

На правах рукописи



ТРОФИМОВ Александр Борисович

**РАЗВИТИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО
МЕТОДА ФУНКЦИЙ ГРИНА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Иркутск – 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО Иркутский государственный университет

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор ***Н. Ф. Степанов***
доктор физико-математических наук,
с.н.с. ***Б. Н. Плахутин***
доктор химических наук,
профессор ***Д. Ф. Кушнарев***

Ведущая организация: Центр фотохимии РАН

Защита состоится « 25 » декабря, 2006 г. в ____⁰⁰ 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, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, ***С. А. Скорниковой***

Автореферат разослан « ____ » _____ 2006 г.

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

С. А. Скорникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наблюдаемое в последнее десятилетие активное развитие молекулярной спектроскопии, фотохимии и фотофизики, сопровождается возрастанием роли теоретических исследований электронно-возбужденных и ионных состояний. Усложнение задач исследований, обусловленное совершенствованием экспериментальной техники и появлением ранее недоступных экспериментальных данных, закономерно отражается в необходимости создания новых адекватных теоретических подходов и методов.

Значительный прогресс в области источников возбуждения сделал возможными спектроскопические исследования в самом широком энергетическом диапазоне. Это, в свою очередь, ведет к потребности в методах теоретического изучения весьма разнообразных электронных состояний, которые при тех или иных условиях могут возникать в исходной N -электронной системе.

Постоянное повышение разрешающей способности экспериментальных подходов меняет взгляды на "достаточный" уровень точности расчетных схем. Так, например, произошедшее в последние годы осознание важной роли электронно-колебательных (вибронных) взаимодействий привело к резкому возрастанию числа теоретических исследований, в которых рассматривается ядерная динамика. Успех последних напрямую зависит от точности методов расчета электронной структуры, которые должны надежно описывать адиабатические поверхности потенциальной энергии.

Современный интерес к таким системам как биомолекулы, кластеры и наночастицы выдвигает требования вычислительной эффективности. На сегодня методы расчета электронной структуры должны характеризоваться вычислительными затратами не более $n^5 - n^6$ по отношению к числу молекулярных орбиталей n , чтобы их применение для изучения реальных систем оставалось практически оправданным.

Таким образом, отвечающий современным требованиям теоретический подход к изучению электронной структуры молекул должен сочетать в себе такие свойства как:

- универсальность в отношении широкого круга электронных состояний;
- возможность систематического улучшения качества результатов;
- применимость для расчетов больших систем;
- возможность комбинирования с методами изучения ядерной динамики.

Одним из перспективных путей создания подобных подходов является метод функций Грина (ФГ) [A1]. Потенциал метода в квантовой химии долгое время оставался нераскрытым из-за объективных трудностей построения приближенных расчетных схем высшего порядка. Кроме того, сфокусированный на характеристиках электронных переходов обычный метод ФГ не описывает индивидуальные состояния, которые часто необходимы в квантовохимических исследованиях.

Чрезвычайно полезным в плане преодоления упомянутых трудностей оказался предложенный Ширмером подход алгебраического диаграммного построения (ADC) [A2], указывающий способ получения приближений ADC(n) произвольного порядка n для ФГ любого типа. Уникальной особенностью подхода является то, что приближения ADC могут быть сформулированы также на языке обычных волновых функций в рамках концепции "промежуточных состояний" (ISR) [A3], что открывает перспективы создания

"расширенных" приближений ADC / ISR для изучения отдельных электронных состояний.

Поскольку к моменту начала данной работы возможности подходов ADC и ADC / ISR оставались невыясненными, была необходима дальнейшая систематическая разработка данной области теории ФГ на основе создания соответствующих приближенных расчетных методов и их практического использования.

Цель работы: развитие общего подхода, основанного на теории функций Грина, приближении алгебраического диаграммного построения (ADC) и формализме промежуточных состояний (ISR), для решения широкого круга задач квантовой химии и молекулярной спектроскопии; разработка методов ADC(n), $n = 1-3$ расчета энергий и интенсивностей электронных переходов в спектрах различной природы, а также методов ADC / ISR для расчета электронных свойств; применение разработанных методов для решения задач, связанных с ионизацией и возбуждением молекулярных систем.

Научная новизна. В работе впервые на основе теории функций Грина в рамках единого теоретического подхода (ADC / ISR) построена группа систематических методов для описания спектров электронных возбуждений и ионизации, а также электронной структуры и свойств отдельных состояний. Разработанные методы ADC(n) и ADC / ISR реализованы программно; исследованы их основные свойства и характеристики.

При использовании разработанных методов в сочетании с методами изучения ядерной динамики и другими квантовохимическими подходами проведено теоретическое исследование спектров O1s- и C1s-возбуждений формальдегида.

Проведено комплексное теоретическое исследование спектров ионизации и возбуждений ключевых пятичленных гетероциклов. Особое внимание уделено изучению ядерной динамики и неадиабатических эффектов, влияния природы и положения заместителя (атома галогена) на спектры ионизации и электронную структуру рассматриваемых молекул.

В целях интерпретации новейших фотоэлектронных данных, полученных в синхротронном центре Дэрсбюри (Великобритания) исследованы спектры ионизации оснований нуклеиновых кислот в диапазоне, включающем внешне- и почти всю внутривалентную области ионизации с учетом всех таутомерных и конформерных форм, которые могут быть важны для интерпретации экспериментальных спектров.

Практическая значимость. Разработанный в работе теоретический подход может быть использован для разработки новых расчетных методов, а уже разработанные в рамках данного подхода методы – для решения широкого круга задач квантовой химии и молекулярной спектроскопии.

Результаты проведенных расчетов использовались для интерпретация новейших фотоэлектронных спектров пятичленных гетероциклов фурана, пиррола, тиофена и селенофена, 2- и 3-галогенпроизводных (Cl, Br, I) тиофена, нуклеиновых оснований (пурина, пиримидина, цитозина, тимина, аденина и гуанина), молекул XCN ($X = \text{Cl, Br, I}$), CF_4 , SiF_4 и H_2Se . Получены новые сведения относительно фотоэлектронных спектров молекул n -бутана, гидро- и метилсилатрана, бензола, нафталина, антрацена, нафтацена, пентацена; спектров валентных возбуждений фурана, пиррола, тиофена, линейных углеродных кластеров C_3 , C_5 и C_7 ; спектров остовных возбуждений молекул CO , N_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 и H_2CO .

Составленные программы по методам ADC и ADC / ISR могут быть использованы в практике квантовохимических исследований, а также как прототипы при разработке более эффективных программ.

На защиту выносятся:

- Вывод уравнений и реализация неадиабатического метода ADC(3) для электронного пропагатора.
- Вывод уравнений и реализация метода ADC(3) для поляризационного пропагатора.
- Расширенный подход ADC / ISR; вывод уравнений и реализация методов ADC / ISR 2-го порядка для расчета свойств систем в возбужденных, ионных и основном состояниях.
- Релятивистский вариант метода ADC(2) для электронного пропагатора в приближении Дирака-Фока.
- Результаты исследования свойств разработанных методов ADC и ADC / ISR на примере расчетов ряда прототипных систем.
- Результаты исследования ионизации и возбуждений валентных уровней гетероциклических молекул.
- Результаты исследования основных возбуждений формальдегида.

Публикации и апробация работы. Материалы диссертации опубликованы в 40 журнальных статьях. Результаты работы представлялись на Конференции по квантовой химии, строению и реакционной способности молекул (Лиманчик, 1994), 32-м Симпозиуме по теоретической химии (Шлосс Сеггау, Ляйбниц, 1996), Всероссийской конференции по теоретической химии (Казань, 1997), 33-м Симпозиуме по теоретической химии (Вальберберг, 1997), Международной конференции, посвященной 60-летию профессора Вильфрида Майера "Эффекты электронной корреляции в спектроскопии и динамике" (Кайзерслаутерн, 1998), 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); 37-м Симпозиуме по теоретической химии (Бад Херренальб, 2001), XI-м Международном конгрессе по квантовой химии (Бонн, 2003), семинарах Группы теоретической химии Гейдельбергского университета (Германия).

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"; исследования поддерживались грантами РФФИ и Федерального агентства по образованию.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 401 странице, содержит 71 таблицу и 59 рисунков. Список цитируемой литературы включает 585 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава работы "Теория" посвящена обзору теории функций Грина, методу алгебраического диаграммного построения (ADC) [A2] и формализму промежуточных состояний (ISR) [A3]. В главе обсуждаются основные свойства расчетных схем в приближении ADC, их сходства и различия с другими методами на основе теории функций Грина [A4], схемами в рамках метода связанных кластеров (CC) [A5-A7].

Одночастичная и двухчастичная функции Грина

Представляющие наибольший интерес для квантовой химии функции Грина – одночастичная (электронный пропагатор)

$$G_{pq}(t, t') = -i \langle \Psi_0 | \hat{T} c_p(t) c_q^\dagger(t') | \Psi_0 \rangle \quad (1)$$

и двухчастичная (поляризационный пропагатор)

$$\begin{aligned} \Pi_{pq,rs}(t, t') = & -i \langle \Psi_0 | \hat{T} c_q^\dagger(t) c_p(t) c_r^\dagger(t') c_s(t') | \Psi_0 \rangle \\ & + i \langle \Psi_0 | c_q^\dagger(t) c_p(t) | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | c_r^\dagger(t') c_s(t') | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

определены по отношению к точному основному состоянию N -электронной системы $|\Psi_0\rangle$. В (1-2) c_q и c_q^\dagger – операторы рождения и уничтожения для одночастичных состояний $|\varphi_q\rangle$ (обычно харти-фоковских орбиталей), а \hat{T} – виковский оператор упорядочивания по времени t . Основное состояние $|\Psi_0\rangle$ предполагается невырожденным.

Физическая информация, заключенная в функциях Грина, наиболее ясно выражена в т. н. спектральном представлении, которое может быть получено из (1-2) при помощи преобразования Фурье. Для одночастичной ФГ имеем

$$\begin{aligned} G_{pq}(\omega) = & \sum_n \frac{\langle \Psi_0 | c_p | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | c_q^\dagger | \Psi_0 \rangle}{\omega + E_0^N - E_n^{N+1}} \\ & + \sum_m \frac{\langle \Psi_0 | c_q^\dagger | \Psi_m^{N-1} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | c_p | \Psi_0 \rangle}{\omega + E_m^{N-1} - E_0^N} \end{aligned} \quad (3)$$

где суммирование ведется по всем $N \pm 1$ -электронным состояниям системы. Полюсы G_{pq} имеют смысл вертикальных энергий присоединения электрона к системе (средство к электрону) и отрыва электрона от системы (потенциалы ионизации), а вычеты в точках полюса определяют вероятности соответствующих процессов. Выражение (3) может быть записано также более компактно

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{G}^+(\omega) + \mathbf{G}^-(\omega) \quad (4)$$

где $\mathbf{G}^+(\omega)$ и $\mathbf{G}^-(\omega)$ – части одночастичной ФГ $\mathbf{G}(\omega)$, соответствующие переходам в состояния $N+1$ - и $N-1$ -электронов.

Спектральное представление поляризационного пропагатора имеет вид

$$\begin{aligned} \Pi_{pq,rs}(\omega) = & \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | c_q^\dagger c_p | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | c_r^\dagger c_s | \Psi_0 \rangle}{\omega + E_0^N - E_n^N} \\ & + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | c_r^\dagger c_s | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | c_q^\dagger c_p | \Psi_0 \rangle}{-\omega + E_0^N - E_n^N} \end{aligned} \quad (5)$$

где суммирование ведется по всем N -электронным возбужденным состояниям системы. Из (5) следует, что полюсы поляризационного пропагатора суть вертикальные энергии возбуждений без изменения числа частиц, а вычеты в точках полюсов – величины, определяющие вероятности этих переходов. Две части (5), обозначаемые $\mathbf{\Pi}^+(\omega)$ и $\mathbf{\Pi}^-(\omega)$, содержат одинаковую информацию.

Выражения (3) и (5) можно рассматривать как "диагональные представления" ФГ

$$\Gamma(\omega) = \mathbf{x}^\dagger (\omega - \mathbf{\Omega})^{-1} \mathbf{x} \quad (6)$$

где $\mathbf{\Gamma}$ – одна из частей ФГ, $\mathbf{\Omega}$ – диагональная матрица вертикальных энергий переходов, имеющая (в случае \mathbf{G}^-) вид

$$\Omega_{mm} = -(E_m^{N-1} - E_0^N)$$

\mathbf{x} – матрица "спектроскопических амплитуд", имеющая (в случае \mathbf{G}^-) вид

$$x_{m,p} = \langle \Psi_m^{N-1} | c_p | \Psi_0 \rangle \quad (7)$$

Метод алгебраического диаграммного построения (ADC)

Поскольку определения ФГ оперируют лишь точными величинами (электронными состояниями и их энергиями), для проведения практических расчетов необходимо введение приближенных схем. Одним из наиболее практичных и систематических способов построения таких схем на сегодня является метод алгебраического диаграммного построения (ADC) [A2].

Метод ADC исходит из существования общего "недиагонального" представления ФГ

$$\Gamma(\omega) = \mathbf{f}^\dagger (\omega - \mathbf{K} - \mathbf{C})^{-1} \mathbf{f} \quad (8)$$

которое связано с диагональным представлением ФГ (6) унитарным преобразованием \mathbf{Y} . Уравнение (8) может рассматриваться как результат перехода от базиса точных состояний $|\Psi_m\rangle$ к базису т. н. "промежуточных" состояний $|\tilde{\Psi}_J\rangle$ [A3]

$$|\Psi_m\rangle = \sum_J Y_{Jm} |\tilde{\Psi}_J\rangle \quad (9)$$

Переход от представления ADC (8) к диагональному представлению (6) эквивалентен решению задачи на собственные значения для эрмитовой матрицы "эффективного взаимодействия" $\mathbf{K} + \mathbf{C}$

$$(\mathbf{K} + \mathbf{C})\mathbf{Y} = \mathbf{Y}\mathbf{\Omega}, \quad \mathbf{Y}^\dagger\mathbf{Y} = \mathbf{1} \quad (10)$$

Полученные собственные вектора \mathbf{Y} позволяют найти спектроскопические амплитуды \mathbf{x} на основе "эффективных спектроскопических амплитуд" \mathbf{f} согласно выражению

$$\mathbf{x} = \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{f} \quad (11)$$

Приближенные схемы в методе ADC получаются путем разложения матриц $\mathbf{K} + \mathbf{C}$ и \mathbf{f} в ряд теории возмущений по остаточному межэлектронному взаимодействию, неучтенному в приближении Хартри-Фока (ХФ)

$$\mathbf{K} + \mathbf{C} = \mathbf{K}^{(0)} + \mathbf{C}^{(1)} + \mathbf{C}^{(2)} + \dots \quad (12)$$

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}^{(0)} + \mathbf{f}^{(1)} + \mathbf{f}^{(2)} + \dots \quad (13)$$

Подстановка данных разложений в (8) с одновременным разложением знаменателя в ряд и группировкой членов одинакового порядка малости позволяет получить алгебраическое пертурбативное представление ФГ

$$\begin{aligned} \Gamma(\omega) = & \mathbf{f}_1^{(0)\dagger} (\omega - \mathbf{K}_1)^{-1} \mathbf{f}_1^{(0)} + \\ & + \left\{ \mathbf{f}_1^{(0)\dagger} (\omega - \mathbf{K}_1)^{-1} \mathbf{f}_1^{(1)} \right\} + \{h.c.\} + \mathbf{f}_1^{(0)\dagger} (\omega - \mathbf{K}_1)^{-1} \mathbf{C}_{11}^{(1)} (\omega - \mathbf{K}_1)^{-1} \mathbf{f}_1^{(0)} + \\ & + \mathbf{f}_1^{(0)\dagger} (\omega - \mathbf{K}_1)^{-1} \mathbf{C}_{12}^{(1)} (\omega - \mathbf{K}_2)^{-1} \mathbf{C}_{21}^{(1)} (\omega - \mathbf{K}_1)^{-1} \mathbf{f}_1^{(0)} + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

где подстрочные индексы нумеруют различные классы промежуточных состояний. Выражения для матричных элементов \mathbf{K}_μ , $\mathbf{C}_{\mu\nu}^{(n)}$ и $\mathbf{f}_\mu^{(n)}$ могут быть найдены путем сравнения разложения (14) с рядом многочастичной диаграммной теории возмущений (ТВ) для $\mathbf{\Gamma}$ [A1]. Все диаграммы Фейнмана,

представляющие \mathbf{G}^- и $\mathbf{\Pi}^+$ вплоть до 3-го порядка ТВ включительно, приведены на Рис. 1. (Для анализа (14) используются диаграммы Голдстоуна [A1], получающиеся из диаграмм Фейнмана после перехода от временного представления к энергетическому, что эквивалентно построению всех временных упорядочений исходных фейнмановских диаграмм).

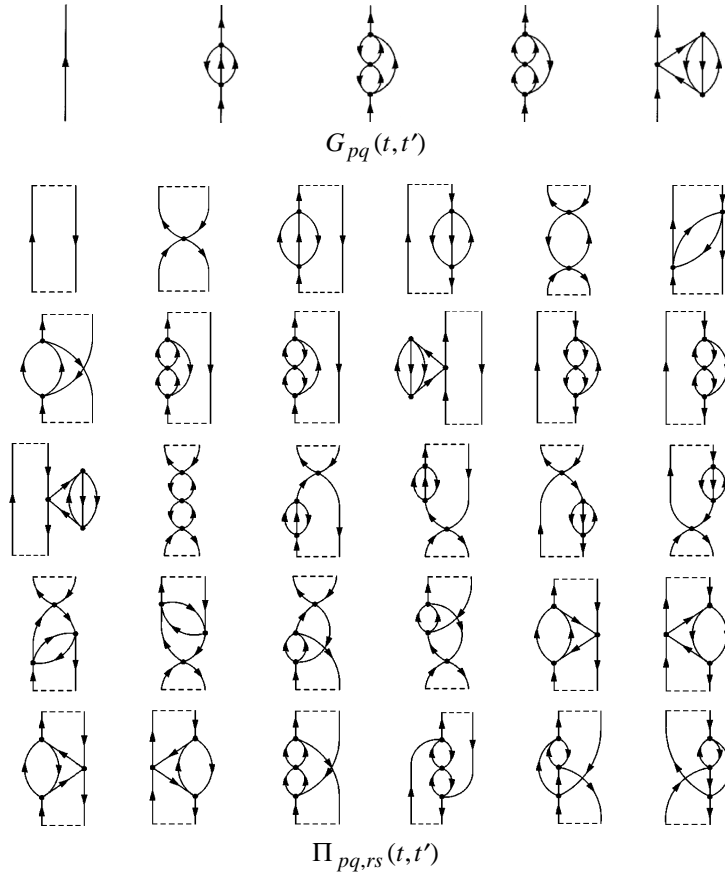


Рис. 1 Фейнмановские диаграммы для электронного и поляриза-
ционного пропагаторов до 3-го порядка включительно

Описанная процедура "алгебраического диаграммного построения" позволяет получать систематические приближения n -го порядка для $\mathbf{\Gamma}$ – схемы ADC(n). Физическая информация, содержащаяся в $\mathbf{\Gamma}$, может быть извлечена посредством решения уравнений на собственные значения (10) для секулярной матрицы $\mathbf{K}+\mathbf{C}$ с последующим вычислением спектроскопических амплитуд в соответствии с (11).

Общие свойства приближений ADC

Приближения ADC(n) сочетают в себе оптимальным образом элементы пертурбативного и вариационного подходов, объединяя эрмитову задачу на собственные значения с ТВ для матричных элементов. При этом разложения ТВ для матричных элементов ведут себя как разложения ТВ для основного состояния (свойство *регулярности*), что гарантирует, в частности, отсутствие т.н. "опасных знаменателей". Рост пространства конфигураций при переходе к схемам ADC(n) более высокого порядка происходит медленнее, чем в со-

поставимых по точности разложения конфигурационного взаимодействия (КВ) (свойство *компактности*). Для состояний с типом конфигурации, относящимся к низшему классу промежуточных состояний (однократные возбуждения, однодырочные или одночастичные состояния), обеспечивается описание n -го порядка ТВ, а ошибка обрезания пространства после μ низших классов имеет порядок ТВ 2μ . Наконец, все уравнения приближений ADC(n) являются *сепарабельными*, что гарантирует размерную согласованность этих методов (условие применимости для изучения больших систем). Общая структура матриц $\mathbf{K}+\mathbf{C}$ и \mathbf{f} приведена на Рис. 2. Подробности, касающиеся классов промежуточных состояний и порядка ТВ для матричных элементов в различных схемах ADC(n), приводятся далее при обсуждении конкретных схем.

	1	2	...	γ
1	$\mathbf{K}_{11}^{(0)} + \mathbf{C}_{11}^{(\mu)}$	$\mathbf{C}_{12}^{(\nu)}$...	$\mathbf{f}_{1,\gamma}^{(\kappa)}$
2	<i>h.c.</i>	$\mathbf{K}_{22}^{(0)} + \mathbf{C}_{22}^{(\lambda)}$...	$\mathbf{f}_{2,\gamma}^{(\tau)}$
...

Рис. 2 Структура секулярной матрицы $\mathbf{K}+\mathbf{C}$ и матрицы эффективных спектроскопических амплитуд \mathbf{f}

Формализм промежуточных состояний (ISR)

Вопрос о явном виде промежуточных состояний, образующих базис представления ADC, был решен в работе [A3], где было показано, что такие состояния могут быть построены из т.н. "коррелированных состояний"

$$|\Psi_J^\#\rangle = \hat{C}_J |\Psi_0\rangle \quad (15)$$

где \hat{C}_J – обобщенное обозначение комбинаций операторов рождения и уничтожения, генерирующих различные классы (возбужденных или ионных) конфигураций

$$\hat{C}_J = \begin{cases} c_k, c_a^\dagger c_k c_l, c_a^\dagger c_b^\dagger c_k c_l c_m, \dots & (\mathbf{G}^-) \\ c_a^\dagger, c_a^\dagger c_b^\dagger c_k, c_a^\dagger c_b^\dagger c_c^\dagger c_k c_l, \dots & (\mathbf{G}^+) \\ c_a^\dagger c_k, c_a^\dagger c_b^\dagger c_k c_l, c_a^\dagger c_b^\dagger c_c^\dagger c_k c_l c_m, \dots & (\mathbf{II}) \end{cases} \quad (16)$$

Здесь и в дальнейшем индексы i, j, k, \dots и a, b, c, \dots нумеруют соответственно занятые и вакантные орбитали в основном ХФ состоянии. В (16) также предполагается следующее соотношение между индексами: $a < b < c < \dots$, $k < l < m < \dots$. Для получения промежуточных состояний $|\tilde{\Psi}_J\rangle$, классы состояний $|\Psi_J^\#\rangle$ ортогонализуют друг к другу по методу Грама-Шмидта. В пределах одного класса применяется симметричная ортонормализация.

Секулярная матрица $\mathbf{K}+\mathbf{C}$ определена как представление оператора $\hat{H} - E_0$ в промежуточном базисе

$$(\mathbf{K} + \mathbf{C})_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I | \hat{H} - E_0 | \tilde{\Psi}_J \rangle \quad (17)$$

Матрица эффективных спектроскопических амплитуд \mathbf{f} определена согласно

$$f_{I,\mu} = \langle \tilde{\Psi}_I | \hat{C}_\mu | \Psi_0 \rangle \quad (18)$$

где \hat{C}_μ обозначает c_k , c_a^\dagger и $c_a^\dagger c_k$ в случае \mathbf{G}^- , \mathbf{G}^+ и \mathbf{P} , соответственно.

Поскольку промежуточные состояния по построению зависят лишь от основного состояния $|\Psi_0\rangle$, для получения приближенных схем достаточно ввести аппроксимацию последнего. Приближения ADC(n) получаются если для параметризации $|\Psi_0\rangle$ и E_0 используется ТВ Релея-Шредингера, а отбор классов конфигураций и членов в разложениях (12, 13) осуществляется исходя из требования описания состояний низшего класса в n -м порядке ТВ. Такой, чисто алгебраический, вывод приближений ADC(n) представляет собой важную альтернативу описанному выше диаграммному методу.

Вторая глава работы "Построение квантовохимических методов на основе приближений ADC и ADC / ISR для функций Грина" посвящена выводу, теоретическому анализу и обсуждению возможных приложений различных приближенных расчетных схем.

Недайсоновское приближение ADC(3) для электронного пропагатора

Большинство методов в формализме электронного пропагатора в той или иной форме используют уравнение Дайсона [A1]

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{G}^0(\omega) + \mathbf{G}^0(\omega)\Sigma(\omega)\mathbf{G}(\omega) \quad (19)$$

которое связывает точную одночастичную функцию Грина $\mathbf{G}(\omega)$ с т.н. собственно-энергетической частью $\Sigma(\omega)$ и свободной (определенной в 0-м порядке ТВ) ФГ $\mathbf{G}^0(\omega)$. Взаимосвязь $N\pm 1$ -частей ФГ в дайсоновских подходах приводит к уравнениям, которые определены в базисе $N-1$ - и $N+1$ -электронных конфигураций. Концептуально более привлекательной является предложенная нами [12] стратегия построения приближенных схем, не использующая уравнение Дайсона (19), которая позволяет рассматривать части \mathbf{G}^+ и \mathbf{G}^- отдельно друг от друга. Применение процедуры ADC к \mathbf{G}^+ и \mathbf{G}^- позволило сформулировать соответствующие приближения до 3-го порядка ТВ включительно.

Исходным пунктом при выводе уравнений недайсоновского метода ADC(3) (nD-ADC(3)) является построение всех диаграмм Голдстоуна для \mathbf{G}^- до 3-го порядка включительно [12]. Продолжая разложение (14) до членов 3-го порядка, получаем алгебраическое представление, которое может быть сопоставлено с диаграммами. В схеме 3-го порядка необходимо определить следующие матричные элементы (Рис. 2): $\mathbf{C}_{11}^{(\mu)}$ ($\mu = 2, 3$), $\mathbf{C}_{12}^{(\nu)}$ ($\nu = 1, 2$), $\mathbf{C}_{22}^{(\lambda)}$ ($\lambda = 1$), $\mathbf{f}_{1,a}^{(\kappa)}$ ($\kappa = 0, 2, 3$), $\mathbf{f}_{1,i}^{(\zeta)}$ ($\zeta = 2, 3$), $\mathbf{f}_{2,a}^{(\tau)} \equiv 0$, $\mathbf{f}_{2,i}^{(\gamma)}$ ($\gamma = 1, 2$), где индексы "1" и "2" обозначают классы конфигураций "одна дырка" (h) и "две дырки-одна частица" ($2h-1p$), соответственно. Анализ показывает, что многие из подлежащих определению матричных элементов входят более чем в один член разложения (14), что делает возможным определение искомым выражений, опираясь лишь на часть диаграмм второго и третьего порядка.

Улучшенное описание одноэлектронной плотности

Определенные вышеописанным образом выражения третьего порядка состоят из нескольких вкладов [12]

$$C_{kk'}^{(3)} = C_{kk'}^{(A)} + C_{kk'}^{(B)} + C_{kk'}^{(C)} + C_{kk'}^{(D)} + \Sigma_{kk}^{(3)}(\infty) \quad (20)$$

$$f_{ka}^{(3)} = \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_a} \Sigma_{ak}^{(3)}(\infty) + f_{ka}^{(M+)} + f_{ka}^{(M-)} \quad (21)$$

(где ε_k – орбитальные энергии). Величина $\Sigma(\infty)$ представляет собой т.н. постоянную часть собственной энергии, которая связана с одноэлектронной плотностью [A1]. Хорошо известно [A8], что описание $\Sigma(\infty)$ в низшем порядке ТВ не всегда достаточно для получения надежных результатов. В целях преодоления упомянутых трудностей в дайсоновском подходе применяется специальная процедура вычисления $\Sigma(\infty)$ с точностью до 4-го порядка ТВ, включающая бесконечное суммирование определенных членов высшего порядка (далее это приближение обозначается $\Sigma(\text{DEM})$) [A8]. Схема $\Sigma(\text{DEM})$ является на сегодня наиболее точной и может быть использована для расчета вкладов, содержащих $\Sigma(\infty)$, в пропагаторных методах любого типа.

Поскольку схема $\Sigma(\text{DEM})$ сохраняет ряд признаков, свойственных дайсоновским приближениям (наличие матриц, определенных в пространстве $N\pm 1$ -конфигураций и т.д.), представляется желательным определение схемы, лучше сочетающейся с развиваемым недайсоновским подходом. В этих целях в работе предложен способ выхода за рамки приближения третьего порядка для $\Sigma(\infty)$, основанный на следующей процедуре [39].

Хорошо известно, что матричные элементы постоянной собственно-энергетической части могут быть записаны в виде

$$\Sigma_{pq}(\infty) = \sum_{r,s} V_{pr[qs]} \rho_{sr}^c \quad (22)$$

где матричные элементы

$$\rho_{sr}^c = \langle \Psi_0 | c_r^\dagger c_s | \Psi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | c_r^\dagger c_s | \Phi_0 \rangle \quad (23)$$

определяют т.н. коррелированную плотность, т.е. разность $\rho^c = \rho - \rho^{(0)}$ между точной и ХФ матрицами плотности (МП); $V_{pr[qs]}$ – матричные элементы межэлектронного взаимодействия.

Важной особенностью (22) является то, что оно позволяет получать $\Sigma(\infty)$ $n+1$ -го порядка по известной МП n -го порядка. Определенная в схеме nD-ADC(3) [12] в соответствии с выражением

$$\rho = \mathbf{f}^\dagger \mathbf{f} \quad (24)$$

МП 3-го порядка, таким образом, позволяет получить $\Sigma(\infty)$ 4-го порядка. Пересчитывая \mathbf{f} с использованием полученных $\Sigma(4)$, можно получить "улучшенную" ρ , которая затем вновь может быть использована для вычисления $\Sigma(\infty)$. Очевидно, что продолжая этот процесс до сходимости, можно получить самосогласованное решение системы неоднородных уравнений (21)-(24) относительно $\Sigma(\infty)$. Найденные таким способом $\Sigma(\infty)$ последовательно определены в 4-м порядке ТВ и содержат дополнительно результат бесконечного частичного суммирования определенных членов высшего порядка. В дальнейшем различные уровни описания $\Sigma(\infty)$ (3-го, 4-го и улучшенного 4-го порядка) обозначаются как $\Sigma(3)$, $\Sigma(4)$ и $\Sigma(4+)$, соответственно [39].

Приложения теории электронного пропагатора

Расчет вертикальных энергий ионизации Ω_n в методе nD-ADC(3) складывается из построения секулярной матрицы $\mathbf{K}+\mathbf{C}$, определенной в базе h - и $2h-1p$ -конфигураций, и решения соответствующей задачи на собственные значения (10). Полученные собственные вектора \mathbf{Y}_n дают представление о природе конечных катионных состояний и позволяют определить спектроскопические амплитуды \mathbf{x}_n в соответствии с (11). Знание последних делает возможным нахождение сечений ионизации σ_n , которые, с учетом ряда приближений, пропорциональны величине P_n

$$P_n = \sum_q |x_{n,q}|^2 \quad (25)$$

Относительные частичные сечения ионизации P_n ("спектроскопические коэффициенты") могут быть использованы на практике в качестве меры спектральной интенсивности для переходов с энергией ионизации Ω_n .

Доступ в методе nD-ADC(3) к одночастичной МП позволяет вычислять ожидаемые значения $\langle \hat{A} \rangle$ одночастичных операторов в основном состоянии согласно общему правилу

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\mathbf{A}^t \boldsymbol{\rho}) \quad (26)$$

где \mathbf{A} – матрица с элементами $a_{rs} = \langle \varphi_r | \hat{A} | \varphi_s \rangle$. Примером может служить вычисление дипольного момента основного состояния с оператором дипольного момента $\hat{D} = \sum_{\mu} \hat{D}_{\mu}$ (где индекс μ нумерует x -, y -, z -компоненты оператора).

Основные свойства недайсоновских приближений ADC

Основные характеристики недайсоновских схем ADC 2-го и 3-го порядка, образующих иерархию приближений для \mathbf{G}^- , сопоставляются в Табл. 1, где также приводятся характеристики методов CCSD и CCSDT в формализме связанных кластеров [А6].

Таблица 1

Характеристики схем nD-ADC и СС: пространство конфигураций; порядок ТВ, в котором описываются энергии основного состояния E_0 и процессы ионизации $1h$ -, $2h-1p$ -типа; вычислительные затраты (ВЗ)

Метод	Пространство конфигураций	$1h$	$2h-1p$	E_0	ВЗ
ADC(2)	$1h, 2h-1p$	2	0	2	n^4
ADC(2)-E	$1h, 2h-1p$	2	1	2	n^5
CCSD	$1h, 2h-1p$	2	1	3	n^6
ADC(3)	$1h, 2h-1p$	3	1	3	n^5
CCSDT	$1h, 2h-1p, 3h-2p$	3	2	4	n^8

Метод ADC(2) обеспечивает описание однодырочных состояний во 2-м порядке ТВ, тогда как состояния $2h-1p$ описываются в 0-м порядке ТВ. Описание последних улучшается в расширенном методе ADC(2)-E. При этом вычислительные затраты (ВЗ) возрастают с n^4 до n^5 . Такой же уровень описания h - и $2h-1p$ -состояний обеспечивает метод CCSD, ВЗ которого, пропорциональны n^6 . В схеме ADC(3) описание h -состояний улучшается до 3-го порядка ТВ, причем ВЗ сохраняются на уровне n^5 . В методе СС 3-й порядок ТВ для h -состояний обеспечивает схема CCSDT. Преимуществом метода CCSDT перед методом ADC(3) является описание $2h-1p$ -состояний во 2-м порядке ТВ, что в определенных случаях должно повышать точность результатов. Это, однако, обеспечивается за счет учета пространства $3h-2p$ -конфигураций и возрастания ВЗ до уровня n^8 .

Недайсоновские методы ADC обладают рядом преимуществ по сравнению с предшествующими дайсоновскими схемами [А9]. Основным упрощением является то, что $N-1$ - и $N+1$ -электронные задачи не являются более связанными, и решаются отдельно. Решение уравнений (10) облегчается за счет локализации представляющих интерес собственных значений на краю спектра, а не в его середине, как это имеет место в дайсоновских подходах. Кроме

того, предложенная в работе процедура вычисления $\Sigma(\infty)$ значительно проще процедуры [A8], используемой в дайсоновском подходе.

Вывод уравнений nD-ADC(3) для \mathbf{G}^+ может быть осуществлен на основе уже имеющихся уравнений для \mathbf{G}^- без анализа соответствующих диаграмм [12].

Приближение ADC(3) для поляризационного пропагатора

Уравнения приближения ADC(3) для поляризационного пропагатора выводятся по тем же правилам, что и в случае электронного пропагатора [14]. Основную трудность здесь представляет большое число диаграмм. Поскольку каждая из 23 диаграмм Фейнмана 3-го порядка (Рис. 1) дает $(3+2)! = 120$ диаграмм Голдстоуна, то общее число диаграмм, вносящих вклад в разложение (14) для $\Pi^+(\omega)$ составляет 1380. В схеме ADC(3) для $\Pi^+(\omega)$ (Рис. 2) индексы "1" и "2" обозначают классы конфигураций "частица-дырка" ($p-h$) и "две частицы-две дырки" ($2p-2h$), соответственно, а определению подлежат матричные элементы $\mathbf{C}_{11}^{(\mu)}$ ($\mu = 1-3$), $\mathbf{C}_{12}^{(\nu)}$ ($\nu = 1, 2$), $\mathbf{C}_{22}^{(\lambda)}$ ($\lambda = 1$), $\mathbf{f}_{1,pq}^{(\kappa)}$ ($\kappa = 0-3$), $\mathbf{f}_{2,pq}^{(\tau)}$ ($\tau = 1, 2$). Как и в случае электронного пропагатора, для определения этих величин в действительности следует проанализировать лишь часть всех диаграмм. Это, однако, все еще очень трудоемкая задача, решение которой стало возможным только благодаря описываемым ниже специально разработанным нами компьютерным подходам.

Вычисление вкладов, содержащих одноэлектронные плотности

Наиболее сложными в схеме ADC(3) для поляризационного пропагатора являются матричные элементы $\mathbf{C}_{11}^{(3)}$ 3-го порядка, которые состоят из 29 вкладов [14]

$$\mathbf{C}_{ak,a'k'}^{(3)} = \sum_{\mu=1}^{29} \mathbf{C}_{ak,a'k'}^{(3,\mu)} \quad (27)$$

Анализ вкладов $\mathbf{C}_{ak,a'k'}^{(3,\mu)}$ приводит к важному результату [26]

$$\sum_{\mu=9}^{12} \mathbf{C}_{ak,a'k'}^{(3,\mu)} = -\delta_{aa'} \Sigma_{k'k}^{(3)}(\infty) + \delta_{kk'} \Sigma_{aa'}^{(3)}(\infty) \quad (28)$$

$$\sum_{\mu=16,17,19,20} \mathbf{C}_{ak,a'k'}^{(3,\mu)} = \sum_i V_{ik[a'k]} \rho_{ai}^{(2)} + \sum_c V_{k'a[ca]} \rho_{ck}^{(2)} + h.c. \quad (29)$$

означающему, что часть вкладов может быть выражена через обсуждавшиеся выше матричные элементы постоянной части собственной энергии $\Sigma(\infty)$ и элементы одночастичной матрицы плотности ρ . Как обсуждалось, данные величины требуют улучшенного описания, что следует учитывать при вычислении (28) и (29). В данном случае, как и ранее, может быть использована разработанная процедура вычисления улучшенных $\Sigma(\infty)$ и ρ , основанная на недайсоновском методе ADC для \mathbf{G}^- [39].

Приложения теории поляризационного пропагатора

Расчет энергий возбуждений по методу ADC включает построение матрицы $\mathbf{K}+\mathbf{C}$ и решения задачи на собственные значения (10). Полученные собственные вектора \mathbf{Y}_m дают представление о природе возбужденных состояний. Соответствующие дипольные моменты переходов

$$T_m = \langle \Psi_m | \hat{D} | \Psi_0 \rangle \quad (30)$$

могут быть выражены через амплитуды \mathbf{x} (11) согласно уравнению

$$T_m = \sum_{rs} x_{m,rs} d_{rs} \quad (31)$$

где d_{rs} – матричные элементы оператора дипольного момента \hat{D} . Используемые в качестве спектральных интенсивностей силы осцилляторов переходов могут быть затем определены стандартным образом

$$f_m = \frac{2}{3} \Omega_{mm} \sum_{\mu} |T_m(\mu)|^2 \quad (32)$$

где суммирование проводится по всем компонентам оператора дипольного момента.

Другим важным приложением теории поляризованного пропагатора является описание линейного отклика системы на действие электрического и магнитного полей. Одним из наиболее известных примеров здесь является тензор зависящей от частоты поля (динамической) поляризуемости

$$\alpha_{ab}(\omega) = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{A} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{B} | \Psi_0 \rangle}{\omega - (E_n - E_0)} - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{B} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_0 \rangle}{\omega + (E_n - E_0)} \quad (33)$$

где ω – частота действующего поля, \hat{A} и \hat{B} – компоненты оператора дипольного момента. В формализме ADC (33) может быть переписано следующим образом

$$\alpha_{ab}(\omega) = \mathbf{F}(\hat{A})^\dagger (\omega - (\mathbf{K} + \mathbf{C}))^{-1} \mathbf{F}(\hat{B}) - \mathbf{F}(\hat{B})^\dagger (\omega + (\mathbf{K} + \mathbf{C}))^{-1} \mathbf{F}(\hat{A}) \quad (34)$$

где $\mathbf{F}(\hat{D})$ – вектора "эффективных моментов переходов" с оператором \hat{D} , определенные согласно выражению

$$F_J(\hat{D}) = \sum_{rs} f_{J,rs} d_{rs} \quad (35)$$

В разработанном нами методе расчета поляризуемостей для вычисления матричных величин $(\omega \mp (\mathbf{K} + \mathbf{C}))^{-1}$ используется эффективная процедура на основе блочного алгоритма Ланцоша [A10], не требующая точной (полной) диагонализации матрицы $\mathbf{K} + \mathbf{C}$. Аналогичным образом может быть рассчитан широкий круг других линейных электрических и магнитных свойств, описываемых (33) со специфическими операторами \hat{A} и \hat{B} .

Основные свойства приближений ADC для Π^+

Основные характеристики схем ADC 1-го, 2-го и 3-го порядка, образующих иерархию приближений для Π^+ , сопоставляются в Табл. 2, где также приводятся характеристики различных схем в формализме метода связанных кластеров для возбужденных состояний [A5, A6].

Таблица 2

Характеристики схем ADC для Π^+ и CC: пространство конфигураций; порядок ТВ, в котором описываются энергии основного состояния E_0 и возбуждений $p-h$, $2p-2h$ -типа; вычислительные затраты (B3)

Метод	Пространство конфигураций	$p-h$	$2p-2h$	E_0	B3
ADC(1)/CCS	$p-h$	1	–	1	n^4
ADC(2)	$p-h, 2p-2h$	2	0	2	n^5
CC2	$p-h, 2p-2h$	2	0	2	n^5
ADC(2)-E	$p-h, 2p-2h$	2	1	2	n^6
CCSD	$p-h, 2p-2h$	2	1	3	n^6
ADC(3)	$p-h, 2p-2h$	3	1	3	n^6
CC3	$p-h, 2p-2h, 3p-3h$	3	2	4	n^7

Простейшее приближение ADC(1) по отношению к энергиям переходов эквивалентно методу CCS и другим приближениям первого порядка – методам Тамма-Данкова (TDA) и KB с учетом однократных возбуждений (CIS). В схемах ADC(2) и CC2 однократные возбуждения описываются во 2-м, а двукратные возбуждения – в 0-м порядке ТВ. Методы ADC(2) и CC2 теоретически очень близки, что приводит к похожим результатам и сходным ВЗ (n^5). Надежность результатов повышается в схемах ADC(2)-E и CCSD, где $2p-2h$ -конфигурации начинают описываться в 1-м порядке ТВ. ВЗ при этом возрастают до n^5 . В схеме ADC(3) однократные возбуждения описываются в 3-м порядке ТВ. При этом ВЗ остаются такими же как и в случае методов ADC(2)-E и CCSD (n^6). Сопоставимый уровень описания $p-h$ -состояний обеспечивается в методе CC3. В данном случае пространство конфигураций, однако, включает трехкратные ($3p-3h$) возбуждения. В методе CC3 описание двукратных возбуждений улучшается до 2-го порядка ТВ, что повышает общую точность результатов, однако ВЗ при этом возрастают до n^7 .

Матричное представление диаграмм

Начиная с 3-го порядка ТВ работа с диаграммами для ФГ сопряжена с серьезными трудностями. За исключением случая одночастичной ФГ, уже построение всех топологически неэквивалентных диаграмм Фейнмана (ДФ) является достаточно сложной задачей. Следующую трудность представляет генерация упорядоченных по времени диаграмм Голдстоуна (ДГ). Наконец, трудоемким является процесс считывания с полученных диаграмм аналитических выражений. Очевидно, что все эти задачи могут эффективно решаться только при помощи компьютера.

В работе использовалось матричное представление ДФ и ДГ, в соответствии с которым диаграммы n -го порядка в обозначениях Абрикосова (Гу-генгольца) могут быть однозначно представлены квадратными матрицами \mathbf{S} размерности $(n+2)$. В качестве примера на Рис. 3 приведены матрицы, представляющие первые пять ДФ для Π на Рис. 1.

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Рис. 3 Матричное представление диаграмм Фейнмана 0-го, 1-го и трех диаграмм 2-го порядка для поляризационного пропагатора

Похожий подход применялся ранее в работе [A11]. В отличие от работы [A11], нами был предложен более общий алгоритм генерирования ДФ, применимый для ФГ любого типа. Кроме того, нами был впервые предложен алгоритм получения ДГ и их последующего анализа. Ключевыми здесь являются следующие замечания: (а) матрицы \mathbf{S} для каждого типа пропагаторов характеризуются индивидуальным набором формальных свойств, что может быть использовано для генерации диаграмм заданного типа; (б) матрицы для ДГ могут быть получены из матриц для ДФ путем одновременных перестановок столбцов и строк.

С учетом изложенного, в работе генерировались все матрицы, которые представляют диаграммы для Π и \mathbf{G} . При этом осуществлялся контроль графов на связность и их соответствие уникальным ДФ. Для каждой ДФ осуществлялось построение всех ДГ. Далее матрицы переводились в символьную форму, содержащую информацию о матричных элементах межэлектронного взаимодействия и энергетических знаменателях. Кроме того, гене-

рировались графические изображения диаграмм. Аналогичным образом может быть осуществлено построение и анализ ДФ и ДГ произвольного порядка для n -частичных ФГ любого типа.

Расширенное приближение ADC / ISR

Потенциал концепции ISR в полной мере проявляется при построении методов изучения свойств индивидуальных состояний. Исходным пунктом здесь служит представление одноэлектронного оператора \hat{D} в базе промежуточных состояний $|\tilde{\Psi}_J\rangle$. С учетом (9) матричный элемент перехода между точными состояниями $|\Psi_m\rangle$ и $|\Psi_n\rangle$ может быть записан следующим образом:

$$T_{mn} = \langle \Psi_m | \hat{D} | \Psi_n \rangle = \sum_{I,J} Y_{I,m}^* \langle \tilde{\Psi}_I | \hat{D} | \tilde{\Psi}_J \rangle Y_{J,n} = \mathbf{Y}_m^\dagger \tilde{\mathbf{D}} \mathbf{Y}_n \quad (36)$$

Для нахождения $\tilde{D}_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I | \hat{D} | \tilde{\Psi}_J \rangle$ промежуточные состояния строятся в явном виде, при этом последовательно используется ТВ [31, 39]. В схеме ADC / ISR 2-го порядка, аналогично случаю матрицы $\mathbf{K}+\mathbf{C}$ (Рис. 2), необходимо определить величины $\tilde{D}_{11}^{(0,1,2)}$, $\tilde{D}_{12}^{(0,1)}$, $\tilde{D}_{22}^{(0)}$, нахождение которых требует ряда довольно громоздких вычислений. Так, например, нахождение $\tilde{D}_{ai,a'r}^{(2)}$ для N -электронных возбужденных состояний подразумевает вычисление 2 вкладов 1-го и 18 вкладов 2-го порядка.

Необходимые для расчета T_{mn} векторы \mathbf{Y} получают из решения соответствующих уравнений ADC (10). В схеме ADC(2) / ISR T_{mn} для однократно возбужденных состояний описываются последовательно во 2-м порядке ТВ, а T_{mn} для двукратно возбужденных состояний – в 1-м порядке ТВ. Для повышения точности результатов можно использовать \mathbf{Y} из схем ADC более высокого порядка, а также применять обсуждавшееся выше улучшенное приближение для одночастичной МП. Вычислительные затраты в схемах 2-го порядка для $\mathbf{\Pi}$ и \mathbf{G}^\pm пропорциональны n^5 и n^4 , соответственно. Расширенные методы ADC / ISR, как и обычные методы ADC, обладают свойствами регулярности, компактности и сепарабельности, что делает их перспективными в отношении широкого круга задач.

Очевидным приложением расширенных методов ADC является расчет физических свойств молекулярных систем в возбужденных и ионных состояниях T_{mn} (например, дипольных моментов), а также матричных элементов переходов T_{mn} . Не менее важным приложением теории ADC / ISR является расчет нелинейных физических свойств, невозможный в рамках обычных пропагаторных подходов ввиду отсутствия в них способа вычисления матричных элементов вида $\langle \Psi_m | \hat{B} | \Psi_n \rangle$, встречающихся в выражениях для таких свойств.

Уравнения ADC в релятивистском приближении Дирака-Фока

Релятивистские эффекты играют важную роль при формировании свойств систем, включающих тяжелые атомы ($Z > 50$), а также становятся важными, когда речь заходит о внутренних уровнях и спин-орбитальном взаимодействии. В этой связи, актуальным представляется обобщение методов ADC на релятивистский случай.

Применение вариационного принципа к функционалу энергии для гамильтониана Дирака-Фока (ДФ) и волновой функции в виде детерминанта Слэйтера из дираковских спиноров приводит к уравнениям Дирака-Хартри-Фока (ДХФ)

$$\left(\hat{h}_D + \sum_r (\hat{J}_r - \hat{K}_r) \right) |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (37)$$

где \hat{J}_r и \hat{K}_r – кулоновский и обменный операторы, ε_i – энергии одноэлектронных уровней. Одноэлектронная часть в (37) имеет вид

$$\hat{h}_D = c \boldsymbol{\alpha} \hat{p} + m_0 c^2 \boldsymbol{\beta} + \hat{V}_{nuc} \mathbf{1} \quad (38)$$

где m_0 – масса покоя электрона, c – скорость света в вакууме, \hat{p} – оператор импульса электрона, \hat{V}_{nuc} – потенциал взаимодействия электронов и ядер. В (38) входят также четырехмерные матрицы Дирака $\boldsymbol{\alpha}_k$ ($k = x, y, z$) и $\boldsymbol{\beta}$.

Уравнение (37) во многом аналогично обычным уравнениям ХФ. Так, при построении ТВ на основе разбиения

$$\hat{H}_D = \hat{H}_0 + \hat{H}_I = \hat{H}_0 + \hat{W} + \hat{V} \quad (39)$$

где невозмущенная часть \hat{H}_0 выбирается равной диагональной части ДХФ-потенциала, а возмущение \hat{H}_I включает его недиагональную часть \hat{W} и межэлектронное взаимодействие \hat{V} , выполняется стандартное для ХФ-теории правило, заключающееся во взаимном сокращении всех членов в ряду ТВ, содержащих одночастичные элементы

$$\sum_r V_{pr[qr]} + W_{pq} = 0 \quad (40)$$

Данный результат [30] означает, что уравнения ADC будут справедливы в приближении ДФ без какой-либо коррекции их структуры и выражений для матричных элементов. При переходе к релятивистскому приближению матричные элементы от орбиталей заменяются интегралами от спиноров, а орбитальные энергии – собственными значениями из уравнений ДХФ.

Для проверки сделанного вывода о возможности обобщения методов ADC на релятивистский случай в работе была сформулирована и реализована схема ADC(2) для электронного пропагатора в приближении Дирака-Фока, позволяющая, в частности, "из первых принципов" изучать спин-орбитальное взаимодействие в фотоэлектронных спектрах.

Третья глава работы "Методические аспекты приближений ADC и ADC / ISR" посвящена выяснению основных характеристик разработанных приближенных схем и обсуждению вопросов их реализации и использования.

Особенности программной реализации

Выполненная в работе программная реализация методов ADC и ADC / ISR во многом является тестовой. Приоритетной задачей являлось создание программ, не содержащих ошибок. Предпочтение отдавалось алгоритмам, допускающим прямую кодировку методов, даже если они не обеспечивали максимальной вычислительной эффективности.

Все методы реализованы в виде комплекса программ на языке Фортран, работающих совместно со стандартными квантовохимическими пакетами GAMESS(US) и MOLCAS (при помощи которых решаются уравнения ХФ и рассчитываются матричные элементы операторов межэлектронного взаимодействия и свойств в базисе MO). Релятивистский вариант метода ADC(2) для электронного пропагатора встроен в комплекс программ для неэмпирических релятивистских расчетов MOLFDIR.

Таблица 3

Рассчитанные и экспериментальные вертикальные энергии ионизации Ω (эВ) и спектроскопические коэффициенты P (стандартная геометрия,

базис aug-cc-pVDZ); средняя ($\bar{\Delta}_{\text{abs}}$) и максимальная (Δ_{max}) абсолютные ошибки относительно экспериментальных данных (эВ)

Система, $1h$ - конфигурация	nD-ADC(2)		nD-ADC(3)		Дайсон. ADC(3)		Эксп. [A12] Ω	
	Ω	P	Ω	P	Ω	P		
CO	5σ	13.78	0.91	13.80	0.89	13.94	0.89	14.01
	1π	16.23	0.89	16.88	0.90	16.98	0.90	16.91
	4σ	18.30	0.85	20.10	0.79	20.19	0.78	19.72
H ₂ CO	$2b_2$	9.33	0.87	10.87	0.91	10.97	0.91	10.88
	$1b_1$	13.71	0.88	14.30	0.88	14.43	0.88	14.5
	$5a_1$	14.45	0.86	16.20	0.90	16.28	0.90	16.0
	$1b_2$	17.00	0.88	17.32	0.65	17.39	0.62	16.6
H ₂ O	$1b_1$	11.22	0.88	12.78	0.92	12.86	0.93	12.62
	$3a_1$	13.53	0.89	15.08	0.93	15.15	0.93	14.74
	$1b_2$	17.95	0.90	19.16	0.93	19.21	0.93	18.51
N ₂	$3\sigma_g$	14.79	0.88	15.60	0.91	15.72	0.91	15.60
	$1\pi_u$	16.99	0.91	16.77	0.92	16.85	0.92	16.98
	$2\sigma_u$	17.99	0.85	18.93	0.82	19.06	0.81	18.78
	$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	0.91		0.23		0.26		
	Δ_{max}	1.95		0.65		0.70		

^a Учитываются только "основные линии" (переходы с $P > 0.70$); полный список рассчитанных систем включает также C₂H₄ и CS, F₂, Ne, HF.

Результаты, характеризующие недайсоновский метод ADC

Как следует из полученных нами данных (Табл. 3), средняя ошибка метода nD-ADC(3) по отношению к эксперименту составляет 0.23 эВ. Максимальная ошибка 0.65 эВ (переход $1b_2^{-1}$ в молекуле H₂O) не вполне информативна, поскольку включает также неточности экспериментальных данных, нивелирующиеся в случае "средней ошибки". Сравнение с результатами метода полного КВ (ПКВ) для того же базиса позволяет получить более объективную оценку точности метода. Результаты nD-ADC(3) для молекулы воды отлично согласуются с данными ПКВ (Табл. 4): среднее отклонение составляет менее 0.14 эВ, а максимальное отклонение – 0.22 эВ. Расхождение результатов для перехода $1b_2^{-1}$ в данном случае минимально [39].

Таблица 4

Вертикальные энергии ионизации H₂O (эВ), рассчитанные методами nD-ADC(2), nD-ADC(3) и ПКВ; средняя ($\bar{\Delta}_{\text{abs}}$) и максимальная (Δ_{max}) абсолютные ошибки относительно данных ПКВ (эВ)

$1h$ -конфигурация	nD-ADC(2)	nD-ADC(3)	ПКВ [A13]
$1b_1$	10.83	12.06	11.84
$3a_1$	12.92	14.01	13.85
$1b_2$	17.94	18.65	18.60
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	0.87	0.14	
Δ_{max}	1.01	0.22	

Точность описания методом nD-ADC(3) состояний с повышенной долей $2h$ - $1p$ -конфигураций менее удовлетворительна, поскольку конфигурации этого типа описываются лишь в 1-м порядке ТВ. Примером может служить переход $1b_2^{-1}$ молекулы H₂CO, для которого ошибка по отношению к эксперименту составляет 0.7 эВ.

Точность схемы nD-ADC(2) заметно ниже: средняя ошибка составляет 0.91 эВ, максимальная – 1.95 эВ. Метод nD-ADC(2), таким образом, может быть рекомендован лишь для качественных отнесений основных линий.

В работе проведено сравнение с результатами метода связанных кластеров [A6] (схемы CCSD и CCSDT в рамках подхода IP-EOM), который считается на сегодня одним из наиболее точных. Для внешневалентных энергий ионизации молекул CO, F₂ и N₂ схемы nD-ADC(3) и CCSD дают сопоставимые по точности результаты. Вычислительные затраты в методе CCSD, однако, выше, а общая надежность результатов ниже, чем в методе nD-ADC(3) (Табл. 2). Схема CCSDT обеспечивает более высокую точность, чем метод nD-ADC(3) (среднее отклонение от эксперимента составляет здесь 0.06 эВ). Высокий уровень точности в данном случае является закономерным, поскольку схема CCSDT по ряду характеристик превосходит схему nD-ADC(3) (Табл. 2). В то же время, вычислительные затраты в методе CCSDT также значительно выше.

Как следует из сравнения результатов дайсоновского и недайсоновского [A9] вариантов метода ADC(3) (Табл. 3), рассчитанные энергии ионизации различаются в среднем менее чем на 0.1 эВ, что подтверждает практически полную численную эквивалентность этих методов при значительно меньших вычислительных затратах в случае nD-ADC(3).

Представленные в Табл. 3 и 4 результаты получены при использовании схемы $\Sigma(\text{DEM})$ вычисления $\Sigma(\infty)$, основанной на дайсоновском подходе. В работе проведено сопоставление различных методов вычисления $\Sigma(\infty)$: схемы $\Sigma(\text{DEM})$ [A8], разработанной нами альтернативной схемы $\Sigma(4+)$ и более простых приближений $\Sigma(3)$ и $\Sigma(4)$. Как следует из полученных данных, энергии ионизации различаются, в зависимости от способа описания $\Sigma(\infty)$, в среднем на 0.2-0.3 эВ. Средняя ошибка метода nD-ADC(3) при вычислении $\Sigma(\infty)$ в 3-м порядке ТВ ($\Sigma(3)$) составляет около 0.4 эВ и уменьшается до 0.2-0.3 эВ при переходе к схемам 4-го порядка. Результаты nD-ADC(3) при вычислении $\Sigma(\infty)$ по схемам $\Sigma(\text{DEM})$ и $\Sigma(4+)$ различаются в среднем менее чем на 0.1 эВ, что позволяет сделать вывод о том, что схема $\Sigma(4+)$ является хорошей альтернативой для более дорогостоящей в вычислительном плане схемы $\Sigma(\text{DEM})$ [39].

В работе изучено влияние базисного набора на энергии ионизации, рассчитываемые в методе nD-ADC(3) [39]. Сделан вывод о целесообразности использования в данном приближении базисов aug-cc-pVDZ и cc-pVTZ (и сопоставимых с ними по качеству базисов), которые в большинстве случаев гарантируют высокую точность результатов. Дальнейшее улучшение базиса не приводит к систематическому улучшению результатов ввиду того, что наблюдаемые изменения соизмеримы с ошибкой самого метода (~ 0.2 эВ).

Свойства основного состояния: дипольные моменты

Дипольные моменты являются удобным примером для обсуждения одноэлектронных свойств, которые при наличии одночастичной матрицы плотности могут быть рассчитаны в соответствии с (26). Согласно (21-24), по аналогии с $\Sigma(\infty)$, можно определить несколько уровней описания матрицы плотности ρ : $\Sigma(3)$, $\Sigma(4)$, $\Sigma(4+)$ и $\Sigma(\text{DEM})$. В Табл. 5 приводятся дипольные моменты, рассчитанные с использованием матрицы плотности, связанной с разными вариантами метода nD-ADC в сравнении с данными метода KB с несколькими исходными конфигурациями (MRCI) (последние практически идентичны экспериментальным данным).

Метод ADC(3) / $\Sigma(3)$ обеспечивает описание ρ в 3-м порядке ТВ. Результаты, отвечающие данному уровню, однако, мало отличаются от ХФ-уровня. Некоторое улучшение результатов наблюдается при переходе к описанию $\Sigma(\infty)$ в 4-м порядке ТВ. Хорошее согласие с данными MRCI достигается лишь при использовании приближений $\Sigma(4+)$ и $\Sigma(\text{DEM})$. При этом, различия между результатами этих схем минимально. Рассмотренные примеры демонстрируют, что ρ также как и $\Sigma(\infty)$ может иметь медленную сходимость, и применение приближений, выходящих за рамки 3-го порядка ТВ совершенно необходимо для получения надежных результатов. Разработанный метод nD-ADC(3) / $\Sigma(4+)$ является одним из таких подходов и может быть использован для расчета широкого круга одноэлектронных свойств в основном состоянии.

Таблица 5

Дипольные моменты в основном состоянии $\mu_0(D)$, рассчитанные методами ХФ, nD-ADC и MRCI (стандартная геометрия, базис aug-cc-pVDZ); средняя ($\bar{\Delta}_{\text{abs}}$) и максимальная (Δ_{max}) абсолютные ошибки относительно данных MRCI (D)

Молекула	ХФ	ADC(3)				MRCI
		$\Sigma(3)$	$\Sigma(4)$	$\Sigma(4+)$	$\Sigma(\text{DEM})$	
CO	-0.26	-0.16	0.27	0.07	0.06	0.12
CS	1.55	1.42	2.41	1.96	1.95	1.96
H ₂ CO	2.81	2.58	2.31	2.40	2.41	2.38
H ₂ O	2.00	1.90	1.87	1.88	1.88	1.87
HF	1.93	1.85	1.80	1.82	1.82	1.80
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	0.30	0.22	0.13	0.02	0.03	
Δ_{max}	0.43	0.54	0.45	0.05	0.06	

Результаты, характеризующие релятивистский метод nD-ADC(2)

Разработанный нами релятивистский вариант метода nD-ADC(2) является первым примером обобщения методов ADC на релятивистский случай. Цель разработки в данном случае состояла не в достижении высокой абсолютной точности результатов, а в проверке работы релятивистской компоненты метода. В качестве первых тестовых систем были рассмотрены атомы Ne, Ar, Kr и Xe, ионизация которых хорошо изучена. Расчеты проводились релятивистским и нерелятивистским методами nD-ADC(2) при использовании специально подготовленных базисных наборов [30].

Рассчитанная в релятивистском приближении nD-ADC(2) величина спин-орбитального расщепления (COP) терма $^2P(2p)$ атома Ne составляет 0.10 эВ (Табл. 6). COP аналогичного терма Xe составляет 1.28 эВ, что отлично согласуется с данными эксперимента. COP уровней рассчитанных в работе атомов варьируются в значительных пределах, демонстрируя большие величины для внутренних уровней. Результаты расчетов COP во всех случаях хорошо согласуются с экспериментом.

Другой интересной величиной является сдвиг энергетических уровней за счет релятивистских эффектов. Как видно из полученных результатов, сдвиг практически отсутствует для внешних np -уровней (при сравнении данных в релятивистском случае используется центр тяжести спин-орбитального мультиплетта). Для остальных уровней наблюдается заметно большие сдвиги, которые растут по абсолютной величине с увеличением атомного номера. Рассчитанная релятивистская поправка для $1s$ -уровня Ne 1.2 эВ хорошо согласу-

ется с величиной 1.1 эВ, полученной экстраполяцией известных из литературы поправок для С, N, O.

Таблица 6

Рассчитанные (релятивистский и нерелятивистский варианты метода nD-ADC(2)) и экспериментальные [A14] энергии ионизации атомов Ne и Xe (эВ); сдвиг (эВ) центра тяжести спин-орбитального мультиплетта за счет релятивистских эффектов; рассчитанное и экспериментальное [A14] спин-орбитальное расщепление (эВ)

Атом, оболоч.	$2s+1L_J$	ADC(2)		Эксп.	Сдвиг	Расщепление ADC(2)	
		Нерелят.	Релят.			ADC(2)	Эксп.
Ne							
1s	$^2S_{1/2}$	867.76	868.92	870.2	1.16		
2s	$^2S_{1/2}$	47.41	47.54	48.5	0.13		
2p	$^2P_{1/2}$	20.55	20.60	21.7	-0.02	0.10	0.1
	$^2P_{3/2}$		20.50	21.6			
Xe							
4d	$^2D_{3/2}$	69.73	68.02	69.5	-2.95	2.06	2.0
	$^2D_{5/2}$		65.96	67.5			
5s	$^2S_{1/2}$	21.95	23.44	23.3	1.49		
5p	$^2P_{1/2}$	12.09	13.00	13.4	0.06	1.28	1.3
	$^2P_{3/2}$		11.72	12.1			

Абсолютная ошибка релятивистского метода nD-ADC(2) по отношению к энергиям ионизации внешних атомных уровней имеет тот же порядок, что и ошибка нерелятивистского метода. Наблюдаемое увеличение расхождений между рассчитанными и экспериментальными энергиями ионизации внутренних уровней объясняется возрастанием значения эффекта релаксации для состояний с остовными дырками и недостаточно полным учетом этого эффекта в рамках используемой схемы 2-го порядка.

Полученные качественно правильные результаты подтверждают перспективность дальнейшего развития релятивистских вариантов метода ADC. Использование приближения Дирака-Фока в сочетании с приближениями ADC высших порядков для электронного и поляризационного пропагаторов должно сделать возможным более точное рассмотрение широкого круга задач, связанных со спектроскопией тяжелых элементов и спектроскопией остовных уровней.

Результаты, характеризующие методы ADC для поляризационного пропагатора

В целях установления точности разработанных приближений ADC(n), $n = 1-3$ для поляризационного пропагатора в работе проводились расчеты вертикальных энергий низших синглетных и триплетных переходов H₂O, HF, N₂ и Ne, для которых в литературе имеются данные метода ПКВ [A15]. Полученные результаты (для более чем 40 переходов) сопоставлялись с данными методов ПКВ и связанных кластеров [26].

Как следует из полученных данных, точность схемы ADC(1) (эквивалентной схеме CCS) довольно низкая: средняя ошибка относительно ПКВ составляет 1.16, а максимальная – 2.51 эВ.

Таблица 7

Энергии вертикальных возбуждений (эВ), рассчитанные методом ПКВ, и отклонения от них для методов ADC и CC; средняя ($\bar{\Delta}_{\text{abs}}$) и максимальная (Δ_{max}) абсолютные ошибки относительно данных ПКВ (эВ)^a

Переход	ПКВ	ADC(2)	ADC(3)	CC2	CCSD
H ₂ O 1 ¹ A ₁ →					
2 ¹ A ₁	9.87	-0.50	0.14	-0.42	-0.07
1 ¹ B ₁	7.45	-0.50	0.13	-0.41	-0.07
1 ¹ B ₂	11.61	-0.64	0.18	-0.56	-0.09
1 ¹ A ₂	9.21	-0.63	0.17	-0.55	-0.09
1 ³ B ₁	7.06	-0.45	0.09	-0.37	-0.08
1 ³ A ₂	9.04	-0.58	0.14	-0.50	-0.08
1 ³ A ₁	9.44	-0.44	0.10	-0.36	-0.08
2 ³ A ₁	10.83	-0.35	0.01	-0.29	-0.11
2 ³ B ₁	11.05	-0.48	0.11	-0.40	-0.09
1 ³ B ₂	11.32	-0.55	0.13	-0.47	-0.08
N ₂ 1 ¹ Σ _g ⁺ →					
1 ¹ Π _g ⁻	9.58	0.17	-0.17	0.14	0.08
1 ¹ Σ _u ⁻	10.33	0.29	-0.33	0.34	0.14
1 ¹ Δ _u	10.72	0.45	-0.37	0.52	0.18
1 ¹ Π _u	13.61	0.95	-0.23	0.93	0.40
1 ³ Σ _u ⁺	7.90	0.41	-0.19	0.44	-0.02
1 ³ Π _g	8.16	0.17	-0.29	0.15	0.06
1 ³ Δ _u	9.19	0.33	-0.27	0.36	0.07
1 ³ Σ _u ⁻	10.00	0.54	-0.29	0.58	0.19
1 ³ Π _u	11.44	0.29	-0.19	0.28	0.10
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$		0.64	0.17	0.53	0.15
Δ_{max}		1.10	0.37	0.93	0.40

^a Полный список рассчитанных систем включает также HF и Ne; базисные наборы, геометрические параметры, данные ПКВ и CC из работ [A15].

Приближения 2-го порядка обеспечивают заметно более высокий уровень точности (Табл. 7). Средняя ошибка схемы ADC(2) составляет 0.64 эВ, а схемы CC2 – 0.53 эВ. Близкие энергии индивидуальных переходов, полученные в случае методов ADC(2) и CC2, отражают практически полную теоретическую эквивалентность вычислительных процедур этих методов.

Кардинальное улучшение результатов достигается при переходе к схеме ADC(3), средняя ошибка которой составляет 0.17 эВ, а максимальная – 0.37 эВ. Близкие значения средней и максимальной ошибок наблюдаются в случае схемы CCSD. В то же время, как обсуждалось ранее, схема CCSD не является методом 3-го порядка, т.е. уровень надежности результатов в ней ниже, чем в случае ADC(3) (Табл. 2). Более точной является схема CC3 (средняя и максимальная ошибки – 0.02 и 0.18 эВ, соответственно), обеспечивающая 3-й порядок ТВ для однократных возбуждений. По сравнению с ADC(3) она, однако, более дорогостоящая в вычислительном плане: вычислительные затраты здесь масштабируются как n^7 против n^6 в схеме ADC(3), а пространство конфигураций включает $3p-3h$ -возбуждения.

Как обсуждалось выше, выражения, содержащие элементы матрицы плотности ρ и постоянной собственной энергии $\Sigma(\infty)$ в уравнениях ADC следует заменять выражениями, в которых используется улучшенное (выходящее за рамки 3-го порядка) описание упомянутых величин. В случае

ADC(3) нами вновь используется процедура вычисления $\Sigma(\infty)$ и ρ в приближении $\Sigma(\text{DEM})$. Как следует из полученных данных, такой подход действительно существенно улучшает результаты по сравнению со схемой ADC(3) с пертурбативным вычислением $\Sigma(\infty)$ и ρ . Так, например, в случае энергий возбуждений молекулы HF средняя ошибка по отношению к ПКВ уменьшается с 0.70 до 0.37 эВ.

В работе также анализируются результаты для систем CH_2 и BH , представляющих собой примеры ситуаций, в которых приближение ADC может давать неудовлетворительные результаты ввиду невыполнения условий, заложенных в основу метода, а именно, – возможности описания основного состояния в рамках обычной ТВ Релея-Шредингера. Обе молекулы имеют многоконфигурационный характер основного состояния, вследствие чего средняя точность ADC(3)-результатов здесь ниже обычной (0.38 и 0.51 эВ, соответственно).

Расчет интенсивностей электронных переходов в приближении ADC(3) пока не реализован. Максимальный уровень описания амплитуд \mathbf{f} на сегодня соответствует схеме ADC(2). Как следует из проведенного в работе анализа, иллюстрируемого данными в Табл. 8, средняя ошибка сил осцилляторов f в приближении ADC(2) по отношению к экспериментальным данным составляет $\sim 10\%$ (геометрия и базисы описаны в работе [7]). Следует заметить, что оценка точности метода по экспериментальным данным в молекулах часто затруднена сильной зависимостью рассчитанных дипольных моментов переходов от геометрических параметров, что может быть причиной наблюдаемых в некоторых случаях расхождений теоретических и экспериментальных значений. Реализация схемы ADC(3) для интенсивностей должна улучшить согласие рассчитанных и экспериментальных величин.

Таблица 8

Рассчитанные (ADC(2)) и экспериментальные силы осцилляторов f вертикальных переходов (ат. ед.). Для теоретических значений указаны координатная (L) и импульсная (V) формы, а также средняя ошибка $\bar{\Delta}$ (%) относительно экспериментальных данных

Переход	L	V	Эксп. [A16]	
Ne $1^1S \rightarrow$	$3s$	0.160	0.171	0.171
	$4s$	0.030	0.031	0.029
	$3d$	0.024	0.026	0.025
	$5s$	0.011	0.011	0.011
CO $1^1\Sigma^+ \rightarrow$	$A^1\Pi$	0.144	0.138	0.181
	$B^1\Sigma^+$	0.012	0.012	0.009
	$C^1\Sigma^+$	0.116	0.129	0.121
	$E^1\Pi$	0.075	0.079	0.074
$\bar{\Delta}$		9	10	

Результаты, характеризующие методы ADC / ISR

В целях тестирования метода ADC / ISR в работе рассчитывались дипольные моменты $\mu_n = T_{mn}$ ряда молекул в возбужденных состояниях [31]. Расчеты проводились в соответствии с (36) в приближениях ADC(1) и ADC(2). Опробовалась также комбинированная схема ADC(3/2), в которой матричные элементы \tilde{D}_{IJ} , рассчитывались как в схеме 2-го порядка, а собст-

венные вектора \mathbf{Y} определялись из уравнений ADC(3). Результаты расчетов сопоставляются с данными метода ПКВ (Табл. 9).

Результаты схемы ADC(1) / ISR существенно отличаются от данных ПКВ. Заметное улучшение согласия с ПКВ наблюдается на уровне схемы ADC(2) / ISR, где описываемые во 2-м порядке ТВ матричные элементы \tilde{D}_{IJ} комбинируются с векторами \mathbf{Y} , найденными из уравнений ADC(2). Схема ADC(3/2) / ISR позволяет получать результаты, которые находятся в отличном согласии с данными ПКВ (средняя абсолютная ошибка составляет $0.04 D$, а максимальная ошибка – $0.1 D$). Хорошая точность результатов в приближении ADC(3/2) / ISR свидетельствует, в частности, о том, что описание 2-го порядка ТВ для матричных элементов \tilde{D}_{IJ} является уже вполне удовлетворительным, и ошибка в описании свойств возбужденных состояний на уровне схемы ADC(2) связана, в основном, с недостаточным качеством собственных векторов.

Таблица 9

Дипольные моменты в возбужденных состояниях $\mu_n(D)$, рассчитанные методами ADC и ПКВ (стандартная геометрия, базис 3-21G); средняя ($\bar{\Delta}_{\text{abs}}$) и максимальная (Δ_{max}) абсолютные ошибки относительно ПКВ (D)

Система, состояние	ПКВ	ADC(1)	ADC(2)	ADC(3/2)	
H_2O	1^1B_1 $1b_1-a_1$	0.17	0.76	0.35	0.24
	1^1A_2 $1b_1-b_2$	-0.19	0.27	0.01	-0.15
	2^1A_1 $3a_1-a_1$	0.50	1.15	0.72	0.60
	1^1B_2 $3a_1-b_2$	0.24	0.64	0.45	0.26
	2^1B_2 $1b_2-a_1$	-0.54	-0.24	-0.44	-0.52
	1^3B_1 $1b_1-a_1$	0.15	0.69	0.32	0.22
	1^3A_1 $3a_1-a_1$	0.59	0.80	0.68	0.61
	1^3A_2 $1b_1-b_2$	-0.12	0.22	0.03	-0.08
	1^3B_2 $3a_1-b_2$	0.37	0.32	0.42	0.39
	HF	$1^1\Pi$ $1\pi-\sigma$	-1.80	-2.42	-2.07
$1^1\Sigma^+$ $3\sigma-\sigma$		-1.28	-2.13	-1.66	-1.31
$1^3\Pi$ $1\pi-\sigma$		-1.82	-2.34	-2.06	-1.87
$1^3\Sigma^+$ $3\sigma-\sigma$		-1.65	-1.54	-1.68	-1.65
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$			0.43	0.18	0.04
Δ_{max}			0.85	0.38	0.10

В целях более полной иллюстрации возможностей метода ADC(2) / ISR в работе были рассчитаны дипольные моменты в низших возбужденных состояниях паранитроанилина [31] (Рис. 4).

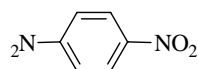


Рис. 4 Молекула паранитроанилина (ПНА)

Представляющая собой прототип типичных "пуш-пульных" хромофоров молекула паранитроанилина (ПНА) сочетает в своей структуре донорную (NH_2) и акцепторную (NO_2) группы, которые соединены друг с другом посредством сопряженной бензольной π -системы. Для такой организации характерным является наличие внутримолекулярного переноса заряда и больших значений дипольного момента. Так, хорошо известно, что дипольный момент ПНА в основном состоянии составляет $\sim 6 D$ и возрастает до 14-15 D

при возбуждении в состоянии S_3 (2^1A_1). Согласно нашим расчетам (расширенный вариант приближения ADC(2), учитывающий блок C_{22} в 1-м порядке ТВ; базис 6-31G; геометрия, оптимизированная в рамках C_{2v} -группы на уровне V3LYP/cc-pVDZ), дипольный момент этого состояния составляет $16.0 D$. Поскольку по оценке, полученной в приближении ADC(1), понижение μ_n за счет неучтенной неплоскости NH_2 -группы составляет $\sim 0.7 D$, ожидаемый дипольный момент C_s -структуры ПНА в S_3 -состоянии должен составить $\sim 15.3 D$, что отлично согласуется с экспериментальными данными. Рассчитанное для состояния T_3 значение дипольного момента ПНА составляет $11.7 D$ также хорошо согласуется с экспериментальной оценкой $11 D$. Проведенный в приближении ADC(1) тест базисного набора показывает, что использованный базис 6-31G дает при расчете дипольных моментов низших возбуждений ПНА практически те же результаты, что и базис 6-31+G, включающий диффузные функции. Таким образом, рассчитанные μ_n не должны заметно меняться при переходе к расширенным базисам.

Расчет свойств второго порядка: поляризуемость

Расчет тензора поляризуемости (Табл. 10) может служить примером применения теории поляризационного пропагатора в приближении ADC(2) для расчета свойств второго порядка.

Таблица 10

Рассчитанные (ADC(2) / d-aug-cc-pVTZ; стандартная геометрия) и экспериментальные значения поляризуемости α (ат. ед.), изотропической поляризуемости $\bar{\alpha}$ (ат. ед.) и анизотропии поляризуемости $\Delta\alpha$ (ат. ед.)

Система	ADC(2)			Эксп. [A17]			
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$
Ne	2.79	2.79	2.79	2.79		2.67	
CO	11.89	11.89	17.32	13.70	5.43	13.08	3.59
N ₂	10.07	10.07	15.15	11.76	5.08	11.74	4.45
HF	5.53	5.53	6.83	5.96	1.30	5.60	1.33
H ₂ O	9.76	10.40	10.17	10.11	0.56	9.83	0.67
CH ₄	16.57	16.57	16.57	16.57		17.27	
C ₂ H ₄	22.54	24.91	35.35	27.60	11.81	27.82	11.31

Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными и указывают на перспективность данного подхода для расчета других линейных и нелинейных свойств (констант экранирования и спин-спинового взаимодействия ЯМР, гиперполяризуемостей и т. д.).

Четвертая глава "Неэмпирическое квантовохимическое исследование спектров основных возбуждений формальдегида" посвящена расчетам $C1s$ - и $O1s$ -возбужденных состояний H_2CO с использованием разработанных методов на основе теории ФГ и некоторых стандартных квантовохимических подходов.

Достигнутый в последнее десятилетие прогресс в области источников мягкого монохроматического рентгеновского излучения позволил получить К-спектры H_2CO высокого разрешения, которые содержат большой объем новых данных, характеризующих электронные переходы и сопровождающую их ядерную динамику [A18]. В целях решения поставленных работами [A18] задач, а также опробования разработанных теоретических подходов, нами было проведено подробное исследование спектров $C1s$ - и $O1s$ -возбуждений H_2CO [18, 23, 29]. Расчеты проводились с использованием метода поляриза-

ционного пропэгатора в приближении ADC(2); на отдельных стадиях также применялись методы ХФ для открытых оболочек (ROHF) и MRCI. Исследование вибронной структуры спектров проводилось в рамках модели линейного вибронного взаимодействия (LVC) [A19].

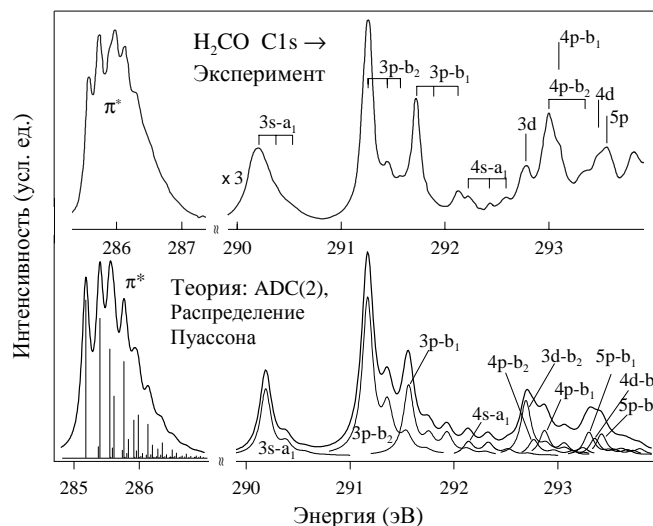


Рис. 5 Теоретический и экспериментальный $C1s$ -спектры H_2CO

В расчетах воспроизведены π^* -валентные и большое число ридберговских переходов. Рассчитанные $C1s$ - и $O1s$ -спектры возбуждений H_2CO находятся в отличном качественном согласии с экспериментальными данными (Рис. 5 и б), что позволяет провести надежное отнесение экспериментальных спектров. Результаты расчетов подтверждают сделанные ранее отнесения $C1s$ -спектра. В то же время нами обнаружен ряд различий, касающихся природы $C1s$ - и $O1s$ -ридберговских возбуждений, что указывает на необходимость пересмотра предшествующих отнесений $O1s$ -ридберговских переходов. В отличие от случая $C1s$ -возбуждений, наибольшую интенсивность в $O1s$ -спектре имеют не np -, а nd - возбуждения (Рис. б).

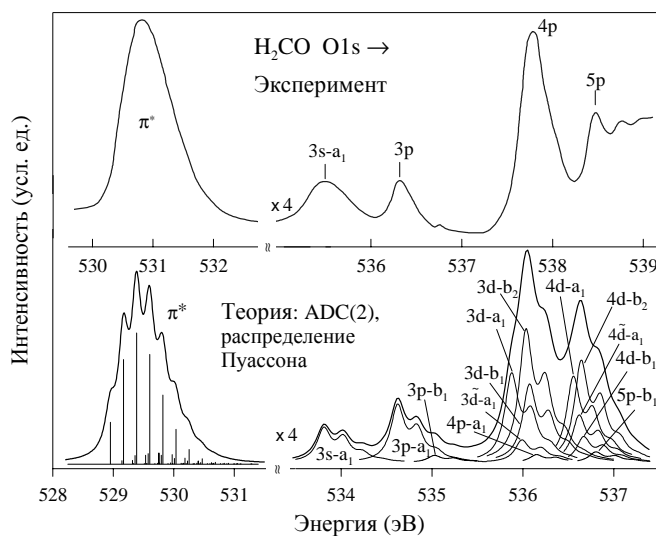


Рис. 6 Теоретический и экспериментальный $O1s$ -спектры H_2CO

В работе подтверждены предшествующие теоретические данные о существовании низколежащего двукратно-возбужденного состояния ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$. В целях дальнейшего изучения этого состояния в работе впервые проведено рассмотрение его поверхности потенциальной энергии (ППЭ), а также ППЭ соседних состояний ${}^1B_1(C1s \rightarrow \pi^*)$ и ${}^1A_1(C1s \rightarrow 3s)$. Во всех случаях рассчитывались равновесные геометрические параметры, а в найденных стационарных точках проводился колебательный анализ.

Полученные данные подтверждают, что состояние 1B_2 характеризуется двукратно-возбужденной конфигурацией $(2p-2h) C1s, n \rightarrow \pi^{*2}$, стабильность которой обусловлена наличием внутримолекулярного переноса заряда в H_2CO , эффективно экранирующего остовную дырку. Вертикальная и адиабатическая энергии возбуждения для данного состояния составляют 288.5 и 286.7 эВ, соответственно. Наши расчеты (ROHF, базис C,O: (9s5p), H: (4s), дополненный поляризационными и диффузными функциями [18]) предсказывают для H_2CO в состоянии ${}^1B_2(2p-2h)$ стабильную пирамидальную равновесную структуру с валентным углом близким к 107° и барьером инверсии 0.28 эВ. Рассчитанная длина CO-связи составляет 1.390 Å. Показано (MRCI с учетом энергий нулевых колебаний (ZPVE), рассчитанных на уровне ROHF), что состояние ${}^1B_2(2p-2h)$ является связанным по отношению ко всем возможным процессам диссоциации и перегруппировки. Низшая энергия диссоциации H_2CO в состоянии 1B_2 (реакция $H_2CO^* \rightarrow H_2 + CO^*$) составляет 0.29 эВ (6.69 ккал/моль). Высокая стабильность состояния ${}^1B_2(2p-2h)$ может быть также объяснена близостью его электронной структуры к структуре первого однократно-возбужденного состояния ${}^2A''(n)$ нитроксил-радикала $H_2NO\cdot$, являющегося Z+1-аналогом H_2CO в состоянии ${}^1B_2(2p-2h)$.

При использовании того же подхода охарактеризована структура и стабильность состояний ${}^1B_1(C1s \rightarrow \pi^*)$ и ${}^1A_1(C1s \rightarrow 3s)$. В молекуле H_2CO состоянии ${}^1B_1(C1s \rightarrow \pi^*)$ имеет квазипланарное строение: высота барьера, разделяющего два эквивалентных минимума неплоской структуры, недостаточна, чтобы считать найденные структуры самостоятельными конформерами. В отличие от состояний ${}^1B_2(2p-2h)$ и ${}^1B_1(C1s \rightarrow \pi^*)$, состояние ${}^1A_1(C1s \rightarrow 3s)$ оказывается термодинамически нестабильным, так как может диссоциировать на H_2C и O. Обнаруженная возможность диссоциации, вероятно, является причиной уширения соответствующей полосы в спектре фотопоглощения (Рис. 5). Для низшего O1s-возбужденного состояния ${}^1B_1(O1s \rightarrow \pi^*)$ также предсказано (ROHF+ZPVE) неплоское строение H_2CO [29].

Поскольку структурные искажения H_2CO при переходе в возбужденные C1s- и O1s-состояния ${}^1B_1(\pi^*)$ могут рассматриваться как результат вибронного взаимодействия этих состояний с вышележащими ${}^1A_1(3s)$ -состояниями посредством b_1 -моды ($B_1 \times b_1 \times A_1$), в работе была построена соответствующая линейная вибронная модель для изучения данного эффекта. В случае C1s-возбуждений модель включала также состояние ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$ и ридбергово состояние ${}^1A_2(3d)$ в целях учета неплоского строения H_2CO в состоянии ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$. Параметры моделей были получены из неэмпирических расчетов.

При использовании построенных моделей в работе проведены расчеты вибронных спектров. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными спектрами и показывают, что сложная тонкая структура π -резонансов обусловлена возбуждением мод внеплоскостного колебания симметрии b_1 и может быть воспроизведена только при учете вибронного

взаимодействия. В области полосы состояния ${}^1A_1(3s)$ вибронное взаимодействие вносит вклад в уширение спектральных линий.

Из-за низкой силы осциллятора переход $C1s, n \rightarrow \pi^{*2}({}^1B_2)$ не проявляется в теоретическом спектре. Полученные результаты, однако, свидетельствуют, что его вибронное связывание с соседними состояниями приводит к эффекту заимствования интенсивности соответствующих дипольно-разрешенных переходов [${}^1B_1(\pi^*)$ и ${}^1A_1(3s)$]. Это позволяет надеяться, что при специально подобранных условиях проведения эксперимента двукратно-возбужденное состояние ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$ в будущем может быть обнаружено экспериментально.

Пятая глава "Неэмпирическое квантовохимическое исследование ионизации и возбуждений гетероциклических соединений" посвящена расчетам с использованием разработанных методов ADC и некоторых стандартных квантовохимических подходов спектров ионизации и возбуждения внешне- и внутривалентных уровней ключевых гетероароматических молекул фурана, пиррола, тиофена и селенофена (Рис. 7), спектров ионизации 2- и 3-галогенпроизводных (Cl, Br, I) тиофена, спектров ионизации нуклеиновых оснований (пурина, пиримидина, цитозина, тимина, аденина гуанина) и некоторых других гетероциклических молекул.

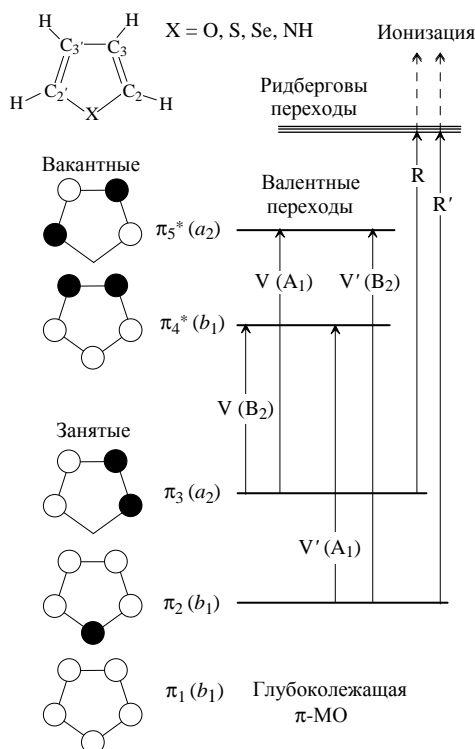


Рис. 7 Пятичленные ароматические гетероциклы фуран (X = O), тиофен (X = S), селенофен (X = Se), пиррол (X = NH): геометрия, низколежащие возбуждения и ионизация с участием π -МО

Спектры ионизации фурана, тиофена, селенофена и пиррола

Рассчитанные методом ADC(3) (базис 6-311G*, геометрия по данным метода MP2 (ТВ Мёллера-Плессета 2-го порядка)) спектры ионизации фурана, тиофена, селенофена и пиррола хорошо согласуются с эксперименталь-

ными данными [A20] (в качестве общего примера на Рис. 8 приведен спектр фурана). Для внешневалентных вертикальных энергий ионизации средняя ошибка расчетов относительно экспериментальных данных составляет ~ 0.2 эВ, а максимальная не превышает 0.5 эВ, что позволяет провести достаточно надежное отнесение наблюдаемых спектров.

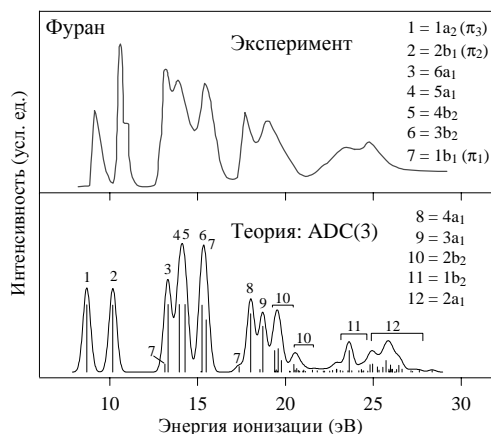


Рис. 8 Теоретический и экспериментальный [A20] фотоэлектронные спектры фурана

Как следует из полученных результатов, для рассматриваемых молекул одноэлектронная картина ионизации выполняется для всей внешневалентной области, за исключением наиболее глубоколежащей орбитали $4a_1$ (здесь и далее – нумерация молекулярных орбиталей (МО) после отбрасывания К-, L- и M-оболочек). Общим отклонением от одноэлектронной картины ионизации является снижение интенсивности перехода $3b_1(\pi_1)^{-1}$ ($0.4 \leq P \leq 0.7$) и появление связанных с МО $3b_1(\pi_1)$ шэйк-ап (а в случае фурана также и шэйк-даун) сателлитов в прилегающих к основной линии областях спектра.

В более высокоэнергетической части спектра орбитальная картина ионизации перестает выполняться, что делает невозможным наблюдение переходов, связанных с ионизацией отдельных орбиталей. В спектре наблюдается плотная структура сателлитных линий, отражающая сложные реорганизационные процессы и эффекты КВ, имеющие место в данной области энергий. Выше 20 эВ в спектрах ионизации рассматриваемых молекул преобладают переходы с конфигурацией конечного состояния $2h-1p$.

Одним из важных различий между спектрами обсуждаемых молекул является уменьшение энергетического интервала между низшими переходами $2a_2(\pi_3)^{-1}$ и $4b_1(\pi_2)^{-1}$ в ряду фуран, пиррол, тиофен, селенофен, который, согласно результатам ADC(3), составляет 1.48, 0.74, 0.30 и 0.04 эВ, соответственно. Отмеченная тенденция обусловлена уменьшением в рассматриваемом ряду энергии ионизации орбитали π_2 (связанной с НП гетероатома) при сравнительной стабильности орбитали π_3 (описывающей связывание атомов C_α - C_β).

При сближении соответствующих катионных состояний ${}^2A_2(\pi_3^{-1})$ и ${}^2B_1(\pi_2^{-1})$ вероятным становится их вибронное взаимодействие посредством колебательных мод симметрии b_2 ($A_2 \otimes b_2 \otimes B_1 \supset A_1$). Анализ фотоэлектронных спектров высокого разрешения действительно позволяет найти характерные черты присутствия вибронных эффектов: полосы ${}^2B_1(\pi_2^{-1})$ в пирроле и тиофене имеют заметно большую ширину, чем в фуране, а также характеризу-

ются отсутствием разрешенной колебательной структуры [11]. Поскольку в литературе отсутствовало объяснение данному обстоятельству, нами было предпринято исследование вибронной структуры полос ионизации ${}^2A_2(\pi_3^{-1})$ и ${}^2B_1(\pi_2^{-1})$ в фуране, пирроле и тиофене [11]. Расчеты проводились в рамках LVC-модели [A19], параметры которой определялись из неэмпирических расчетов. Вибронные константы для всех полносимметричных (a_1) и связывающих (b_2) колебательных мод находились по данным расчетов в приближении OVGf (внешневалентный метод ФГ) [A21], а частоты колебаний и нормальные координаты в основном состоянии – по данным MP2-расчетов.

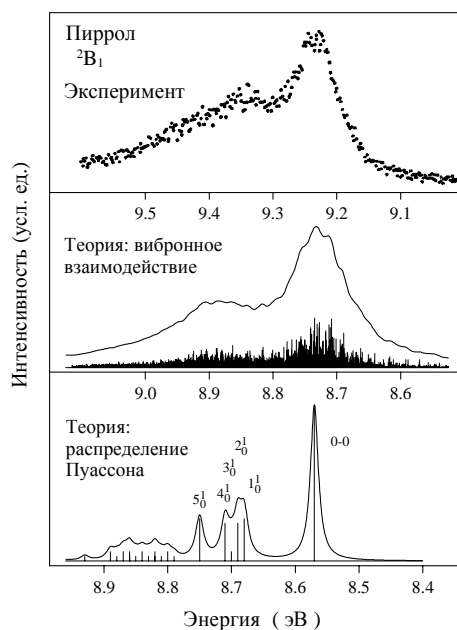


Рис. 9 Теоретический и экспериментальный [A22] спектры ${}^2B_1(\pi_2^{-1})$ -фотоэлектронной полосы пиррола

Как следует из полученных данных, в рассматриваемых молекулах вдоль большинства b_2 -мод имеется "умеренное" вибронное взаимодействие состояний 2A_2 и 2B_1 , при котором адиабатическая поверхность нижнего состояния 2A_2 не образует двойного минимума; сила неадиабатических эффектов в большей степени зависит от энергетического интервала между состояниями 2A_2 и 2B_1 , определяющего минимальную энергию конического пересечения (КП) соответствующих ППЭ относительно минимума верхнего состояния 2B_1 (по данным расчетов в рамках LVC-модели 0.51, 0.04 и 0.01 эВ в фуране, пирроле и тиофене, соответственно). Поскольку адиабатическое приближение перестает выполняться в непосредственной близости и выше точки КП, для полос ионизации ${}^2B_1(\pi_2^{-1})$ в пирроле и тиофене можно ожидать значительных неадиабатических эффектов. Результаты расчета вибронных спектров полностью подтверждают данное наблюдение.

В то время как расчеты предсказывают лишь отдельные возбуждения неполносимметричных b_2 -мод в прогрессиях 2A_2 -состояний (в спектрах хорошо видны возбуждения одного кванта низкочастотной моды ν_{10}), спектр полосы ионизации ${}^2B_1(\pi_2^{-1})$ несет более выраженный отпечаток вибронных эффектов, которые наиболее ярко проявляются в пирроле и тиофене. Так, в случае пиррола (Рис. 9) расчет спектра без учета вибронного взаимодействия

(интенсивности описываются распределением Пуассона) не в состоянии даже на качественном уровне правильно передать форму экспериментальной спектральной огибающей. Только учет вибронного взаимодействия позволяет получить спектр, хорошо согласующийся с экспериментальными данными. Как хорошо видно из Рис. 9, спектр в данном случае имеет чрезвычайно сложную организацию и состоит из большого числа вибронных переходов, суммарный эффект которых состоит в сглаживании структуры спектральной огибающей и увеличении диффузности спектра в целом. Спектр полосы ${}^2B_1(\pi_2^{-1})$ в тиофене является еще более диффузным и также может быть объяснен лишь с учетом вибронного взаимодействия состояний ${}^2A_2(\pi_3^{-1})$ и ${}^2B_1(\pi_2^{-1})$. Еще более сильные неадиабатические эффекты предсказаны для селенофена, где зазор между обсуждаемыми состояниями практически отсутствует.

Спектры ионизации 2- и 3-галогенпроизводных (Cl, Br, I) тиофена

Влияние заместителя на электронную структуру пятичленных ароматических гетероциклов хорошо прослеживается на примере изучавшихся нами в работе спектров ионизации 2- и 3-галогенпроизводных (Cl, Br, I) тиофена [19, 20, 25].

Рассматривая более подробно в качестве примера фотоэлектронный спектр 2-хлортиофена (Рис. 10), легко заметить, что он имеет много общего со спектрами незамещенных пятичленных гетероциклов (Рис. 8). Состав и интерпретация основных спектральных областей здесь практически те же, что и в случае незамещенных систем. Отличие составляет интервал 11-15 эВ, в котором дополнительно появляются полосы переходов $2a''^{-1}$ и $12a''^{-1}$, связанных с ионизацией 2p-НП хлора. На качественном уровне рассчитанные спектры хорошо воспроизводят данные эксперимента и без труда могут быть использованы для интерпретации последнего (Рис. 10). Спектры ионизации внешне- и внутривалентных оболочек бром- и йод- замещенных тиофенов, полученные с использованием синхротронного излучения, напоминают спектры хлортиофена [20, 25]. Результаты расчетов здесь также хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют однозначно интерпретировать наблюдаемые спектры.

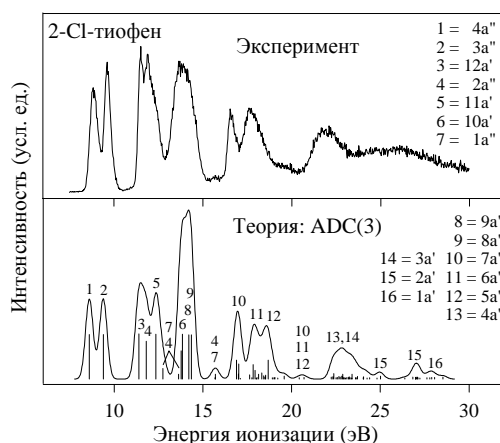


Рис. 10 Теоретический и экспериментальный [19] фотоэлектронные спектры 2-хлортиофена

Различия в электронной структуре замещенных тиофенов хорошо видны при сопоставлении вертикальных энергий ионизации отдельных уровней (Рис. 11).

В наибольшей степени от природы заместителя зависят орбитали 12a' и 2a'', представляющие НП галогена. Их энергии уменьшаются от хлора к йоду. Выраженный атомный характер орбиталей 12a' и 2a'' подтверждается результатами изучения углового распределения фотоэлектронов [19, 20, 25]. Вклад атома галогена во внешнюю π_3 -орбиталь является довольно заметным и возрастает от хлортиофена к йодтиофену. Влияние заместителя на следующую π_2 -орбиталь значительно меньше. Хорошо видно, что энергии π_2 - и π_3 -орбиталей значительно меньше зависят от природы заместителя, чем от его положения в цикле. В 3-замещенных тиофенах π_2 - и π_3 -орбитали имеют практически ту же энергию, что и в тиофене. В то же время, в 2-замещенных тиофенах π_3 -орбитали лежат выше, а π_2 -орбитали ниже, чем в тиофене. Такое поведение, очевидно, является результатом большего возмущающего эффекта заместителя на π -систему при его нахождении в 2-положении (α) по сравнению с 3-положением (β).

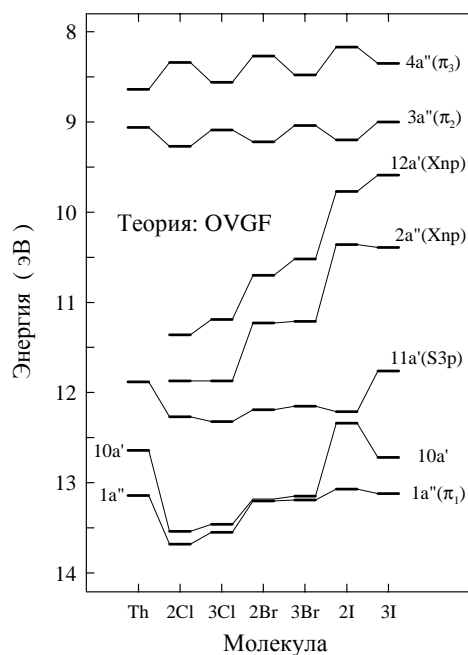


Рис. 11 Корреляционная диаграмма одноэлектронных уровней тиофена (Th) и его 2- и 3-X-производных (X = Cl, Br, I)

Важной чертой МО, связанных с атомом галогена, является сильная зависимость их энергий от природы галогена. Уменьшение энергии $2p$ -ионизации в ряду галогенов позволяет объяснить сильное смешивание вкладов атомов серы и йода в случае МО 10a' и 11a' 2-йодтиофена, которое отсутствует в других галогентиофенах. Вероятность такого смешивания резко возрастает в йодтиофене, поскольку $5p$ -орбиталь йода по энергии (10.46 эВ) вплотную приближается к $3p$ -орбитали серы (10.36 эВ). На корреляционной диаграмме результат данной ситуации отражается в скачкообразном изменении энергий ионизации орбиталей 10a' и 11a' при переходе к 2-йодтиофену.

Другой особенностью йодтиофена является вероятность проявления связанных с атомом йода релятивистских эффектов.

Проведенные нами релятивистские ХФ-расчеты подтверждают наличие таких эффектов для изолированного атома йода. Так, для внешних $5p$ -орбиталей йода расчеты предсказывают спин-орбитальное расщепление 1.14 эВ при релятивистском сдвиге центра тяжести орбитального мультиплетта 0.01 эВ. Орбиталь $5s$ характеризуется заметно большим релятивистским сдвигом (1.52 эВ), а также более выраженным сжатием электронной плотности. Эффекты становятся сильнее при переходе к оболочкам с $n = 4$ и более глубоко лежащим атомным уровням.

В молекулах 2- и 3-йодтиофена релятивистские эффекты изучались при помощи релятивистского метода ХФ в приближения Дугласа-Кролла. Весьма неожиданно релятивистские сдвиги для большинства валентных уровней в молекулах йодтиофена оказались пренебрежимо малы. Исключением является орбиталь $4a'$, имеющая выраженный характер $5s$ -орбитали йода. Рассчитанный релятивистский сдвиг для $4a'$ -орбитали (0.99 и 1.05 эВ в 2- и 3-йодтиофене, соответственно) хорошо согласуется с результатами атомных расчетов (см. выше). Интересным представляется также тот факт, что расщепление $5p$ -уровней, наблюдаемое в атоме, практически не проявляется в молекулярных расчетах. Данный результат указывает на доминирование в йодтиофене эффекта молекулярного поля (снятия вырождения уровней за счет понижения симметрии системы) над релятивистскими эффектами.

Спектры электронных возбуждений пиррола, фурана и тиофена

В валентной области электронный спектр пятичленных гетероциклов образован четырьмя низколежащими переходами валентного π - π^* -типа $V(^1B_2)$, $V(^1A_1)$, $V(^1A_1)$ и $V(^1B_2)$, а также ридберговыми сериями R и R', сходящимися к низшим потенциалам ионизации $^2A_2(1a_2^{-1})$ и $^2B_1(2b_1^{-1})$, соответственно (Рис. 8). Области возбуждений разных типов в значительной мере перекрываются друг с другом, что обуславливает высокую плотность состояний уже в энергетически низшей части спектра. Это существенно повышает вероятность неадиабатических и вибронных эффектов, на присутствие которых указывает сложный вид спектральной огибающей с нерегулярной и слабо выраженной вибронной структурой. До начала наших исследований [8, 9, 27, 33, 34] удовлетворительная интерпретация спектров рассматриваемых молекул отсутствовала, вопрос о вибронной природе спектров не ставился, а все предшествующие теоретические работы были ограничены рассмотрением лишь вертикальных переходов.

Расчеты электронных спектров фурана, пиррола и тиофена проводились при использовании метода ADC(2) для поляризационного пропагатора, базисных наборов cc-pVDZ, дополненных диффузными функциями. Ядерная динамика рассматривалась в рамках линейной вибронной модели [A19].

Рассчитанные в работе методом ADC(2) энергии и силы осцилляторов вертикальных переходов фурана, пиррола и тиофена, хорошо согласуются с данными более точного метода CCSD (и практически эквивалентного ему метода SAC-CI) [A23]. Среднее абсолютное отклонение для более чем 80 переходов в трех молекулах, составляет 0.25 эВ. Цитируемые здесь CCSD (SAC-CI)-расчеты [A23] были опубликованы позднее наших работ [8, 9]. Поэтому они подтверждают полученные нами результаты и сделанные отнесения. Работы [A23] по ряду вопросов, касающихся переходов валентного типа, подтверждают ранее высказанную нами критику результатов метода CASPT2 [A24]. Рассчитанные нами спектры (ADC(2), LVC-модель без учета

вибронного взаимодействия) с точностью до небольшого общего сдвига хорошо воспроизводят основные черты соответствующих спектров фотопоглощения (на Рис. 12 в качестве примера приведены результаты для фурана). Полученное согласие указывает на то, что используемый подход правильно воспроизводит относительные положения и интенсивности основных электронных переходов.

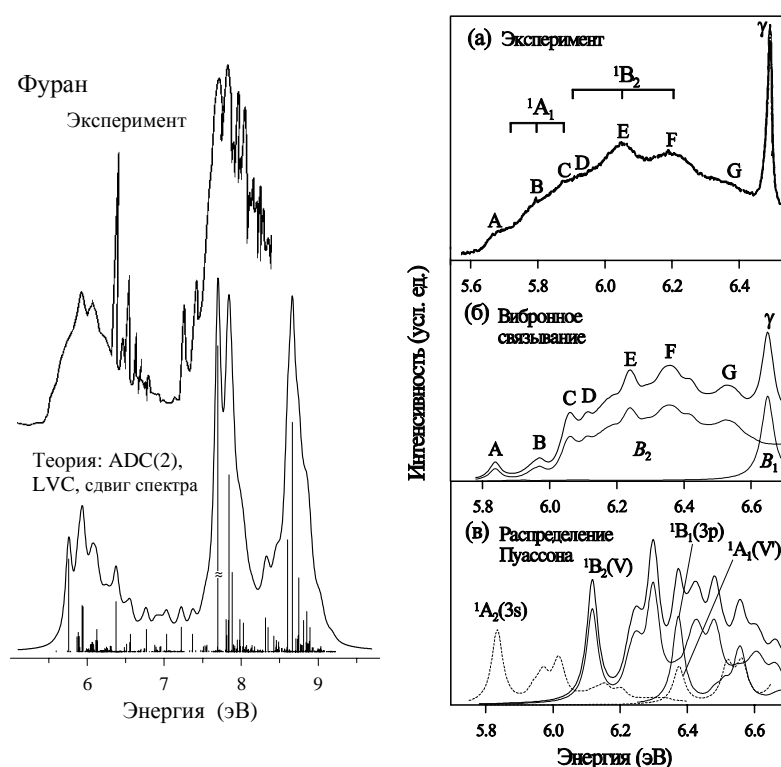


Рис. 12 Экспериментальный [A25] и теоретический спектры фотопоглощения фурана (в рамке приведен фрагмент нижней полосы)

Для более корректного анализа спектров необходим учет вибронных взаимодействий. В качестве примера в работе подробно рассматривается первый максимум фотопоглощения в фуране в диапазоне 5.6-6.5 эВ (Рис. 12). Наблюдаемый спектр диффузный и практически лишен колебательной структуры. Согласно результатам проведенных в работе расчетов методами ADC(2), EOM-CCSD и MRCI, к рассматриваемой области относятся состояния ${}^1A_2(3s)$, ${}^1B_2(V)$, ${}^1B_1(3p)$ и ${}^1A_1(V)$, высокая плотность которых создает предпосылки для их вибронного взаимодействия.

Для установления механизмов вибронного взаимодействия между обсуждаемыми состояниями фурана в работе проведено исследование соответствующих ППЭ. Методом EOM-CCSD определен и исследован ряд стационарных точек. Установлено, что в состояниях валентного типа ${}^1B_2(V)$ 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 [27].

Показано, что искажение молекулярной структуры в состоянии ${}^1B_2(V)$ происходит за счет вибронного взаимодействия с вышележащим состоянием ${}^1A_1(V')$. Установлено также наличие взаимодействия 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 (многоконфигурационный зависящий от времени метод Хартри) [A26]. Рассчитанный с учетом вибронного взаимодействия спектр [33] хорошо согласуется с экспериментальным (Рис. 12). 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 нижней 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 описываемой части спектра.

Результаты расчета изменения заселенности возбужденных состояний после первоначального перехода фурана в состояние ${}^1B_2(V)$ свидетельствуют о наличии процесса сверхбыстрой внутренней конверсии в нижнее возбужденное состояние ${}^1A_2(3s)$ за время ~ 25 фсек. 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.

Выраженные вибронные и неадиабатические эффекты, часть из которых аналогична рассмотренным выше, установлены в спектрах возбуждений тиофена [34] и предсказаны для пиррола.

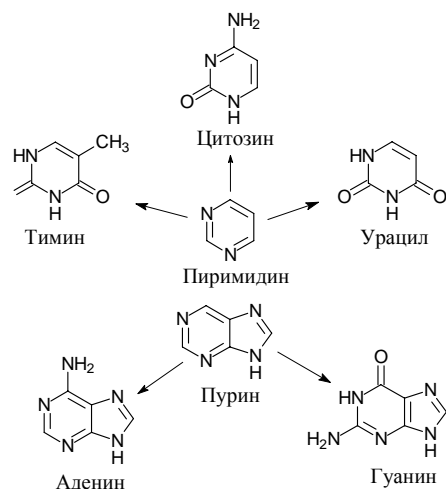


Рис. 13 Молекулы пурина и пириимидина и их производные нуклеиновые основания

Фотоэлектронные спектры оснований нуклеиновых кислот

Фотоэлектронные спектры азотистых оснований нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) – производных пириимидина (тимин, цитозин и урацил) и пурина (аденин и гуанин) (Рис. 13) исследовались в последние годы в Синхротронном центре Дэрсбюри (Великобритания), где применение современных источников возбуждения впервые сделало возможным регистрацию спектров в диапазоне, охватывающем ионизацию внешне- и внутривалентных уровней. Полученные спектры являются уникальным источником информации, относящейся к электронному строению рассматриваемых систем, структуре их электронных уровней во всей валентной области, роли многоэлектронных эффектов, путях обмена и переноса энергии. В рамках теоретической поддержки проводившихся в Дэрсбюри исследований в работе проведено теоретическое исследование фотоэлектронных спектров пурина и пириимидина, а также связанных с ними нуклеиновых оснований (НО). В расчетах учитывались все основные таутомерные формы рассматриваемых НО, которые могут иметь значение для формирования спектров в условиях эксперимента. Полученные при использовании приближений ADC(3) и OVGf результаты использовались для интерпретации экспериментальных данных.

Полученные теоретические данные хорошо согласуются с результатами эксперимента, позволяют объяснить природу большинства фотоэлектронных пиков и максимумов, наблюдаемых в спектрах, сделать новые отнесения (в качестве примера на Рис. 14 анализируется спектр аденина).

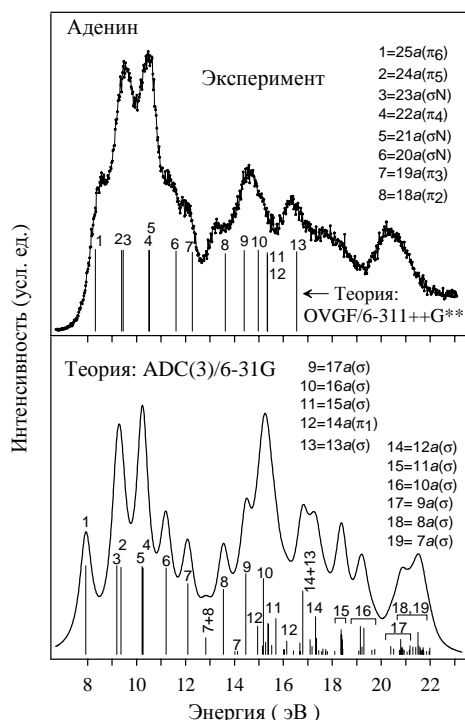


Рис. 14 Теоретический и экспериментальный [40] фотоэлектронные спектры аденина

В области нескольких низших внешневалентных потенциалов ионизации спектры НО удовлетворительно описываются в рамках одноэлектронного приближения. Здесь хорошее согласие с экспериментом обеспечивает уже более простой метод OVGf, высокая вычислительная эффективность которого позволяет использовать в расчетах большие базисные наборы. Согласие с экспериментом улучшается при расширении базиса.

В верхней части внешневалентной области фотоэлектронных спектров рассмотренных НО (12-18 эВ) наблюдаются многочисленные отклонения от одноэлектронной картины ионизации. Особенно сильные реорганизационные эффекты здесь имеют место для переходов, связанных с внутренними π -орбиталями, в случае которых вместо основных линий в спектрах наблюдается ряд разнесенных по энергии менее интенсивных переходов, характеризующихся смешением конфигураций h - и $2h-1p$ -типов. Похожие эффекты отмечаются также для некоторых глубоколежащих орбиталей неподеленных пар гетероатомов. Корреляционные эффекты становятся гораздо более сильными во внутривалентной области спектров, где все спектральные максимумы состоят из большого числа различных многоэлектронных сателлитов. Последние лишь на основании небольших вкладов $1h$ -конфигураций могут быть связаны с ионизацией тех или иных орбиталей.

В работе, таким образом, впервые дана наиболее полная систематическая интерпретация фотоэлектронных спектров внешне- и внутривалентного диапазона наиболее важных пуриновых и пиримидиновых НО. Кроме того, еще раз продемонстрировано уникальное положение метода ADC(3) среди квантовохимических подходов, которое позволяет при ограниченных вычис-

лительных затратах получать надежные теоретические данные для уверенной интерпретации спектров достаточно больших гетероциклических молекул.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

I. Развита общий подход к решению широкого круга задач квантовой химии и молекулярной спектроскопии, основанный на теории функций Грина, приближении алгебраического диаграммного построения (ADC) и формализме промежуточных состояний (ISR).

1. Разработано семейство неадаптивных методов $ADC(n)$, $n = 2, 3$ для электронного пропагатора (одночастичной функции Грина) для расчета энергий ионизации и сродства к электрону, а также соответствующих спектральных интенсивностей с точностью до третьего порядка теории возмущений и масштабированием вычислительных затрат относительно числа орбиталей m не выше m^5 .
2. Разработано семейство методов $ADC(n)$, $n = 1-3$ для поляризованного пропагатора (функции Грина частицы-дырки) для расчета энергий электронных возбуждений и соответствующих моментов переходов с точностью до третьего порядка теории возмущений и масштабированием вычислительных затрат не выше m^6 .
3. Сформулирован расширенный подход ADC, использующий формализм промежуточных состояний (ISR), для изучения линейных и нелинейных свойств систем в основном, возбужденном и ионном состояниях. В рамках подхода ADC / ISR разработаны методы:
 - третьего порядка для расчета дипольных моментов в основном состоянии;
 - второго порядка для расчета дипольных моментов в электронно-возбужденных состояниях;
 - второго порядка для расчета поляризуемости.
4. Показана возможность обобщения методов ADC и ADC / ISR на релятивистский случай. Разработан релятивистский вариант метода ADC(2) для расчета спектров ионизации в приближении Дирака-Фока.
5. Развита методы компьютерного представления, генерирования и анализа диаграмм Фейнмана и Голдстоуна, позволяющие разрабатывать схемы ADC высших порядков для пропагаторов произвольного типа.

II. Установлены основные характеристики разработанных методов ADC и ADC / ISR путем сравнения результатов для ряда прототипных систем с данными методов полного конфигурационного взаимодействия, связанных кластеров и эксперимента.

- Получены оценки точности методов, свидетельствующие, в частности, что средняя ошибка схем ADC(3) по отношению к энергиям ионизации и возбуждения электронов валентных уровней не превышает 0.2-0.3 эВ.
- Показана важная роль улучшенного описания элементов одночастичной матрицы плотности в выражениях схем ADC и ADC / ISR для повышения точности результатов.
- Установлено, что схемы ADC(2) обеспечивают достаточную точность результатов для большинства задач, связанных с вычислением интенсивностей электронных переходов и зависящих от них свойств.

III. Разработанные методы успешно апробированы на задачах спектроскопии остовных уровней формальдегида и спектроскопии валентных уровней гетероциклических молекул.

1. Исследованы спектры остовных возбуждений формальдегида.

– Обнаружен ряд важных различий, касающихся ридберговских $C1s$ - и $O1s$ -возбуждений: основная интенсивность в $O1s$ -спектре, в отличие от $C1s$ -спектра, передается не np -, а nd -возбуждениями. Предложены новые отнесения.

– Подтверждено, что низколежащее $C1s$ -состояние 1B_2 характеризуется двукратно-возбужденной конфигурацией $C1s, n \rightarrow \pi^{*2}$. Предсказано, что состояние ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$ является термодинамически устойчивым относительно всех возможных путей диссоциации и изомеризации и может быть зарегистрировано экспериментально.

– Установлено наличие вибронного взаимодействия в группе низших $C1s$ -состояний (${}^1B_1(C1s \rightarrow \pi^*)$, ${}^1B_2(C1s, n \rightarrow \pi^{*2})$, ${}^1A_1(C1s \rightarrow 3s)$ и ${}^1A_2(C1s \rightarrow 3d)$) и $O1s$ -состояний (${}^1B_1(O1s \rightarrow \pi^*)$ и ${}^1A_1(O1s \rightarrow 3s)$). Полученные результаты объясняют сложную вибронную структуру π^* -резонансов, аномальное уширение и диффузность полос $3s$ -возбуждений, предсказывают внеплоскостные искажения формальдегида в $C1s$ - и $O1s$ -возбужденных состояниях π^* -типа.

2. Исследованы спектры ионизации внешне- и внутривалентных уровней фурана, тиофена, селенофена и пиррола.

– Выделены и проанализированы общие закономерности в формировании спектров; полученные данные использованы для интерпретации и отнесения новейших фотоэлектронных спектров.

– Уменьшение энергетического интервала между уровнями $(\pi_3)^{-1}$ и $(\pi_2)^{-1}$ в ряду фуран, пиррол, тиофен, селенофен в следствие повышения энергии π_2 -орбитали (НП гетероатома) приводит к сближению соответствующих катионных состояний ${}^2A_2(\pi_3^{-1})$ и ${}^2B_1(\pi_2^{-1})$ и возникновению вибронного взаимодействия между ними.

– Рассчитаны вибронные спектры полос ${}^2A_2(\pi_3)^{-1}$ и ${}^2B_1(\pi_2)^{-1}$ в фуране, пирроле и тиофене. Показано, что учет вибронного взаимодействия необходим для объяснения особенностей ${}^2B_1(\pi_2^{-1})$ -полосы в пирроле и тиофене. Сильные неадиабатические эффекты предсказаны также для селенофена, где интервал между состояниями ${}^2A_2(\pi_3^{-1})$ и ${}^2B_1(\pi_2^{-1})$ минимален.

3. На примере 2- и 3-галогенпроизводных (Cl, Br, I) тиофена исследовано влияние природы и положения галогена на электронную структуру и спектры ионизации пятичленных ароматических гетероциклов

– Введение галогена в 2- и 3-положения тиофенового цикла оказывает заметное влияние на орбитальную структуру исходного гетероцикла. Большой возмущающий эффект отмечается для заместителя в 2-положении по сравнению с 3-положением.

– Спин-орбитальное расщепление $5p$ -уровней йода, наблюдаемое в атоме, не проявляется в молекулярных расчетах, что указывает на доминирование эффекта молекулярного поля над релятивистскими эффектами. Для $5s$ - и более глубоких орбиталей йода релятивистские эффекты сохраняются также в молекулярном случае.

- Результаты расчетов спектров ионизации галогентиофенов хорошо согласуются с новейшими данными фотоэлектронной спектроскопии и использованы для их интерпретации.
4. Исследованы спектры электронных возбуждений фурана, пиррола и тиофена; проведено отнесение наблюдаемых электронных спектров.
- Показано, что для адекватного описания низших возбужденных состояний фурана и тиофена $^1A_2(3s)$, $^1B_2(V)$, $^1A_1(V')$ и $^1B_1(3p)$ необходим учет вибронного взаимодействия между ними. Соответствующие ППЭ образуют низколежащие конические пересечения, определяющие неадиабатический характер связанной с ними ядерной динамики. Переходы в состояния $^1B_2(V)$ и $^1A_1(V')$ сопровождаются понижением молекулярной симметрии. Сходные эффекты предсказаны для пиррола.
 - Впервые проведены квантово-динамические расчеты спектра первой полосы фотопоглощения фурана и тиофена с учетом вибронных взаимодействий. Показано наличие возбуждений неполносимметричных мод, связанных с состоянием $^1A_2(3s)$, заимствующих интенсивность у дипольно-разрешенного перехода $V(^1B_2)$.
 - Изучена временная эволюция низших возбужденных состояний. В фуране предсказано наличие обусловленной вибронным взаимодействием сверхбыстрой внутренней конверсии за время ~ 25 фсек из состояния $^1B_2(V)$ в низшее состояние $^1A_2(3s)$.
5. В целях интерпретации новейших фотоэлектронных данных исследованы спектры ионизации оснований нуклеиновых кислот пурина, пиримидина, цитозина, тимина, аденина и гуанина в диапазоне, включающем внешне- и почти всю внутривалентную области ионизации с учетом всех таутомерных и конформерных форм, которые могут быть важны для интерпретации экспериментальных спектров.
- IV. Полученные результаты демонстрируют высокую эффективность этого подхода, перспективность которого в отношении широкого круга задач квантовой химии и молекулярной спектроскопии определяется такими свойствами как:
- универсальность (возможность изучения различных физических свойств и процессов в рамках теоретически однородных приближений ADC / ISR);
 - систематичность (возможность контролирования точности результатов и вычислительных затрат посредством иерархии приближений ADC(n));
 - хорошая сочетаемость с методами изучения молекулярной динамики и традиционными методами квантовой химии.

ЛИТЕРАТУРА, ЦИТИРУЕМАЯ В АВТОРЕФЕРАТЕ

- A1. A. L. Fetter, J. D. Walecka, Quantum theory of many-particle systems.– New York: McGraw-Hill, 1971.– 601 p.; А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике.– М.: Физматгиз, 1962.– 443 с.
- A2. J. Schirmer, Phys. Rev. A.– 1982.– Vol. 26.– P. 2395.
- A3. J. Schirmer, Phys. Rev. A.– 1991.– Vol. 43.– P. 4647; F. Mertins, J. Schirmer, Phys. Rev. A.– 1996.– Vol. 53.– P. 2140.
- A4. J. Oddershede, Adv. Quantum Chem.– 1978.– Vol. 11.– P. 275.
- A5. H. Koch, P. Jørgensen, J. Chem. Phys.– 1990.– Vol. 93.– P. 3333.
- A6. J. F. Stanton, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys.– 1993.– Vol. 98.– P. 7029.
- A7. H. Nakatsuji, K. Hirao, Chem. Phys. Lett.– 1977.– Vol. 47.– P. 569.
- A8. J. Schirmer, G. Angonoa, J. Chem. Phys.– 1989.– Vol. 91.– P. 1754.
- A9. J. Schirmer, L. S. Cederbaum, O. Walter, Phys. Rev. A.– 1983.– Vol. 28.– P. 1237.
- A10. H.-D. Meyer, S. Pal, J. Chem. Phys.– 1989.– Vol. 91.– P. 6195.
- A11. J. Paldus, H. C. Wong, Comput. Phys Commun.– 1973.– Vol. 6.– P. 1.
- A12. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata, Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules.– New York: Halsted, 1981.– 268 p.
- A13. J. Olsen, P. Jørgensen, H. Koch, A. Balkova, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys.– 1996.– Vol. 104.– P. 8007.
- A14. J. A. Bearden, A. F. Burr, Rev. Mod. Phys.– 1967.– Vol. 39.– P. 125; J. C. Fuggle, N. Martensson, J. Electr. Spectr.– 1980.– Vol. 21.– P. 275.
- A15. H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, J. Olsen, Chem. Phys. Lett.– 1995.– Vol. 244.– P. 75; O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, J. Olsen, Chem. Phys. Lett.– 1996.– Vol. 256.– P. 185; E. Larsen, K. Hald, J. Olsen, P. Jørgensen, J. Chem. Phys.– 2001.– Vol. 115.– P. 3015; K. Hald, C. Hättig, J. Olsen, P. Jørgensen, J. Chem. Phys.– 2001.– Vol. 115.– P. 3545.
- A16. W. F. Chan, G. Cooper, X. Guo, C. E. Brion, Phys. Rev. A.– 1992.– Vol. 45.– P. 1420; W. F. Chan, G. Cooper, C. E. Brion, Chem. Phys.– 1993.– Vol. 170.– P. 123.
- A17. J. S. Muentzer, J. Chem. Phys.– 1972.– Vol. 56.– P. 5490; H. J. Werner, W. Meyer, Mol. Phys.– 1976.– Vol. 31.– P. 855; N. J. Bridge, A. D. Buckingham, Proc. R. Soc. A.– 1966.– Vol. 295.– P. 344; A. Kumar, W. J. Meath, Can. J. Chem.– 1985.– Vol. 63.– P. 1616; J. Dougherty, M. A. Spackman, Mol. Phys.– 1994.– Vol. 82.– P. 193; A. J. Russel, M. A. Spackman, Mol. Phys.– 1995.– Vol. 84.– P. 1239; W. F. Murphy, J. Chem. Phys.– 1977.– Vol. 67.– P. 5877; G. F. Thomas, W. J. Meath, Mol. Phys.– 1977.– Vol. 34.– P. 113; R. Tammer, W. Hüttner, Mol. Phys.– 1994.– Vol. 83.– P. 579.
- A18. G. Remmers, M. Domke, A. Puschmann, T. Mandel, C. Xue, G. Kaindl, E. Hudson, D.A. Shirley, Phys. Rev. A.– 1992.– Vol. 46.– P. 3935; K. C. Prince, R. Richter, M. De Simone, M. Coreno, Surface Rev. and Lett.– 2002.– Vol. 9.– P. 159.
- A19. H. Köppel, W. Domcke, L.S. Cederbaum, Adv. Chem. Phys.– 1984.– Vol. 57.– P. 59.
- A20. D. M. P. Holland, L. Karlsson, W. von Niessen, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.– 2001.– Vol. 113.– P. 221; D. M. P. Holland, I. L. Zaitseva, A. B. Trofimov и др. (в стадии подготовки).

- A21. W. von Niessen, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, *Comp. Phys. Reports.*– 1984.– Vol. 1.– P. 57.
- A22. P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, E. Lindholm, *Spectochim. Acta* 27A.– 1971.– P. 2525; P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, B.-Ö. Jonsson, E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.*– 1971.– Vol. 6.– P. 191.
- A23. O. Christiansen, P. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.*– 1998.– Vol. 120.– P. 3423; O. Christiansen, J. Gauss, J. F. Stanton, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.*– 1999.– Vol. 111.– P. 525; J. Wan, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*– Vol. 114.– P. 842.
- A24. L. Serrano-Andrés, M. Merchán, I. Nebot-Gil, B. O. Roos, M. Fülcher, *J. Am. Chem. Soc.*– 1993.– Vol. 115.– P. 6184.
- A25. M. H. Palmer, I. C. Walker, C. C. Ballard, M. F. Guest, *Chem. Phys.*– 1995.– Vol. 192.– P. 111.
- A26. M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, H.-D. Meyer, *Phys. Rep.*– 2000.– Vol. 1.– P. 324.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. А. Б. Трофимов, Б. А. Трофимов, Н. М. Витковская, М. В. Сигалов, Квантовохимическое исследование протонированных форм 2-(2-фурил)пиррола // Химия гетероцикл. соедин.– 1991.– № 6.– С. 746-753.
2. Л. Б. Кривдин, С. В. Зинченко, А. Б. Трофимов, Константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C – ^{13}C в структурных исследованиях. XV. Эффект неподеленных пар в производных фурана // Журн. орг. химии.– 1991.– Т. 27, № 6.– С. 1226-1233.
3. Л. Б. Кривдин, А. Б. Трофимов, С. В. Зинченко, Н. Г. Глухих, С. В. Пестунович, И. Н. Домнин, Т. В. Ахачинская, Н. А. Донская, Константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C – ^{13}C в структурных исследованиях. XVII. Стерически напряженные системы: циклопропаны и циклопропены // Журн. орг. химии.– 1991.– Т. 27, № 7.– С. 1369-1382.
4. М. В. Сигалов, А. Б. Трофимов, Е. Ю. Шмидт, Б. А. Трофимов, Протонированные формы 2-(2-тиенил)пирролов. Исследование методом ЯМР ^1H и МПДП // Химия гетероцикл. соедин.– 1993.– № 6.– С. 825-833.
5. M. V. Sigalov, A. B. Trofimov, E. Yu. Schmidt, B. A. Trofimov, Protonation of 2-(2-thienyl)pyrrole and 2-(2-thienyl)-1-vinylpyrroles // J. Phys. Organ. Chem.– 1993.– Vol. 6.– P. 471-477.
6. J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen, F. Sette, K-shell excitation of the water, ammonia, and methane molecules using high-resolution photoabsorption spectroscopy // Phys. Rev. A.– 1993.– Vol. 47, No. 2.– P. 1136-1147.
7. A. B. Trofimov, J. Schirmer, An efficient polarization propagator approach to valence electron excitation spectra // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.– 1995.– Vol. 28, No. 12.– P. 2299-2324.
8. A. B. Trofimov, J. Schirmer, Polarization propagator study of electronic spectra of the key heterocyclic molecules. I. Pyrrole // Chem. Phys.– 1997.– Vol. 214, No. 2-3.– P. 153-170.
9. A. B. Trofimov, J. Schirmer, Polarization propagator study of electronic spectra of the key heterocyclic molecules. II. Furan // Chem. Phys.– 1997.– Vol. 224, No. 2-3.– P. 175-190.
10. А. Б. Трофимов, Н. М. Витковская, И. Ширмер, Расчеты спектров электронных возбуждений в приближении ADC(2) для поляризационного пропагатора. Атомы и малые молекулы // Журн. физ. химии.– 1997.– Т. 71, № 12.– С. 2197-2201.
11. A. B. Trofimov, H. Köppel, J. Schirmer, Vibronic structure of the valence π -photoelectron bands in furan, pyrrole, and thiophene // J. Chem. Phys.– 1998.– Vol. 109, No. 3.– P. 1025-1040.
12. J. Schirmer, A. B. Trofimov, G. Stelter, A non-Dyson third-order approximation scheme for the electron propagator // J. Chem. Phys.– 1998.– Vol. 109, No. 12.– P. 4734-4744.
13. А. Б. Трофимов, Т. Э. Московская, Н. М. Витковская, И. Ширмер, Спектры электронных возбуждений в приближении ADC(2) для поляризационного пропагатора: Сравнение с результатами метода полного конфигурационного взаимодействия // Журн. физ. химии.– 1999.– Т. 73, № 1.– С. 87-91.

14. A. B. Trofimov, G. Stelter, J. Schirmer, A consistent third-order propagator method for electronic excitation // *J. Chem. Phys.*– 1999.– Vol. 111, No. 22.– P. 9982-9999.
15. А. Б. Трофимов, Т. Э. Московская, Е. В. Громов, Н. М. Витковская, И. Ширмер, Электронные спектры остовных уровней в приближении ADC(2) для поляризационного пропагатора: молекулы монооксида углерода и азота // *Журн. структур. химии.*– 2000.– Т. 41, № 3.– С. 590-604.
16. W. N. Pang, J. F. Gao, C. J. Ruan, R. C. Shang, A. B. Trofimov, M. S. Deleuze, Valence electron momentum spectroscopy of *n*-butane // *J. Chem. Phys.*– 2000.– Vol. 112, No. 18.– P. 8043-8052.
17. D. M. P. Holland, D. A. Shaw, L. Karlsson, L. G. Shpinkova, L. Cooper, A. B. Trofimov, J. Schirmer, An experimental and theoretical investigation of the valence shell photoelectron spectrum of cyanogen chloride // *Molecular Physics.*– 2000.– Vol. 98, No. 23.– P. 1939-1947.
18. A. B. Trofimov, E. V. Gromov, T. E. Moskovskaya, J. Schirmer, Theoretical evidence for a bound doubly-excited ${}^1B_2(C1s,n\rightarrow\pi^{*2})$ state in H_2CO below the $C1s$ ionization threshold // *J. Chem. Phys.*– 2000.– Vol. 113, No. 16.– P. 6716-6723.
19. A. B. Trofimov, J. Schirmer, D. M. P. Holland, L. Karlsson, R. Maripuu, K. Siegbahn, A. W. Potts, An experimental and theoretical investigation of the valence shell photoelectron spectra of thiophene, 2-chlorothiophene and 3-chlorothiophene // *Chem. Phys.*– 2001.– Vol. 263, No. 1.– P. 167-193.
20. A. W. Potts, A. B. Trofimov, J. Schirmer, D. M. P. Holland, L. Karlsson, An experimental and theoretical investigation of the valence shell photoelectron spectra of 2-bromothiophene and 3-bromothiophene // *Chem. Phys.*– 2001.– Vol. 271, No. 3.– P. 337-356.
21. M. S. Deleuze, A. B. Trofimov, L. S. Cederbaum, Valence one-electron and shake-up ionization bands of polycyclic aromatic hydrocarbons. I. Benzene, naphthalene, anthracene, naphthacene, and pentacene // *J. Chem. Phys.*– 2001.– Vol. 115, No. 13.– P. 5859-5882.
22. M. G. Giuffreda, M. S. Deleuze, J.-P. François, A. B. Trofimov, Polarization propagator study of the valence electron excitation of linear carbon clusters C_3 , C_5 and C_7 // *Int. J. Quantum Chem.*– 2001.– Vol. 85, No. 4-5.– P. 475-491.
23. A. B. Trofimov, T. E. Moskovskaya, E. V. Gromov, H. Köppel, J. Schirmer, Theoretical study of K-shell excitations in formaldehyde // *Phys. Rev. A.*– 2001.– Vol. 64, No. 2.– P. 022504–1-022504–15.
24. D. M. P. Holland, A. W. Potts, L. Karlsson, A. B. Trofimov, J. Schirmer, The influence of shape resonance phenomena on the valence shell photoionization dynamics of silicon tetrafluoride // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*– 2002.– Vol. 35, No. 7.– P. 1741-1757.
25. A. B. Trofimov, J. Schirmer, D. M. P. Holland, A. W. Potts, L. Karlsson, R. Maripuu, K. Siegbahn, The influence of electron correlation and relativistic effects on the valence shell photoelectron spectrum of iodothiophene // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*– 2002.– Vol. 35, No. 24.– P. 5051-5079.
26. A. B. Trofimov, G. Stelter, J. Schirmer, Electron excitation energies using a consistent third-order propagator approach: Comparison with full configura-

- configuration interaction and coupled cluster results // *J. Chem. Phys.*– 2002.– Vol. 117, No. 14.– P. 6402-6410.
27. E. V. Gromov, A. B. Trofimov, N. M. Vitkovskaya, J. Schirmer, H. Köppel, Theoretical study of the low-lying excited singlet states of furan // *J. Chem. Phys.*– 2003.– Vol. 119, No. 2.– P. 737-753.
 28. A. W. Potts, D. M. P. Holland, A. B. Trofimov, J. Schirmer, L. Karlsson, K. Siegbahn, An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectra of purine and pyrimidine molecules // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*– 2003.– Vol. 36, No. 14.– P. 3129-3141.
 29. A. B. Trofimov, E. V. Gromov, H. Köppel, J. Schirmer, K. C. Prince, R. Richter, M. De Simone, M. Coreno, A theoretical study of the $^1B_1(O1s \rightarrow \pi^*)$ and $^1A_1(O1s \rightarrow 3s)$ excited states of formaldehyde // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*– 2003.– Vol. 36, No. 18.– P. 3805-3816.
 30. M. Pernpointner, A. B. Trofimov, The one-particle Green's function method in the Dirac-Hartree-Fock framework. I. Second-order valence ionization energies of Ne through Xe // *J. Chem. Phys.*– 2004.– Vol. 120, No. 9.– P. 4098-4106.
 31. J. Schirmer, A. B. Trofimov, Intermediate state representation approach to physical properties of electronically excited molecules // *J. Chem. Phys.*– 2004.– Vol. 120, No. 24.– P. 11449-11464.
 32. D. M. P. Holland, I. Powis, L. Karlsson, A. B. Trofimov, J. Schirmer, W. von Niessen, A study of the photoionisation dynamics of the cyanogen halides // *Chem. Phys.*– 2004.– Vol. 297, No. 1-3.– P. 55-73.
 33. E. V. Gromov, A. B. Trofimov, N. M. Vitkovskaya, H. Köppel, J. Schirmer, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, Theoretical study of excitations in furan: Spectra and molecular dynamics // *J. Chem. Phys.*– 2004.– Vol. 121, No. 10.– P. 4585-4598.
После опубликования статья была номинирована для журнала
Virtual Journal of Ultrafast Science (<http://www.vjultrafast.org>), Sep. 2004,
Vol. 3, Iss. 9.
 34. H. Köppel, E. V. Gromov, A. B. Trofimov, Multi-mode-multi-state quantum dynamics of key five-membered heterocycles: spectroscopy and ultrafast internal conversion // *Chem. Phys.*– 2004.– Vol. 304, No. 1-2.– P. 35-49.
 35. A. B. Trofimov, V. G. Zakrzewski, O. Dolgunicheva, J. V. Ortiz, V. F. Sidorin, E. F. Belogolova, M. Belogolov, V. A. Pestunovich, Silicon-nitrogen bonding in silatranes: assignment of photoelectron spectra // *J. Am. Chem. Soc.*– 2005.– Vol. 127, No. 3.– P. 986-995.
 36. D. M. P. Holland, A. W. Potts, A. B. Trofimov, J. Breidbach, J. Schirmer, R. Feifel, T. Richter, K. Godehusen, M. Martins, A. Tutay, M. Yalcinkaya, M. Al-Hada, S. Eriksson, L. Karlsson, An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of tetrafluoromethane // *Chem. Phys.*– 2005.– Vol. 308, No. 1-2.– P. 43-57.
 37. I. Powis, J. D. Thrower, A. B. Trofimov, T. E. Moskovskaya, J. Schirmer, A. W. Potts, D. M. P. Holland, F. Bruhn, L. Karlsson, An experimental and theoretical study of the photoelectron spectrum of hydrogen selenide // *Chem. Phys.*– 2005.– Vol. 315, No. 1-2.– P. 121-132.

38. K. Gokhberg, A. B. Trofimov, T. Sommerfeld, L. S. Cederbaum, Ionization of metal atoms following valence-excitation of neighbouring molecules // *Europhysics Lett.* – 2005.– Vol. 72, No. 2.– P. 228-234.
39. A. B. Trofimov, J. Schirmer, Molecular ionization energies and ground- and ionic-state properties using a non-Dyson electron propagator approach // *J. Chem. Phys.*– 2005.– Vol. 123, No. 14.– P. 144115–1-144115–15.
40. A. B. Trofimov, J. Schirmer, V. B. Kobychyev, A. W. Potts, D. M. P. Holland, L. Karlsson, Photoelectron spectra of the nucleobases cytosine, thymine and adenine // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*– 2006.– Vol. 39, No. 2.– P. 305-326.