

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ХАУСХОЛДЕРА В ОБРАТНОЙ ЗАДАЧЕ ДЛЯ СЛОЖНОГО ВИБРОННОГО АНАЛОГА РЕЗОНАНСА ФЕРМИ

В. А. Кузьмичкий

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 квазивырожденных 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 нафтилина как примесного центра в кристаллах дурола и ксиола [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).

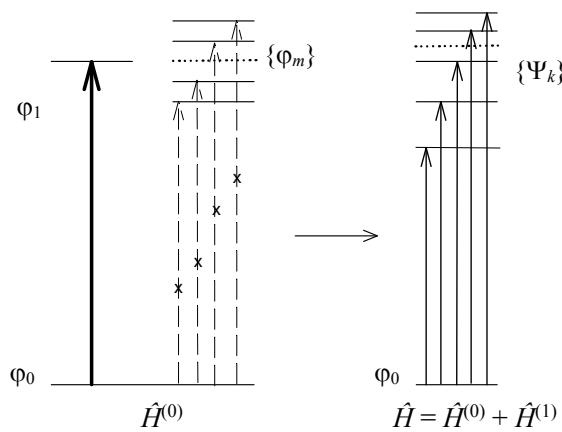


Рис. 1. Сложный вибронный аналог резонанса Ферми; переход по стрелке слева направо отвечает “включению” первоначально игнорируемого возмущения $\hat{H}^{(1)}$

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 нафтилина [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 молекул.

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 Хаусхольдера, 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: $\hat{H}^{(0)} \phi_l = \varepsilon_l \phi_l$; 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 $C = \text{diag}(E_1, E_2, \dots, E_n)$.

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 достаточно 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:

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

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 мат-

рицу 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 $B = ZD$.

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 (обертонаов).

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 $\varphi_0 \rightarrow \varphi_1$ последующие переходы в “темные” состояния задаются не как совокупность $n-1$ переходов $\varphi_1 \rightarrow \Phi_m$, а как единственный переход $\varphi_1 \rightarrow |DW\rangle$, ответственный заdezактивацию φ_1 (без учета обратного излучательного перехода $\varphi_1 \rightarrow \varphi_0$). 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 $\varphi_0 \rightarrow |DW\rangle$ заимствует часть интенсивности от перехода в “светлое” состояния $\varphi_0 \rightarrow \varphi_1$ 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 $n-1$: $Q = I - 2V V^T / (V V)$, I — единичная матрица, $V V^T$ — 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 инволютивные, $P^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}$, $Q^2 = I$, следовательно, $P^{-1} = P$, $Q^{-1} = Q$, а также $P^T = P$, $Q^T = Q$,

поэтому $P^{-1}HP = PHP$.

Вектор V определяется как

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

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

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

Таким образом, ключевые параметры DW-модели — g и w . Их физический смысл состоит в следующем: $g = H'_{22}$ — энергия $|\text{DW}\rangle$ -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 $I'_k / \sum_{l=1}^n I'_l$. $|\text{DW}\rangle$ -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 $\Phi_1 \rightarrow |\text{DW}\rangle$, 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 пиразина и ацетилена. Алгоритм перехода от модели прямой связи к DW-модели на основе приведенных

формул 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, наблюдавшихся 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 $3^3K_0^1$ и $3^4K_0^1$ системы $\tilde{A}^1A_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$. 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 $3^3K_0^1$. 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 $3^3K_0^1$ системы $\tilde{A}^1A_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ($G = 45298.4825$ 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 “конгломераторов” 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 Хаусхольдера применен для перехода от модели прямой связи к doorway-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 $|\text{DW}\rangle$ -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 пиразина 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)