

01 DOORWAY-модели в обратной задаче для сложного вибронного аналога резонанса Ферми

© В.А. Кузьмицкий

Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь,
220118 Минск, Беларусь
e-mail: llum07@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.
В окончательной редакции 26.07.2022 г.
Принята к публикации 09.09.2022 г.

При решении обратной задачи для сложного резонанса Ферми или его вибронного аналога использована матрица XEX^t , где $E = \text{diag}(\{E_k\})$ — диагональная матрица, E_k — энергии наблюдаемого „конгломерата“ линий, интенсивности этих линий определяют первую строку матрицы X , $(X_{1k})^2 = I_k$, $k = 1, 2, \dots, n$, $n \geq 3$. Матрица гамильтониана модели прямой связи H^{DIR} , параметры которой A_i — энергии предварительно диагонализированных „темных“ состояний и B_i — матричные элементы их взаимодействия со „светлым“ состоянием ($i = 1, 2, \dots, n - 1$), получается после диагонализации блока XEX^t , относящегося к „темным“ состояниям. Показано, что матрица гамильтониана с одним doorway-состоянием H^{DW1} может быть получена из матриц H^{DIR} или XEX^t методом триангуляризации действительных симметричных матриц Хаусхолдера посредством преобразования подобия с матрицей отражения, которая конструируется из величин B_i или $D_i = (XEX^t)_{1,i+1}$. Для энергии первого DW1-состояния g_1 и матричного элемента его связи со „светлым“ состоянием w_1 использование преобразования Хаусхолдера дает $g_1 = \sum_{i=1}^{n-1} B_i^2 A_i / (\sum_{j=1}^{n-1} B_j^2) = \sum_{k=1}^n E_k^3 I_k / \sum_{l=1}^n E_l^2 I_l$, $|w_1| = (\sum_{i=1}^{n-1} B_i^2)^{1/2} = \sum_{k=1}^n E_k^2 I_k)^{1/2}$. Аналогичным образом с помощью преобразования Хаусхолдера получены последовательно гамильтонианы $H^{\text{DW2}}, H^{\text{DW3}}, \dots, H^{\text{DW}(n-1)}$ моделей с несколькими doorway-состояниями. Гамильтониан DW($n - 2$)-модели представлен симметричной трехдиагональной матрицей $H^{\text{DW}(n-1)}$, ее диагональные элементы g_i определяют энергии DW1-, DW2-, \dots , DW($n - 1$)-состояний, а недиагональные элементы w_i — последовательную связь между ними.

Ключевые слова: электронно-колебательное взаимодействие, сложный вибронный аналог резонанса Ферми, обратная задача, преобразование Хаусхолдера, doorway-модели.

DOI: 10.21883/OS.2022.11.53765.3327-22

Введение

Сложный вибронный аналог резонанса Ферми (термин Герцберга [1]) характеризуется близостью энергии электронно-колебательного состояния φ_1 ($\varphi_1 = \varphi'_{\text{эл}} \varphi'_{\text{кол},1}$, $\varphi'_{\text{эл}}$ — „верхнее“ электронное состояние) и ряда электронно-колебательных состояний φ_m ($\varphi_m = \varphi''_{\text{эл}} \varphi''_{\text{кол},m}$, $\varphi''_{\text{эл}}$ — „нижнее“ электронное состояние). Действие неадиабатического электронно-колебательного взаимодействия приводит к расщеплению квазивырожденных уровней и перераспределению интенсивности от перехода из основного состояния $\varphi_0 \rightarrow \varphi_1$ к переходам в возмущенные состояния $\varphi_0 \rightarrow \Psi_k$ (рис. 1). Для собственно резонанса Ферми [1–4] актуальных состояний только два, это колебательные состояния одного и того же электронного состояния, их взаимодействие является результатом ангармонической связи колебаний. Аналогичная близость уровней энергии квазивырожденных состояний, различающихся своей физической природой, существенна для таких явлений как автоионизация, преддиссоциация, безызлучательные переходы в многоатомных молекулах, динамика фотоионизации, внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии [1–3,5–7].

Характерным примером проявления сложного вибронного аналога резонанса Ферми являются спектры поглощения (возбуждения флуоресценции), отвечающие 0–0-переходу $S_0 \rightarrow S_2$ во второе синглетное состояние молекулы, когда вместо ожидаемой одной линии наблюдается запутанный „конгломерат“ из узких линий с большим числом компонент и нерегулярно распределенными частотами и интенсивностями. Это имеет место в низкотемпературных спектрах поглощения молекулы нафталина, внедренной в качестве примесного центра в кристаллы дуrola и ксилола, где число компонент не менее 50 [8]. Аналогичным образом в спектрах возбуждения флуоресценции ряда порфириновых соединений в матрицах предельных углеводородов при 4.2 К 0–0-переход $S_0 \rightarrow S_2$ распределен по ~ 30 компонентам [9,10]. Связь между состояниями может быть и более сложной, например, в результате вибронного и спин-орбитального взаимодействия первого возбужденного синглетного состояния S_1 с близкими по энергии колебательно возбужденными триплетными состояниями. Это становится причиной наблюдаемой сложной структуры в высокоразрешенных вращательных спектрах возбуждения флуоресценции пиразина [11,12], метилпроизводных пиримидина [13], ацетиленa [14]. Проявление сложного

вибронного аналога резонанса Ферми имеет место для целого ряда иных молекулярных систем (ряд ссылок приведен в [15]).

Расчеты с привлечением методов квантовой химии сложных спектров, возникающих в результате вибронной связи, предпринимались в работах [16–18]. Однако условие резонанса при решении такой задачи требует высокой точности расчета электронных и колебательных состояний. В связи с этим может быть сформулирована обратная задача (спектральная деконволюция), в которой матричные элементы гамильтониана электронно-колебательного взаимодействия в условиях резонанса должны быть определены из экспериментальных данных. Существенно, что в обратной задаче полагается, что в нулевом приближении из всех рассматриваемых переходов разрешен только один, в „светлое“ (bright) состояние, а остальные переходы, в „темные“ (dark) состояния, запрещены (рис. 1).

Задача спектральной деконволюции выглядит достаточно необычно, и для ее решения первоначально применялся метод проб и ошибок (для нафталина [8,19], пиразина [20]). В работах [21–24] для решения рассматриваемой обратной задачи использовался формализм функции Грина, и позднее для случая дискретных „темных“ состояний была сформулирована методика модели прямой связи [25–27]. В рамках этой модели определяется набор, состоящий из энергий (предварительно диагонализированных) „темных“ состояний и квадрата матричных элементов их связи со „светлым“. В работах [24,28] в связи с проблемами безызлучательных переходов и внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии (IVR) спектральная деконволюция была распространена на иной класс модельных гамильтонианов, где была подчеркнута важность характеристик динамического процесса, идущего после возбуждения через отдель-

ное, промежуточное (doorway, DW) „темное“ состояние. Такие модельные гамильтонианы с doorway-связью принимают во внимание взаимодействие среди „темных“ состояний. В работах [29,30] модель прямой связи была применена к обширным массивам спектральных данных для молекул трифторпропена, ацетилен, а также к модельным спектрам, и авторы пришли к выводу, что эта модель должна быть модифицирована за счет явного учета взаимодействий в блоке „темных“ состояний. В работе [31] показано, что переход от гамильтониана прямой связи к гамильтониану с doorway-связью может быть достигнут в рамках формализма функции Грина, главные параметры первого DW1-состояния вычислялись через спектральные моменты.

В наших работах [15,32] обратная задача в модели прямой связи решена на основе методов, характерных для алгебраической проблемы собственных значений [33], где в первую очередь было учтено перераспределение интенсивности при резонансе типа резонанса Ферми. С их помощью восстанавливается матрица гамильтониана, актуальные элементы которой определяют энергии предварительно диагонализированных „темных“ состояний и их прямую связь со „светлым“ состоянием. В настоящей работе нами представлен алгоритм решения обратной задачи для сложного резонанса Ферми или его вибронного аналога для моделей с одним или несколькими промежуточными doorway-состояниями. Для этих целей использовано преобразование Хаусхолдера, применяемого в алгебраической проблеме собственных значений матриц при ее приведении к трехдиагональному виду [33].

Общая постановка задачи

Резонансные взаимодействия возбужденных состояний молекулы за счет возмущения $\hat{H}^{(1)}$ будем рассматривать в рамках линейного вариационного метода, в котором волновые функции Ψ_k берутся в виде

$$\Psi_k = \sum_{l=1}^n C_{lk} \varphi_l = C_{1k} \varphi_1 + \sum_{m=2}^n C_{mk} \varphi_m,$$

где φ_1 — „светлое“ состояние, φ_m ($m = 2, 3, \dots, n$) — „темные“ состояния. Функции φ_l — собственные функции гамильтониана нулевого приближения, $\hat{H}^{(0)} \varphi_l = \varepsilon_l \varphi_l$, для них имеет место точное или приближенное вырождение. Хорошо известная прямая задача состоит в вычислении элементов матрицы H , $\langle \varphi_l | \hat{H} | \varphi_k \rangle = \langle \varphi_l | \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} | \varphi_k \rangle$ и решении секулярной проблемы:

$$HC = CE, \quad E = \text{diag}(E_1, E_2, \dots, E_n). \quad (1)$$

Базисные функции φ_l будем считать действительными, тогда матрица H симметричная, а матрица C из коэффициентов C_{lk} — ортогональная, $C^{-1} = C^t$ (здесь и далее индекс t означает транспонирование).

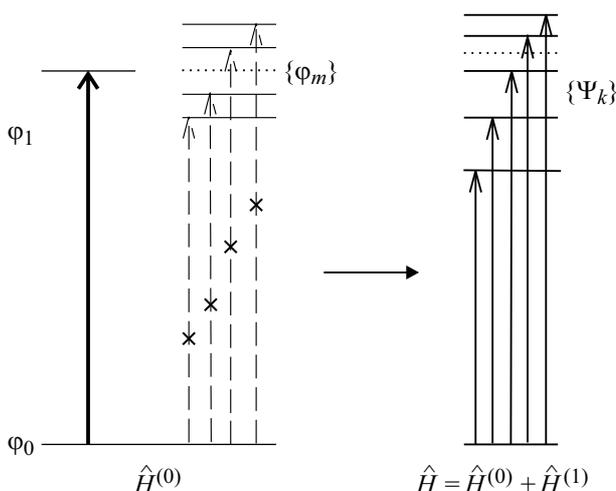


Рис. 1. Схема сложного вибронного аналога резонанса Ферми. Действие возмущения $\hat{H}^{(1)}$ приводит к перераспределению интенсивности от перехода в „светлое“ состояние $\varphi_0 \rightarrow \varphi_1$ к переходам в возмущенные состояния $\varphi_0 \rightarrow \Psi_k$. $\{\varphi_m\}$ — „темные“ состояния.

Интенсивность переходов из основного состояния φ_0 в возмущенные возбужденные Ψ_k пропорциональна $|\langle \Psi_k | \mathbf{M} | \varphi_0 \rangle|^2$, где \mathbf{M} — оператор дипольного момента молекулы. Действие возмущения приводит только к перераспределению интенсивностей переходов $\varphi_0 \rightarrow \Psi_k$ по сравнению с $\varphi_0 \rightarrow \varphi_l$, при этом $\sum_{k=1}^n |\langle \Psi_k | \mathbf{M} | \varphi_0 \rangle|^2 = \sum_{l=1}^n |\langle \varphi_l | \mathbf{M} | \varphi_0 \rangle|^2$. В том случае, если в нулевом приближении из всех переходов из основного в возбужденные состояния разрешен только один, $\varphi_0 \rightarrow \varphi_1$, а остальные $\varphi_0 \rightarrow \varphi_m$ запрещены (рис. 1), относительная интенсивность переходов $\varphi_0 \rightarrow \Psi_k$

$$I_k = |\langle \Psi_k | \mathbf{M} | \varphi_0 \rangle|^2 / |\langle \varphi_1 | \mathbf{M} | \varphi_0 \rangle|^2 = (C_{1k})^2.$$

В обратной задаче должны быть определены матричные элементы гамильтониана $\langle \varphi_l | \hat{H} | \varphi_k \rangle$ из наблюдаемых данных: энергий E'_k и интенсивностей I'_k переходов. Общее количество величин E'_k и I'_k составляет $2n$, но из-за условия $\sum_{k=1}^n I_k = 1$, где $I_k = I'_k / \sum_{l=1}^n I'_l$ — относительная интенсивность, их число становится $2n - 1$. Число элементов матрицы H равно $n(n+1)/2$, и это означает, что на ее вид при $n \geq 3$ должны быть наложены ограничения. Для простого резонанса Ферми или его вибронного аналога с $n = 2$ ограничений нет. Если „светлое“ состояние единственное, расчетная относительная интенсивность $(C_{1k})^2$ должна быть приравнена к относительной экспериментальной интенсивности $(C_{1k})^2 = I_k$, при этом нормировке $\sum_{k=1}^n I_k = 1$ отвечает нормировка $\sum_{k=1}^n (C_{1k})^2 = 1$. Определим теперь центр „тяжести“ наблюдаемых энергий, $G = \sum_{k=1}^n E'_k I_k$, и далее все энергии будем отсчитывать от него, $E_k = E'_k - G$, тогда $\sum_{k=1}^n E_k I_k = 0$. Последнему равенству для расчетных величин отвечает равенство $\sum_{k=1}^n E_k (C_{1k})^2 = H_{11} = 0$, которое следует из ортогональности матрицы C . Таким образом, центр „тяжести“ G наблюдаемого конгломерата должен совпадать с энергией „светлого“ состояния относительно основного.

Интенсивность переходов $\varphi_0 \rightarrow \Psi_k$ задается элементами только первой строки матрицы C , что означает, что выбор базисных функций „темных“ состояний φ_m неоднозначен. Это обстоятельство используется для того, чтобы обойти затруднения, связанные с тем, что число экспериментальных величин недостаточно для определения матричных элементов $\langle \varphi_l | \hat{H} | \varphi_k \rangle$ при $n \geq 3$. А именно, если от функций φ_m перейти к функциям Φ_m , диагонализующих блок матрицы H „темных“ состояний, то ее можно представить в виде, который получил название канонического [19,21]:

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

где $A = \text{diag}(A_1, A_2, \dots, A_{n-1})$ — диагональная матрица размерности $(n-1) \times (n-1)$, $A_i = \langle \Phi_{i+1} | \hat{H} | \Phi_{i+1} \rangle$, B — вектор-столбец размерности $n-1$, $B^t = (B_1, B_2, \dots, B_{n-1})$, $B_i = \langle \Phi_{i+1} | \hat{H} | \varphi_1 \rangle = \langle \Phi_{i+1} | \hat{H}^{(1)} | \varphi_1 \rangle$, $i = 1, 2, \dots, n-1$. Число величин $\{A_i\}$ и $\{B_i\}$ и число экспериментальных

величин $\{E_k\}$ и $\{I_k\}$ с учетом двух условий $\sum_{k=1}^n E_k I_k = 0$ и $\sum_{k=1}^n I_k = 1$ равно $2n - 2$, поэтому задача восстановления матрицы гамильтониана в форме (2) должна иметь однозначное решение. Представление матрицы H в виде (2) задает модель прямой связи $H \equiv H^{\text{DIR}}$.

В наших работах [15,32] для решения задачи спектральной деконволюции разработан метод, в котором на первом шаге конструируются ортогональная матрица X , первая строка которой удовлетворяет условию для интенсивностей $(X_{1k})^2 = I_k$, и матрица XEX^t , $E = \text{diag}(\{E_k\})$; на втором шаге при учете требования отсутствия „взаимодействия“ между „темными“ состояниями матрица модели прямой связи H (2) получается преобразованием подобия из матрицы XEX^t . Цель настоящей статьи состоит в применении метода триангуляризации действительных симметричных матриц Хаусхолдера [33] для построения матриц гамильтонианов моделей с одним или несколькими doorway-состояниями. Будет показано, что главный шаг в переходе к матрице гамильтониана с одним doorway-состоянием H^{DW1} от матрицы H (или от XEX^t) осуществляется преобразованием подобия с матрицами отражения, составленными из величин B_i (или $D_i = (XEX^t)_{1,i+1}$), $i = 1, \dots, n-1$. Матрицы гамильтониана моделей с несколькими doorway-состояниями далее будут последовательно получены с помощью аналогичных преобразований подобия.

Учет перераспределения интенсивности. Матрица гамильтониана модели прямой связи

В работе [32] отмечено, что для частного случая матрицы H в виде (2), а именно при $A_i = a = \text{const}$, первая строка собственных векторов имеет только два ненулевых значения. Это отвечает перераспределению интенсивности от исходного перехода в „светлое“ состояние $\varphi_0 \rightarrow \varphi_1$ только в два перехода, но далее каждый из них может считаться источником перераспределения еще в два перехода и т.д. (рис. 2). В [32] показано, каким образом для каждого шага „деления“ интенсивностей следует вычислять параметры a , $\{B_i\}$ из комбинаций наблюдаемых величин $\{E_k\}$ и $\{I_k\}$; процедура включает в себя также диагонализацию промежуточных матриц. В итоге получается ортогональная матрица X , у которой квадрат элементов первой строки равен интенсивности наблюдаемых линий, $(X_{1k})^2 = I_k$. Другой, более простой алгоритм построения матрицы X с тем же условием $(X_{1k})^2 = I_k$ предложен в [15], где она представлена в виде произведения матриц элементарных плоских вращений Якоби, что также соответствует последовательному перераспределению интенсивностей, начиная с „деления“ для исходного перехода $\varphi_0 \rightarrow \varphi_1$ (рис. 2).

Очевидно, что ортогональные матрицы X , полученные с помощью алгоритмов, проиллюстрированных на

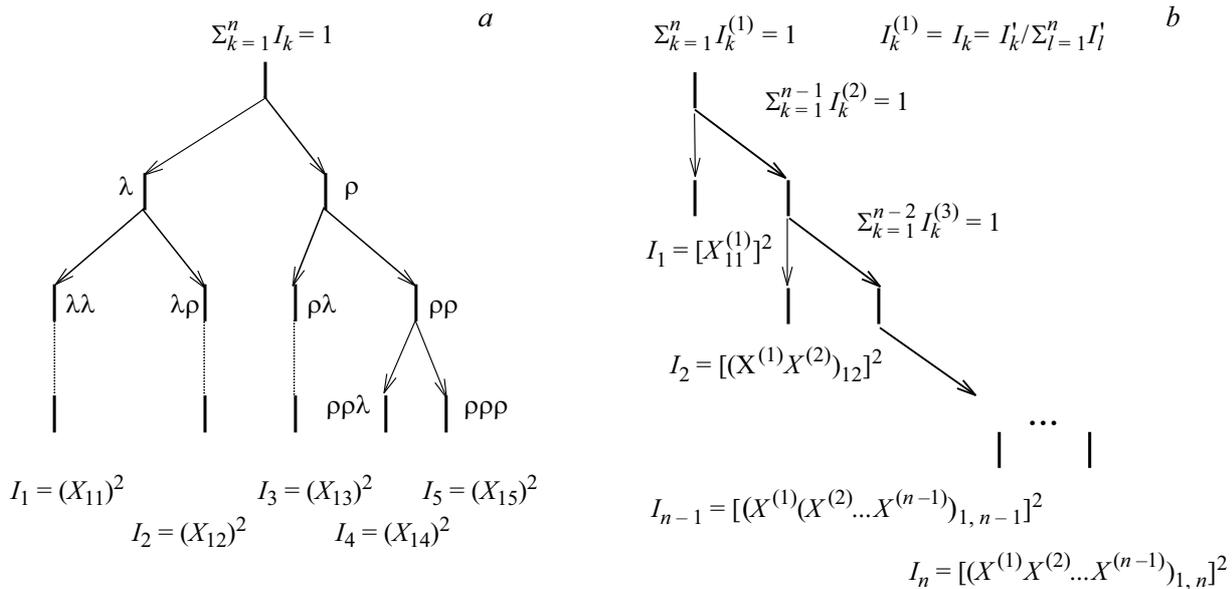


Рис. 2. Перераспределение интенсивностей переходов по алгоритму [32] (для $n = 5$) и по алгоритму [15] ($X^{(i)}$ — элементарные вращения Якоби).

рис. 2, *a* и *b*, различаются между собой, одинаково только соотношение $(X_{1k})^2 = I_k$. Также может быть получен достаточно большой набор ортогональных матриц X на основе комбинации алгоритмов типа 2*a* и 2*b* (в этом, однако, нет практической необходимости), что связано с множественностью выбора линейных комбинаций функций „темных“ состояний, не влияющих на интенсивность переходов $\varphi_0 \rightarrow \Psi_k$.

После того как матрица X определена, над диагональной матрицей E , составленной из наблюдаемых энергий E_k , $E = \text{diag}(E_1, E_2, \dots, E_n)$, осуществим преобразование подобия XEX^t , в результате чего XEX^t приобретает следующий блочный вид:

$$XEX^t = \begin{pmatrix} 0 & D^t \\ D & F \end{pmatrix}, \tag{3}$$

где F — симметричная действительная матрица размерности $(n - 1) \times (n - 1)$, D — вектор-столбец размерности $n - 1$. Далее для матрицы F может быть сформулирована задача на собственные значения:

$$FZ = ZA, \quad A = \text{diag}(A_1, A_2, \dots, A_{n-1}). \tag{4}$$

С учетом то, что $F = ZAZ^t$, $Z^t = Z^{-1}$, умножив (3) слева на Y и справа на Y^t , где

$$Y = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & Z^t \end{pmatrix},$$

получим матрицу H требуемой структуры (2):

$$H = (YX)E(YX)^t,$$

ее диагонализация осуществляется матрицей $C = YX$. При этом первая строка матрицы C совпадает с

первой строкой матрицы X , $C_{1k} = X_{1k}$, и, следовательно, требование для интенсивностей выполнено, $(C_{1k})^2 = (X_{1k})^2 = I_k$. Вектор B вычисляется из вектора D , $B = Z^t D$. Таким образом, энергии „темных“ состояний даются собственными значениями A_i задачи (4), а матричные элементы связи B_i „светлого“ φ_1 и „темных“ Φ_{i+1} состояний вычисляются по формуле $B_i = \sum_{j=1}^{n-1} D_j Z_{ji}$.

При пренебрежении связью между „темными“ состояниями за счет возмущения $\hat{H}^{(1)}$, т. е. при отождествлении базиса Φ_{i+1} с базисом φ_{i+1} , диагональные элементы A_i можно сравнить с энергиями φ_i невозмущенных „темных“ состояний, например, с энергиями составных колебаний (обертонов).

Матрица гамильтониана DW1-модели

Базис „темных“ состояний не может считаться фиксированным, поэтому возможна и форма восстанавливаемой матрицы гамильтониана, отличная от (2). В частности, как отмечено выше, предложено [24,28] выбирать из „темных“ состояний только одно единственное состояние, имеющее связь со „светлым“ состоянием. Это избранное состояние носит название doorway-состояние¹ (DW), и смысл его выделения состоит в том, что в соответствующей динамической задаче полагается, что после возбуждения „светлого“ состояния φ_1 последующие переходы в „темные“ состояния представляются не как совокупность переходов $\varphi_1 \rightarrow \Phi_m$ ($m = 2, 3, \dots, n$) как в модели прямой связи, а как единственный переход, ответственный за дезактивацию φ_1 (без учета обратного

¹ Doorway — дверной проём, главный вход в помещение, портал.

перехода $\varphi_1 \rightarrow \varphi_0$). В свою очередь, такое промежуточное (первое) $|DW1\rangle$ -состояние становится исходным для переходов в последующие „темные“ состояния. В статической задаче такая модель предполагает, что переход $\varphi_0 \rightarrow |DW1\rangle$ заимствует часть интенсивности от перехода в „светлое“ состояния $\varphi_0 \rightarrow \varphi_1$, и далее сам становится источником перераспределения интенсивности для переходов в остальные „темные“ состояния; последние представляются, что существенно, вновь в виде модели прямой связи. Ниже нами будет показано, каким образом можно перейти от модели прямой связи к DW-моделям с одним состоянием $|DW1\rangle$, и далее к моделям с последовательностью $|DW\rangle$ -состояний.

Предлагаемый алгоритм состоит из двух этапов. На первом из них используется элементарный шаг триангуляризации симметричных действительных матриц Хаусхолдера (см. [33], с. 218–219, 264–266), на котором осуществляется преобразование подобия $P^{-1}HP$ над матрицей (2) с помощью матрицы отражения P . Матрица P представляется в блочном виде:

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & Q \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где 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 Q и P инволютивные,

$$Q^2 = I, \quad P^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix},$$

из чего следует $Q^{-1} = Q$, $P^{-1} = P$, а также $Q^t = Q$, $P^t = P$. Поэтому $P^{-1}HP = PHP$.

Вектор V определяется так, что он отличается от вектора B только компонентой V_1 :

$$V_1 = B_1 - w_1, \quad V_i = B_i, \quad i = 2, 3, \dots, n-1, \quad (6)$$

где

$$w_1 = -\text{sgn}(B_1)(B^t B)^{1/2}, \quad B^t B = \sum_{i=1}^{n-1} B_i^2. \quad (7)$$

Преобразование подобия PHP приводит к тому, что

$$PHP = \begin{pmatrix} 0 & (B-V)^t \\ B-V & QAQ \end{pmatrix},$$

по-прежнему $(PHP)_{11} = 0$, а $(B-V)^t = (w_1, 0, \dots, 0)$, т. е. все недиагональные элементы первого столбца (как и первой строки) матрицы PHP равны нулю, за исключением одного:

$$(PHP)_{21} = (PHP)_{12} = w_1. \quad (8)$$

Элементы матрицы QAQ (матрица A диагональная) вычисляются по формуле

$$(QAQ)_{ij} = \delta_{ij}A_i - 2V_i(A_i - T + A_j - T)V_j / (V^t V), \quad (9)$$

где $T = \sum_{i=1}^{n-1} V_i^2 A_i = V^t A V$. Может показаться, что согласно формуле (9) для элемента $(QAQ)_{11}$ имеет место выделенный вклад от A_1 , однако после преобразований получим

$$(QAQ)_{11} = \sum_{i=1}^{n-1} B_i^2 A_i / (B^t B) = B^t A B / (B^t B) \equiv g_1, \quad (10)$$

т. е. g_1 определяется равноправным вкладом всех величин A_i и B_i . Матрицу QAQ в свою очередь представим в блочном виде:

$$QAQ = \begin{pmatrix} g_1 & d^t \\ d & f \end{pmatrix}, \quad (11)$$

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 вышеприведенным формулам для модели прямой связи, а именно, для матрицы f сформируем задачу на собственные значения:

$$fz = za, \quad (12)$$

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 $c = yP$. С помощью последней осуществляется преобразование подобия от матрицы гамильтониана модели прямой связи H к искомой матрице гамильтониана DW1-модели $H' = cHc^t$, или $H'^{DW1} \equiv cH^{\text{DIR}}c^t$. Диагонализация матрицы H' осуществляется матрицей $C' = cC$, $H'C' = C'E$. Окончательно блочный вид H' таков:

$$H' = \begin{pmatrix} 0 & w_1 & 0 \\ w_1 & g_1 & b^t \\ 0 & b & a \end{pmatrix}, \quad (13)$$

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

$$b_p = \sum_{q=1}^{n-2} d_q z_{qp}, \quad p = 1, 2, \dots, n-2. \quad (14)$$

В соответствии с преобразованием подобия $H' = cHc^t = (yP)H(yP)^t$ осуществляется переход от базисных функций „темных“ состояний Φ_m к их линейным комбинациям: первоначально к $\bar{\Phi}_m = \sum_{m'=2}^n Q_{m'-1, m-1} \Phi_{m'}$, ($m = 2, 3, \dots, n$), а затем к $\Phi'_2 = \bar{\Phi}_2 \equiv |DW1\rangle$ и $\bar{\Phi}_m = \sum_{m'=3}^n z_{m-2, m'-2} \bar{\Phi}_{m'}$, ($m = 3, 4, \dots, n$). Энергия первого DW1-состояния $H'_{22} = g_1$ вычисляется по формуле (10) как средневзвешенное энергии „темных“ состояний модели прямой связи A_i с весами $B_i^2 / (B^t B)$, что аналогично вычислению центра тяжести наблюдаемого конгломерата G с нормированными интенсивностями $I'_k / \sum_{l=1}^n I'_l$. Состояние $|DW1\rangle$ благодаря матричному элементу $H'_{12} = H'_{21} = w_1$ заимствует интенсивность

от „светлого“ состояния и благодаря матричным элементам b_p в свою очередь становится источником заимствования для оставшихся „темных“ состояний, энергии которых a_p задаются решением задачи на собственные значения (12).

В динамической задаче в проблемах безызлучательных переходов или IVR, полагая, что после поглощения кванта света $\varphi_0 \rightarrow \varphi_1$ осуществляется заселение „светлого“ состояния φ_1 , константа скорости последующих прямых переходов $\varphi_1 \rightarrow \Phi_{i+1}$ в модели прямой связи будет пропорциональна $(B_i)^2$, а суммарная константа — $\sum_{i=1}^{n-1} (B_i)^2$. В DW1-модели такого рода переход только один, $\varphi_1 \rightarrow |DW1\rangle$, константа его скорости пропорциональна $(w_1)^2$, но $(w_1)^2 = \sum_{i=1}^{n-1} (B_i)^2$.

Построение матрицы гамильтониана DW1-модели непосредственно из уравнения (3) для XEX^t

С точки зрения приведения матриц к трехдиагональному виду первый шаг триангуляризации можно начать не с матрицы H в виде (2), а с матрицы XEX^t с учетом ее блочного строения (3), взяв за основу в формулах (5)–(7) вместо вектора B вектор D . Но так как $D^t D = D^t Z Z^t D = B^t B$, связь „светлого“ состояния с DW1-состоянием \bar{w}_1 будет такой же, отличаясь от w_1 , может быть, только знаком $\text{sgn}(D_1)$ против $\text{sgn}(B_1)$, и $|\bar{w}_1| = |w_1|$. Что касается энергии состояния $|DW1\rangle$, то она вычисляется по формуле $\bar{g}_1 = D^t F D / (D^t D)$, но $D^t F D = D^t Z A Z^t D = B^t A B$, и остается неизменной, $\bar{g}_1 = g_1$. После соответствующего преобразования подобия над блоком, аналогичным блоку f в формуле (11), матрица XEX^t приобретет вид матрицы H' (13).

Таким образом, триангуляризация Хаусхолдера дает главные параметры DW1-модели: энергию $|DW1\rangle$ -состояния g_1 и матричный элемент его связи со „светлым“ состоянием w_1 , которые можно вычислять непосредственно из матрицы XEX^t с учетом формулы (3) или через модель прямой связи:

$$g_1 = D^t F D / (D^t D) = B^t A B / (B^t B),$$

$$|w_1| = (D^t D)^{1/2} = (B^t B)^{1/2}. \quad (15)$$

Кроме того, так как матрица $XEX^t = X \text{diag}(E_1, E_2, \dots, E_n) X^t$ непосредственно задается данными эксперимента E_k и I_k , для величин $(w_1)^2$ и g_1 нетрудно получить

$$(w_1)^2 = \sum_{k=1}^n E_k^2 I_k,$$

$$g_1 = \sum_{k=1}^n E_k^3 I_k / \sum_{l=1}^n E_l^2 I_l = \sum_{k=1}^n E_k^3 I_k / (w_1)^2, \quad (16)$$

т.е. они определяются из распределения квадрата E_k^2 и куба E_k^3 наблюдаемых энергий (относительно центра тяжести G) с весами I_k . Формулы (16) совпадают с выражениями, полученными в работе [31].

Необходимо отметить, что квадрат матричного элемента связи „светлого“ состояния с $|DW1\rangle$ -состоянием $(w_1)^2$ остается инвариантным при ортогональных преобразованиях „темных“ состояний. Отсюда получаем равенства

$$(w_1)^2 = |\langle \varphi_1 | \hat{H}^{(1)} | DW1 \rangle|^2 = \sum_{m=2}^n |\langle \varphi_1 | \hat{H}^{(1)} | \Phi_m \rangle|^2$$

$$= \sum_{m=2}^n |\langle \varphi_1 | \hat{H}^{(1)} | \varphi_m \rangle|^2. \quad (17)$$

Последнее показывает, что константа скорости дезактивации „светлого“ состояния в результате перехода $\varphi_1 \rightarrow |DW1\rangle$, пропорциональная $(w_1)^2$, как и следовало ожидать, определяется взаимодействием „светлого“ состояния со всеми „темными“ состояниями нулевого порядка φ_m — собственными функциями гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$.

Сравнение с методом на основе функции Грина

В разработанном в работах [25–27,31] методе, использующем формализм функции Грина, при решении обратной задачи деконволюции в модели прямой связи дело сводится первоначально к нахождению корней функции

$$f^{\text{DIR}}(x) = \sum_{k=1}^n I_k / (E_k - x). \quad (18)$$

Уравнение $f^{\text{DIR}}(x) = 0$ решается численно методом деления отрезка пополам и дает величины A_i , $i = 1, 2, \dots, n - 1$. При этом, если считать, что последовательность $\{E_k\}$ возрастающая, корни A_i уравнения (18) лежат в интервале $[E_i, E_{i+1}]$ и вновь образуют возрастающую последовательность $\{A_i\}$. Далее квадрат матричных элементов связи вычисляется из уравнения

$$B_i^2 = 1 / \left[\sum_{k=1}^n I_k / (E_k - A_i)^2 \right]. \quad (19)$$

Последующий выбор знака у матричного элемента B_i несуществен.

При расчете параметров гамильтониана H^{DW1} [31] после того, как величины A_i и B_i^2 получены, прежде всего вычисляются нормированные квадраты матричных элементов связи $J_i = B_i^2 / \sum_{j=1}^{n-1} B_j^2$, которые интерпретируются как аналоги наблюдаемых нормированных интенсивностей I_k , а энергии „темных“ состояний A_i — как аналоги наблюдаемых энергий переходов E_k . В соответствии с этим рассматривается функция, аналогичная (18):

$$f^{\text{DW}}(x) = \sum_{i=1}^{n-1} J_i / (A_i - x).$$

Корни a_p , $p = 1, 2, \dots, n - 2$ уравнения $f^{\text{DW}}(x) = 0$, лежащие в интервале $[A_p, A_{p+1}]$, находятся численно, а квадрат матричных элементов связи состояния $|DW1\rangle$ и остальных „темных“ состояний b_p^2 вычисляется из уравнения

$$b_p^2 = 1 / \left[\sum_{i=1}^{n-1} J_i / (A_i - a_p)^2 \right].$$

Параметр g_1 гамильтониана H^{DW1} вычисляется с помощью формул (10) или (16), а параметр w_1 — с помощью (7) или (16).

Здесь необходимо сделать следующее замечание. Классический подход в проблеме диагонализации матриц (для многих квантово-механических задач — действительных симметричных) состоит в том, что сначала находятся ее собственные значения, а затем собственные векторы (способ $сз \rightarrow св$). Однако уже для матриц порядка $n \geq 3$ возникают трудности, связанные с нахождением корней характеристического многочлена. Поэтому практически важным оказался иной подход: сначала на основании ряда методов (вращения Якоби, QR -, QL -алгоритмы, методы Гивенса, Хаусхолдера и др. [33]) находится матрица собственных векторов, так что после преобразования подобия над рассматриваемой матрицей она приобретает диагональный вид (способ $св \rightarrow сз$). Для вычислительных целей программная реализация второго способа стала стандартной. С этой точки зрения метод, развитый в работах [25–27,31] для рассматриваемой задачи спектральной деконволюции, можно считать аналогом способа $сз \rightarrow св$: первоначально решается уравнение (18), а затем уравнение (19). В отличие от этого в наших работах [15,32] первый шаг состоит в построении ортогональной матрицы X , удовлетворяющей условию $(X_{1k})^2 = I_k$. Дальнейшее решение опирается прежде всего на формулу (3), и в целом наш метод как для модели прямой связи, так и для DW1-модели аналогичен способу $св \rightarrow сз$.

Матрицы гамильтониана в модели с несколькими DW-состояниями

Полученный в результате перехода от модели прямой связи к DW1-модели блок матрицы H' размерностью $(n-1) \times (n-1)$ в формуле (13)

$$\begin{pmatrix} g_1 & b^t \\ b & a \end{pmatrix} \quad (20)$$

вполне аналогичен виду (2) матрицы H (наличие элемента $H'_{22} = g_1$, в общем случае не равно нулю, несущественно). Поэтому переход от DW1- к DW2-модели, у которой два doorway-состояния, можно осуществить триангуляризацией Хаусхолдера над блоком (20) с помощью формул, аналогичных (5)–(14), сделав замену $A \rightarrow a$, $B \rightarrow b$. Преобразованием подобия Хаусхолдера блока (20) будут затрагиваться только „темные“ состояния Φ'_m при $m = 3, 4, \dots, n$. Энергия DW1-состояния g_1 и матричный элемент его связи со „светлым“ состоянием w_1 останутся неизменными. В результате для ключевых элементов гамильтониана DW2-модели получим энергию DW2-состояния, $g_2 = b^t a b / (b^t b)$, и матричный элемент его связи с DW1-состоянием, $w_2 = -\text{sgn}(b_1)(b^t b)^{1/2}$.

Аналогичным образом дальнейший переход к DW3-, DW4-, ..., DW($n-2$)-моделям осуществляется последо-

вательными шагами, их максимально возможное число $n-2$, причем на последнем шаге нет необходимости решать уравнение на собственные значения вида (12). Матрица гамильтониана DW($n-2$)-модели будет иметь полностью трехдиагональный вид:

$$H^{DW(n-1)} = \begin{pmatrix} 0 & w_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ w_1 & g_1 & w_2 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & w_2 & g_2 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & g_{n-2} & w_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & w_{n-1} & g_{n-1} \end{pmatrix}. \quad (21)$$

Используя терминологию работ [24,28], можно сказать, что матрица $H^{DW(n-1)}$ определена в так называемом канальном спектроскопическом базисе (channel spectroscopic basis). Для динамики молекулы после возбуждения $\varphi_0 \rightarrow \varphi_1$ актуальны переходы первоначально из „светлого“ состояния в первое doorway-состояние, $\varphi_1 \rightarrow |DW1\rangle$, и далее последовательно между doorway-состояниями: $|DW1\rangle \rightarrow |DW2\rangle \rightarrow \dots \rightarrow |DW(n-2)\rangle \rightarrow |DW(n-1)\rangle$. Здесь следует отметить, что при решении временной задачи необходим учет целого ряда иных переходов: во-первых, обратных переходов вида $\varphi_0 \rightarrow \varphi_1$, $|DW1\rangle \rightarrow \varphi_1$, $|DW2\rangle \rightarrow |DW1\rangle \dots |DW(n-1)\rangle \rightarrow |DW(n-2)\rangle$ и, во-вторых, дезактивацию „темных“ состояний, так как „темные“ состояния могут оказаться „светлыми“ по отношению к переходам $|DWk\rangle \rightarrow \chi$, где состояния χ иные, чем φ_0 [5]. Рассмотрение такой задачи выходит за рамки настоящей работы.

Модель прямой связи вместе с DW1- и DW($n-2$)-моделями проиллюстрирована на рис. 3.

Численный расчет матричных элементов гамильтониана в doorway-моделях

Алгоритм перехода от модели прямой связи к DW-моделям на основе вышеприведенных формул реализован нами в виде фортрановской программы. С ее помощью произведены расчеты для ряда молекулярных систем, где экспериментальные данные представлены количественно [9–12,14].

В частности, в расчетах для молекулы ацетилен [14] использованы обширные данные для „конгломератов“ линий, наблюдаемых во вращательных Q - и R -ветвях электронно-колебательных переходов $3_0^3 K_0^1$ и $3_0^4 K_0^1$ системы $\tilde{A}^1 A_u \leftarrow \tilde{A}^1 \Sigma_g^+$. В табл. 1 в качестве примера приведены результаты расчета параметров гамильтонианов прямой связи H^{DIR} и doorway-моделей H^{DW1} и H^{DW8} для „конгломерата“ ($n=9$) в области вращательной компоненты $R(2)$ вибронного перехода $3_0^3 K_0^1$. Как видно из табл. 1, возрастающая последовательность $\{E_k\}$ ($k=1, \dots, n$) дает возрастающие последовательности $\{A_i\}$ и $\{a_p\}$, так что величины A_i лежат в интервале

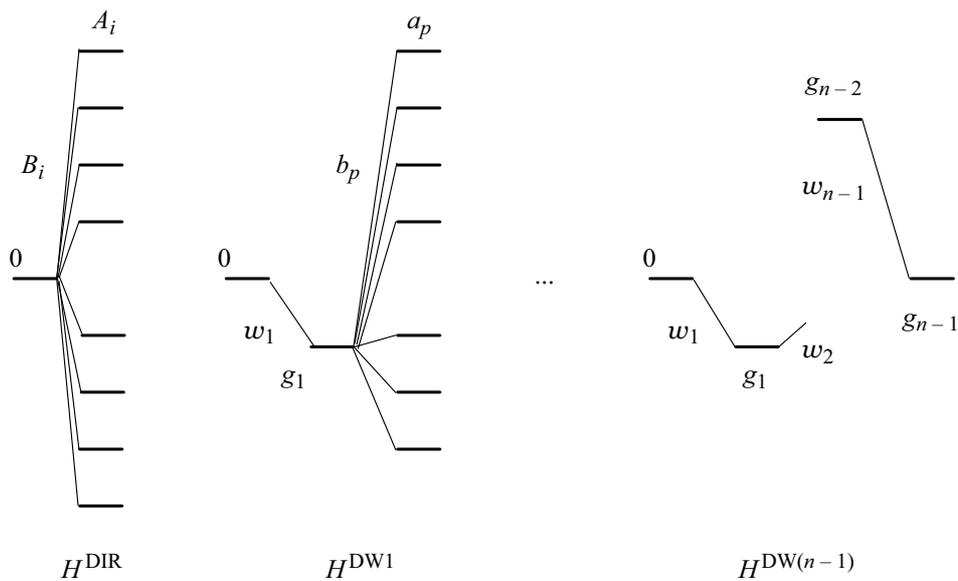


Рис. 3. Диаграммы гамильтонианов модели прямой связи, DW1- и DW(n-2)-моделей.

Таблица 1. Данные эксперимента для молекулы ацетилена [14] (энергии E_k (cm^{-1}) и нормированные интенсивности I_k „конгломерата“ линий в области вращательной компоненты $R(2)$ ($G = 45307.1738 \text{ cm}^{-1}$) электронно-колебательного перехода $3^3_0K_0^1$ системы $\bar{A}^1A_u \leftarrow \bar{X}^1\Sigma_g^+$) и расчетные параметры гамильтонианов прямой связи H^{DIR} и doorway-моделей H^{DW1} и H^{DW8} (cm^{-1})

Экспериментальные данные		Параметры H^{DIR}			Параметры H^{DW1}		Параметры H^{DW8}	
$E_i - E_9$	$I_i - I_9$	$A_i - A_8$	$B_i - B_8$	$B_i - B_8$ [14]	g_1	w_1	$g_1 - g_8$	$w_1 - w_8$
-0.1894	0.03				0.0272	-0.1188		
-0.1772	0.03	-0.1864	0.0164	0.0168	$a_1 - a_7$	$b_1 - b_7$	0.0272	-0.1188
-0.1147	0.02	-0.1722	0.0272	0.0310	-0.1842	-0.0155	-0.0943	0.0636
-0.0889	0.49	-0.1137	0.0067	0.0064	-0.1591	-0.0528	0.0867	0.1256
-0.0327	0.01	-0.0341	-0.0138	0.0137	-0.1131	0.0114	-0.0639	0.0383
0.1245	0.30	0.0378	0.1103	0.1080	-0.0330	-0.0097	-0.0211	0.0765
0.1452	0.03	0.1432	-0.0107	0.0104	0.1420	0.0132	0.0236	-0.1323
0.1701	0.06	0.1635	0.0231	0.0235	0.1587	-0.0243	-0.0847	-0.0598
0.1759	0.03	0.1746	0.0070	0.0070	0.1742	-0.0057	0.1392	-0.0788

$[E_i, E_{i+1}]$ ($i = 1, \dots, n - 1$), а величины a_p — в интервале $[A_p, A_{p+1}]$ ($p = 1, \dots, n - 2$). Кроме того, отметим, что экспериментальные энергии E_k приведены в [14] 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, приведенных в табл. 1 с точностью до четвертого знака после десятичной точки, по крайней мере, один знак следует считать лишним. Этим обстоятельством также можно объяснить различия в матричных элементах связи B_i в наших расчетах и расчетах [14], выполненных, по-видимому, с величинами интенсивностей I_k большей точности. Экспериментальные данные $\{E_k\}$, $\{I_k\}$ из [14] использовались также в работе [31] для расчета параметров гамильтониана

DW1-модели на основе функции Грина. Как видно из табл. 2, для „конгломератов“ линий перехода наш расчет и расчет [31] ведут к одному и тому же результату.

Заключение

Основные результаты настоящей работы могут быть суммированы следующим образом. Исходным пунктом построения моделей спектральной деконволюции для сложного резонанса Ферми или его вибронного аналога является матрица XEX^t , где $E = \text{diag}(\{E_k\})$ — диагональная матрица, составленная из энергий наблюдаемого „конгломерата“ линий, а интенсивности этих линий определяют первую строку матрицы X , $(X_{1k})^2 = I_k$, $k = 1, 2, \dots, n$. Матрица гамильтониана модели прямой связи H^{DIR} , параметры которой A_i — энергии „темных“

Таблица 2. Параметры гамильтониана H^{DW1} (в cm^{-1}) спектральной деконволюции для „конгломерата“ компонент вращательных Q - и R -ветвей электронно-колебательных переходов $3_0^3K_0^1$ и $3_0^4K_0^1$ системы $\tilde{A}^1A_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ молекулы ацетилена, рассчитанные из экспериментальных данных [14]: g_1 — энергия состояния $|DW1\rangle$, w_1 — матричный элемент его связи со „светлым“ состоянием, G — энергия „светлого“ состояния (относительно основного)

Компонента	G	g_1	g_1 [31]	w_1	w_1 [31]
$3_0^3K_0^1$					
$R(0)$	45303.1255	-0.2730	-0.2731	-0.1418	0.1418
$R(1)$	45305.2209	-0.1120	-0.1120	-0.1206	0.1206
$R(2)$	45307.1738	0.0273	0.0272	-0.1188	0.1188
$R(3)$	45308.9132	0.0990	0.0990	-0.1704	0.1704
$Q(1)$	45300.6503	0.0418	0.0418	-0.1980	0.1980
$Q(2)$	45300.1678	-0.0508	-0.0508	-0.1245	0.1245
$Q(3)$	45299.4414	-0.2272	-0.2272	-0.1784	0.1785
$Q(4)$	45298.4825	-0.1753	-0.1753	-0.1695	0.1695
$3_0^4K_0^1$					
$R(0)$	46290.4644	0.0336		-0.1051	
$R(1)$	46292.5043	-0.0794		-0.0547	
$R(2)$	46294.3631	0.1412		-0.0883	
$R(3)$	46296.0968	0.1878		-0.1222	
$Q(1)$	46287.9946	0.0521		-0.0883	
$Q(2)$	46287.5005	-0.1668		-0.0977	
$Q(3)$	46286.7643	0.0495		-0.1089	
$Q(4)$	46285.5968	-0.0283		-0.0240	

состояний и B_i — матричные элементы их взаимодействия со „светлым“ состоянием, ($i = 1, 2, \dots, n-1$), получается после диагонализации блока XEX^t , относящегося к „темным“ состояниям. Использование метода триангуляризации Хаусхолдера, в котором матрицы отражения конструируются из векторов B или D ($D_i = (XEX^t)_{1,i+1}$), позволяет перейти от матриц H^{DIR} или XEX^t к матрице гамильтониана doorway-модели с одним DW1-состоянием H^{DW1} . Получены выражения для энергии первого doorway-состояния и матричного элемента его связи со „светлым“ состоянием:

$$g_1 = \sum_{i=1}^{n-1} B_i^2 A_i / \left(\sum_{j=1}^{n-1} B_j^2 \right) = \sum_{k=1}^n E_k^3 I_k / \sum_{l=1}^n E_l^2 I_l,$$

$$|w_1| = \left(\sum_{i=1}^{n-1} B_i^2 \right)^{1/2} = \left(\sum_{k=1}^n E_k^2 I_k \right)^{1/2}.$$

Аналогичным образом с помощью метода Хаусхолдера последовательно осуществляется переход к матрицам гамильтониана с несколькими DW-состояниями: $H^{\text{DW2}}, \dots, H^{\text{DW}(n-1)}$. Гамильтониан DW($n-2$)-модели представлен симметричной трехдиагональной матрицей $H^{\text{DW}(n-1)}$, ее диагональные элементы g_i определяют энергии DW1-, DW2-, \dots , DW($n-1$)-состояний, а недиагональные элементы w_i — последовательную связь между ними.

Подчеркнем, что матрицы гамильтонианов модели прямой связи и DW-моделей связаны между собой

преобразованиями подобия, из-за чего гамильтонианы $H^{\text{DIR}}, H^{\text{DW1}}, H^{\text{DW2}}, \dots, H^{\text{DW}(n-1)}$ следует считать эквивалентными. Гамильтонианы DW-моделей определены в базисах, отвечающих различным линейным комбинациям „темных“ состояний Φ_m модели прямой связи. Однако базис Φ_m связан с базисом функций нулевого приближения φ_m , имеющих ясный физический смысл, только неявной предварительной диагонализацией. В целом, в обратной задаче для сложного резонанса Ферми или его вибронного аналога для восстановления матрицы гамильтониана в уникальном виде необходимы параметры, общее число которых $n(n+1)/2 - 1$, но при $n \geq 3$ это число превосходит число $2n - 2$ независимых экспериментальных величин $\{E_k\}$ и $\{I_k\}$. Для выбора между рассматриваемыми моделями необходима дополнительная информация помимо данных $\{E_k\}$ и $\{I_k\}$.

Полученные результаты можно использовать при рассмотрении динамических задач, актуальных, в частности, для проблем безызлучательных переходов в многоатомных молекулах и внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии [7]. Очевидное преимущество моделей со многими doorway-состояниями при решении временной задачи состоит в том, что они предполагают последовательное распространения возбуждения вдоль цепочки „темных“ состояний, а исходный переход из „светлого“ состояния — единственный, $\varphi_1 \rightarrow |DW1\rangle$. В рамках модели прямой связи изначально требуется принимать во внимание сразу все переходы $\varphi_1 \rightarrow \Phi_m$. Первоначально расчеты динамики можно было бы провести, если принять во внимание только параметры w_1 и g_1 гамильтониана H^{DW1} (их следует взять из спектральной деконволюции для конкретного спектра) и варьируемую константу скорости необратимого процесса $|DW1\rangle \rightarrow \chi$ (состояние χ иное, чем φ_0 [5]). Модель такого рода рассматривалась в работе [34]. Из результатов этой работы следует отметить осциллирующую зависимость (квантовые биения) заселенностей рассматриваемых состояний, которая развивается на фоне экспоненциального падения, связанного с переходами, аналогичными $|DW1\rangle \rightarrow \chi$. Последующие расчеты можно было бы усложнить, приняв во внимание параметры $|DW2\rangle$ -состояния w_2 и g_2 , переход $|DW2\rangle \rightarrow \chi'$ и т.д. Необходимо отметить, что квантовые биения наблюдались экспериментально у молекулы пиперазина [11,12].

Список литературы

- [1] Г. Герцберг. *Электронные спектры и строение многоатомных молекул* (Мир, Москва, 1969).
- [2] Г. Герцберг. *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул* (ИЛ, Москва, 1949).
- [3] М.А. Ельашевич. *Атомная и молекулярная спектроскопия*, 2-е изд. (Эдиториал УРСС, Москва, 2001).
- [4] М.П. Лисица, А.М. Яремко. *Резонанс Ферми* (Наукова думка, Киев, 1984).

- [5] A. Tramer, C. Jungen, F. Lahmani. *Energy Dissipation in Molecular Systems* (Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 2005). DOI: 10.1007/b137820
- [6] J. Jortner. *Faraday Discuss.*, **115**, 431 (2000). DOI: 10.1039/B004378H
- [7] А.А. Макаров, А.Л. Малиновский, Е.А. Рябов. *УФН*, **182** (10), 1047 (2012). DOI: 10.3367/UFNr.0182.201210e.1047 [А.А. Makarov, A.L. Malinovsky, E.A. Ryabov. *Phys. Usp.*, **55** (10), 977 (2012). DOI: 10.3367/UFNe.0182.201210e.1047].
- [8] J. Wessel, D.S. McClure. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **58** (1–2), 121 (1980). DOI: 10.1080/01406568008070155
- [9] С.М. Арабей, В.А. Кузьмицкий, К.Н. Соловьев. *Опт. и спектр.*, **102** (5), 765 (2007). [S.M. Arabei, V.A. Kuzmitsky, K.N. Solovyov. *Opt. Spectrosc.*, **102** (5), 692 (2007). DOI: 10.1134/S0030400X07050086].
- [10] S.M. Arabei, V.A. Kuzmitsky, K.N. Solovyov. *Chem. Phys.*, **352** (1–3), 197 (2008). DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.06.010
- [11] B.J. van der Meer, H.T. Jonkman, J. Kommandeur, W.L. Meerts, W.A. Majewski. *Chem. Phys. Lett.*, **92** (6), 565 (1982). DOI: 10.1016/0009-2614(82)83651-8
- [12] J. Kommandeur, W.A. Majewski, W.L. Meerts, D.W. Pratt. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **38** (1), 433 (1987). DOI: 10.1146/annurev.pc.38.100187.002245
- [13] L. Alvarez-Valtierra, X.-Q. Tan, D.W. Pratt. *J. Phys. Chem. A*, **111** (49), 12802 (2007). DOI: 10.1021/jp076568c
- [14] M. Drabbels, J. Heinze, W.L. Meerts. *J. Chem. Phys.*, **100** (1), 165 (1994). DOI: 10.1063/1.466988
- [15] В.А. Кузьмицкий. *Опт. и спектр.*, **128** (11), 1614 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.11.50163.3-20 [V.A. Kuzmitsky. *Opt. Spectrosc.*, **128** (11), 1744 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20110168].
- [16] K. Nakashima, M. Koyanagi. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58** (7), 2000 (1985). DOI: 10.1246/bcsj.58.2000
- [17] N. Ohta, H. Baba, G. Marconi. *Chem. Phys. Lett.*, **133** (3), 222 (1987). DOI: 10.1016/0009-2614(87)87055-0
- [18] X. Tan, F. Salama. *J. Chem. Phys.*, **123** (1), 014312 (2005). DOI: 10.1063/1.1938907
- [19] G.W. Robinson, C.A. Langhoff. *Chem. Phys.*, **5** (1), 1 (1974). DOI: 10.1016/0301-0104(74)80001-7
- [20] B.J. van der Meer, H.T. Jonkman, J. Kommandeur. *Laser Chem.*, **2**, 77 (1983). DOI: 10.1155/LC.2.77
- [21] C.A. Langhoff, G.W. Robinson. *Chem. Phys.*, **6** (1), 34 (1974). DOI: 10.1016/0301-0104(74)80032-7
- [22] H.-K. Hong. *Chem. Phys.*, **9** (1), 1 (1975). DOI: 10.1016/0301-0104(75)80114-5
- [23] J.O. Berg. *Chem. Phys. Lett.*, **41** (3), 547 (1976). DOI: 10.1016/0009-2614(76)85414-0
- [24] A.R. Ziv, W. Rhodes. *J. Chem. Phys.*, **65** (11), 4895 (1976). DOI: 10.1063/1.432965
- [25] J.C.D. Brand, A.R. Hoy. *J. Molec. Spectrosc.*, **65** (1), 75 (1977). DOI: 10.1016/0022-2852(77)90359-9
- [26] W.D. Lawrance, A.E.W. Knight. *J. Phys. Chem.*, **89** (6), 917 (1985). DOI: 10.1021/j100252a007
- [27] K.K. Lehmann. *J. Phys. Chem.*, **95** (19), 7556 (1991). DOI: 10.1021/j100172a079
- [28] R. Cable, W. Rhodes. *J. Chem. Phys.*, **73** (10), 4736 (1980). DOI: 10.1063/1.440006
- [29] B.H. Pate, K.K. Lehmann, G. Scoles. *J. Chem. Phys.*, **95** (6), 3891 (1991). DOI: 10.1063/1.460796
- [30] S. Altunata, R.W. Field. *J. Chem. Phys.*, **114** (15), 6557 (2001). DOI: 10.1063/1.1357788
- [31] K.L. Bittenger R.W. Field. *J. Chem. Phys.*, **132** (13), 134302 (2010). DOI: 10.1063/1.3357311
- [32] В.А. Кузьмицкий. *Опт. и спектр.*, **101** (5), 711 (2006). [V.A. Kuz'mitskii. *Opt. Spectrosc.*, **101** (5), 666 (2006). DOI: 10.1134/S0030400X06110038].
- [33] Дж.Х. Уилкинсон. *Алгебраическая проблема собственных значений* (Наука, Москва, 1970).
- [34] K. Lendi. *Chem. Phys.*, **46** (1–2), 179 (1980). DOI: 10.1016/0301-0104(80)85093-2