

ОБЩЕЕ АЛГЕБРАИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ МОДЕЛЬНОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЗАДАЧИ С ЧЕТЫРНАДЦАТЬЮ ПАРАМЕТРАМИ ДЛЯ  $n$ -АЛКАНОВ

А.-А. А. Юцис

Алгебраически исследуется модельная матрица взаимодействия валентных электронов  $n$ -алканов  $\underline{\underline{C}} \underline{\underline{N}} \underline{\underline{H}} (2N+2)$ , описывающая фотоионизационные спектры. Двумя параметрами учитывается взаимодействие орбиталей второго порядка близости, тремя - первого порядка близости, двумя - энергия диагонального взаимодействия. Семью свободными параметрами учитывается пертурбирование концов молекулы. Для четного  $\underline{\underline{N}}$  спектральная задача решена полностью в смысле нахождения явного выражения для секулярного уравнения с  $\underline{\underline{N}}$ , фигурирующим в нем в качестве дополнительного параметра. Для любого  $\underline{\underline{N}}$  выделена антисимметричная часть взаимодействия  $\underline{\underline{C}} \underline{\underline{N}} \underline{\underline{H}}$  орбиталей, порождающая подспектр чебышевского типа в  $2\bar{p}$  спектральной зоне.

1. Введение; формулирование задачи

При математическом описании и исследовании валентных энергетических зон и уровней углеводородов, определяющих структуру фотоионизационных спектров, обычно налагаются жесткие упрощающие модельные ограничения на матрицу взаимодействия орбиталей [1 - 4]. Эти ограничения, упрощающие уже саму по себе модельную задачу модели эквива-

лентных орбиталей (МЭО), оправдываются возможностью достижения при этом алгебраического ("аналитического" - как часто именуют) решения, позволяющего избежать необходимости численной диагонализации матрицы взаимодействия. Для полимерных молекул число мономерных составляющих  $\underline{N}$  входит в такое решение в качестве одного из параметров. Как следствие, основным из преимуществ подхода является возможность явного аналитического описания зависимости спектральных свойств полимера от  $\underline{N}$ .

Так, для линейных  $\underline{n}$ -алканов  $\underline{C}_{\underline{N}}\underline{H}_{2\underline{N}+2}$  применялся сильно (и, оказывается, излишне) упрощенный вариант МЭО с одинаковыми диагональными  $\underline{C}\underline{H}$  и  $\underline{C}\underline{C}$  энергиями и равными между собой параметрами первого порядка соседства взаимодействия  $\underline{C}\underline{C} - \underline{C}\underline{C}$  и  $\underline{C}\underline{H} - \underline{C}\underline{H}$ , без учета взаимодействия более отдаленных орбиталей [2,4]. Такая модель содержит два в определенном смысле тривиальных (не модельных) параметра - среднюю энергию связи и масштаб схемы энергетических уровней. Хотя модель удовлетворительно описывает некоторые аспекты строения  $2\underline{S}$  энергетической зоны, хорошего совпадения основных характеристик с экспериментальными и не следовало ожидать.

В настоящей работе показано, что алгебраическое (аналитическое) решение допускает значительно более богатый вариант МЭО для линейных  $\underline{n}$ -алканов. Опишем постановку задачи. Молекулярная орбиталь является линейной комбинацией эквивалентных орбиталей с коэффициентами  $\bar{x}_j$  ( $j = 1, 2, \dots, 3\underline{N}+1$ ). Индексы  $j \equiv 1$  ( $\bar{m}\bar{o}\bar{d}\ 3$ ) нумеруют  $\underline{C}\underline{C}$  орбитали (за исключением  $\underline{C}\underline{H}$  орбиталей с  $j = 1, 3\underline{N}+1$  на концах молекулы). Индексами  $j \equiv 2, 3$  ( $\bar{m}\bar{o}\bar{d}\ 3$ ) нумеруются  $\underline{C}\underline{H}$  орбитали. Естественно, соблюдается последовательность: начав с конечной  $\underline{C}\underline{H}$  орбитали с  $j = 1$ , при

увеличении  $j$  на единицу, переходим к ближайшей соседней орбитали. Основное упрощающее допущение предлагаемой модели - пренебрежение взаимодействием орбиталей более чем второго порядка соседства. Взаимодействие же второго порядка соседства задается субматрицами полной матрицы взаимодействия  $\underline{\underline{H}}$  ( $j, j'$  - номера ее строк и столбцов)

|                   |                 |                 |            |
|-------------------|-----------------|-----------------|------------|
| $j \backslash j'$ | $3k+2$          | $3k+3$          | $3k+4$     |
| $3k-2$            | $-\bar{s}$      | $-\bar{s}$      | $2\bar{s}$ |
| $3k-1$            | $\bar{c}_{(6)}$ | $\bar{c}_{(7)}$ | $-\bar{s}$ |
| $3k$              | $\bar{c}_{(7)}$ | $\bar{c}_{(6)}$ | $-\bar{s}$ |

$$(k = 1, 2, \dots, N-1) \quad (1.1)$$

с наложенным условием на три параметра  $\bar{s}, \bar{c}_{(6)}, \bar{c}_{(7)}$  :

$$\bar{c}_{(6)} + \bar{c}_{(7)} = \bar{s}. \quad (1.2)$$

Ограничения, наложенные видом субматриц (1.1)-(1.2) <sup>оправданы</sup> следующими замечаниями, основанными на данных ab initio расчетов (таблица 2 работы [2]): 1. Матричные элементы  $\underline{\underline{C}}\underline{\underline{C}} - \underline{\underline{C}}\underline{\underline{C}}$  (антипланарных) взаимодействия орбиталей второго порядка соседства с десятипроцентной точностью по абсолютной величине дважды превышают  $\underline{\underline{C}}\underline{\underline{H}} - \underline{\underline{C}}\underline{\underline{C}}$  взаимодействие орбиталей с углом относительного поворота  $60^\circ$ ; знаки матричных элементов противоположны. Это обстоятельство замечено В.Л. Гинейтите. Как следствие - вид первой строки и третьего столбца субматриц (1.1). 2. Сумма  $\underline{\underline{C}}\underline{\underline{H}} - \underline{\underline{C}}\underline{\underline{H}}$  взаимодействия второго порядка соседства антипланарных орбиталей и орбиталей с углом относительного поворота  $\pm 60^\circ$  с той же точностью равна половине  $\underline{\underline{C}}\underline{\underline{C}} - \underline{\underline{C}}\underline{\underline{C}}$  взаимодействия антипланарных орбиталей; следствие - соотношение (1.2). 3. Сказанное в пунктах 1,2 в равной мере верно, если вместо " $\underline{\underline{C}}\underline{\underline{C}} - \underline{\underline{C}}\underline{\underline{C}}$  взаимодействие" писать " $\underline{\underline{C}}\underline{\underline{H}} - \underline{\underline{C}}\underline{\underline{C}}$  вза-

имодействие" [2]. Как следствие этого обстоятельства - тот же вид субматрицы (1.1)-(1.2) и для концов молекулы, т.е., для  $\bar{k} = 1, \underline{N-1}$ .

Параметризация же взаимодействия орбиталей первого порядка соседства в решаемой здесь модели - самая общая, не налагающая дополнительных к МЭО модельных ограничений. На концах молекулы параметризация даже более свободная, чем допускаемая МЭО, позволяющая учесть различие условий для конечных орбиталей по сравнению с внутренними. Именно, конечные субматрицы матрицы взаимодействия таковы:

| $\bar{j} \backslash \bar{i}$ | $1(\underline{3N+1})$ | $2(\underline{3N})$ | $3(\underline{3N-1})$ | $4(\underline{3N-2})$ |
|------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| $1(\underline{3N+1})$        | $\alpha$              | $\beta$             | $\beta$               | $\gamma$              |
| $2(\underline{3N})$          | $\beta$               | $\delta$            | $\gamma$              | $\alpha$              |
| $3(\underline{3N-1})$        | $\beta$               | $\gamma$            | $\delta$              | $\alpha$              |
| $4(\underline{3N-2})$        | $\gamma$              | $\alpha$            | $\alpha$              | $\chi$                |

(1.3)

Здесь номера строк и столбцов без скобок - для одного конца молекулы, в скобках - для другого. Субматрицы взаимодействия внутренних орбиталей первого порядка соседства таковы:

| $\bar{j} \backslash \bar{i}$ | $3\bar{k}-2$           | $3\bar{k}-1$           | $3\bar{k}$             | $3\bar{k}+1$           |
|------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $3\bar{k}-2$                 | $\bar{c}_{\bar{m}}(1)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(2)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(2)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(3)$ |
| $3\bar{k}-1$                 | $\bar{c}_{\bar{m}}(2)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(4)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(5)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(2)$ |
| $3\bar{k}$                   | $\bar{c}_{\bar{m}}(2)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(5)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(4)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(2)$ |
| $3\bar{k}+1$                 | $\bar{c}_{\bar{m}}(3)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(2)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(2)$ | $\bar{c}_{\bar{m}}(1)$ |

( $\bar{k} = 3, 4, \dots, \underline{N-2}$ ), (1.4)

Оставшиеся две субматрицы матрицы взаимодействия имеют следующий вид:

| $\begin{matrix} j \\ \hline i \end{matrix}$ | $4(3N-2)$   | $5(3N-3)$   | $6(3N-4)$   | $7(3N-5)$   |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $4(3N-2)$                                   | $\chi$      | $\bar{c}_2$ | $\bar{c}_2$ | $\bar{c}_3$ |
| $5(3N-3)$                                   | $\bar{c}_2$ | $\bar{c}_4$ | $\bar{c}_5$ | $\bar{c}_2$ |
| $6(3N-4)$                                   | $\bar{c}_2$ | $\bar{c}_5$ | $\bar{c}_4$ | $\bar{c}_2$ |
| $7(3N-5)$                                   | $\bar{c}_3$ | $\bar{c}_2$ | $\bar{c}_2$ | $\bar{c}_1$ |

(1.5)

Поскольку полная матрица взаимодействия порядка  $(3N+1)$   $\int \underline{H}$  симметрична, добавив субматрицы, отличающиеся от (1.1)-(1.2) заменой  $\begin{matrix} j \\ \hline i \end{matrix} \leftrightarrow \begin{matrix} i \\ \hline j \end{matrix}$ , заканчиваем описание матрицы  $\underline{H}$ . Имеем уравнение собственных значений

$$\underline{H} \underline{\Psi} = \underline{E} \underline{\Psi}, \quad (1.6)$$

где  $\underline{E}$  - уровни энергии (или потенциалы ионизации валентных электронов), а  $\underline{\Psi}$  (собственные векторы) - молекулярные орбитали линейного  $n$ -алкана в энергетически наиболее выгодной конформации.

Далее (1.6) трактуется как система линейных однородных уравнений, пронумерованных в естественном порядке. Простое линейное преобразование (1.6) (что эквивалентно умножению (1.6) слева на соответствующую матрицу) позволяет разбить систему уравнений на две подсистемы ( $\underline{A}$  и  $\underline{B}$ ). Подсистема  $\underline{A}$  описывает локализованные на  $\underline{C}_N$  связях антисимметрические относительно транспозиций соседних  $\underline{C}_N$  орбиталей молекулярные орбитали. Она ответственна за подспектр чебышевского типа в верхней энергетической спектральной зоне; рассматривается в следующем разделе. Разделы 3 и 4 посвящены решению значитель-

но более сложной системы уравнений  $\underline{\underline{V}}$ , описывающей симметрические относительно транспозиций соседних  $\underline{\underline{C}}\underline{\underline{H}}$  орбиталей молекулярные орбитали, локализованные как на  $\underline{\underline{C}}\underline{\underline{C}}$ , так и на  $\underline{\underline{C}}\underline{\underline{H}}$  связях. Получено явное аналитическое выражение для секулярного уравнения, определяемого матрицей коэффициентов системы  $\underline{\underline{V}}$  в случае четного  $\underline{\underline{N}}$ . Основная часть рассмотрений, однако, (до равенства (4.3)) относится к любому  $\underline{\underline{N}}$ . Дальнейшее исследование полученного результата и сравнения с экспериментом автор надеется провести в последующей статье.

## 2. Состояния чебышевского типа, локализованные на $\underline{\underline{C}}\underline{\underline{H}}$ орбиталях

Выпишем разность  $(3\underline{\underline{k}}+2)$ -го и  $(3\underline{\underline{k}}+3)$ -го равенств из системы однородных линейных уравнений (1.6):

$$\begin{aligned} & (\underline{\underline{C}}_{\underline{\underline{6}}} - \underline{\underline{C}}_{\underline{\underline{7}}}) (\underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{k}}-1} - \underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{k}}}) + (\underline{\underline{C}}_{\underline{\underline{4}}} - \underline{\underline{C}}_{\underline{\underline{5}}} - E) (\underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{k}}+2} - \underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{k}}+3}) + \\ & + (\underline{\underline{C}}_{\underline{\underline{6}}} - \underline{\underline{C}}_{\underline{\underline{7}}}) (\underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{k}}+5} - \underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{k}}+6}) = 0, \quad (\underline{\underline{k}} = 1, 2, \dots, \underline{\underline{N}}-2). \end{aligned} \quad (2.1)$$

Добавим к системе из  $(\underline{\underline{N}}-2)$  уравнений (2.1) разность 2-го и 3-го, а также разность  $(3\underline{\underline{N}}-1)$ -го и  $3\underline{\underline{N}}$ -го из (1.6):

$$\begin{cases} (\underline{\underline{D}} - \underline{\underline{M}} - E) (\underline{\underline{X}}_{\underline{\underline{2}}} - \underline{\underline{X}}_{\underline{\underline{3}}}) + (\underline{\underline{C}}_{\underline{\underline{6}}} - \underline{\underline{C}}_{\underline{\underline{7}}}) (\underline{\underline{X}}_{\underline{\underline{5}}} - \underline{\underline{X}}_{\underline{\underline{6}}}) = 0 \\ (\underline{\underline{C}}_{\underline{\underline{6}}} - \underline{\underline{C}}_{\underline{\underline{7}}}) (\underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{N}}-4} - \underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{N}}-3}) + (\underline{\underline{D}} - \underline{\underline{M}} - E) (\underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{N}}-1} - \underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{N}}}) = 0 \end{cases} \quad (2.2)$$

Система  $\underline{\underline{A}}$  из  $\underline{\underline{N}}$  однородных уравнений (2.1) - (2.2) для  $\underline{\underline{N}}$  неизвестных

$$\underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{k}}-1} - \underline{\underline{X}}_{3\underline{\underline{k}}} \quad (\underline{\underline{k}} = 1, 2, \dots, \underline{\underline{N}}). \quad (2.3)$$

представляет собой давно решенную задачу (для выявления этого обстоятельства полезно помножить все равенства на  $(\bar{c}_6 - \bar{c}_7)^{-1}$ ).

Рассмотрим случай отсутствия возмущения на концах молекулы, т.е., предположим, что

$$\bar{S} - \bar{M} = \bar{c}_4 - \bar{c}_5. \quad (2.4)$$

Сравнив определитель матрицы коэффициентов системы  $\underline{A}$  с определителем, определяющим полином Чебышева второго рода  $U_N(\bar{x})$  ([5], стр.18) находим, что первый в случае (2.4) равен  $U_N((\bar{c}_4 - \bar{c}_5 - E)/2(\bar{c}_6 - \bar{c}_7))$ . Условие вырожденности матрицы коэффициентов, т.е., условие существования ненулевых решений системы  $\underline{A}$  в этом случае дает следующие значения для энергий ([5], стр.45):

$$E_{N,l} = -2(\bar{c}_6 - \bar{c}_7) \cos \frac{l\pi}{N+1} + (\bar{c}_4 - \bar{c}_5), \quad (l = 1, 2, \dots, N). \quad (2.5)$$

Всего имеем  $N$  уровней энергии, нумеруемых квантовым числом  $l$ . Проведенные автором предварительные оценки распределения уровней, описываемого полной системой (1.6), не противоречат следующей идентификации уровней, описываемых системой  $\underline{A}$  (экспериментальные данные взяты из работы [6] с. 6 и [10] с. 129; энергии выражены в электронвольтах):

$$\begin{aligned} E_{3,1} &= -15,85; & E_{3,2} &= -13,53; & E_{3,3} &= -11,51; \\ E_{4,1} &= -15,59; & E_{4,2} &= -14,2; & E_{4,3} &= -12,3; & E_{4,4} &= -11,09. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Легко проверяется, что в пределах экспериментальных ошибок ( $\sim 0,15$  эВ) уровни энергии (2.6) описываются формулой (2.5). Численные же значения параметров  $(\bar{c}_6 - \bar{c}_7)$  и  $(\bar{c}_4 - \bar{c}_5)$

близки к данным ab initio, расчетов ([2], таблица 2). Для оценки правомерности предположения (2.4) нужны более точные экспериментальные данные. Поэтому нецелесообразно выписывать здесь известную формулу для  $E_{N,\ell}$  с тремя параметрами в случае несоблюдения (2.4) (см. [7]).

Следует считать достоверным, что в верхней энергетической зоне n-алканов присутствует рассмотренный здесь подспектр чебышевского типа. Есть все основания полагать, что этим подспектром определяются <sup>ю</sup> границы ширины зоны при  $N \rightarrow \infty$ . Из (2.5) следует, что эти границы  $\underline{g}_{1,2}$  равны!

$$\underline{g}_{1,2} = \pm 2(\bar{c}_{[6]} - \bar{c}_{[7]}) + (\bar{c}_{[4]} - \bar{c}_{[5]}) . \quad (2.7)$$

Поскольку параметры для малых N зависят от N и стабилизируются при увеличении N, вычислим по (2.5) методом наименьших квадратов средние значения параметров из данных (2.6) для бутана

( N = 4 ):

$$\bar{c}_{[4]} - \bar{c}_{[5]} = -13,3 \text{ эВ} , \quad \bar{c}_{[6]} - \bar{c}_{[7]} = 1,41 \text{ эВ} . \quad (2.8)$$

Из (2.7), (2.8) находим:

$$\underline{g}_{1,2} = -10,48 \text{ эВ} , \quad \underline{g}_{2,1} = -16,12 \text{ эВ} . \quad (2.9)$$

Это хорошо согласуется с экспериментальными данными по фотоионизационным спектрам линейных n-алканов с большим N [8].

Перейдем теперь к изучению в теоретическом плане значительно более сложной части спектра.

3. Сведение основной части задачи к задаче о матричной возвратной последовательности и решение ее

Ради удобства изложения временно (до равенства (4.8) включительно) откажемся от свободы подбора параметров на концах молекулы, положив:

$$\alpha = \chi = \bar{c}_{11}, \beta = \alpha = \bar{c}_{22}, \gamma = \bar{c}_{33}, \delta = \bar{c}_{44}, \eta = \bar{c}_{55}. \quad (3.1)$$

Выпишем два уравнения, полученные из системы уравнений

(1.6):

$$-2\bar{s}\bar{x}_{3\bar{k}-2} + \bar{s}(\bar{x}_{3\bar{k}-1} + \bar{x}_{3\bar{k}}) + 2\bar{c}_{22}\bar{x}_{3\bar{k}+1} + (\bar{c}_{44} + \bar{c}_{55} - E)(\bar{x}_{3\bar{k}+2} + \bar{x}_{3\bar{k}+3}) + 2\bar{c}_{22}\bar{x}_{3\bar{k}+4} + \bar{s}(\bar{x}_{3\bar{k}+5} + \bar{x}_{3\bar{k}+6}) - 2\bar{s}\bar{x}_{3\bar{k}+7}, \quad (3.2a)$$

$$2\bar{s}\bar{x}_{3\bar{k}-2} - \bar{s}(\bar{x}_{3\bar{k}-1} + \bar{x}_{3\bar{k}}) + (\bar{c}_{33} - 2\bar{s})\bar{x}_{3\bar{k}+1} + (\bar{c}_{22} + \bar{s})(\bar{x}_{3\bar{k}+2} + \bar{x}_{3\bar{k}+3}) + (\bar{c}_{11} + 2\bar{c}_{22} - E)\bar{x}_{3\bar{k}+4} + (\bar{c}_{22} + \bar{c}_{44} + \bar{c}_{55} - E)(\bar{x}_{3\bar{k}+5} + \bar{x}_{3\bar{k}+6}) + (\bar{c}_{33} + 2\bar{c}_{22})\bar{x}_{3\bar{k}+7}. \quad (3.2b)$$

Здесь  $\bar{k}$  - любое из чисел, заключенных в интервале

$$1 \leq \bar{k} \leq N-2. \quad (3.3)$$

Уравнение (3.2a) получено сложением  $(3\bar{k}+2)$ -го и  $(3\bar{k}+3)$ -го из системы уравнений (1.6), уравнение же (3.2b) - сложением  $(3\bar{k}+4)$ -го,  $(3\bar{k}+5)$ -го и  $(3\bar{k}+6)$ -го уравнений из (1.6). Добавив к  $(N-2)$  парам уравнений (3.2)-(3.3) первое, четвертое и последнее из системы (1.6), (с условиями (3.1)), а также сумму второго и третьего и сумму  $(3N-1)$ -го и  $3N$ -го из (1.6), имеем всего  $(2N+1)$  линейно независимых уравнений. Эти  $(2N+1)$  уравнений (называем системой  $\underline{B}$ ) дополняют рассмотренную в предыдущем разделе систему  $\underline{A}$  до полной системы уравнений (1.6) (с условиями (3.1)).

Система  $\underline{B}$  связывает  $(2N+1)$  неизвестных

$$\bar{x}_{1, \bar{k}} \equiv \bar{x}_{3\bar{k}+1}, \bar{x}_{2, \bar{k}} \equiv (\bar{x}_{3\bar{k}+2} + \bar{x}_{3\bar{k}+3}), \bar{x}_{3N+1} \quad (\bar{k} = 0, 1, \dots, N-1). \quad (3.4)$$

уравнений

В настоящем разделе ограничимся рассмотрением системы (3.2)-(3.3). Каждая их пара при данном  $\bar{k}$  является по сути рекуррентным соотношением для неизвестных (3.4). Произведем замену неизвестных:

$$\begin{cases} \bar{y}_{2\bar{k}} \equiv \bar{x}_{1, \bar{k}} \sqrt{2} (4\bar{c}_{2, \bar{k}} + \bar{c}_{3, \bar{k}} + 2\bar{c}_{4, \bar{k}} + 2\bar{c}_{5, \bar{k}} - 2E)^{1/2} \\ \bar{y}_{2\bar{k}+1} \equiv (2\bar{x}_{1, \bar{k}} + 2\bar{x}_{1, \bar{k}+1} - \bar{x}_{2, \bar{k}}) \sqrt{\bar{s}} \end{cases} \quad (\bar{k} = 0, 1, \dots, N-1). \quad (3.5)$$

Совершив подходящее линейное преобразование пары уравнений (3.2а-б), получаем для неизвестных (3.5) следующее рекуррентное соотношение, записанное здесь в форме матричного уравнения:

$$\begin{vmatrix} 1 & \bar{b} \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \bar{y}_{2\bar{k}-1} \\ \bar{y}_{2\bar{k}} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \bar{b}_{1, \bar{k}} & \bar{b} \\ \bar{b} & \bar{b}_{2, \bar{k}} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \bar{y}_{2\bar{k}+1} \\ \bar{y}_{2\bar{k}+2} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \bar{b} & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \bar{y}_{2\bar{k}+3} \\ \bar{y}_{2\bar{k}+4} \end{vmatrix} = 0$$

$$(\bar{k} = 1, 2, \dots, N-2), \quad (3.6)$$

где

$$\begin{cases} \bar{b} = - \frac{\sqrt{2} (\bar{c}_{2, \bar{k}} + \bar{c}_{4, \bar{k}} + \bar{c}_{5, \bar{k}} + \bar{s} - E)}{\sqrt{\bar{s}} (4\bar{c}_{2, \bar{k}} + \bar{c}_{3, \bar{k}} + 2\bar{c}_{4, \bar{k}} + 2\bar{c}_{5, \bar{k}} - 2E)^{1/2}}, \\ \bar{b}_{1, \bar{k}} = \frac{\bar{c}_{4, \bar{k}} + \bar{c}_{5, \bar{k}} - E}{\bar{s}}, \\ \bar{b}_{2, \bar{k}} = \frac{\bar{c}_{1, \bar{k}} + 8\bar{c}_{2, \bar{k}} + 4\bar{c}_{4, \bar{k}} + 4\bar{c}_{5, \bar{k}} + 4\bar{s} - 5E}{4\bar{c}_{2, \bar{k}} + \bar{c}_{3, \bar{k}} + 2\bar{c}_{4, \bar{k}} + 2\bar{c}_{5, \bar{k}} - 2E} \end{cases} \quad (3.7)$$

Рекуррентное соотношение (3.6) напоминает такое для

обычной возвратной последовательности ( $\alpha_1 \bar{u}_{n-1} + \alpha_2 \bar{u}_{n-2} + \alpha_3 \bar{u}_{n+1} = 0$ ). Отметим, что полиномы Чебышева [5] - это решение такой задачи с  $\alpha_1 = \alpha_3$  и с наложением определенных граничных условий. Хорошо известная последовательность комбинаторных чисел Фибоначчи - это решение такой задачи с  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ ,  $\alpha_3 = -1$  и  $\bar{u}_1 = \bar{u}_2 = 1$  [9]. В нашем же случае имеем не обычную, а матричную возвратную последовательность (3.6).

Решением задачи (3.6) явится получение выражения для любого  $\bar{y}_l$  через первые четыре их значения  $\bar{y}_1, \bar{y}_2, \bar{y}_3, \bar{y}_4$ . С этой целью представим два уравнения (3.6) с данным  $\bar{k}$  и с  $\bar{k}+1$  в форме матричного уравнения:

$$\begin{vmatrix} 1 & \bar{b} & \bar{b} & \bar{b} \\ 0 & 1 & \bar{b} & \bar{b} \\ 0 & 0 & 1 & \bar{b} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \bar{y}_{2\bar{k}-1} \\ \bar{y}_{2\bar{k}} \\ \bar{y}_{2\bar{k}+1} \\ \bar{y}_{2\bar{k}+2} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \bar{b} & 1 & 0 & 0 \\ \bar{b} & \bar{b} & 1 & 0 \\ \bar{b} & \bar{b} & \bar{b} & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \bar{y}_{2\bar{k}+3} \\ \bar{y}_{2\bar{k}+4} \\ \bar{y}_{2\bar{k}+5} \\ \bar{y}_{2\bar{k}+6} \end{vmatrix} = 0, \quad (3.8)$$

Разбив последовательность неизвестных  $\bar{y}_l$  на последовательность четверок их, нумеруемых индексом  $j$ , запишем (3.8) в виде равенства

$$\underline{Q} \underline{Y}_j + \underline{Q}^{tr} \underline{Y}_{j+1} = 0, \quad (3.9)$$

где  $\underline{Q}^{tr}$  - матрица, полученная транспонированием из матрицы  $\underline{Q}$ ; обозначение для  $\underline{Q}$  явствует из (3.8),  $\underline{Y}_j$  же является одностолбцовой матрицей

$$\underline{Y}_j = \begin{vmatrix} \bar{y}_{4j+1} \\ \bar{y}_{4j+2} \\ \bar{y}_{4j+3} \\ \bar{y}_{4j+4} \end{vmatrix} \quad (j = 0, 1, 2, \dots). \quad (3.10)$$

Ограничения на конечность  $\underline{N}$  пока не будем налагать.

Имеем:

$$\underline{Y}_{j+1} = \underline{P} \underline{Y}_j, \quad \underline{P} = -(\underline{Q}^{tr})^{-1} \underline{Q} \quad (j=0, 1, 2, \dots). \quad (3.11)$$

Следовательно,

$$\underline{Y}_{j+l} = \underline{P}^l \underline{Y}_j \quad (j, l = 0, 1, 2, \dots). \quad (3.12)$$

Итак, для решения задачи необходимо возвести матрицу  $\underline{P}$  в  $l$ -тую степень. Наиболее простым путем достижения этой цели является диагонализация матрицы  $\underline{P}$  и последующее возведение в степень  $l$  уже диагональной матрицы. При этом для нахождения  $\underline{Y}_{j+l}$  необходимы не только собственные значения матрицы  $\underline{P}$ , но и диагонализующая ее матрица.

Из (3.11) следует

$$(\underline{P}^{tr})^{-1} = -\underline{Q}(\underline{Q}^{tr})^{-1} = \underline{Q} \underline{P} \underline{Q}^{-1}. \quad (3.13)$$

Отсюда заключаем, что характеристический многочлен  $\underline{M}(q)$  матрицы  $\underline{P}$  инвариантен относительно подстановки

$q \rightarrow q^{-1}$ , т.е., секулярное уравнение  $\underline{M}(q) = 0$  является возвратным уравнением вида

$$\underline{M}(q) = q^4 + a q^3 + \bar{c} q^2 + a q + 1 = 0. \quad (3.14)$$

Проведенные компьютерные алгебраические вычисления дали следующие результаты:

$$\underline{a} = -\frac{1}{4} (g^2 + h), \quad \underline{\bar{c}} = \frac{1}{2} (g^2 - h - 4), \quad (3.15)$$

где

$$g = (2b_1^2 - b_1 b_2), \quad h = [4b_1^2 - (b_1+2)(b_2+2)](b_1-2)(b_2-2). \quad (3.16)$$

Если  $\underline{C} \underline{P} \underline{C}^{-1}$  диагональна, то строка диагонализующей матрицы  $\underline{C} \equiv \|\bar{c}_{i,n}\|$ , соответствующая собственному значению  $q_i$  следующая ( $\bar{c}_{i,n}$  - матричные элементы матрицы  $\underline{C}$ ; знак  $\equiv$  означает "равно по определению"):

$$\begin{aligned} \Phi_{m,i} &\equiv \sum_{n=1}^4 \bar{y}_{4m+n} \bar{c}_{i,n} = \\ &= \bar{y}_{4m+1} b_1 \left[ q_i^2 (b_1^2 - b_1 b_2 + 1) + q_i (-b_1^2 + b_1 b_2 - b_1 - b_2 + 2) + 1 \right] + \\ &+ \bar{y}_{4m+2} \left[ q_i^2 (b_1^2 - b_1 b_2 + b_2) + q_i (-b_1^2 + b_1 b_2 + b_1^2 b_1 - \right. \\ &\quad \left. - b_1^2 b_2 - b_1 b_2 + 2b_2) + b_2 \right] + \\ &+ \bar{y}_{4m+3} b_1 \left[ q_i^2 (b_1^2 b_1 - b_1^2 - b_1 b_2 + b_1 + b_2 + 1) + q_i (b_1^2 b_1 - \right. \\ &\quad \left. - 3b_1^2 - b_1 + b_1 + b_2 + 2) + 1 \right] + \\ &+ \bar{y}_{4m+4} \left[ q_i^3 + (q_i^2 + q_i) (b_1^2 b_1 - 2b_1^2 - b_1^2 + 3) + 1 \right] \end{aligned}$$

(  $i = 1, 2, 3, 4$ ;  $m = 0, 1, 2, \dots$  ) . (3.17)

Найдем собственные значения  $q_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ). Эта задача облегчается возможностью факторизации  $\underline{M}(q)$  (см. (3.14) - (3.16)):

$$\underline{M}(q) = (q^2 + d_1 q + 1)(q^3 + d_2 q + 1) = 0, \quad (3.18)$$

где

$$\begin{cases} \underline{d}_1 + \underline{d}_2 = \underline{a} \\ \underline{d}_1 \underline{d}_2 = \underline{c} - 2. \end{cases} \quad (3.19)$$

Из (3.19) следует, что  $\underline{d}_1, \underline{d}_2$  являются решениями квадратного уравнения

$$\underline{d}^2 - \underline{a}\underline{d} + \underline{c} - 2 = 0. \quad (3.20)$$

Из (3.15), (3.16) и (3.20) находим:

$$\underline{d}_{1,2} = \frac{1}{8} \left( -\underline{h} - \underline{q} \pm \sqrt{(\underline{h} - \underline{q} + 16) + 4\underline{q}\underline{h}} \right). \quad (3.21)$$

Из (3.18) и (3.21) получаем следующие решения секулярного уравнения (3.14):

$$\begin{cases} \underline{q}_{1,3} = \frac{1}{2} (-\underline{d}_1 \pm \sqrt{\underline{d}_1^2 - 4}) \\ \underline{q}_{2,4} = \frac{1}{2} (-\underline{d}_2 \pm \sqrt{\underline{d}_2^2 - 4}) \end{cases} \quad (3.22)$$

Поскольку  $\underline{C} \underline{P} \underline{C}^{-1}$  диагональна с  $\underline{q}_i$  на диагонали, а

$$\underline{C} \underline{Y}_{j+l} = \underline{C} \underline{P} \underline{C}^{-1} (\underline{C} \underline{Y}_j) \quad \text{и} \quad \underline{\Phi}_m = \underline{C} \underline{Y}_m, \quad (3.23)$$

где

$$\underline{\Phi}_m = \begin{pmatrix} \underline{\Phi}_{m,1} \\ \underline{\Phi}_{m,2} \\ \underline{\Phi}_{m,3} \\ \underline{\Phi}_{m,4} \end{pmatrix},$$

имеем следующее окончательное решение задачи настоящего раздела (см. (3.12), (3.17)):

$$\underline{\Phi}_{j+l,i} = \underline{q}_i \underline{\Phi}_{j,i} \quad (j, l = 0, 1, 2, \dots; i = 1, 2, 3, 4). \quad (3.24)$$

4. Решение спектральной задачи для  $N$ -алканов с четным числом атомов углеводорода

Подсистема  $\underline{A}$  уравнений системы (1.6) для любого  $\underline{N}$  обсуждена в разделе 2. Она связывает  $\underline{N}$  антисимметрических молекулярных орбиталей, локализованных на  $\underline{CH}$  связях и ответственна за подспектр чебышевского типа из  $\underline{N}$  уровней в  $2P$  зоне. В настоящем разделе продолжим начатое в предыдущем разделе рассмотрение подсистемы уравнений  $\underline{B}$ , дополняющих  $\underline{A}$  до (1.6) и связывающих  $2N+1$  неизвестных (3.4), симметрических относительно транспозиций соседних  $\underline{CH}$  орбиталей.

Система уравнений (1.6) как с ограничением (3.1), так и без него, инвариантна относительно отображения  $\underline{X}_{1+i} \leftrightarrow \underline{X}_{3N+1-i}$  ( $i = 0, 1, \dots, 3N$ ). Тем самым подсистема уравнений  $\underline{B}$  инвариантна относительно отображения неизвестных (ср. (3.4), (3.5)):

$$\underline{Y}_t \leftrightarrow \underline{Y}_{2N-t} \quad (t = 0, 1, \dots, 2N). \quad (4.1)$$

Следовательно, любое решение системы  $\underline{B}$  либо симметрично ( $\underline{u} = 1$ ), либо антисимметрично ( $\underline{u} = -1$ ) относительно отображения (4.1):

$$\underline{Y}_t^{(\underline{u})} = \underline{u} \underline{Y}_{2N-t}^{(\underline{u})}, \quad \underline{u} = \pm 1. \quad (4.2)$$

(4.2) служит и в качестве введения обозначения, разделяющего два типа решений (верхний индекс).

В нижеследующем ограничимся случаем четного  $\underline{N}$ :

$$\underline{N} = 2P. \quad (4.3)$$

Для этого случая (3.24) дает (пока не отказываемся от условий (3.1)):

$$\Phi_{P,i} = q_{i,i} \Phi_{0,i} \quad (i = 1, 2, 3, 4). \quad (4.4)$$

В четырех уравнениях (4.4) присутствуют восемь неизвестных  $\bar{y}_1^{(u)}, \bar{y}_2^{(u)}, \bar{y}_3^{(u)}, \bar{y}_4^{(u)}, \bar{y}_{2P-3}^{(u)}, \bar{y}_{2P-2}^{(u)}, \bar{y}_{2P-1}^{(u)}, \bar{y}_{2P}^{(u)}$  ( $\bar{u}$  зафиксировано). Присоединим к (4.4) четыре уравнения из (4.2):

$$\bar{y}_{2P}^{(u)} = \bar{u} \bar{y}_0^{(u)}, \bar{y}_{2P-1}^{(u)} = \bar{u} \bar{y}_1^{(u)}, \bar{y}_{2P-2}^{(u)} = \bar{u} \bar{y}_2^{(u)}, \bar{y}_{2P-3}^{(u)} = \bar{u} \bar{y}_3^{(u)}. \quad (4.5)$$

Подставив (4.5) в (4.4), исключим неизвестные  $\bar{y}_{2P-3}^{(u)}, \bar{y}_{2P-2}^{(u)}, \bar{y}_{2P-1}^{(u)}, \bar{y}_{2P}^{(u)}$ . Над полученными четырьмя равенствами с пятью неизвестными произведем простые преобразования. При этом удобно пользоваться обозначениями:

$$\begin{aligned} \bar{z}_0 &= \bar{y}_0^{(u)} + \bar{y}_4^{(u)}, \bar{z}_1 = \bar{y}_1^{(u)} + \bar{y}_3^{(u)}, \bar{z}_2 = 2\bar{y}_2^{(u)}, \bar{z}_3 = \bar{y}_1^{(u)} \bar{y}_3^{(u)}, \\ \bar{z}_4 &= \bar{y}_0^{(u)} - \bar{y}_4^{(u)}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Сложив (полученные) равенства с  $i = 1, 3$  и используя соотношение  $q_1 q_3 = 1$  (ср. предыдущий раздел), получаем:

$$(2\bar{z}_0 + 2b\bar{z}_1 + b^2\bar{z}_2) \left[ q_1^{3/2} + q_1^{-3/2} + (b^2 b_1 - 2b - b_1^2 + 3) (q_1^{1/2} + q_1^{-1/2}) \right] = 0. \quad (4.7)$$

Аналогично, сложив два равенства с  $i = 2, 4$  и учтя, что  $q_2 q_4 = 1$ , получаем равенство, отличающееся от (4.7) заменой  $q_1$  на  $q_2$ . Следовательно, имеем:

$$2\bar{z}_0 + 2b\bar{z}_1 + b^2\bar{z}_2 = 0. \quad (4.8)$$

Разности же равенств с  $i = 1, 3$ , а также с  $i = 2, 4$  после учета соотношений  $q_1 q_3 = q_2 q_4 = 1$ ,  $q_1 + q_3 = -d_1$ ,  $q_2 + q_4 = -d_2$  приводят к следующим двум равенствам:

$$\begin{aligned}
 \underline{\underline{A}}_i \bar{z}_i + \underline{\underline{B}}_i \bar{z}_i &= \frac{(q_{i1}^{(P-1)/2} + \underline{\underline{u}}_i q_{i1}^{-(P-1)/2})(q_{i1}^{1/2} + q_{i1}^{-1/2})}{(q_{i1}^{(P-1)/2} - \underline{\underline{u}}_i q_{i1}^{-(P-1)/2})(q_{i1}^{1/2} - q_{i1}^{-1/2})} \\
 \cdot (\underline{\underline{D}}_i \bar{z}_i + \underline{\underline{C}}_i \bar{z}_i), & \quad (i = 1, 2),
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

где:

$$\underline{\underline{A}}_i = 2 b_i (d_i - 2 + q_i), \tag{4.10a}$$

$$\underline{\underline{B}}_i = b_i (d_i - 2) + q_i (b_i^{3/2} - b_i), \tag{4.10б}$$

$$\underline{\underline{C}}_i = 2 [b_i (b_i^{3/2} - b_i) - 2 b_i^{3/2} - d_i + 2], \tag{4.10в}$$

$$\underline{\underline{D}}_i = 2 b_i (b_i - 2) (b_i^{3/2} - b_i - b_i). \tag{4.10г}$$

Подстановкой (4.6), (3.5) и (3.7) в (4.8) легко проверяется, что равенство (4.8) есть не что иное, как сумма равенств 2, 3, 4, 5, 6 из (1.6) (с условиями (3.1)). Из перечисления в начале предыдущего раздела равенств, дополняющих систему равенств (3.2)-(3.3) до системы  $\underline{\underline{B}}$  явствует следующее. Системой равенств (3.2)-(3.3) и тем самым рассматриваемыми ныне равенствами (4.4), (4.5) шесть равенств (1, 4,  $(3N+1)$ ,  $(3N-2)$ -ое а также сумма 2-го с 3-им и сумма  $(3N-1)$ -го с  $3N$ -тым) для концов молекулы учитываются именно только суммой равенств 2, 3, 4, 5, 6 и соответствующей суммой (ср. (4.1), (4.5)) для второго конца. Следовательно, на данном этапе мы вправе отказаться от ограничений (3.1), поскольку только в дважды появляющемся в равенствах (4.4) (после подстановки (4.5)) равенстве (4.8) эти ограничения учитываются. Поэтому от (4.8) теперь можем отказаться, заменив его равенством, допускающим свободу выбора параметров на концах молекулы.

Ввиду сказанного, полную систему из пяти равенств для неизвестных  $\bar{z}_0, \bar{z}_1, \bar{z}_2, \bar{z}_3, \bar{z}_4$  будут два равенства (4.9) и три равенства для начала молекулы, учитывающие всю полноту свободы выбора параметров на концах молекулы, присутствующую в системе равенств (1.6). В качестве этих трех равенств выпишем первое из (1.6), сумму первых трех (второе и третье, а также пятое и шестое в системе  $\underline{B}$  появляются только попарно просуммированными) и сумму четвертого, пятого и шестого. При этом будем пользоваться обозначениями:

$$f = \sqrt{2} (4\bar{c}_2 + \bar{c}_3 + 2\bar{c}_4 + 2\bar{c}_5 - 3E)^{1/2}, \quad \bar{d} = \sqrt{5}. \quad (4.11)$$

Итак, имеем:

$$\bar{d} (\alpha + 2\beta - E) (\bar{z}_0 + \bar{z}_4) + f (\bar{d}^2 - \beta) \bar{z}_1 + \bar{d} (2\beta + \gamma - 2\bar{d}^2) \bar{z}_2 - f (\bar{d}^2 + \beta) \bar{z}_3 = 0, \quad (4.12a)$$

$$\bar{d} (\alpha + 4\beta + 2\delta + 2\gamma - 3E) (\bar{z}_0 + \bar{z}_4) - f (\beta + \delta + \gamma - E) (\bar{z}_1 + \bar{z}_3) + \bar{d} (2\beta + \gamma + 2\delta + 2\gamma + 2\chi - 2E) \bar{z}_2 = 0, \quad (4.12b)$$

$$\bar{d} (2\gamma + 4\chi + 2f^2) \bar{z}_0 + f (\bar{b} \bar{d} f - 2\chi) \bar{z}_1 + \bar{d} (-4\bar{b} \bar{d} f + 4\chi + 2\chi) - 4\bar{b} \bar{d} \bar{d}^2 - 4\bar{d}^2 - 2E) \bar{z}_2 - f (\bar{b} \bar{d} f + 2\chi + 4\bar{d}^2) \bar{z}_3 + \bar{d} (2\gamma + 4\chi - 2f^2) \bar{z}_4 = 0. \quad (4.12в)$$

Система из пяти линейных однородных уравнений (4.9), (4.12a-в) имеет ненулевые решения только в случае равенства нулю детерминанта матрицы ее коэффициентов. Это условие и

является явным алгебраическим выражением секулярного уравнения (1.6) для любого четного  $\underline{N}$ . Проведя компьютерные алгебраические расчеты, находим, что упомянутое условие равенства нулю детерминанта пятого порядка может быть выражено в форме следующего равенства:

$$\frac{A_1 F + (2S + C_1 H) Z_1}{A_1 L - B_1 S + C_1 R Z_1} = \frac{A_2 F + (2S + C_2 H) Z_2}{A_2 L - B_2 S + C_2 R Z_2}, \quad (4.13)$$

где

$$Z_i = \frac{(q_i^{(P-1)/2} + \bar{u} q_i^{-(P-1)/2})(q_i^{1/2} + q_i^{-1/2})}{(q_i^{(P-1)/2} - \bar{u} q_i^{-(P-1)/2})(q_i^{1/2} - q_i^{-1/2})} \quad (i=1,2), \quad (4.14a)$$

$$F = 2f \left[ -2d^2(\delta + \mu - E) - d^2(\alpha - E) + (\delta + \mu - E)(\alpha - E) - 4d^2\beta - 2\beta^2 \right], \quad (4.14б)$$

$$S = 2f \left[ 2d^2(\delta + \mu - E) + d^2(\alpha - E) + (\delta + \mu - E)(\alpha - E) + 4d^2\beta - 2\beta^2 \right], \quad (4.14в)$$

$$H = \left[ -bf(\delta + \mu - E)(\alpha - E) + 2bf\beta^2 + 2df^2(\delta + \mu - E) + 2df^2\beta - 4d(\alpha\beta - 2d\alpha(\alpha - E)) + 2d(\delta + \mu - E)\gamma + 2d\gamma\beta \right] - Sd/f, \quad (4.14г)$$

$$L = 4df \left[ -2(\alpha\beta - \alpha(\alpha - E)) + (\delta + \mu - E)\gamma + \beta\gamma \right] - 2Sd, \quad (4.14д)$$

$$R = \left\{ (\alpha - E - 2d^2 - bdf - 2b\beta d^2) S / 2f + [2(\alpha\beta - (\delta + \mu - E)\gamma)] (bdf + f^2 + \gamma) + [(\alpha(\alpha - E) - \beta\gamma)] (bdf - 2(\alpha) - d^2(2(\alpha + \gamma)(f^2 + 2(\alpha + \gamma))) \right\} \quad (4.14е)$$

Переходя к завершению изложения, отметим, что (4.13) имеет решения только, если удовлетворяется:

$$-2 \leq \underset{\sim}{d}_1 \leq 2 \quad (4.15)$$

По (3.21) легко проверяем, что условие  $\underset{\sim}{d}_1 \leq 2$  из (4.15) удовлетворяется автоматически. Для реалистических значений параметров второе из неравенств (4.15) удовлетворяется для двух интервалов значений энергии  $\underline{E}$ . Решения с  $\underline{E}$  в одном интервале - это уровни  $\underline{\lambda}_\xi$  зоны, а с  $\underline{E}$  в другом интервале - уровни  $\underline{\lambda}_{\bar{\rho}}$  зоны. Данное обстоятельство согласуется с предсказаниями и более простых моделей [3,4]. Однако и сам спектр и границы зон, предсказываемые данной моделью, значительно лучше согласуется с экспериментом. Более подробно это, как упоминалось во введении, надеемся рассмотреть в последующей работе. Здесь отметим, что границы  $\underline{\lambda}_\xi$  зоны определяются двумя из четырех решений для  $\underline{E}$  уравнения

$$\underset{\sim}{d}_1 = -2 \quad (4.16)$$

(напомним, что  $\underline{E}$  входит в  $\underline{b}, \underline{b}_1, \underline{b}_2$  - ср. (3.7)).

Условие (4.15) связано с другим важным обстоятельством. Из (4.15) и (3.22) следует, что  $\underline{q}_1, \underline{q}_3$  - комплексные числа на единичной окружности, а это позволяет выразить (4.13) в форме трансцендентного уравнения. Именно,

$$\underline{q}_{1,3} = e^{\pm i\varphi}, \quad \varphi = \arccos(-\underset{\sim}{d}_1/2), \quad (4.17)$$

откуда

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{q^{1/2} - q^{-1/2}}{q^{1/2} + q^{-1/2}} &= i \operatorname{tg}(\varphi/2) = \sqrt{\frac{2 + d_1}{2 - d_1}} \\ \frac{q^{(P-1)/2} - \bar{u} q^{-(P-1)/2}}{q^{(P-1)/2} + \bar{u} q^{-(P-1)/2}} &= i \bar{u} \operatorname{tg}[\varphi(P-1)/2]. \end{aligned} \right. \quad (4.18)$$

Выразив из (4.13)  $\sum_{\underline{1}}$ , не выписывая здесь его, обозначим полученное выражение через  $m$ . Имеем:

$$\operatorname{tg}[\varphi(P-1)/2] = \left( -\frac{\bar{u}}{m} \sqrt{\frac{2 - d_1}{2 + d_1}} \right)^{\bar{u}}, \quad (4.19)$$

откуда

$$\frac{1}{2} \varphi(P-1) = \operatorname{arctg} \left( -\frac{\bar{u}}{m} \sqrt{\frac{2 - d_1}{2 + d_1}} \right)^{\bar{u}} + \bar{p} \pi, \quad (4.20)$$

где  $\bar{p}$  - целое число, играющее роль квантового числа соответствующего состояния. Из (4.18) и (4.20) следует:

$$\bar{p} - 1 = \frac{\operatorname{arctg} \left( -\frac{\bar{u}}{m} \sqrt{\frac{2 - d_1}{2 + d_1}} \right)^{\bar{u}} + \bar{p} \pi}{\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{2 + d_1}{2 - d_1}}}. \quad (4.21)$$

Равенство (4.21) - это секулярное уравнение матрицы взаимодействия  $\underline{H}$  в тригонометрической форме. Его решения  $\underline{E}_{\bar{p}, \bar{p}}$  зависят от  $\bar{p}$  монотонно в каждой из двух энергетических зон (за исключением трех особых точек). Поэтому при  $\underline{N} \rightarrow \infty$  из (4.21) находим плотность  $\textcircled{g}$  уровней как производную

$$\textcircled{g} = \frac{d\bar{p}}{dE}. \quad (4.22)$$

Этим заканчивая изложение, хочу выразить искреннюю благодарность Шарунасу Куджмаускасу за введение меня в данную физическую тематику.

## Литература

1. Jido Y., Inagalci T., Fukutome H. Application of the transfer matrix method to the Huckel Molecular orbital analysis of complex conjugated molecules// Progress of Theoret. Phys. 1972. V. 48, No 3. P. 808.
  2. Bieri G., Dill J.D., Heilbronner E., Schmelzer A. Application of the equivalent bond orbital model to the  $C_{1s}$ -ionization energies of saturated hydrocarbons// Helvetica Chim. Acta. 1977. V. 60, No 224. P. 2234.
  3. Heilbronner E. A simple equivalent bond orbital model for the rationalization of the  $C_{1s}$ -photoelectron spectra of the higher  $n$ -alkanes, in particular of polyethylene// Helvetica Chim. Acta. 1977. V. 60, No 225. P. 2248.
  4. Гинейтите В.Л., Юрис А.-А.А. Изучение зонной структуры спектров одноэлектронных энергий насыщенных систем// Молекулярная спектроскопия. Представлено к печати год тому назад.
  5. Пашковский С. Вычислительные применения многочленов и рядов Чебышева. М.: Наука, 1983.
- 
6. Нефёдов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. М.: Наука, 1989
  7. Puzkarski H., Ilisca E., Diep H.T. Co-existence conditions for adsorbate and surface localized states in finite tight-binding chain// Acta Phys. Pol. 1986. V. 69, No 4. P. 567.
  8. Pireaux J.J., Svenson S., Basilier E., Malqvist P.A., Gelius U., Caudano R., Siegbahn K. Core-electron relaxation energies and valence-band formation of linear alkanes studied in the gas phase by means of electron spectroscopy// Phys. Rev. A. 1976. V. 14, No 6. P. 2133.

9. Риордан Дж. Комбинаторные тождества. М.: Наука, 1982.
10. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989.

Keturiolikaparametrinio modelinio spektrinio uždavinio  
n-alkanams bendras algebrinis sprendimas

A.-A. Jucys

Reziumė

Algebraiškai tirta modelinė n-alkanų  $C_{2N+2}H_{4N+2}$  valentinių elektronų sąveikos matrica, aprašanti fotojonizacinius spektrus. Dviem parametrais įskaitoma antros eilės kaimynystės orbitalių sąveika, trimis parametrais - pirmos eilės kaimynystės ir dvejais - diagonalioji sąveikos energija. Molekulės galų perturbavimas įskaitomas septyniais laisvais parametrais. Sekuliarinės lygties išreikštinio pavidalo suradimo prasme spektrinis uždavinys išspręstas pilnai lyginio  $N$  atvejui. Sprendinyje skaičius  $N$  pasirodo kaip papildomas parametras. Rasta ir trigonometrinė sekuliarinės lygties forma. Bet kokiam  $N$  išskirtas čebyševinio tipo pospektris  $2p$  spektrinėje zonoje.

Lietuvos TSR Mokslų Akademijos  
Fizikos institutas

General algebraic solution of the spectral problem of  
the model with fourteen parameters for n-alkanes

A.-A. Jucys

Summary

Interaction matrix of valent electrons of n-alkanes  $C_{\frac{N}{2}}H_{2N+2}$  is investigated algebraically. The second neighbour interaction of orbitals is described by two parameters, the one of the nearest neighbour - by three parameters and the diagonal selfinteraction is described by two parameters. The end perturbations of the molecule are described by seven independent parameters. The spectral problem for even  $N$  is solved completely in the sense of obtaining the explicit expression for the secular equation with  $N$  appearing as an additional parameter. The trigonometrical form of the secular equation is given as well. For arbitrary  $N$  the Tchebyshev-type subspectrum in the  $2p$  spectral band is singled out.

Institute of Physics,

Academy of Sciences of the Lithuanian SSR

УДК 539.19+541

Общее алгебраическое решение модельной спектральной задачи с четырнадцатью параметрами для  $\underline{N}$ -алканов

А.-А.А. Юцис

Автореферат

Алгебраически исследуется модельная матрица взаимодействия валентных электронов  $\underline{N}$ -алканов  $\underline{C} \underline{N} \underline{H} \underline{2N+2}$ , описывающая фотоионизационные спектры. Двумя параметрами учитывается взаимодействие орбиталей второго порядка близости, тремя - первого порядка близости, двумя - энергия диагонального взаимодействия. Семью свободными параметрами учитывается пертурбирование концов молекулы. Для четного  $\underline{N}$  спектральная задача решена полностью в смысле нахождения явного выражения для секулярного уравнения с  $\underline{N}$ , фигурирующим в нем в качестве дополнительного параметра. Приведена также тригонометрическая форма записи секулярного уравнения. Для любого  $\underline{N}$  выделена антисимметрическая часть взаимодействия  $\underline{C} \underline{H}$  орбиталей, порождающая подспектр чебышевского типа в  $\underline{2p}$  спектральной зоне.