

УДК 539.19

В. А. Кузьмицкий, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
(Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь)

ТОЧНЫЙ АЛГЕБРАИЧЕСКИЙ МЕТОД В ОБРАТНОЙ ЗАДАЧЕ ДЛЯ СЛОЖНОГО РЕЗОНАНСА ФЕРМИ ИЛИ ЕГО ВИБРОННОГО АНАЛОГА

Найдено точное решение задачи о восстановлении матричных элементов связи «светлого» и «темных» состояний b_i и энергии невозмущенных уровней a_i ($i = 1, 2, \dots, n - 1$); предполагается, что известны наблюдаемые энергии e_k и интенсивности переходов I_k ($k = 1, 2, \dots, n$) в результирующие «перемешанные» состояния. Алгоритм использует алгебраические методы, базирующиеся на нахождении собственных векторов матриц гамильтониана частного вида, а его модифицированный вариант – на элементарных вращениях Якоби. Для случая проявления неадиабатического вибронного взаимодействия у трех порфириновых соединений в области электронного 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ найдены энергии возбужденного электронного состояния S_2 и состояний колебательных подуровней a_i состояния S_1 , а также матричные элементы вибронного взаимодействия b_i между этими состояниями.

We found an exact solution for the problem of reconstruction of coupling matrix elements between the "bright" and "dark" states b_i and unperturbed energy levels a_i ($i = 1, 2, \dots, n - 1$); it is suggested that the observed energies e_k and transition intensities I_k ($k = 1, 2, \dots, n$) into resulting "mixed" states are known. The algorithm uses algebraic methods and bases on finding of eigenvectors of Hamiltonian matrices of a particular form, and its modified version employs the elementary Jacobi rotations. For three porphyrin compounds, which manifest the non-adiabatic vibronic interaction in the region of electronic 0–0-transition $S_0 \rightarrow S_2$, energies of the excited electronic state S_2 and of the states of vibrational sublevels a_i of the electronic state S_1 was evaluated, as well as the coupling matrix elements b_i between these states.

Введение. Наличие нескольких последовательностей уровней энергии состояний, лежащих в близком диапазоне, но различающихся своей физической природой (автоинизация, преддиссоциация, безызлучательные переходы в многоатомных молекулах, внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии), весьма характерно для атомно-молекулярных систем. К этому же кругу явлений относятся резонанс Ферми (актуально «взаимодействие» колебательных состояний) и его вибронный аналог (актуально «взаимодействие» электронно-колебательных состояний), суть которых состоит в расщеплении вырожденных (квазивырожденных) уровней и перераспределение интенсивности между переходами в результирующие состояния.

Классическим примером проявления сложного вибронного аналога резонанса Ферми являются низкотемпературные спектры поглощения молекулы нафталина – примесного центра в кристаллах дуrolа и ксилoла [1]. Их характерная особенность состоит в том, что вместо одной линии 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ наблюдается «запутанный» (tangle) спектр, состоящий из не менее полусотни нерегулярно расположенных узких линий. Другим примером такого рода могут служить низкотемпературные спектры возбуждения люминесценции молекул класса порфиринов в средах Шпольского (см. [2, 3] и цитированную там литературу), у ряда соеди-

нений которого 0–0-переход $S_0 \rightarrow S_2$ также распределен по большому числу ~ 30 –40 линий.

Основная часть. С квантово-механической точки зрения, для рассматриваемого случая существенно наличие точного или приближенного вырождения состояний Φ_1 и Φ_k ($k = 2, 3, \dots, n$) и «взаимодействия» между ними за счет возмущения \hat{H}^1 , которое первоначально в нулевом приближении отбрасывалось. Для описания резонансных взаимодействий будем использовать действительную матрицу гамильтониана $n \times n$ ($n \geq 3$) в следующем (каноническом) виде

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

где $A = \text{diag}\{a_1, a_2, \dots, a_{n-1}\}$ – диагональная матрица размерности $n - 1$; B – вектор размерности $n - 1$; $B^t = (b_1, b_2, \dots, b_{n-1})$; t – транспонирование; $a_i = \langle \Phi_{i+1} | \hat{H} | \Phi_{i+1} \rangle - \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle$; $b_i = \langle \Phi_1 | \hat{H}^1 | \Phi_{i+1} \rangle -$ матричные элементы связи ($i = 1, 2, \dots, n - 1$); $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$ – гамильтониан системы. С учетом приближенного равенства $\langle \Phi_{i+1} | \hat{H} | \Phi_{i+1} \rangle - \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle \approx \langle \Phi_{i+1} | \hat{H}^0 | \Phi_{i+1} \rangle - \langle \Phi_1 | \hat{H}^0 | \Phi_1 \rangle$ можно трактовать a_i как энергии невозмущенных уровней. В рамках линейного вариационного метода волновые функции возмущенных состояний Ψ_k представляются как $\Psi_k = \sum_{j=1}^n C_{jk} \Phi_j$, и C_{jk} определяются путем решения секулярной задачи $HC = CE$, $E = \text{diag}\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$. Предполагается – что существенно, – что источником интен-

сивности переходов в наблюдаемые состояния Ψ_k является только один переход $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1$ (Φ_1 – «светлое» (bright) состояние, Φ_0 – начальное (основное) состояние), а переходы $\Phi_0 \rightarrow \Phi_i$ запрещены (Φ_i – «темные» (dark) состояния). В итоге относительная интенсивность $\Phi_0 \rightarrow \Psi_k$ определяется через первую строку матрицы C , $I_k = (C_{1k})^2$.

Величины a_i и b_i в случае **прямой задачи** при рассмотрении электронных и колебательных состояний можно было бы рассчитать квантово-химическими методами, однако такая задача для многоатомных молекул чрезвычайно сложна и требует высокой точности расчета. Поэтому может быть сформулирована **обратная задача**: *восстановить параметры связи b_i и энергии невозмущенных уровней a_i – составных элементов матрицы H в виде (1), считая, что величины e_k и I_k могут быть взяты из экспериментальных данных.*

Ранее для решения этой задачи применялся метод проб и ошибок [1] и метод функции Грина [4], которые существенным образом опирались на итерационные процедуры с согласованием по рассчитанной и наблюдаемой интенсивности переходов $\Phi_0 \rightarrow \Psi_k$.

В статье [5] нами разработан точный алгебраический метод решения рассматриваемой задачи.

Он состоит из двух этапов. На первом осуществляется преобразование подобия $X \cdot C^t \cdot H \cdot C \cdot X^t = X \cdot E \cdot X^t$ ($X^{-1} = X^t$), в котором $X = C_0 C_1 \dots C_M$, C_0, C_1, \dots, C_M – матрицы собственных векторов гамильтониана (1) частного вида H_0, H_1, \dots, H_M . Подробные алгебраические соотношения для построения матриц H_0, H_1, \dots, H_M даны в [5]. При этом преобразованию C_0 соответствует деление интенсивности от исходного перехода $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1$ только в два перехода: $\Phi_0 \rightarrow \Psi^\lambda$, $\Psi^\lambda = \Phi_1(C_0)_{11} + \dots$ и $\Phi_0 \rightarrow \Psi^\rho$, $\Psi^\rho = \Phi_1(C_0)_{1n} + \dots$ с интенсивностями I^λ и I^ρ , которые определяются соответственно величинами $(C_0)_{11}$ и $(C_0)_{1n}$; остальные элементы первой строки матрицы C_0 равны нулю. Матрице C_1 аналогичным образом соответствует дальнейшее расщепление переходов $\Phi_0 \rightarrow \Psi^\lambda$ и $\Phi_0 \rightarrow \Psi^\rho$ таким образом, что интенсивности $I^{\lambda\lambda}$ и $I^{\lambda\rho}$ «черпаются» только из I^λ , а интенсивности $I^{\rho\lambda}$ и $I^{\rho\rho}$ – из I^ρ . Процесс деления такого рода заканчивается за конечное число шагов M (рис. 1).

В настоящей работе нами предлагается модификация этого этапа. Она может быть проиллюстрирована рис. 2. Теперь это деление интенсивностей не связано с диагонализацией матриц H_0, H_1, \dots, H_M , а задается только лишь элементарными матрицами вращения Якоби.

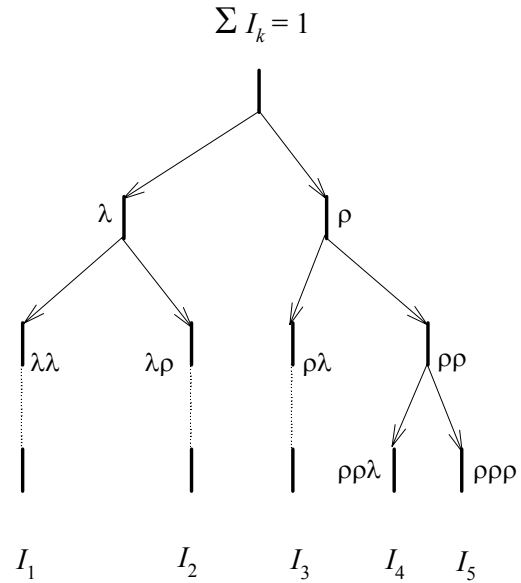


Рис. 1. Расщепление интенсивностей для «левых» λ и «правых» ρ переходов

$$\sum_{k=1}^n I_k^{(1)} = 1 \quad I_k^{(1)} = I_k^{(\text{эксп})} / \sum_{k=1}^n I_k^{(\text{эксп})}$$

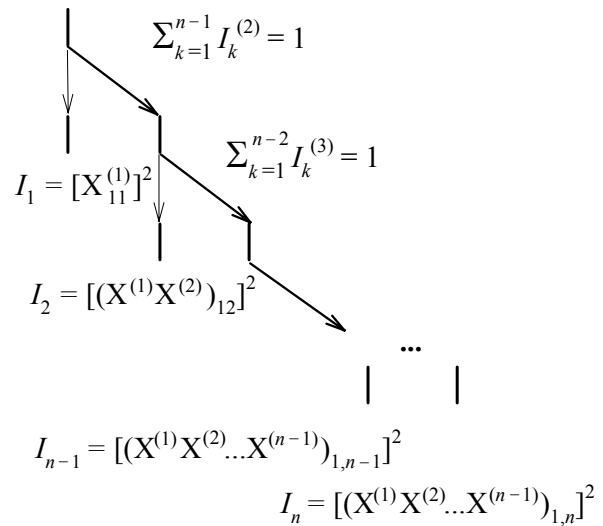


Рис. 2. Расщепление интенсивностей в результате преобразований $X^{(i)}$

В конце первого этапа $(X_{1k})^2 = I_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$), а преобразование подобия $X \cdot E \cdot X^t$ дает

$$X \cdot E \cdot X^t = \begin{pmatrix} 0 & D^t \\ D & F \end{pmatrix}. \quad (2)$$

В уравнении (2) F – симметричная действительная матрица $(n-1)$ -го порядка, D – вектор $(n-1)$ -го порядка, $D^t = (d_1, d_2, \dots, d_{n-1})$.

Второй этап состоит в том, что для матрицы F формулируется задача на собственные значения

$$FZ = ZA, \quad (3)$$

где A – диагональная матрица, $A = \text{diag}\{a_i\}$.

Умножение выражения (2) слева на Y и справа на Y^t , где $Y = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & Z^t \end{pmatrix}$ с учетом того, что $F = Z \cdot A \cdot Z^t$, $Z^t = Z^{-1}$, дает искомый вид (1) матрицы H :

$$H = C \cdot E \cdot C^t = Y \cdot X \cdot E \cdot X^t \cdot Y^t, \quad (4)$$

т. е. $C = Y \cdot X$. Таким образом, энергии невозмущенных уровней a_i даются собственными значениями задачи (3), а матричные элементы связи «светлых» и «темных» состояний b_i вычисляются из уравнения

$$b_i = \sum_{j=1}^{n-1} d_j Z_{ji}. \quad (5)$$

Заключение. На основе найденного алгоритма с использованием экспериментальных данных для трех порфириновых соединений [2, 3] рассчитаны энергии состояний невозмущенных уровней a_i (колебательных подуровней состояния S_1) и матричные элементы связи b_i (неадиабатического электронно-колебательного взаимодействия состояний S_2 и S_1). Найдено, что величины последних в большинстве случаев составляют $\sim 20\text{--}30 \text{ см}^{-1}$. Эти значения b_i сопоставимы с данными для молекулы нафталина – $\sim 10\text{--}20 \text{ см}^{-1}$, полученными в работе [4], в то время как в работе [1] для этой же молекулы параметры вибронной связи в 5–10 раз больше.

В работах [2, 3] показано также, что большинство частот составных колебаний, принад-

лежащих электронному уровню S_1 для двух главных сайтов рассматриваемых молекул порфиринов, согласуются между собой с точностью, не превышающей 8 см^{-1} , между тем как условия резонанса для этих сайтов существенно различаются – энергетический интервал S_2S_1 варьируется в пределах 100 см^{-1} .

Литература

1. Wessel J., McClure D. S. Vibronic interactions in the naphthalene molecule // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1980. Vol. 58. P. 121–153.
2. Арабей С. М., Кузьмицкий В. А., Соловьев К. Н. Проявление вибронного аналога резонанса Ферми в квазилинейчатых спектрах порфиринов: эксперимент и теоретический анализ // *Оптика и спектр.* 2007. Т. 102. С. 765–777.
3. Arabei S. M., Kuzmitsky V. A., Solovyov K. N. Complicated Fermi-type vibronic resonance: Untangling of the single-site quasi-line fluorescence excitation spectra of a methylated dibenzoporphin // *Chem. Phys.* 2008. Vol. 352. P. 197–204.
4. Langhoff C. A., Robinson G. W. Time decay and untangling of vibronically tangled resonances: Naphthalene second singlet // *Chem. Phys.* 1974. Vol. 6. P. 34–53.
5. Кузьмицкий В. А. Об определении невозмущенных уровней энергии и матричных элементов взаимодействия, ведущего к сложному вибронному аналогу резонанса Ферми // *Оптика и спектр.* 2006. Т. 101. С. 711–717.

Поступила 27.02.2014