

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ХАУСХОЛДЕРА В ОБРАТНОЙ ЗАДАЧЕ ДЛЯ СЛОЖНОГО ВИБРОННОГО АНАЛОГА РЕЗОНАНСА ФЕРМИ

В. А. Кузьмицкий

УДК 535.34+539.19

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2021-88-6-845-851>

Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь,
Минск, Беларусь; e-mail: llum07@rambler.ru

(Поступила 14 октября 2021)

В обратной задаче для сложного вибронного аналога резонанса Ферми матричные элементы электронно-колебательного взаимодействия должны быть восстановлены из экспериментальных данных, энергий E_k и интенсивностей I_k ($k = 1, 2, \dots, n$; $n \geq 3$) “конгломерата” линий в спектре. Эта задача в модели прямой связи, где гамильтониан H^{DIR} задается энергиями “темных” состояний A_i и матричными элементами их взаимодействия со “светлым” состоянием B_i ($i = 1, 2, \dots, n-1$), автором решена на основе алгебраических методов. Показано, что гамильтониан H^{DW} doorway-модели, в которой “светлое” состояние связано только с одним, выделенным $|DW\rangle$ -состоянием, может быть получен из гамильтониана H^{DIR} с помощью метода триангуляризации Хаусхолдера — преобразованием подобия $H^{\text{DW}} = PH^{\text{DIR}}P$, где P — матрица отражения, конструируемая из B_i . Получены выражения для главных элементов doorway-модели — энергии $|DW\rangle$ -состояния и матричного элемента его связи со “светлым” состоянием. Для молекул пиразина и ацетилена с использованием данных электронно-колебательно-вращательных спектров проведен расчет матричных элементов гамильтониана H^{DW} .

Ключевые слова: сложный вибронный аналог резонанса Ферми, обратная задача, модель прямой связи, doorway-модель.

In the inverse problem for a complex vibronic analogue of the Fermi resonance, the matrix elements of the electron-vibration interaction should be obtained from experimental data, energies E_k and intensities I_k ($k = 1, 2, \dots, n$; $n \geq 3$), a “conglomerate” of lines in the spectrum. This problem in the direct-coupling model, where the Hamiltonian H^{DIR} is specified by the energies of the “dark” states A_i and the matrix elements of their coupling with the “bright” state B_i ($i = 1, 2, \dots, n-1$), was solved by the author on the basis of algebraic methods. It is shown that the Hamiltonian H^{DW} of the doorway-coupling model, in which the “bright” state has “interaction” with only single distinguished $|DW\rangle$ state, can be obtained from the Hamiltonian H^{DIR} using the Householder triangularization method, namely, by the similarity transformation $H^{\text{DW}} = PH^{\text{DIR}}P$, where P is the reflection matrix which is constructed from the B_i values. The expressions for main elements of the doorway model, namely, the energy of the $|DW\rangle$ state and the matrix element of its coupling with the “bright” state, are obtained. For pyrazine and acetylene molecules, the matrix elements of the Hamiltonian H^{DW} are calculated using the data of the electronic-vibrational-rotational spectra.

Keywords: complex vibronic analogue of the Fermi resonance, inverse problem, direct-coupling model, doorway-coupling model.

Введение. Наличие уровней энергии квазивыврожденных состояний, различающихся физической природой, существенно для целого ряда явлений. В их число входит сложный вибронный аналог резонанса Ферми (СВАРФ) (термин Герцберга [1]), для которого актуально неадиабатическое взаимодействие возбужденных электронно-колебательных (вибронных) состояний (рис. 1). Классическим

HOUSEHOLDER TRANSFORMATION IN THE INVERSE PROBLEM FOR A COMPLEX VIBRONIC ANALOGUE OF THE FERMI RESONANCE

V. A. Kuzmitsky (University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: llum07@rambler.ru)

примером проявления вибронной связи первых возбужденных синглетных состояний S_1 и S_2 являются низкотемпературные спектры поглощения молекулы нафталина как примесного центра в кристаллах дуrola и ксилoла [2]. В этих спектрах в области 0–0–перехода во второе синглетное состояние вместо ожидаемой одной линии наблюдается запутанный “конгломерат”, состоящий из большого (~50) количества компонент с нерегулярно распределенными частотами и интенсивностями. СВАРФ может быть также результатом электронно-колебательного и спин-орбитального взаимодействия, что приводит к связи синглетного состояния S_1 с близкими по энергии колебательно возбужденными триплетными состояниями; именно этой причиной объясняется сложная структура в высокоразрешенных вращательных спектрах возбуждения флуоресценции пиразина [3] и ацетилена [4]. Аналогичные проявления СВАРФ имеют место у целого ряда других молекулярных систем (см., например, [5] и ссылки там).

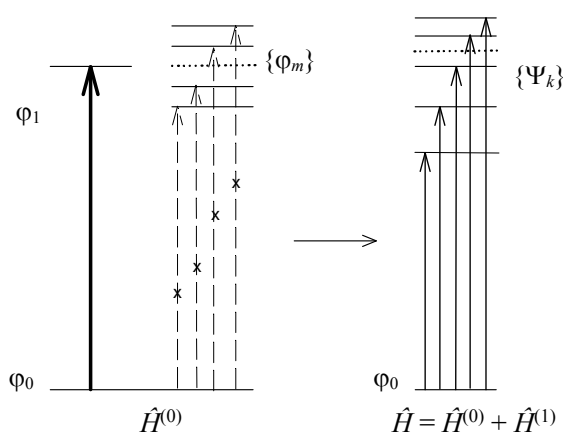


Рис. 1. Сложный вибронный аналог резонанса Ферми; переход по стрелке слева направо отвечает “включению” первоначально игнорируемого возмущения $\hat{H}^{(1)}$

Молекулярные спектры с учетом вибронных взаимодействий можно рассчитать методами квантовой химии. Однако условия резонанса накладывают требования высокой точности расчетов электронных и колебательных состояний, что для многоатомных молекул труднодостижимо. В связи с этим может быть сформулирована обратная задача (спектральная деконволюция), в которой матричные элементы гамильтониана электронно-колебательного взаимодействия должны быть определены из экспериментальных данных. Существенно, что в нулевом приближении из всех рассматриваемых переходов разрешен только один — в “светлое” (bright) состояние, остальные переходы — в “темные” (dark) состояния, запрещены (рис. 1) и наибольший интерес представляет определение энергий “темных” состояний A_i и матричных элементов их связи со “светлым” состоянием B_i (модель прямой связи). Задача спектральной деконволюции, как оказалось, достаточно нестандартна, и первоначально для ее решения применялся метод проб и ошибок (например, для нафталина [2]), отдельный вопрос в этих расчетах состоит в достижении сходимости. Для случая дискретных взаимодействующих состояний на основе формализма функции Грина, обычно используемого в теории поля, в [6] разработан метод спектральной деконволюции, с помощью которого для заданных энергий и интенсивностей могут быть определены энергия “темных” состояний A_i и квадрат их связи со “светлым” состоянием $(B_i)^2$; позднее [7] процедура упрощена (метод LKL). В [5, 8] решение обратной задачи для СВАРФ в модели прямой связи найдено на основе матричных методов, характерных для проблемы собственных значений [9].

В рамках исследования безызлучательных переходов в молекулах и внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии (intermolecular vibrational redistribution, IVR) (см. [10]), в работах [11, 12] спектральная деконволюция распространена на иной класс модельных гамильтонианов, где подчеркнута важность характеристик динамического процесса, идущего после возбуждения мо-

лекулы через отдельное “темное” состояние — doorway-состояние (DW)¹. В [13, 14] предпринимались попытки перехода от модели прямой связи к DW-модели. В [15] показано, что это может быть достигнуто путем модификации подхода на основе формализма функции Грина. В настоящей работе в развитие работ [5, 8] представлен алгоритм решения обратной задачи для сложного резонанса Ферми или его вибронного аналога в DW-модели. Для этой цели использовано преобразование Хаусхолдера, которое в алгебраической проблеме собственных значений служит для приведения матриц к трехдиагональному виду [9].

Постановка задачи. Резонансные “взаимодействия” возбужденных состояний молекулы за счет возмущения $\hat{H}^{(1)}$ рассматриваем в рамках линейного вариационного метода, где возмущенные волновые функции Ψ_k представляются в виде $\Psi_k = \sum_{l=1}^n C_{lk} \Phi_l = C_{1k} \Phi_1 + \sum_{m=2}^n C_{mk} \Phi_m$; Φ_1 — “светлое” состояние, Φ_m — “темные” состояния. Полагаем, что действительные функции Φ_l — собственные функции гамильтониана нулевого приближения: $\hat{H}^{(0)} \Phi_l = \epsilon_l \Phi_l$, для состояний Φ_l имеет место точное или приближенное вырождение. Хорошо известная прямая задача состоит в вычислении элементов матрицы H : $\langle \Phi_l | \hat{H} | \Phi_k \rangle = \langle \Phi_l | \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} | \Phi_k \rangle$, и решении секулярной проблемы $HC = CE$, где $E = \text{diag}(E_1, E_2, \dots, E_n)$.

В модели прямой связи матрица гамильтониана $H \equiv H^{\text{DIR}}$ имеет блочный вид:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & B' \\ B & A \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $A = \text{diag}(A_1, A_2, \dots, A_{n-1})$ — диагональная матрица размерности $(n-1) \times (n-1)$, $A_i = \langle \Phi_{i+1} | \hat{H} | \Phi_{i+1} \rangle$; B — вектор-столбец размерности $n-1$, $B' = (B_1, B_2, \dots, B_{n-1})$, $B_i = \langle \Phi_{i+1} | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_{i+1} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_1 \rangle$, $i = 1, 2, \dots, n-1$; индекс t — транспонирование. Здесь необходимо подчеркнуть, что представление матрицы A в диагональном виде предполагает переход от исходных функций “темных” состояний Φ_m к их линейным комбинациям Φ_m , однако это осуществляется в неявном виде. Интенсивность переходов из основного состояния Φ_0 в возмущенные возбужденные Ψ_k пропорциональна $|\langle \Psi_k | \mathbf{M} | \Phi_0 \rangle|^2$, где \mathbf{M} — оператор дипольного момента молекулы. В нулевом приближении из всех переходов из основного в возбужденные состояния разрешен только $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1$, остальные $\Phi_0 \rightarrow \Phi_m$ ($\Phi_0 \rightarrow \Phi_m$) запрещены (рис. 1), вследствие этого относительная интенсивность переходов $\Phi_0 \rightarrow \Psi_k$ равна $|\langle \Psi_k | \mathbf{M} | \Phi_0 \rangle|^2 / |\langle \Phi_1 | \mathbf{M} | \Phi_0 \rangle|^2 = (C_{1k})^2$.

Исходные экспериментальные данные задаются энергиями E_k' и интенсивностями I_k' линий, $k = 1, 2, \dots, n$; от них удобно перейти к нормированным интенсивностям $I_k = I_k' / \sum_{i=1}^n I_i'$, а энергии отсчитывать от центра тяжести “конгломерата”, $G = \sum_{k=1}^n E_k' I_k$, $E_k = E_k' - G$. Обратная задача в модели прямой связи формулируется следующим образом: на основе спектральных данных определить энергии “темных” состояний A_i и матричные элементы их взаимодействия со “светлым” состоянием B_i . В соответствии с этим диагональная матрица формируется из энергий $E = \text{diag}(E_1, E_2, \dots, E_n)$, а интенсивности линий приравниваются к квадратам элементов первой строки матрицы C : $(C_{1k})^2 = I_k$. Число величин, подлежащих определению: $\{A_i\}$ и $\{B_i\}$ и экспериментальных $\{E_k\}$ и $\{I_k\}$ с учетом двух условий $\sum_{k=1}^n I_k = 1$ и $\sum_{k=1}^n E_k I_k = 0$ равно $2n-2$, поэтому задача восстановления матрицы гамильтониана в виде (1) должна иметь однозначное решение. Вышеуказанным условиям для экспериментальных величин соответствует нормировка $\sum_{k=1}^n (C_{1k})^2 = 1$, которая следует из ортогональности матрицы C , $C^{-1} = C^t$, и равенство $H_{11} = 0$, которое отвечает тому, что энергия “светлого” состояния совпадает с центром тяжести “конгломерата”.

Спектральная деконволюция в модели прямой связи. Восстановление матрицы гамильтониана вида (1) в соответствии с [5, 8] осуществляется в два этапа. На первом должна быть определена ортогональная матрица X , у которой квадрат элементов первой строки равен интенсивности линий $(X_{1k})^2 = I_k$. В работе [8] построение матрицы X основано на учете свойств решения уравнения на собственные значения для матрицы гамильтониана (1) частного вида, а именно для матриц с $A_i = a = \text{const}$; алгоритм предусматривает также диагонализацию промежуточных матриц. Другой, более простой алгоритм определения матрицы X предложен в [5], где она представлена в виде произ-

¹ Doorway — вход, портал.

ведения матриц элементарных плоских вращений Якоби. В принципе может быть получен достаточный большой набор ортогональных матриц X на основе комбинации этих двух алгоритмов.

После определения матрицы X осуществим преобразование подобия XEX^T над диагональной матрицей E , в результате чего она приобретает вид:

$$XEX^T = \begin{pmatrix} 0 & D^t \\ D & F \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где блок F — симметричная действительная матрица размерности $(n-1) \times (n-1)$, D — вектор-столбец размерности $n-1$, $D^t = (D_1, D_2 \dots D_{n-1})$.

На втором этапе для матрицы F формулируется задача на собственные значения:

$$FZ = ZA, \quad A = \text{diag}(A_1, A_2, \dots, A_{n-1}). \quad (3)$$

Из $F = ZAZ^t$, $Z^t = Z^{-1}$ после умножения (2) слева на Y и справа на Y^t , где $Y = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & Z^t \end{pmatrix}$, получаем матрицу H требуемой структуры (1): $H = (YX)E(YX)^t$. Диагонализация матрицы H осуществляется матрицей $C = YX$, ее первая строка совпадает с первой строкой матрицы X : $C_{1k} = X_{1k}$, т. е. требование для интенсивностей выполнено и $(C_{1k})^2 = (X_{1k})^2 = I_k$. Таким образом, искомые энергии “темных” состояний задаются собственными значениями A_i задачи (3), а матричные элементы связи B_i “светлого” Φ_1 и “темных” Φ_i состояний вычисляются по формуле $B_i = \sum_{j=1}^{n-1} D_j Z_{ji}$, или $B = Z^t D$.

Пренебрегая связью между “темными” состояниями за счет возмущения $\hat{H}^{(1)}$, т. е. при отождествлении базиса Φ_i с базисом ϕ_i , диагональные элементы A_i можно сравнить с энергиями ϵ_i невозмущенных “темных” состояний, например, с энергиями составных колебаний (обертонов).

Преобразование Хаусхолдера, переход к матрице гамильтониана DW-модели. Базис “темных” состояний не может считаться фиксированным, поэтому возможна форма восстанавливаемой матрицы гамильтониана, отличная от (1). В частности, как отмечено выше, предложено [11, 12] выбирать из “темных” состояний единственное состояние, имеющее связь со “светлым” состоянием, — DW-состояние. Смысл этого выделения состоит в том, что в соответствующей динамической задаче полагается, что после возбуждения “светлого” состояния $\phi_0 \rightarrow \phi_1$ последующие переходы в “темные” состояния задаются не как совокупность $n-1$ переходов $\phi_1 \rightarrow \Phi_m$, а как единственный переход $\phi_1 \rightarrow |DW\rangle$, ответственный за дезактивацию ϕ_1 (без учета обратного излучательного перехода $\phi_1 \rightarrow \phi_0$). В свою очередь полагается [11, 12], что такое $|DW\rangle$ -состояние становится исходным для переходов в остальные “темные” состояния. В статической задаче такая модель предполагает, что первоначально переход $\phi_0 \rightarrow |DW\rangle$ заимствует часть интенсивности от перехода в “светлое” состояния $\phi_0 \rightarrow \phi_1$ и далее становится источником перераспределения интенсивности для переходов в оставшиеся “темные” состояния; последние представляются, что существенно, вновь в виде модели прямой связи.

Покажем, каким образом для обратной задачи СВАРФ можно перейти от модели прямой связи к DW-модели, опираясь на преобразование Хаусхолдера, которое в алгебраической проблеме собственных значений используется для приведения матриц к треугольному виду (триангуляризации) [9]. Предлагаемый алгоритм состоит из двух этапов, на первом осуществляется элементарный шаг триангуляризации Хаусхолдера, который состоит в преобразовании подобия над исходной матрицей H вида (1), $P^{-1}HP$, где P — матрица отражения. Матрица P представляется в блочном виде:

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & Q \end{pmatrix}, \quad (4)$$

в котором матрица Q размерности $(n-1) \times (n-1)$ также является матрицей отражения и конструируется из вектора V размерности $n-1$: $Q = I - 2V \cdot V^t / (V^t V)$, I — единичная матрица, $V \cdot V^t$ — матрица-диада, $V^t V = \sum_{i=1}^{n-1} V_i^2$ — скалярное произведение, дающее квадрат “длины” вектора V . Матрицы отражения P и Q инволютивны, $P^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}$, $Q^2 = I$, следовательно, $P^{-1} = P$, $Q^{-1} = Q$, а также $P^t = P$, $Q^t = Q$,

поэтому $P^{-1}HP = PHP$. Вектор V определяется как

$$V_1 = B_1 - w, \quad V_i = B_i, \quad i = 2, 3, \dots, n-1, \quad (5)$$

где $w = -\text{sgn}(B_1)(B^t B)^{1/2}$, $B^t B = \sum_{i=1}^{n-1} B_i^2$, т. е. вектор V отличается от вектора B только компонентой V_1 .

Преобразование подобия PHP дает $PHP = \begin{pmatrix} 0 & (B-V)^t \\ B-V & QAQ \end{pmatrix}$; по-прежнему $(PHP)_{11} = 0$,

и $(B-V)^t = (w, 0, \dots, 0)$. Видно, что недиагональные элементы первого столбца (как и первой строки) матрицы PHP равны нулю, за исключением одного:

$$(PHP)_{21} = (PHP)_{12} = w. \quad (6)$$

Элементы матрицы QAQ вычисляются по формуле (матрица A диагональная):

$$(QAQ)_{ij} = \delta_{ij} A_i - 2V_i(A_i - T + A_j - T)V_j / (V^t V), \quad (7)$$

где $T = \sum_{i=1}^{n-1} V_i^2 A_i = V^t A V$. Для элемента $(QAQ)_{11}$ после преобразований получаем

$$(QAQ)_{11} = \sum_{i=1}^{n-1} B_i^2 A_i / (B^t B) = B^t A B / (B^t B) \equiv g, \quad (8)$$

g определяется равноправным вкладом всех величин A_i и B_i . Матрицу QAQ представим в блочном виде

$$QAQ = \begin{pmatrix} g & d^t \\ d & f \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где вектор d размерности $n-2$ и матрица f размерности $(n-2) \times (n-2)$ задаются компонентами $d_{i-1} = (QAQ)_{1i}$ и $f_{i-1,j-1} = (QAQ)_{ij}$ для $i, j = 2, 3, \dots, n-1$.

Второй шаг алгоритма осуществляется с помощью формул, аналогичных формулам модели прямой связи: для матрицы f сформулируем задачу на собственные значения

$$fz = za, \quad (10)$$

где $a = \text{diag}(a_1, a_2, \dots, a_{n-2})$, и образуем матрицы $y = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & z^t \end{pmatrix}$ и $c = yP$. Преобразование подобия с

матрицей c дает $H' = cHc^t$, или $H^{\text{DW}} \equiv cH^{\text{DIR}}c^t$, т. е. получаем искомую матрицу гамильтониана DW-модели. Диагонализация матрицы H' осуществляется матрицей $C' = cC$, $H'C' = C'E$. Блочный вид H' :

$$H' \equiv H^{\text{DW}} = \begin{pmatrix} 0 & w & 0 \\ w & g & b^t \\ 0 & b & a \end{pmatrix}, \quad (11)$$

где компоненты вектора b , как и ранее компоненты B , вычисляются по формуле

$$b_p = \sum_{q=1}^{n-2} d_q z_{qp}, \quad p = 1, 2, \dots, n-2. \quad (12)$$

Таким образом, ключевые параметры DW-модели — g и w . Их физический смысл состоит в следующем: $g = H'_{22}$ — энергия $|DW\rangle$ -состояния, вычисляется по формуле (8) как средневзвешенное энергии “темных” состояний модели прямой связи A_i с весами $B_i^2/(B^t B)$, и это аналогично вычислению центра “тяжести” конгломерата линий G с нормированными интенсивностями $I'_k / \sum_{l=1}^n I'_l$. $|DW\rangle$ -Состояние благодаря матричному элементу связи $w = H'_{12} = H'_{21}$ заимствует интенсивность от перехода в “светлое” состояние и через матричные элементы b_p становится источником заимствования для оставшихся “темных” состояний, энергии последних a_p получаются из решения задачи на собственные значения (10). Отметим, что в проблемах безызлучательных переходов и IVR предполагается, что после заселения “светлого” состояния в соответствии с моделью прямой связи далее осуществляются переходы во все “темные” состояния $\phi_1 \rightarrow \Phi_i$, константа скорости каждого из них пропорциональна $(B_i)^2$, суммарная константа $\sum_{i=1}^{n-1} (B_i)^2$. В DW-модели такого рода переход только один $\phi_1 \rightarrow |DW\rangle$, константа его скорости пропорциональна w^2 , однако $w^2 = \sum_{i=1}^{n-1} (B_i)^2 = \text{inv}$.

Расчет матричных элементов гамильтониана в doorway-модели для молекул пипразина и ацетилена. Алгоритм перехода от модели прямой связи к DW-модели на основе приведенных

формулы реализован в виде фортрановской программы. Она дополняет программу вычисления параметров A_i и B_i гамильтониана модели прямой связи [5, 8]. С ее помощью проведены расчеты спектральной деконволюции вибронной и спин-орбитальной связи электронного состояния S_1 с колебательно возбужденными триплетными состояниями для молекул пиразина и ацетилена. Расчеты для молекулы пиразина выполнены на основании данных по положению и интенсивности “конгломерата” линий, наблюдаемых во вращательных спектрах возбуждения флуоресценции компоненты $P(1)$ в области 0–0-перехода S_0-S_1 [3] (табл. 1). Для молекулы ацетилена использованы обширные экспериментальные данные [4] для “конгломератов” линий компонент вращательных Q - и R -ветвей электронно-колебательных переходов $3_0^3 K_0^1$ и $3_0^4 K_0^1$ системы $\tilde{A}^1 A_u \leftarrow \tilde{X}^1 \Sigma_g^+$. В табл. 2 в качестве примера приведены результаты расчетов параметров A_i , B_i и g , w , a_p , b_p для “конгломерата” линий в области вращательной компоненты $Q(4)$ вибронного перехода $3_0^3 K_0^1$. Как видно из табл. 1 и 2, возрастающая последовательность $\{E_k\}$ ($k = 1, \dots, n$) дает возрастающие последовательности $\{A_i\}$ и $\{a_p\}$, так что величины A_i находятся в интервале $[E_i, E_{i+1}]$ ($i = 1, \dots, n-1$), а величины a_p — в интервале $[A_p, A_{p+1}]$ ($p = 1, \dots, n-2$). Для молекулы пиразина вычисленные параметры A_i и B_i модели прямой связи

Т а б л и ц а 1. Данные эксперимента для молекулы пиразина [3]: относительные энергии E_k (10^{-2} см $^{-1}$) и нормированные интенсивности I_k “конгломерата” линий в области вращательной компоненты $P(1)$ 0–0-перехода S_0-S_1 , и расчетные параметры A_i , B_i гамильтониана прямой связи H^{DIR} и g , w , a_p , b_p гамильтониана DW-модели H^{DW} (10^{-2} см $^{-1}$)

Эксперимент		Параметры H^{DIR}		Параметры H^{DW}	
$E_1 \div E_{12}$	$I_1 \div I_{12}$	$A_1 \div A_{11}$	$B_1 \div B_{11}$	g	w
–9.52	0.012			–2.88	–2.24
–8.39	0.007	–9.41	0.95	$a_1 \div a_{10}$	$b_1 \div b_{10}$
–4.80	0.040	–8.32	0.74	–8.83	–1.01
–1.79	0.042	–4.60	0.96	–6.89	–2.83
–1.22	0.122	–1.72	0.28	–2.81	–2.91
–1.08	0.037	–1.13	–0.18	–1.60	0.94
–0.76	0.248	–1.01	0.25	–1.10	–0.29
–0.19	0.042	–0.30	–0.43	–0.92	0.72
0.17	0.129	–0.02	0.42	–0.19	–0.45
2.03	0.017	1.46	1.41	0.20	0.94
2.46	0.248	2.07	0.26	2.05	–0.15
2.77	0.055	2.73	0.19	2.71	–0.20

Т а б л и ц а 2. Данные эксперимента для молекулы ацетилена [4]: относительные энергии E_k (см $^{-1}$) и нормированные интенсивности I_k “конгломерата” линий в области вращательной компоненты $Q(4)$ перехода $3_0^3 K_0^1$ системы $\tilde{A}^1 A_u \leftarrow \tilde{X}^1 \Sigma_g^+$ ($G = 45298.4825$ см $^{-1}$), и расчетные параметры A_i , B_i гамильтониана прямой связи H^{DIR} и g , w , a_p , b_p гамильтониана DW-модели H^{DW} (см $^{-1}$)

Эксперимент		Параметры H^{DIR}			Параметры H^{DW}	
$E_1 \div E_9$	$I_1 \div I_9$	$A_1 \div A_8$	$B_1 \div B_8$	$B_1 \div B_8$ [4]	g	w
–0.5343	0.03				–0.1753	–0.1695
–0.2933	0.03	–0.5193	0.0851	0.0879	$a_1 \div a_7$	$b_1 \div b_7$
–0.2506	0.10	–0.2876	0.0318	0.0308	–0.4220	–0.1628
–0.0895	0.04	–0.2172	0.0947	0.0943	–0.2805	0.0353
–0.0729	0.07	–0.0858	0.0174	0.0166	–0.1022	–0.0984
–0.0109	0.21	–0.0612	0.0381	0.0379	–0.0793	–0.0477
0.0150	0.20	0.0024	0.0201	0.0200	–0.0142	–0.0976
0.1757	0.28	0.1117	0.0947	0.0942	0.0194	–0.0995
0.2173	0.04	0.2133	0.0191	0.0186	0.2105	–0.0242

с точностью до двух знаков после десятичной точки совпадают с результатами расчетов [6] на основе метода LKL. Для молекулы ацетилена экспериментальные энергии E_k даны в [4] с точностью до четвертого знака после десятичной точки, а интенсивности — до второго знака (для ряда “конгломератов” линий формально не всегда выполняется равенство $\sum_{k=1}^n I_k = 1$). Поэтому для параметров гамильтонианов H^{DIR} и H^{DW} , приведенных с точностью до четвертого знака после десятичной точки, по крайней мере один знак следует считать лишним. Этим можно объяснить различия в матричных элементах связи B_i в наших расчетах и расчетах методом LKL [4], выполненных, по-видимому, с интенсивностями I_k большей точности.

Заключение. В обратной задаче для сложного вибронного аналога резонанса Ферми метод триангуляризации Хаусхолдера применен для перехода от модели прямой связи к doogway-модели. Гамильтониан H^{DW} получен из гамильтониана H^{DIR} посредством преобразования подобия $H^{\text{DW}} = PH^{\text{DIR}}P$, где гамильтониан H^{DIR} определяется энергиями A_i “темных” состояний Φ_i и матричными элементами их прямой связи со “светлым” состоянием B_i , а матрица отражения P конструируется из величин B_i . Ключевые параметры DW-модели, энергия $|DW\rangle$ -состояния и матричный элемент его связи со “светлым” состоянием вычисляются по формулам $g = \sum_{i=1}^{n-1} B_i^2 A_i / (\sum_{j=1}^{n-1} B_j^2)$ и $|w| = (\sum_{i=1}^{n-1} B_i^2)^{1/2}$. Количество подлежащих определению параметров модели прямой связи $\{A_i\}$, $\{B_i\}$ и параметров DW-модели g , w , $\{a_p\}$, $\{b_p\}$ одинаково и равно $2n - 2$. Последнему числу с учетом условий $\sum_{k=1}^n I_k = 1$ и $\sum_{k=1}^n E_k I_k = 0$ равно количество экспериментальных величин $\{E_k\}$, $\{I_k\}$, поэтому задача восстановления матрицы гамильтониана в виде (1) и (11) должна иметь однозначное решение. Разработанный алгоритм перехода от модели прямой связи к DW-модели реализован в виде фортрановской программы, с ее помощью проведены расчеты параметров вибронной и спин-орбитальной связи электронного состояния S_1 с колебательно-возбужденными триплетными состояниями молекул пиперина и ацетилена.

- [1] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул, Москва, Мир (1969)
- [2] J. Wessel, D. S. McClure. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **58** (1980) 121—153
- [3] J. Kommandeur, W. A. Majewski, W. L. Meerts, D. W. Pratt. Ann. Rev. Phys. Chem., **38** (1987) 433—462
- [4] M. Drabbels, J. Heinze, W. L. Meerts. J. Chem. Phys., **100** (1994) 165—174
- [5] В. А. Кузьмицкий. Опт. и спектр., **128** (2020) 1614—1620
- [6] W. D. Lawrence, A. E. W. Knight. J. Phys. Chem., **89** (1985) 917—925
- [7] K. K. Lehmann. J. Phys. Chem., **95** (1991) 7556—7557
- [8] В. А. Кузьмицкий. Опт. и спектр., **101** (2006) 711—717
- [9] Дж. Х. Уилкинсон. Алгебраическая проблема собственных значений, Москва, Наука (1970)
- [10] А. А. Макаров, А. Л. Малиновский, Е. А. Рябов. Успехи физ. наук, **182** (2012) 1047—1080
- [11] A. R. Ziv, W. Rhodes. J. Chem. Phys., **65** (1976) 4895—4905
- [12] R. Cable, W. Rhodes. J. Chem. Phys., **73** (1980) 4736—4745
- [13] B. H. Pate, K. K. Lehmann, G. Scoles. J. Chem. Phys., **95** (1991) 3891—3916
- [14] S. Altanuta, R. W. Field. J. Chem. Phys., **114** (2001) 6557—6561
- [15] K. L. Bittenger, R. W. Field. J. Chem. Phys., **132** (2010) 134302(1—9)