

На правах рукописи

Громов Евгений Владимирович

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВИБРОННОЙ СТРУКТУРЫ
И НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В СПЕКТРАХ
ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ**

02.00.04 – физическая химия

02.00.03 – органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2005

Работа выполнена в ГОУ ВПО Иркутский государственный университет и в Институте физической химии Гейдельбергского университета (Германия).

Научные руководители: кандидат химических наук
А.Б. Трофимов
доктор химических наук, профессор
Н.М. Витковская

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
В.В. Сараяев
доктор химических наук, профессор
В.К. Воронов

Ведущая организация: Иркутский институт химии СО РАН

Защита состоится «2» марта 2005 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах высылать по адресу:
664003, Иркутск-3, ул. К.Маркса, 1, ИГУ, ***С.А. Скорниковой***

Автореферат разослан «20» января 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, с.н.с.

С.А. Скорникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Наблюдаемый в последнее десятилетие прогресс в области молекулярной спектроскопии, стимулируемый возрастанием роли электронно-возбужденных состояний в современной химии, во многом обязан успехам теоретических методов, применяемых для интерпретации экспериментальных данных. Сложившаяся в данной области взаимосвязь эксперимента и теории определяет прослеживающуюся в новейших работах эволюцию взглядов на природу возбужденных состояний молекулярных систем. В частности, это связано с улучшением понимания распространенности эффектов, обусловленных нарушением адиабатического приближения, и той важной роли, которую они играют в задачах молекулярной спектроскопии, фотофизики и фотохимии. При изучении электронных спектров на первый план выходит задача выявления и адекватного описания имеющихся в системе электронно-колебательных (вибронных) взаимодействий. Полученные в рамках такого подхода результаты нередко приводят к пересмотру предшествующих взглядов на отнесение наблюдаемых спектров.

Ранние попытки интерпретации спектров возбуждения на основе исключительно вертикальных энергий и моментов переходов оказались недостаточно успешными и подвели к пониманию принципиальной роли ядерной динамики, сопровождающей процессы электронных возбуждений. Наиболее сложны для изучения колебательные эффекты в многоатомных молекулах. Кроме того, типичная для таких систем высокая плотность электронных состояний практически всегда делает адиабатическое приближение малоэффективным. Невозможность разделения электронных и ядерных степеней свободы в соответствии с принципом Борна-Оппенгеймера заставляет искать новые пути решения динамической задачи.

Одним из наиболее перспективных на сегодня подходов к проблеме учета вибронного взаимодействия является теория модельных гамильтонианов, разработанная Кёппелем, Домке и Цедербаумом (*Adv. Chem. Phys.*, 1984, Vol. 57, p. 59). В сочетании с приближением линейного вибронного связывания данная теория хорошо зарекомендовала себя в исследованиях фотоэлектронных спектров небольших молекул. В то же время распространение данного подхода на более сложный случай электронно-возбужденных состояний в многоатомных системах является нетривиальной задачей, решение которой сопряжено с рядом принципиальных трудностей.

Цель работы: разработка и применение эффективного теоретического подхода к изучению вибронной структуры и неадиабатических эффектов в спектрах электронных возбуждений многоатомных молекул.

Были поставлены и решались следующие задачи:

- Адаптирование линейной модели вибронного связывания в формализме модельных вибронных гамильтонианов для случая произвольного числа электронно-возбужденных состояний и колебательных мод.
- Отработка методики проведения неэмпирических расчетов возбужденных молекул; способов построения адекватных вибронных моделей и параметризации модельных гамильтонианов по неэмпирическим данным.
- Применение метода изучения эволюции волновых пакетов для решения динамических задач, описываемых вибронными гамильтонианами, и расчета спектров.
- Опробование развитого подхода и его применение для решения задач из разных областей электронной спектроскопии.

Научная новизна и практическая значимость. Разработан эффективный теоретический подход к изучению вибронной структуры и неадиабатических эффектов в электронных спектрах широкого круга молекулярных систем.

В рамках разработанного подхода впервые решен ряд важных задач электронной спектроскопии формальдегида и фурана.

Установлено наличие вибронного взаимодействия между остожно-возбужденными состояниями формальдегида и выяснено его влияние на спектры и молекулярную структуру. Впервые объяснена форма и структура наблюдаемых в спектре полос, сделан ряд важных отнесений.

Впервые поставлен вопрос о необходимости изучения неадиабатических эффектов при возбуждении пятичленных гетероциклических систем для правильного понимания их спектров, фотофизики и фотохимии. Проведено систематическое исследование поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) низколежащих возбужденных состояний фурана с использованием наиболее точных на сегодня неэмпирических подходов. Построены адекватные вибронные модели, проведены квантово-динамические расчеты, дана интерпретация низкоэнергетической области спектра поглощения фурана, описаны пути сверхбыстрой внутренней конверсии.

Тема работы является частью госбюджетной тематики ИГУ «Разработка и использование методов квантовой химии для изучения и предсказания

строения, свойств и реакционной способности молекул в основном и возбужденном состояниях» (№ 091-00-106); поддержана грантом РФФИ (№ 02-03-33182). Исследования проводились совместно с группой теоретической химии Гейдельбергского университета (профессорами Кёппелем, Ширмером, Майером и Цедербаумом).

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 7 статей в российской и международной печати. Результаты работы представлялись на конференциях: XIII-й Международной симпозиум-школе по спектроскопии высокого разрешения (Томск, 1999); Всероссийской школе-конференции им. В. А. Фока по квантовой и вычислительной химии (2-ая и 3-я сессии, Великий Новгород, 2000 и 2001); Молодежной научной школе по органической химии (Екатеринбург, 2000); Молодежной конференции по органической химии (Иркутск, 2000); XI-м Международном конгрессе по квантовой химии (Бонн, 2003).

Свидетельством актуальности и новизны проведенных в работе исследований может служить факт номинирования статьи [7] для журнала Virtual Journal of Ultrafast Science (<http://www.vjultrafast.org>).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографии. Работа изложена на 215 страницах, содержит 22 таблицы и 26 рисунков. Список цитируемой литературы включает 214 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава работы посвящена обзору исследований в области электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул. Подробно рассматривается вопрос применения адиабатического приближения для описания динамики ядер и случаи нарушения этого приближения в электронно-возбужденных состояниях. Вводится понятие вибронного взаимодействия, обсуждаются различные неадиабатические процессы и эффекты, которые могут иметь место при переходе молекулы в возбужденное состояние.

Рассматриваются модели, использовавшиеся в литературе для проведения расчетов с учетом вибронного взаимодействия. Приводятся примеры успешного применения теории модельных вибронных гамильтонианов для описания спектров ионизации и возбуждения небольших молекул.

Вторая глава представляет собой изложение теоретических основ развиваемого в работе подхода.

В используемой теории модельных гамильтонианов вибронные состояния $|\Psi_m\rangle$ записываются в виде разложений по базису диабатических электронных состояний $|\Phi_i\rangle$

$$|\Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q})\rangle = \sum_i |\chi_{im}(\mathbf{Q})\rangle |\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{Q})\rangle \quad (1)$$

В этом выражении суммирование ведется по набору из N вибронно-связанных электронных состояний, а \mathbf{Q} и \mathbf{r} обозначают ядерные и электронные координаты. Коэффициенты разложения $|\chi_{im}\rangle$ (колебательные волновые функции) определяются из задачи на собственные значения для матричного $N \times N$ гамильтониана \mathbf{H}

$$\mathbf{H}\chi_m = e_m\chi_m \quad (2)$$

где e_m – энергии вибронных уровней. Благодаря использованию диабатического базиса вибронное взаимодействие в гамильтониане \mathbf{H} описывается оператором потенциальной энергии $U(\mathbf{Q})$, а не оператором кинетической энергии ядер T_N :

$$H_{ij} = T_N\delta_{ij} + U_{ij}(\mathbf{Q}) \quad (3)$$

Отсутствие в обсуждаемом формализме у оператора T_N недиагональной части существенно упрощает практическое использование метода, является одним из его преимуществ.

Разложение потенциальной энергии в выражении (3) в ряд Тэйлора по ядерным координатам позволяет определять приближения различного уровня сложности. Очень полезным является приближение линейного вибронного связывания (LVC), которое получается при использовании только линейных членов разложения. Элементы гамильтониана в этом приближении имеют вид

$$H_{ij} = \begin{cases} H_o + E_i + \sum_{s \in g} \kappa_i^s Q_s, & i = j \\ \sum_{s \in u} \lambda_{ij}^s Q_s, & i \neq j \end{cases} \quad (4)$$

где E_i – энергии вертикальных электронных переходов, κ и λ – диагональная и внедиагональная константы вибронного связывания, Q_s – нормальные координаты, связанные с полносимметричными (g) и неполносимметричными (u) колебательными модами ν_s . Колебательный гамильтониан

$$H_o = \frac{1}{2} \sum_{s \in g, u} \omega_s \left(-\frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} + Q_s^2 - 1 \right) \quad (5)$$

относится к основному электронному состоянию $|\Phi_0\rangle$ и описывает систему из M не взаимодействующих гармонических осцилляторов с частотами ω_s . Величины ω_s , E_i , k и λ являются параметрами модельного гамильтониана и определяются в развиваемом подходе из неэмпирических расчетов.

Спектральная функция, описывающая переходы между нулевым колебательным уровнем $|\chi_{00}\rangle$ основного электронного состояния $|\Phi_0\rangle$ и уровнями вибронно-связанных возбужденных состояний, может быть записана следующим образом:

$$P(E) = \sum_i \sum_m f_{oi} |\langle \chi_{00} | \chi_{im} \rangle|^2 \delta(E - e_m) \quad (6)$$

где f_{oi} – силы осцилляторов электронных переходов в состояния $|\Phi_i\rangle$.

Для решения уравнения (2) используется вариационный подход, в котором колебательные функции $|\chi_{im}\rangle$ разлагаются в ряд по собственным функциям $|n_1 \dots n_M\rangle$ оператора H_o

$$|\chi_{im}\rangle = \sum_{n_1 \dots n_M} C_{im}^{n_1 \dots n_M} |n_1 \dots n_M\rangle \quad (7)$$

Размер базиса регулируется наложением ограничений на максимальные значения квантовых чисел $n_1 \dots n_M$. Для диагонализации возникающих здесь секулярных матриц большой размерности (обычно $\sim 10^6$ - 10^7) успешно применяется алгоритм Ланцоша, который уже за сравнительно небольшое число итераций позволяет получить хорошее приближение для спектральной функции (6).

Описанный способ расчета спектра относится к "стандартному", независимому от времени подходу. В работе широко используется также зависящий от времени подход, позволяющий получать дополнительную информацию о динамике возбужденной системы. В зависящем от времени подходе для вибронных состояний $|\Psi\rangle$ решается уравнение

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t)\rangle = \mathbf{H} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t)\rangle \quad (8)$$

Вибронные состояния, как и в стационарном случае, представляются в виде разложения по взаимодействующим электронным состояниям

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t)\rangle = \sum_i |\chi_i(\mathbf{Q}, t)\rangle |\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{Q})\rangle \quad (9)$$

но колебательные функции $|\chi_i(\mathbf{Q}, t)\rangle$ здесь приобретают временную зависимость.

Спектральная функция для динамических состояний имеет вид:

$$P(E) \propto E \operatorname{Re} \sum_i f_{oi} \int_0^{\infty} e^{iEt} C_i(t) dt \quad (10)$$

где автокорреляционная функция $C_i(t)$ определена следующим образом:

$$C_i(t) = \langle \Psi(0) | \Psi_i(t) \rangle \quad (11)$$

Функция $C_i(t)$ позволяет следить за эволюцией волнового пакета, полученного перенесением основного колебательного состояния на поверхность i -го адиабатического состояния.

Для решения динамической задачи путем пропагации волновых пакетов в работе использовался зависящий от времени многоконфигурационный метод Хартри (МСТДН), разработанный Майером и соавторами (Phys. Rep., 2000, Vol. 324, p. 1). Преимущество зависящего от времени подхода перед стандартным, независимым от времени, заключается в возможности решения динамических задач для гораздо больших многоатомных систем. Единственным недостатком зависящего от времени формализма является невозможность явного расчета вибронных уровней энергии, которые могут быть получены только путем решения уравнения (2).

Третья глава работы посвящена обсуждению методических аспектов разработанного теоретического подхода.

Подход объединяет три основных этапа исследования:

- i. Систематическое изучение представляющих интерес электронно-возбужденных состояний при помощи точных неэмпирических методов, включая расчет вертикального спектра, установление характеристик электронной структуры возбужденных состояний, изучение особенностей ППЭ (поиск и определение характера стационарных точек, областей конических пересечений).
- ii. Формулирование и параметризация модели в рамках формализма вибронных гамильтонианов и приближения линейного связывания, наиболее точно воспроизводящей установленные в расчетах свойства ППЭ рассматриваемых возбужденных состояний.
- iii. Решение задачи о динамике ядер для построенного вибронного гамильтониана, расчет спектра возбуждений, изучение изменения населенности электронных состояний, комплексный анализ результатов и имеющихся экспериментальных данных.

Первые два этапа направлены на формирование адекватной модели вибронного связывания. Основной задачей здесь является идентификация со-

стояний и колебательных мод, участвующих во взаимодействии. Для решения данной задачи требуется привлечение правил отбора по симметрии и анализ топологии ППЭ. Особое значение имеют несимметричные искажения молекул в возбужденных состояниях (понижение симметрии), которые всегда являются признакам наличия сильного вибронного связывания. В данном контексте очевидна роль неэмпирических данных, от качества которых зависит корректность модели и конечный результат динамических расчетов.

Для расчеты электронной и молекулярной структуры в работе использовались наиболее точные на сегодня неэмпирические схемы: метод связанных кластеров с учетом однократно и двукратно возбужденных конфигураций для возбужденных состояний (EOM-CCSD), метод конфигурационного взаимодействия с несколькими исходными конфигурациями (MRCI), метода алгебраического диаграммного построения второго порядка для поляризационного пропагатора (ADC(2)). Во всех случаях использовались базисные наборы не хуже двухэкспонентных, дополненные достаточным для описания исследуемых состояний числом поляризационных и диффузных функций. Оптимизация геометрии и поиск стационарных точек проводились по методу EOM-CCSD, в рамках которого имеется расчет аналитических градиентов. В найденных стационарных точках проводился колебательный анализ.

Из всех параметров модельного гамильтониана в приближения LVC основную трудность в определении представляют вибронные константы k и λ . В дополнение к стандартным методам определения этих констант было разработано несколько новых способов. Так, константы k могут быть получены, если известны первые производные потенциальной энергии возбужденного состояния относительно нормальных координат. Используя возможности метода EOM-CCSD и ряд простых матричных преобразований можно получить константы k для всех полносимметричных мод всего за один расчет градиентов. Константы k также могут быть определены из геометрических параметров молекулы в возбужденном состоянии если известна точка симметричного минимума, поскольку в этом случае геометрия полностью определяется значениями констант k . При наличии эффекта структурной нестабильности значение минимума с пониженной симметрией позволяет аналогично случаю расчета k определить константы λ . В случае высокой плотности состояний стандартный способ определения констант λ , учитывающий кривизну ППЭ как нижнего, так и верхнего взаимодействующих состояний, может приводить к ошибочным результатам (ППЭ верхнего состояния имеет "неправильную" форму вследствие взаимодействия с вышележащими состояниями). Для та-

ких ситуаций предложен способ определения λ исходя из кривизны ППЭ только нижнего состояния.

В третьей главе также описывается разработанная нами универсальная программа MULVIV для расчет спектров возбуждения в рамках моделей вибронного взаимодействия с неограниченным количеством электронных состояний и колебательных мод. Реализованный в программе независимый от времени подход позволяет решать динамические задачи с матричными гамильтонианами размерностью до $\sim 10^7$.

Четвертая глава представляет результаты опробования развитой методики на примере задач спектроскопии остовных уровней монооксида углерода, азота и формальдегида.

Спектр остовных возбуждений CO и N₂. Имеющиеся в литературе спектры остовных возбуждений CO и N₂ высокого разрешения представляют возможность протестировать развиваемый подход посредством прямого сравнения теоретических и экспериментальных данных. (Тест представляет собой предельный случай отсутствия вибронного взаимодействия).

Расчеты энергий и интенсивностей вертикальных переходов в спектрах C1s- и O1s-возбуждений монооксида углерода и спектрах N1s-возбуждений азота проводились методом ADC(2). Колебательная структура электронных переходов рассчитывалась в приближении LVC. Следует отметить, что обсуждаемый в работе вид вибронного взаимодействия (посредством неплосимметричных колебательных мод) не реализуется в двухатомных молекулах, и модель описывает здесь только возбуждения единственной плносимметричной моды.

Полученные теоретические спектры возбуждений остовных уровней CO и N₂ во всех случаях очень хорошо согласуются с экспериментальными результатами (см. Рис. 1, где в качестве примера приведен спектра N1s-возбуждений азота).

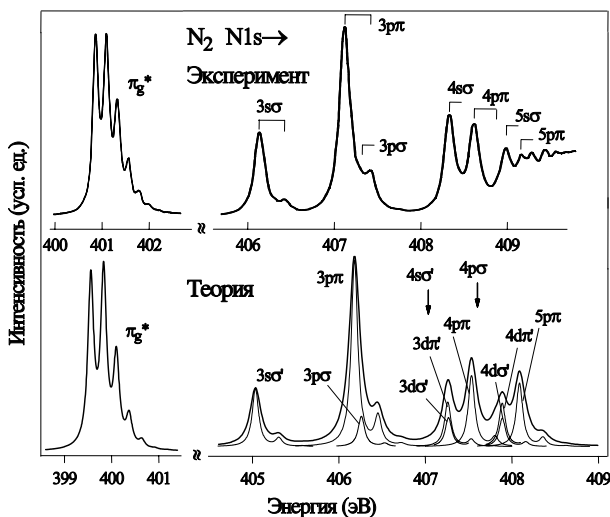


Рис. 1. Теоретический и экспериментальный спектры N1s-возбуждений N₂.

Благодаря использованию расширенного базиса, результаты расчетов хорошо описывают не только колебательную структуру низколежащих π^* -резонансов (переходов в валентные π^* -состояния), но и низших членов ридберговских серий ($3s\sigma$, $3р\pi$, $3р\sigma$, $4р\pi$ и $3d\pi$). Рассчитанные спектры в целом подтверждают экспериментальные отнесения, расширяя их предсказаниями дополнительных вкладов в наблюдаемые пики. Лишь в отдельных случаях в интерпретации спектров имеются различия. Например, предсказанная при отнесении экспериментальных результатов значительная роль $ns\sigma$ -ридберговой серии в спектре азота не подтверждается расчетами. Результаты расчетов предсказывают гораздо большее значение nds - и ndp -ридберговских возбуждений для интенсивностей обсуждаемых пиков. Полученные результаты демонстрируют, что подход позволяет качественно-правильно воспроизводить колебательную структуру; судить об изменении геометрических параметров при возбуждении; делать корректные отнесения наблюдаемых спектров.

Спектр остовных возбуждений H₂CO. Разработанный подход в полном объеме был использован для теоретического изучения C1s- и O1s-возбуждений формальдегида. Наибольший интерес как в случае C1s-, так и O1s-спектров представляет низшее возбужденное состояние $^1B_1(1s \rightarrow \pi^*)$ валентного типа, которое образуется в результате возбуждения остовного электрона на вакантную $\pi^*(b_1)$ -орбиталь. Вопрос о строении формальдегида в этих состоя-

ниях не рассматривался прежде. Проведенные неэмпирические расчеты в рамках приближения Хартри-Фока для открытых оболочек (RONF) и метода MRCI показывают, что переходы в состояния ${}^1B_1(1s \rightarrow \pi^*)$ сопровождаются структурными искажениями, в результате которых атомы водорода выходят из плоскости. В работе продемонстрировано, что данный эффект может рассматриваться как результат вибронного взаимодействия состояний ${}^1B_1(\pi^*)$ с вышележащими состояниями ${}^1A_1(3s)$ при участии b_1 -моды ($B_1 \times b_1 \times A_1$). Для учета этого взаимодействия в работе была построена соответствующая вибронная модель. В случае C1s-возбуждений модель включала также низколежащее двукратно-возбужденное состояние ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$ и ридбергово состояние ${}^1A_2(3d)$, вибронно-взаимодействующие между собой и с состояниями ${}^1B_1(\pi^*)$ и ${}^1A_1(3s)$ через b_1 колебательную моду. [В работе установлено, что формальдегид в состоянии ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$ также имеет неплоское строение в результате вибронного взаимодействия с состоянием ${}^1A_2(3d)$]. Параметры вибронных гамильтонианов определялись из неэмпирических расчетов методами ADC(2) и MRCI. Расчет спектров проводился в рамках независящего от времени подхода по оригинальной программе MULVIB.

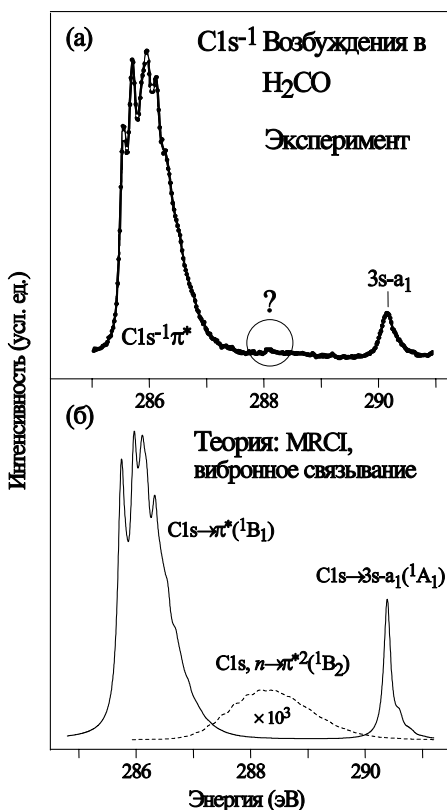


Рис. 2. Теоретический и экспериментальный спектры C1s-возбуждений H₂CO

Полученные теоретические спектры ¹B₁(C1s→π*) и ¹A₁(C1s→3s) полос хорошо согласуются с экспериментальными данными (Рис. 2). Возбуждения b₁ моды, возникающие из-за наличия вибронного взаимодействия, приводят к уширению спектральной огибающей и менее симметричным формам индивидуальных пиков. Полученные результаты показывают, что сложная структура π-резонансов может быть воспроизведена только при учете вибронного взаимодействия. В области полосы ¹A₁(C1s→3s)-состояния возбуждения b₁-мод образует плотный квазиконтинуум, наложение которого на область возбуждений a₁-мод приводит (при участии вибронного взаимодействия) к эффекту, сходному с явлением спектрального резонанса – ширина 3s-полосы возрастает, спектр становится более диффузным.

Из-за низкой силы осциллятора переход $C1s, n \rightarrow \pi^{*2}({}^1B_2)$ не виден в теоретическом спектре. В то же время, полученные результаты свидетельствуют, что его вибронное связывание с состоянием ${}^1A_2(C1s \rightarrow 3d)$ приводит к сильному эффекту заимствования интенсивности. Последние позволяет надеяться, что при специально подобранных условиях проведения эксперимента двукратно-возбужденное состояние ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$ может быть обнаружено в электронных $C1s$ -спектрах формальдегида. В пользу такого прогноза говорит также и тот факт, что согласно проведенному нами специальному неэмпирическому исследованию, состояние ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$ является термодинамически-устойчивым по отношению ко всем возможным процессам диссоциации и перегруппировки $C1s$ -возбужденного формальдегида.

В случае спектра $O1s$ -возбуждений формальдегида установлено наличие сходного по механизму, силе и проявлениям вибронного взаимодействия между состояниями ${}^1B_1(O1s \rightarrow \pi^*)$ и ${}^1A_1(O1s \rightarrow 3s)$. Рассчитанные спектры точно воспроизводят наблюдаемую в эксперименте структуру π^* -полосы. Согласие с экспериментом становится очень хорошим, если в вибронном гамильтониане учесть уменьшение частоты полносимметричной моды в ${}^1B_1(O1s \rightarrow \pi^*)$ -состоянии. В данном случае факт точного воспроизведения наблюдаемой в эксперименте тонкой структуры имеет принципиальное значение, поскольку однозначно свидетельствует о ее вибронной природе. Это, в свою очередь, подтверждает сообщение экспериментаторов о регистрации первого колебательно-разрешенного спектра $O1s$ -возбуждений многоатомной молекулы, которое являлось предметом определенной дискуссии.

Пятая глава работы посвящена изучению вибронной структуры и неадиабатических эффектов в спектре валентных возбуждений фурана (C_4H_4O).

Первый фотоабсорбционный максимум фурана лежит в диапазоне 5.6-6.5 эВ (Рис. 3). Наблюдаемый спектр диффузный и практически лишен разрешенной колебательной структуры. Согласно результатам проведенных в работе расчетов методами ADC(2), EOM-CCSD и MRCI, в рассматриваемой области лежат переходы в возбужденные состояния ${}^1A_2(3s)$, ${}^1B_2(V)$, ${}^1B_1(3p)$ и ${}^1A_1(V')$. Высокая плотность состояний создает предпосылки для вибронного взаимодействия между ними. В соответствии с этим, в работе поставлен вопрос о необходимости учета вибронных эффектов для правильного описания спектров, фотофизики и фотохимии возбужденного фурана и других пятичленных гетероциклических систем.

Для установления механизмов вибронного взаимодействия между низшими синглетными возбужденными состояниями фурана в работе проведено

систематическое исследование соответствующих ППЭ. Методом EOM-CCSD определен ряд стационарных точек, в которых проведен колебательный анализ. Установлено, что в валентно-возбужденных состояниях ${}^1B_2(V)$ и ${}^1A_1(V)$ молекула фурана неустойчива относительно неполносимметричных искажений. Кроме того обнаружено, что ППЭ рассматриваемых состояний образуют множественные конические пересечения, часть которых является низколежащими.

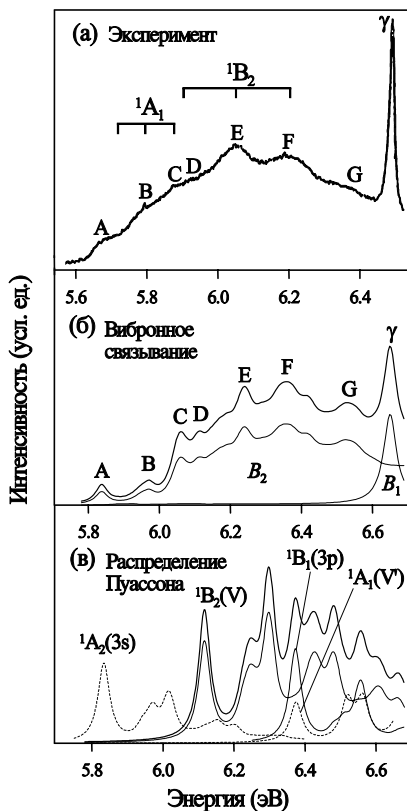


Рис. 3. Экспериментальный и теоретический спектры нижней фотоабсорбционной полосы фурана.

Показано, что искажение молекулярной структуры в состоянии ${}^1B_2(V)$ происходит за счет вибронного взаимодействия с вышележащим состоянием ${}^1A_1(V)$. Полученные результаты свидетельствуют о наличии взаимодействия также между состояниями ${}^1A_2(3s)$ и ${}^1B_1(3p)$, которые связаны между собой и с состояниями ${}^1B_2(V)$ и ${}^1A_1(V)$. Для адекватного описания динамики ядер и

спектра возбуждения в работе построена вибронная модель, включающая 4 электронных состояния и 13 колебательных мод. Динамическая задача решалась в рамках метода МСТДН. Кроме того, спектр возбуждений рассчитывался в рамках независимого от времени подхода. Рассчитанный с учетом вибронного взаимодействия спектр хорошо согласуется с экспериментальным (Рис. 3). Спектр, рассчитанный без учета вибронного взаимодействия (распределение Пуассона), не воспроизводит экспериментальные данные даже на качественном уровне. В частности, он не в состоянии объяснить низколежащую структуру (максимумы А и В экспериментального спектра). Как установлено в работе, данная часть спектра сформирована возбуждениями неполносимметричных мод b_1 и " b_2+a_2 ", которые связаны с нижним возбужденным состоянием $^1A_2(3s)$. Обсуждаемые вибронные уровни заимствуют интенсивность у наиболее сильного в данной области дипольно-разрешенного перехода $V(^1B_2)$. Показано, что вышележащая вибронная структура не может быть интерпретирована в терминах колебательных уровней какого-либо одного возбужденного состояния, так как лежит в области неадиабатического режима ядерной динамики, в который система переходит выше низшей точки конического пересечения. Ядерная динамика здесь протекает одновременно на нескольких ППЭ. В то же время поскольку основным источником оптической интенсивности в области первой полосы поглощения фурана является валентное состояние $^1B_2(V)$, максимум полосы в районе 6 эВ все же может быть с известными оговорками отнесен к этому состоянию, что совпадает с экспериментальной интерпретацией этой части спектра.

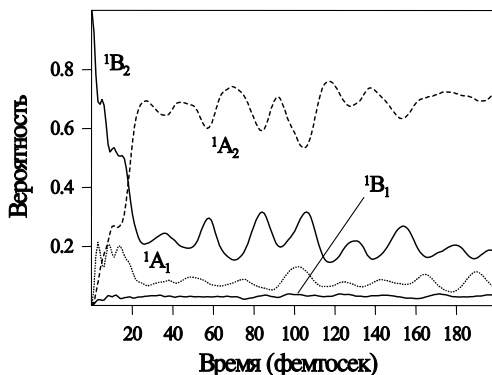


Рис. 4. Изменение заселенности диабатических возбужденных состояний фурана после перехода в $^1B_2(V)$ -состояние.

Результаты расчета изменения заселенности возбужденных состояний после первоначального перехода фурана в состояние ${}^1B_2(V)$ свидетельствуют о наличии процесса сверхбыстрой внутренней конверсии в низшее возбужденное состояние ${}^1A_2(3s)$ за время ~ 25 фсек (Рис. 4). За это время состояние ${}^1B_2(V)$ теряет около 80% своей заселенности, тогда как заселенность состояния ${}^1A_2(3s)$ увеличивается примерно до такого же значения. При помощи анализа в рамках редуцированных моделей показано, что движущей силой внутренней конверсии является вибронное взаимодействие в паре состояний ${}^1B_2(V)$ и ${}^1A_2(3s)$, а высокая эффективность процесса обусловлена наличием многократных конических пересечений между ППЭ рассматриваемых возбужденных состояний.

Выводы

1. Разработан общий подход к анализу вибронной структуры и неадиабатических эффектов в спектрах электронных возбуждений, основанный на использовании результатов точных неэмпирических расчетов, теории модельных вибронных гамильтонианов и методов изучения динамики волновых пакетов.
2. Предложен ряд оригинальных методических решений, расширяющих область применения теории модельных вибронных гамильтонианов:
 - Разработан алгоритм расчета спектров для произвольного числа электронных состояний и колебательных мод.
 - Найдены новые способы параметризации модельных гамильтонианов по неэмпирическим данным.
 Составлены соответствующие программы.
3. Разработанный подход опробован для случая отсутствия вибронного взаимодействия при изучении спектров возбуждений основных уровней монооксида углерода и азота. Продемонстрировано, что подход позволяет качественно-правильно воспроизводить колебательную структуру π^* -резонансов и низших членов ридберговых серий; судить об изменении геометрических параметров при возбуждении; делать корректные отнесения наблюдаемых спектров.
4. Подход использован в полном объеме для изучения спектров $C1s$ -возбуждений формальдегида, в которых установлено наличие вибронного взаимодействия между низшими возбужденными состояниями ${}^1B_1(C1s \rightarrow \pi^*)$, ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$, ${}^1A_1(C1s \rightarrow 3s)$ и ${}^1A_2(C1s \rightarrow 3d)$. Полученные результаты объясняют сложную вибронную структуру полосы π^* -резонанса, а

также аномальное уширение и диффузность полосы $3s$ -возбуждения. Предсказано понижение молекулярной симметрии формальдегида в состояниях ${}^1B_1(C1s \rightarrow \pi^*)$ и ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$ за счет внеплоскостных искажений.

5. Установлено наличие сходного по механизму, силе и проявлениям вибронного взаимодействия между $O1s$ -возбужденными состояниями формальдегида ${}^1B_1(O1s \rightarrow \pi^*)$ и ${}^1A_1(O1s \rightarrow 3s)$. Рассчитанные спектры точно воспроизводят наблюдаемую в эксперименте структуру π^* -полосы; свидетельствуют о ее вибронной природе и подтверждают сообщение экспериментаторов о регистрации первого колебательно-разрешенного спектра $O1s$ -возбуждений многоатомной молекулы.
6. Проведено систематическое исследование ППЭ низших возбужденных состояний фурана. Показано, что для адекватного описания свойств возбужденного фурана необходим учет вибронного взаимодействия между состояниями ${}^1A_2(3s)$, ${}^1B_2(V)$, ${}^1A_1(V')$ и ${}^1B_1(3p)$. Установлено, что соответствующие ППЭ образуют низколежащие конические пересечения, определяющие неадиабатический характер связанной с ними ядерной динамики. На ППЭ валентных состояний ${}^1B_2(V)$ и ${}^1A_1(V')$ не найдено симметричного (C_{2v}) минимума. Показано, что переходы в эти состояния сопровождаются понижением молекулярной симметрии.
7. Построена модель и проведены динамические расчеты спектра первой абсорбционной полосы фурана с учетом вибронного взаимодействия. Установлено, что низкоэнергетическая часть спектра фурана образована возбуждениями неполносимметричных мод, которые связаны с низшим возбужденным состоянием ${}^1A_2(3s)$. Показано, что наблюдаемые вибронные уровни заимствуют интенсивность у сильного дипольно-разрешенного перехода $V({}^1B_2)$. Предсказано наличие обусловленной вибронным взаимодействием сверхбыстрой внутренней конверсии за время ~ 25 фсек из состояния ${}^1B_2(V)$ в состояние ${}^1A_2(3s)$.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Электронные спектры остовных уровней в приближении ADC(2) для поляризационного пропагатора: молекулы монооксида углерода и азота / А.Б. Трофимов, Т.Э. Московская, Е.В. Громов, И. Ширмер // Журн. структ. химии. – 2000. – Т. 41, № 3. – С. 590-604.
2. Theoretical evidence for a bound doubly-excited state of formaldehyde / A.B. Trofimov, E.V. Gromov, T.E. Moskovskaya, J. Schirmer // J. Chem. Phys., – 2000. – Vol. 113, № 16. – Pp. 6716-6723.
3. Theoretical study of K-shell excitation in formaldehyde / A.B. Trofimov, T.E. Moskovskaya, E.V. Gromov, H. Köppel, J. Schirmer // Phys. Rev. A, – 2001. – Vol. 64. – Pp. 022504-022518.
4. Theoretical study of the low-lying excited singlet states of furan / E.V. Gromov, A.B. Trofimov, N.M. Vitkovskaya, J. Schirmer, H. Köppel // J. Chem. Phys., – 2003. – Vol. 119, № 2. – Pp. 737-753.
5. A theoretical study of the ${}^1B_1(O1s \rightarrow \pi^*)$ and ${}^1A_1(O1s \rightarrow 3s)$ excited states of formaldehyde / A.B. Trofimov, E.V. Gromov, H. Köppel, J. Schirmer, K.C. Prince, R. Richter, M. De Simone, M. Coreno // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., – 2003. – Vol. 36. – Pp. 3805-3816.
6. Köppel H., Gromov E.V., Trofimov A.B. Multi-mode–multi-state quantum dynamics of key five-membered heterocycles: spectroscopy and ultrafast internal conversion // Chem. Phys., – 2004. – Vol. 304. – Pp. 35-49.
7. Theoretical study of excitations in furan: Spectra and molecular dynamics / E.V. Gromov, A.B. Trofimov, N.M. Vitkovskaya, H. Köppel, J. Schirmer, H.-D. Meyer, L.S. Cederbaum // J. Chem. Phys., – 2004. – Vol. 121, № 10. – Pp. 4585-4598.

После опубликования статья была номинирована для журнала Virtual Journal of Ultrafast Science (<http://www.vjulfast.org>), Sep. 2004, Vol. 3, Iss. 9.

Подписано печать 17.01.05. Заказ № 10
Формат 60х90 1/16. Печать офсетная.
Тираж 100 экз.

Редакционно-издательский отдел ИГУ
664003, Иркутск, б-р Гагарина, 36