

УДК 535.34+539.19

В. А. КУЗЬМИЦКИЙ

**ВРАЩЕНИЯ ЯКОБИ В ОБРАТНОЙ ЗАДАЧЕ НАХОЖДЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ
ВИБРОННОЙ СВЯЗИ В УСЛОВИЯХ РЕЗОНАНСА**

(Представлено членом-корреспондентом К. Н. Соловьевым)

Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь, Минск

Поступило 15.12.2014

Введение. Электронно-колебательное взаимодействие в условиях резонанса с участием возбужденных электронных состояний S_2 и S_1 (вибронный аналог сложного резонанса Ферми) экспериментально тщательно исследовано Весселем и Мак Клюром [1]. Ими обнаружено, что в низкотемпературных спектрах поглощения молекул нафталина и его дейтерированного производного, внедренных в качестве примесного центра в кристаллы дуrolа и ксилoла, вместо ожидаемой одной линии 0–0-перехода во второе синглетное состояние $S_0 \rightarrow S_2$ (или его 0–1-колебательного повторения) наблюдается конгломерат нерегулярно расположенных узких линий с числом компонент 30–50. Вибронная связь состояний S_2 и S_1 характерна и для других ароматических полициклических соединений [2; 3]. Аналогичные закономерности наблюдаются в низкотемпературных спектрах поглощения (возбуждения флуоресценции) молекул класса порфиринов, у ряда соединений которого 0–0-переход $S_0 \rightarrow S_2$ также распределен по большому (~30) числу линий [4; 5].

Расчет сложных спектров, возникающих в результате вибронного взаимодействия, в принципе, возможен на основе методов квантовой химии. Однако решение этой задачи сильно осложняется требованием высокой точности расчета электронных и колебательных состояний, необходимой для выполнения условия резонанса. Кроме того, экспериментальные данные свидетельствуют о существенном влиянии окружения примесной молекулы на наблюдаемое распределение интенсивности линий, и интервал энергии между электронными уровнями S_2 и S_1 является своеобразным параметром модуляции резонанса [4; 5]. Поэтому может быть сформулирована обратная задача, которая предусматривает определение из экспериментальных данных матричных элементов резонансных вибронных взаимодействий. Следует отметить, что аналогичная обратная задача актуальна для описания ряда других явлений, характеризующихся близостью уровней различной физической природы, например, внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии [6] (сложный резонанс Ферми).

Прямая и обратная задачи. С квантово-механической точки зрения для рассмотрения сложного резонанса Ферми или его вибронного аналога существенно наличие точного или приближенного вырождения состояний Φ_1 и Φ_k ($k = 2, 3, \dots, n$, $n \geq 3$) и «взаимодействия» между ними за счет возмущения $\hat{H}^{(1)}$. Состояние Φ_1 выделено в связи с тем, что предполагается, что только один переход из начального (основного) состояния $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1$ является разрешенным, а остальные переходы $\Phi_0 \rightarrow \Phi_k$ запрещены. Состояние Φ_1 называют «светлым» (bright), а состояния Φ_k – «темными» (dark).

Для описания резонансных взаимодействий будем использовать линейный вариационный метод, в рамках которого волновые функции возмущенных состояний Ψ_k представляются как

$$\Psi_k = \sum_{m=1}^n C_{mk} \Phi_m \quad (1)$$

(базисные функции Φ_m полагаем действительными, тогда матрица C , составленная из коэффициентов C_{mk} , будет ортогональной, $C^{-1} = C^t$, индекс t означает транспонирование).

Прямая задача состоит в вычислении матричных элементов $\langle \Phi_k | \hat{H} | \Phi_m \rangle$ ($\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$ – гамильтониан системы), решении секулярной проблемы

$$HC = CE, E = \text{diag}(e_1^{(\text{calc})}, e_2^{(\text{calc})}, \dots, e_n^{(\text{calc})})$$

и вычислении интенсивности переходов $\Phi_0 \rightarrow \Psi_k$, пропорциональной квадрату матричного элемента $\langle \Psi_k | M | \Phi_0 \rangle$ (M – дипольный момент молекулы). Так как разрешен только переход $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1$, относительная интенсивность переходов в результирующие состояния $\Phi_0 \rightarrow \Psi_k$, $I_k^{(\text{calc})} = |\langle \Psi_k | M | \Phi_0 \rangle|^2 / |\langle \Phi_1 | M | \Phi_0 \rangle|^2$, выражается через элементы первой строки матрицы C , $I_k^{(\text{calc})} = (C_{1k})^2$ ($k = 1, 2, \dots, n$).

В дальнейшем будем считать, что действительная матрица гамильтониана H размерностью $n \times n$ может быть представлена в следующем (каноническом) виде:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & B^t \\ B & A \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где $A = \text{diag}(a_1, a_2, \dots, a_{n-1})$ – диагональная матрица; B – вектор размерности $n - 1$; $B^t = (b_1, b_2, \dots, b_{n-1})$; $b_i = \langle \Phi_1 | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{i+1} \rangle$ – матричные элементы связи ($i = 1, 2, \dots, n - 1$). Канонический вид матрицы H предполагает, что элементами $\langle \Phi_i | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{i'} \rangle$ при $i \neq i'$ можно пренебречь, а 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 «темных» состояний.

Обратная задача может быть сформулирована следующим образом: основываясь на экспериментальных данных определить энергии невозмущенных уровней a_i и матричные элементы связи b_i . Число указанных величин $n - 1 + n - 1 = 2n - 2$. Что касается данных эксперимента, то из них известно положение σ_k и интенсивность I_k' n линий конгломерата, всего $2n$ величин. Однако, во-первых, сумма теоретических интенсивностей нормирована на 1, $\sum_{k=1}^n I_k^{(\text{calc})} = \sum_{k=1}^n (C_{1k})^2 = 1$ (как следствие ортогональности матрицы C). Этому отвечает $\sum_{k=1}^n I_k^{(\text{obs})} = 1$, где $I_k^{(\text{obs})}$ – соответствующие нормированные экспериментальные величины, $I_k^{(\text{obs})} = I_k' / \sum_{m=1}^n I_m'$. Кроме того, энергия невозмущенного уровня Φ_1 принята за начало отсчета, поэтому $H_{11} = 0$, и с учетом $H = C E C^t$ должно иметь место равенство $\sum_{k=1}^n e_k^{(\text{calc})} (C_{1k})^2 = \sum_{k=1}^n e_k^{(\text{calc})} I_k^{(\text{calc})} = 0$. Этому соответствует то, что «центр тяжести» наблюдаемого конгломерата $g = \sum_{m=1}^n \sigma_m I_m^{(\text{obs})}$ должен отождествляться с положением уровня энергии состояния Φ_1 относительно основного состояния Φ_0 , и для энергий $e_k^{(\text{obs})}$ относительно «центра тяжести» g , $e_k^{(\text{calc})} = \sigma_k - g$, выполняется соотношение $\sum_{k=1}^n e_k^{(\text{obs})} I_k^{(\text{obs})} = 0$. Таким образом, на экспериментальные величины σ_k и I_k' наложены два дополнительных условия, т. е. из наблюдаемых величин независимы только $2n - 2$. Отсюда следует, что обратная задача должна иметь однозначное решение.

Необходимо отметить, что обратная задача выглядит достаточно необычно и первоначально для ее решения (с использованием данных для молекулы нафталина) применялся метод проб и ошибок [1], причем критерием подгонки параметров a_i и b_i служило совпадение интенсивностей рассчитанного и наблюдаемого спектра. В работе [7] использовался метод функции Грина (для определения спин-орбитальной связи между ровибронными состояниями молекулы пиразина), который в принципе может дать точное решение, однако его недостатком является зависимость от произвольно выбираемой «демпфирующей» полуширины линий [8; 9].

Рассматриваемую задачу называют еще обратной диагонализацией, так как величины a_i и b_i будут известны, если найдено решение уравнения $H = C E C^t$. При этом предполагается, что диагональная матрица E состоит из наблюдаемых энергий уровней, $E = \text{diag}(e_1^{(\text{obs})}, e_2^{(\text{obs})}, \dots, e_n^{(\text{obs})})$, а элементы первой строки матрицы C удовлетворяют условию $(C_{1k})^2 = I_k^{(\text{obs})}$. В [10; 11] разработан точный алгебраический метод решения этой задачи. Алгоритм существенным образом базируется на использовании преобразований подобия X_a , и в качестве X_a берутся матрицы собственных векторов действительных матриц частного вида, элементы которых строятся из комбинаций $e_k^{(\text{obs})}$ и $I_k^{(\text{obs})}$. В настоящей работе будет показано, что такого рода преобразования подобия могут быть построены без использования процедуры диагонализации, а только с помощью элементарных вращений Якоби.

Преобразования подобия на основе вращений Якоби. Первый этап алгоритма. Кроме функций Ψ_k (1) мы можем рассматривать функции

$$\Theta_k = \sum_{m=1}^n X_{mk} \Phi_m, \quad (3)$$

так что матрица X , составленная из коэффициентов X_{mk} ортогональная; таких наборов функций Θ_k , конечно, бесконечное количество. Отличие функций Θ_k от функций Ψ_k состоит в том, что в общем случае матрица гамильтониана \hat{H} на функциях Θ_k , $\langle \Theta_k | \hat{H} | \Theta_k \rangle$, не имеет диагонального вида, и поэтому ее элементы не могут быть непосредственно соотнесены с наблюдаемыми энергиями. Это верно уже в силу того, что наблюдается n переходов с энергиями $e_k^{(\text{obs})}$, а для задания симметричной матрицы $\langle \Theta_k | \hat{H} | \Theta_k \rangle$ необходимо $n(n+1)/2$ величин. Наложим теперь на функции (3) требование $X_{1k} = C_{1k}$ ($k = 1, 2, \dots, n$), т. е. пусть первая строка матриц X и C совпадает. Тогда функции Θ_k и Ψ_k различаются линейными комбинациями функций «темных» состояний. Так как «светлым» является только состояние Φ_1 , то переходы $\Phi_0 \rightarrow \Theta_k$ имеют такую же интенсивность, что и переходы $\Phi_0 \rightarrow \Psi_k$. Это обстоятельство и будет использоваться нами для нахождения алгоритма решения поставленной обратной задачи.

Обратимся к поиску преобразования X , которое обеспечивает выполнение условия $(X_{1k})^2 = I_k^{(\text{obs})}$. Рассмотрим матрицу X_1 в виде элементарного вращения Якоби

$$X_1 = \begin{pmatrix} c_1 & s_1 & 0 & \dots & 0 \\ -s_1 & c_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Этому преобразованию соответствуют преобразованные функции Θ_1 и Ω_2 :

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= c_1 \Phi_1 - s_1 \Phi_2, \\ \Omega_2 &= s_1 \Phi_1 + c_1 \Phi_2. \end{aligned} \quad (5)$$

Определим параметры c_1 и s_1 как

$$c_1 = \sqrt{I_1^{(1)}}, \quad s_1 = \sqrt{1 - I_1^{(1)}}; \quad (6)$$

здесь для большей симметрии с нижеприведенными формулами обозначения для интенсивностей изменены: $I_k^{(1)} \equiv I_k^{(\text{obs})}$. Из (5), (6) следует, что, во-первых, переход $\Phi_0 \rightarrow \Theta_1$ имеет такую же интенсивность, что и переход $\Phi_0 \rightarrow \Psi_1$, и поэтому в дальнейшем достаточно искать преобразования, которые оставляли бы неизменной функцию Θ_1 , но затрагивали бы только функции $\Omega_2, \Phi_3, \dots, \Phi_n$. Во-вторых, из (5), (6) видно, что оставшаяся часть интенсивности, $1 - I_1^{(1)}$, сосредоточена в переходе $\Phi_0 \rightarrow \Omega_2$, и его следует считать источником заимствования в остальные переходы. Таким образом, теперь нужно искать перераспределение интенсивности от этого перехода в переходы в состояния $\Theta_2, \Theta_3, \dots, \Theta_n$, так что их относительная интенсивность совпадала бы с относительной интенсивностью переходов в состояния $\Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$. Тем самым рассматриваемая обратная задача о заимствовании интенсивности от одного перехода $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1$ в n переходов свелась к задаче о заимствовании интенсивности от одного перехода $\Phi_0 \rightarrow \Omega_2$ в $n-1$ переход.

Определим новые относительные интенсивности $I_k^{(2)} = I_k^{(1)} / (1 - I_1^{(1)})$ для $k = 2, 3, \dots, n$ с выполнением нормировки $\sum_{k=2}^n I_k^{(2)} = 1$.

По аналогии с (4) рассмотрим матрицу преобразования X_2

$$X_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & c_2 & s_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -s_2 & c_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (7)$$

и определим c_2 и s_2 следующим образом:

$$c_2 = \sqrt{I_2^{(2)}}, \quad s_2 = \sqrt{1 - I_2^{(2)}}.$$

Преобразованию (7) соответствуют преобразованные функции

$$\begin{aligned} \Theta_2' &= c_2 \Omega_2 - s_2 \Phi_3, \\ \Omega_3' &= s_2 \Omega_2 + c_2 \Phi_3. \end{aligned}$$

В свою очередь произведению матриц $X_1 X_2$ отвечают функции

$$\begin{aligned} \Theta_2 &= c_2(s_1 \Phi_1 + c_1 \Phi_2) - s_2 \Phi_3, \\ \Omega_3 &= s_2(s_1 \Phi_1 + c_1 \Phi_2) + c_2 \Phi_3. \end{aligned}$$

Интенсивность перехода $\Phi_0 \rightarrow \Theta_2$ определяется величиной $c_2 s_1$, которая равна

$$c_2 s_1 = \sqrt{I_2^{(2)}} \sqrt{1 - I_1^{(1)}} = \left(\sqrt{I_2^{(1)}} / \sqrt{1 - I_1^{(1)}} \right) \sqrt{1 - I_1^{(1)}} = \sqrt{I_2^{(1)}} = \sqrt{I_2^{(\text{obs})}}.$$

Таким образом, преобразование $X_1 X_2$ дает две функции Θ_1 и Θ_2 , так что интенсивности $I_1^{(\text{obs})}$ и $I_2^{(\text{obs})}$ переходов $\Phi_0 \rightarrow \Theta_1$ и $\Phi_0 \rightarrow \Theta_2$ совпадают с интенсивностями переходов $\Phi_0 \rightarrow \Psi_1$ и $\Phi_0 \rightarrow \Psi_2$. Функция Ω_3 имеет компоненту, пропорциональную Φ_1 : $s_2 s_1 = \sqrt{1 - I_2^{(2)}} \sqrt{1 - I_1^{(1)}} = \sqrt{1 - I_2^{(1)}} / (1 - I_1^{(1)}) \sqrt{1 - I_1^{(1)}} = \sqrt{1 - I_1^{(1)} - I_2^{(1)}} = \sqrt{1 - I_1^{(\text{obs})} - I_2^{(\text{obs})}}$, и тем самым, переход $\Phi_0 \rightarrow \Omega_3$ можно считать источником дальнейшего перераспределения интенсивности теперь уже в переходы в $n - 2$ состояния $\Theta_3, \Theta_4, \dots, \Theta_n$.

Точно также могут быть построены матрицы X_3, X_4, \dots, X_{n-1} , аналогичные матрицам (4) и (7), а их произведение даст матрицу $X = X_1 X_2 \dots X_{n-1}$. Матрице преобразования X соответствуют функции $\Theta_k, k = 1, 2, \dots, n$, интенсивность переходов $\Phi_0 \rightarrow \Theta_k$ для которых такая же, как и интенсивность переходов $\Phi_0 \rightarrow \Psi_k$.

Второй этап алгоритма. После того как матрица X , элементы первой строки которой удовлетворяют условиям $(X_{1k})^2 = I_k^{(\text{obs})}$ и $\sum_{k=1}^n (X_{1k})^2 = 1$, построена, умножим равенство $C^t H C = E$ слева на X и справа X^t . Результат будет иметь следующий блочный вид:

$$X C^t H C X^t = X E X^t = \begin{pmatrix} 0 & D^t \\ D & F \end{pmatrix}. \quad (8)$$

В формуле (8) F – матрица размерностью $(n - 1) \times (n - 1)$; D – вектор размерности $n - 1$; $D^t = (d_1, d_2, \dots, d_{n-1})$; $(X E X^t)_{11} = 0$ в силу того, что $\sum_{k=1}^n e_k^{(\text{obs})} (X_{1k})^2 = \sum_{k=1}^n e_k^{(\text{obs})} I_k^{(\text{obs})} = 0$. По способу построения преобразования X матрица F – симметричная действительная.

Сформулируем для матрицы F задачу на собственные значения

$$FZ = ZA, \quad (9)$$

где $A = \text{diag}(a_1, a_2, \dots, a_{n-1})$ – диагональная матрица. Тогда $F = Z A Z^t, Z^t = Z^{-1}$.

Умножая выражения (8) слева на Y и справа на Y^t , где $Y = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & Z^t \end{pmatrix}$, получим

$$Y X C^t H C X^t Y^t = Y X E X^t Y^t = \begin{pmatrix} 0 & (Z^t D)^t \\ Z^t D & A \end{pmatrix},$$

т. е. искомое преобразование C найдено, $C = Y X$, как и матрица H гамильтониана, имеющая требуемую структуру (2): $H = Y X E (Y X)^t$. Первая строка матрицы C совпадает с первой строкой матрицы X , $C_{1k} = X_{1k}$, и следовательно, требование для интенсивностей выполнено, $(C_{1k})^2 = (X_{1k})^2 = I_k^{(\text{obs})}$. Собственные значения a_i задачи (9) дают энергии невозмущенных уровней, а матричные элементы связи b_i вычисляются из уравнения

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

Заключение. Таким образом, нами показано, что обратная задача нахождения энергии невозмущенных состояний и матричных элементов связи для матрицы гамильтониана в каноническом виде (2) решается точно на основе алгебраических методов.

Полученный алгоритм реализован нами в виде фортрановской программы. С ее помощью и с использованием данных по положению и интенсивности линий в спектрах возбуждения флуоресценции в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ трех порфириновых соединений, а именно: мезо-тетраазапорфина, мезо-тетрапропилпорфина [4] и 2,3,12,13-тетраметилдибензо[*g, q*]порфина [5] (для двух типов внедрения в поликристаллическую матрицу каждой молекулы) проведены расчеты параметров вибронной связи a_i и b_i . Полученные результаты по энергиям невозмущенных колебательных состояний электронного уровня S_1 a_i и по соответствующим матричным элементам связи с электронным состоянием S_2 b_i полностью совпали с данными, ранее вычисленными на основе алгоритма [10; 11].

Литература

1. Wessel J., McClure D. S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. Vol. 58. P. 121–153.
2. Tan X., Salama F. // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123. P. 014312-1–014312-7.
3. Поводайло В. А., Яковлев Д. Л. // Журн. прикл. спектр. 2008. Т. 75. С. 319–323.
4. Арабей С. М., Кузьмицкий В. А., Соловьев К. Н. // Оптика и спектр. 2007. Т. 102. С. 765–777.
5. Arabei S. M., Kuzmitsky V. A., Solovyov K. N. // Chem. Phys. 2008. Vol. 352. P. 197–204.
6. Макаров А. А., Малиновский А. Л., Рябов Е. А. // Успехи физ. наук. 2012. Т. 182. С. 1047–1080.
7. Lawrence W. D., Knight A. E. W. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 917–925.
8. Lehman K. K. // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. P. 7556–7557.
9. Lawrence W. D., Knight A. E. W. // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. P. 7557–7558.
10. Кузьмицкий В. А. // Докл. НАН Беларуси. 2006. Т. 50, № 4. С. 34–39.
11. Кузьмицкий В. А. // Оптика и спектр. 2006. Т. 101. С. 711–717.

V. A. KUZMITSKY

llum07@mail.ru

JACOBI ROTATIONS IN THE INVERSE TASK OF DETERMINATION OF VIBRONIC COUPLING PARAMETERS AT RESONANCE CONDITIONS

Summary

We have found an exact solution to the task of determination of the energies of the non-perturbed states a_i and vibronic coupling matrix elements b_i that describe the vibronic analogue of the complex Fermi resonance, using the experimental data represented by the energies $e_k^{(\text{obs})}$ and the transition intensities $I_k^{(\text{obs})}$ ($k = 1, 2, \dots, n$) in an observed absorption spectrum. The algorithm consists of two stages. At the first stage, the Jacobi rotations are used to construct a similarity transformation X with the requirement $(X_{1k})^2 = I_k^{(\text{obs})}$ that corresponds to the condition that there is only one non-perturbed “bright” state. At the second stage, the algebraic eigenvalue problem for the matrix $X \text{diag}(\{e_k^{(\text{obs})}\}) X^{-1}$ is employed to find a_i and b_i values.