumulative function curve of the degenerated spectra is smoothed. Therefore the fluctuation spectra can be unfolded by means of polynomial expansion fitting with weights. Then a set of methods that are used to analyses statistical character of fluctuation such as the NNS distribution, the spectra rigidity and the fractal dimension function for energy levels are suggested. Further more, the degenerated spectra such as the vibrational energy spectra of the molecules of H_2O , NH_3 , CH_4 are analyzed with this method. It's turns out that both their regular spectra and reduced non-degenerated spectra are nonpoissonized, further more, the former is obviously further nonpoissonized compared with the latter, i.e., the level repulsion of the reduced non-degenerated spectra is greater than the corresponding regular one. However, the statistic character of fluctuations in energy spectra of the H_2O , NH_3 , CH_4 are different because of their degeneracies: they transform from the obviously nonpoissonized type to the closely poisson type.

Key words Degenerated spectra, Nearest neighbor spacing distribution, Polynomial expansion fitting with weights

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29673028).

** To whom correspondence should be addressed.