Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ И ВОЗМУЩЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

Клименко Т.А.

Диссертация на соискание ученной степени
кандидата химических наук
02.00.04 – физическая химия
Октябрь 8, 2010с

Актуальность Темы Диссертации

- Энергия спектральных переходов
  (в стандартных методах ошибка до ~2эВ)
- Поверхность потенциальной энергии (ППЕ)
  (неверное описание распада)
- Эффекты корреляции электронов
  (~1эВ на одну электронную пару)
- Нелинейно-оптические параметры
  (неверный знак,
  количественные несоответствия)

Практическая Необходимость

- Моделирование элементарных актов химической реакции;
- Моделирование физико-химических процессов в хромосферах звезд и межзвездных средах;
- Интерпретация электронно-колебательных спектров в возбужденных состояниях;
- Разработка опто - электронных устройств (нелинейно-оптических преобразователей);
- Расчет параметров дисперсионного взаимодействия атомов и молекул.

Паспорт Специальности

02.00.04 – фізична хімія
основні напрямки досліджень:

- Теорія хімічної будови;
- Фотохімічні явища та процеси;
- Хімічний зв’язок;
- Взаємо зв’язок хімічної будови речовин з їх реакційною здатністю;
- Вплив фізичних факторів на хімічні процеси.

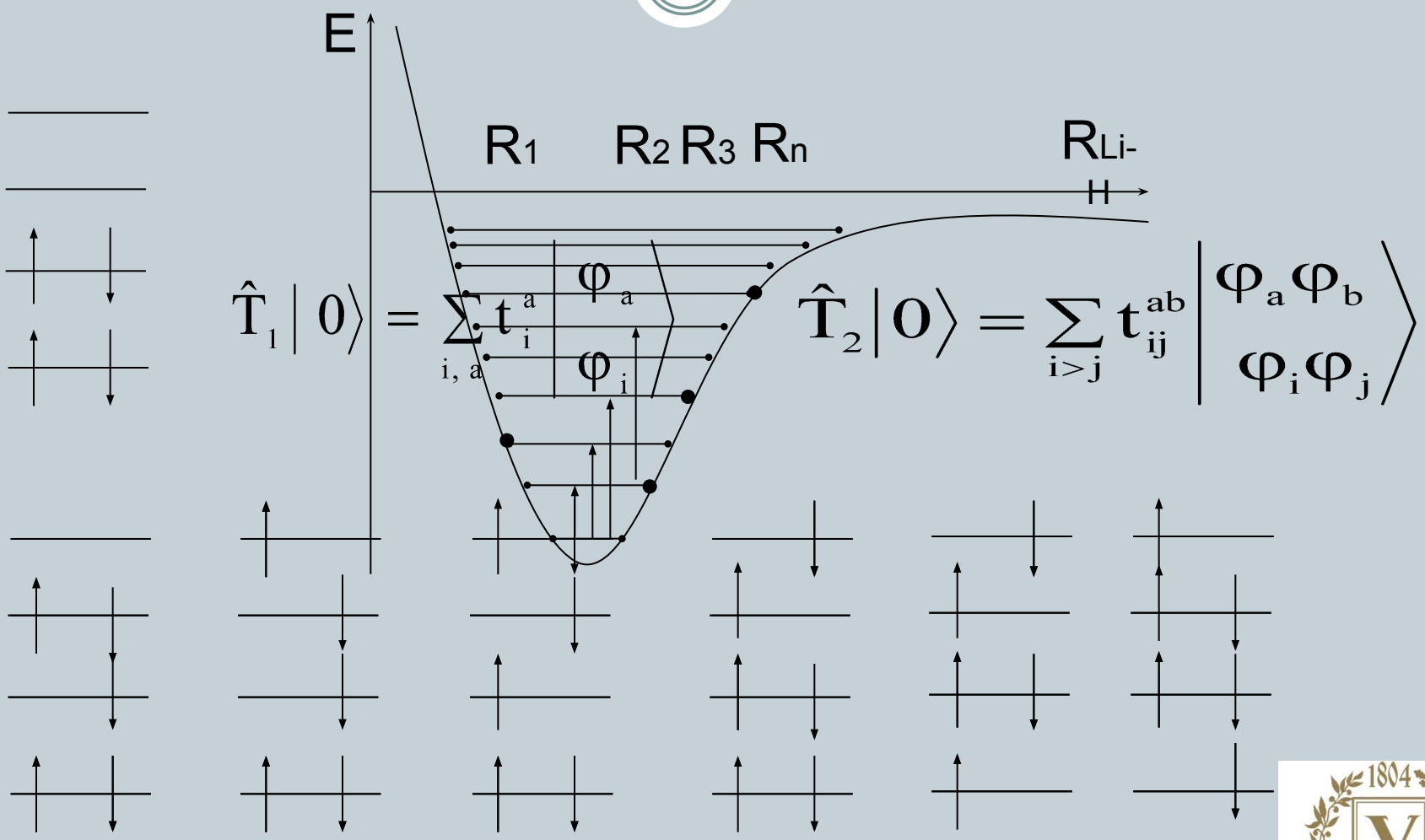
Цель Работы

- Подтвердить необходимость применения алгоритма фиксированного состояния в расчетах *ab initio* электронно-возбужденных состояний;
- Выявить влияние многочастичных корреляционных эффектов на оптические свойства молекул;
- Определить условия согласованности и соответствия результатов неэмпирических расчетов спектральных характеристик молекул экспериментальным данным.

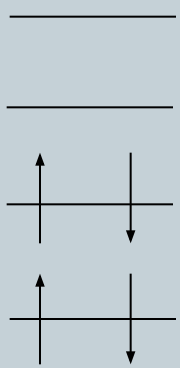
Задачи Работы

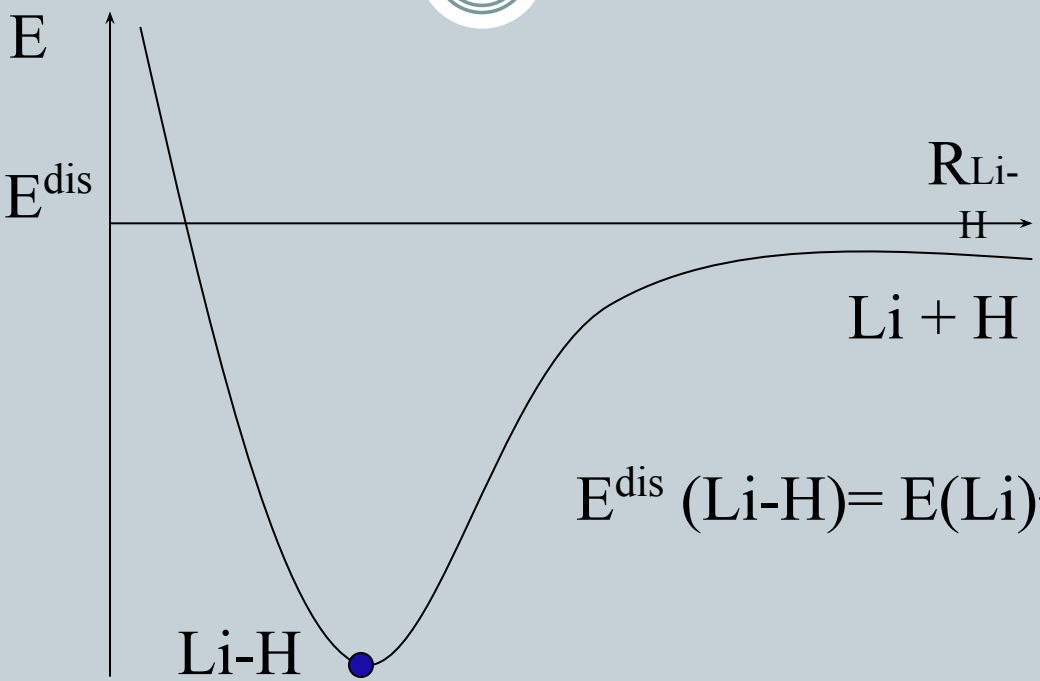
- Провести сравнительный анализ существующих методов *ab initio* расчета электронно-возбужденных состояний малых молекул;
- Рассчитать ППЕ малых молекул методом теории связанных кластеров с реализацией алгоритма фиксированного состояния;
- Провести анализ полученных волновых функций;
- Разработать программный алгоритм для реализации методов обработки численных ППЕ и решения радиального уравнения Шредингера;
- Провести сравнительный анализ спектральных характеристик молекул с результатами других неэмпирических методов и экспериментальными данными;
- Протестировать π-электронное приближение теории связанных кластеров путем проведение расчетов сопряженных молекул с протяженными π-электронными фрагментами.

Электронная Корреляция



Размерная Согласованность по Энергии



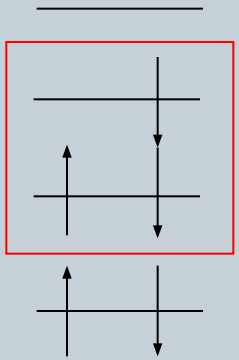


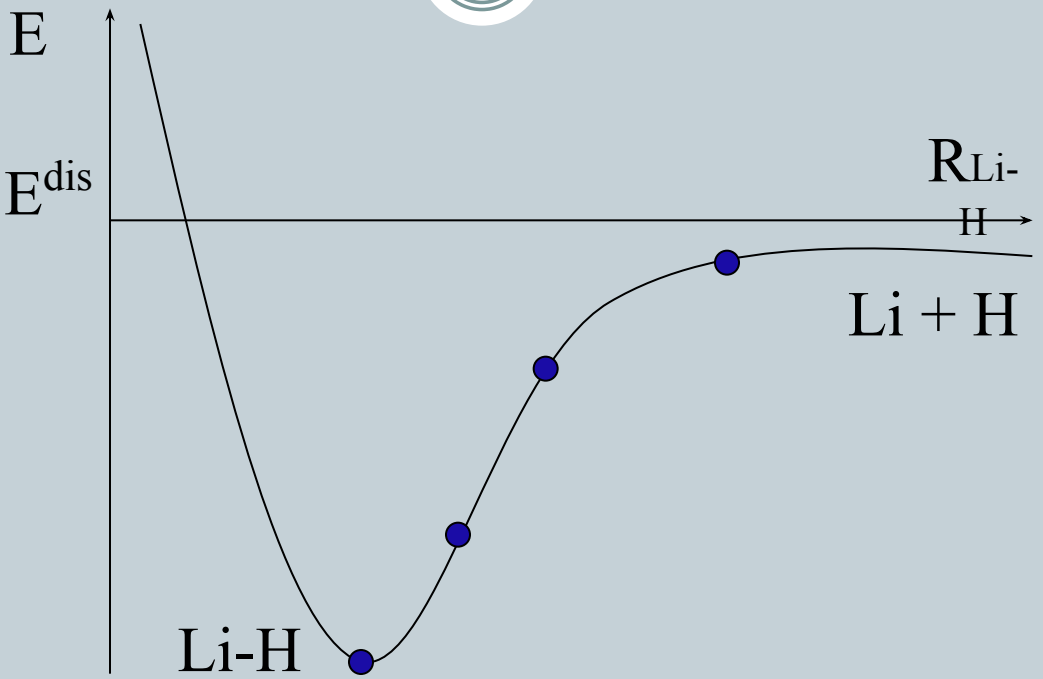
E^{dis} (Li-H)= E(Li)+ E(H)

$$\Psi = \hat{U}|0\rangle$$

$$\hat{U} = \exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \ldots + \frac{1}{n!}\hat{T}^n$$

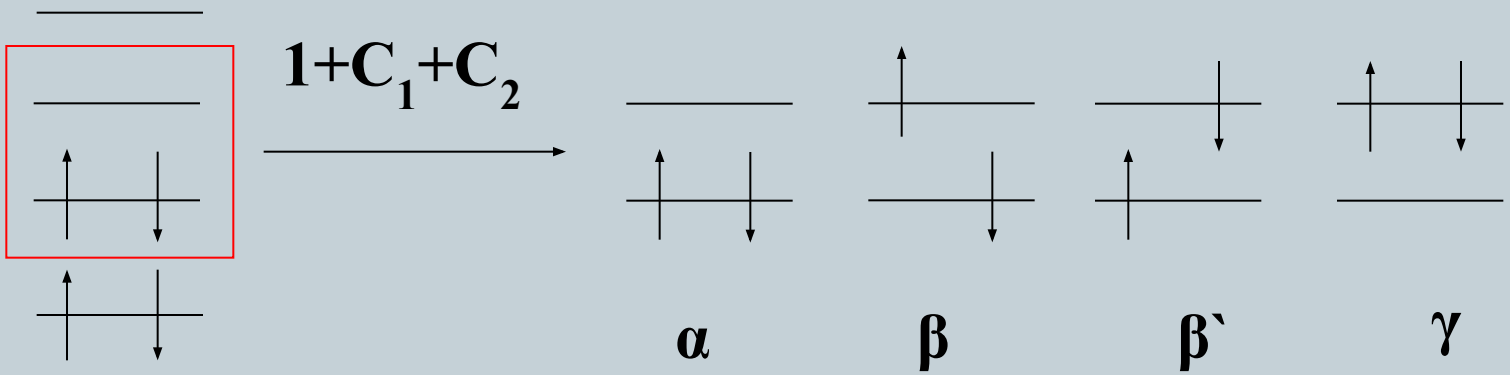
Теория Связанных Кластеров





$$\left|\psi_{SRCC}\right\rangle = \exp\left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \ldots + \hat{T}_n\right)\left|0\right\rangle$$

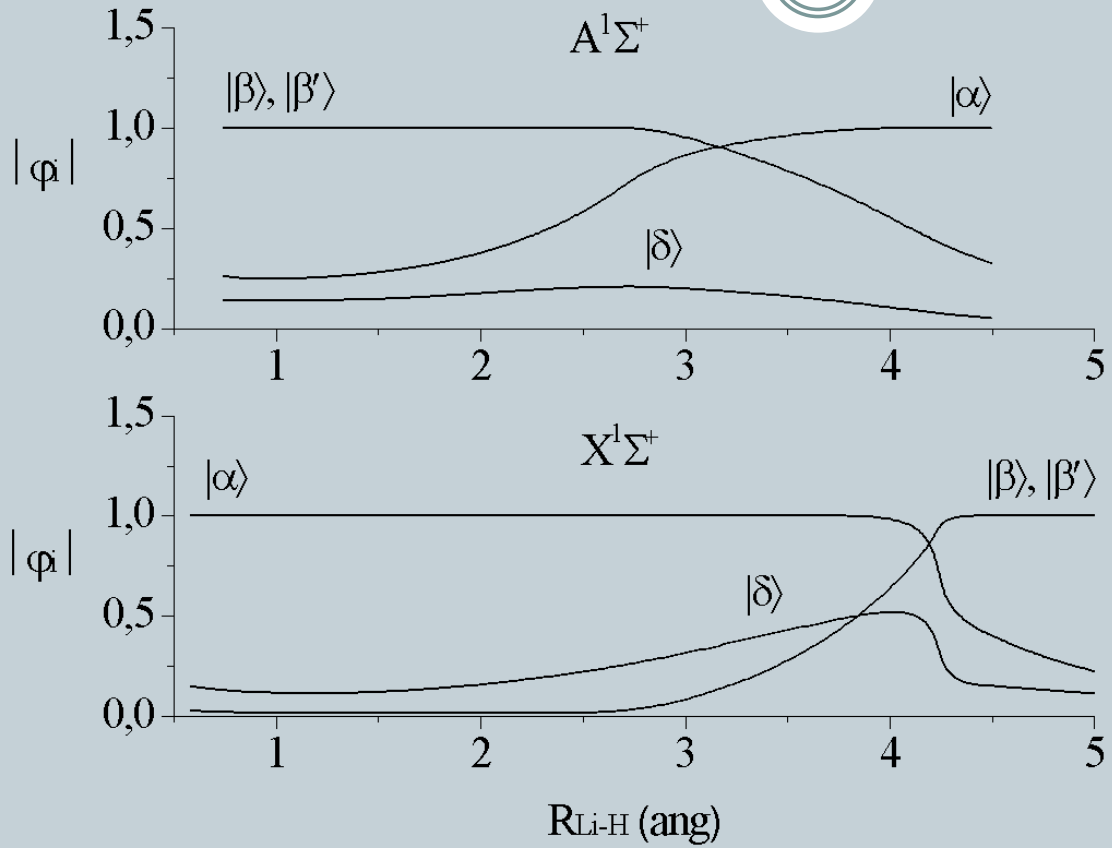
Концепция Фиксированного Состояния



$$\left|\psi_{\mathrm{CASCCSD}}\right\rangle = \exp\left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2\right)\left(1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2\right)\left|0\right\rangle$$

$$\left|\psi_{\mathrm{SRCC}}\right\rangle = \exp\left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \ldots + \hat{T}_n\right)\left|0\right\rangle$$

Структура Волновой Функции



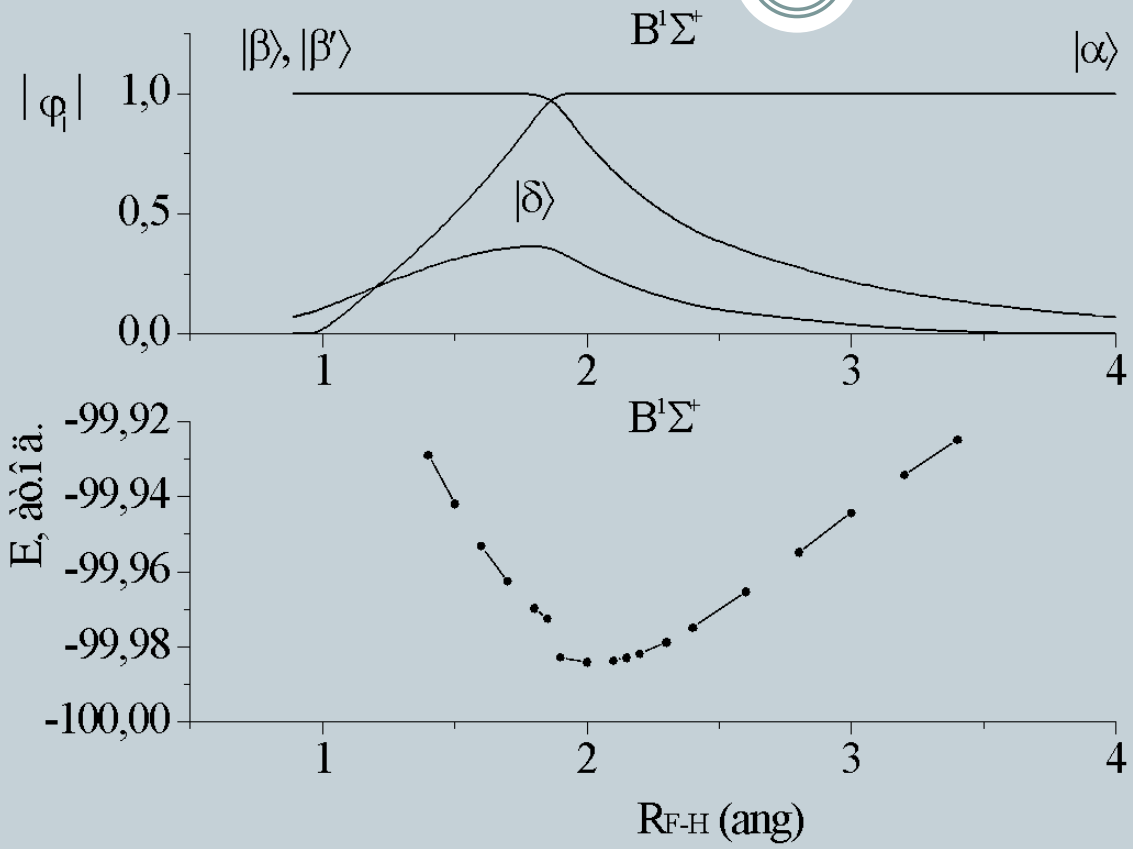
R_e (A)=2.59 (ang)

R_e (X)=1.59 (ang)

$$\psi\left(X^1\Sigma^+\right)_{Re} = 0.98\left|2\sigma^2\right\rangle - 0.12\left|2\sigma^0 3\sigma^2\right\rangle + 0.017\left|2\sigma^1 3\bar{\sigma}^1\right\rangle + 0.017\left|2\bar{\sigma}^1 3\sigma^1\right\rangle$$

$$\psi\left(A^1\Sigma^+\right)_{Re} = 0.55\left|2\sigma^1 3\bar{\sigma}^1\right\rangle + 0.55\left|2\bar{\sigma}^1 3\sigma^1\right\rangle - 0.35\left|2\sigma^2\right\rangle - 0.12\left|2\sigma^0 3\sigma^2\right\rangle$$

Структура Волновой Функции



R_e (B)=2.09 (ang)

$\Delta E = 10^{-3}$ (a.u.)

$\Delta E \sim 200$ (см$^{-1}$)

$$\psi\left(B^1\Sigma^+\right)_{Re} = 0.68\left|3\sigma^2\right\rangle + 0.46\left|3\sigma^1 4\bar{\sigma}^1\right\rangle + 0.46\left|3\sigma^1 4\bar{\sigma}^1\right\rangle + 0.15\left|3\sigma^0 4\sigma^2\right\rangle$$

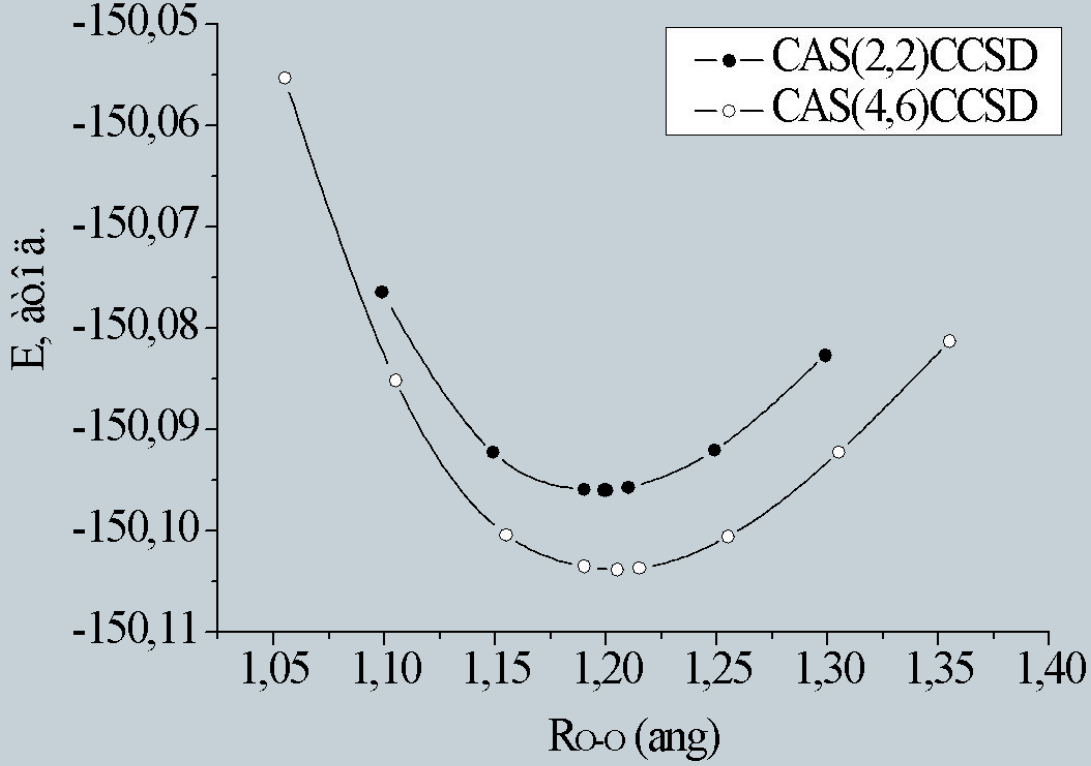
Колебательные Уровни FH $B^1\Sigma^+$

G(v)	Эксперимент	EOM-CCSD	CAS(2,2)CISD[+Q]	CAS(2,2)CCSD
0	572.139	543.09 (-29.1)	586.24 (14.1)	568.24 (-3.9)
1	1695.940	1615.71 (-80.2)	1737.84 (41.9)	1688.72 (-7.2)
2	2785.322	2661.57 (-122.8)	2854.02 (68.7)	2781.23 (-4.1)
3	3841.457	3684.17 (-157.3)	3935.58 (94.1)	3844.89 (3.4)
4	4865.487	4681.18 (-184.3)	4983.40 (117.9)	4878.73 (13.2)
5	5858.512	5654.44 (-204.1)	5998.51 (140.0)	5881.76 (23.2)
6	6821.594	6604.93 (-216.7)	6982.18 (160.6)	6853.05 (31.5)
7	7755.760	7533.74 (-222.0)	7936.08 (180.3)	7791.87 (36.1)
8	8662.007	8442.07 (-219.9)	8862.53 (200.5)	8698.05 (36.0)
9	9541.317	9331.09 (-210.2)	9764.65 (223.3)	9572.50 (31.2)
10	10394.670	10201.98 (-192.7)	10646.09 (251.4)	10417.96 (23.3)
SD	**-**	**178.03**	**153.93**	**23.19**

Активное Пространство O_2

$$[\sigma]^{8} 5\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 6\sigma^0$$

$$\psi\left(X^3\Sigma_g^-\right)_{Re} = 0.67\left|2\pi_x^1 2\bar{\pi}_y^1\right\rangle - 0.67\left|2\bar{\pi}_x^1 2\pi_y^1\right\rangle - 0.059\left|1\bar{\pi}_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^2\right\rangle + 0.059\left|1\pi_x^1 1\bar{\pi}_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^2\right\rangle$$



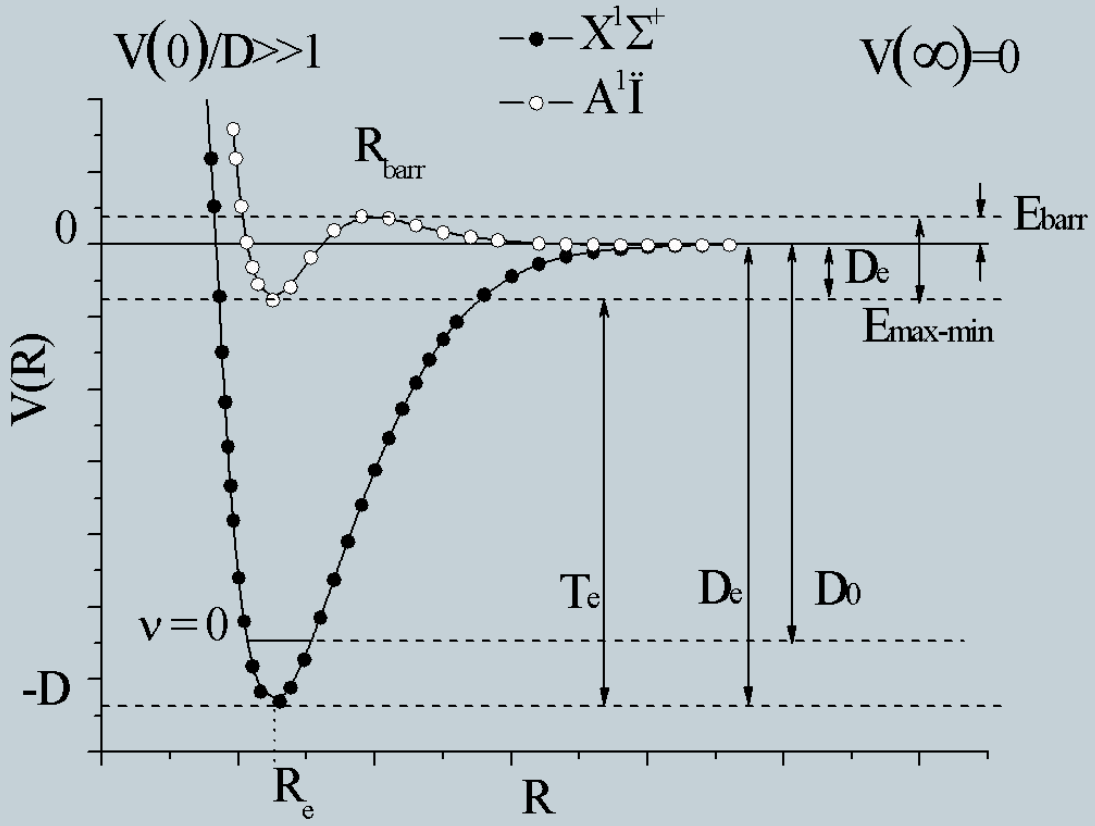
Активное Пространство O_2

$$\psi_{CAS(2,2)CCSD}\left(X^3\Sigma_g^-\right)_{\mathrm{Re}} \approx 1\left|\uparrow --\downarrow\right\rangle + 0.10\left|\begin{matrix}\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\\ \uparrow--\downarrow\end{matrix}\right\rangle + 0.10\left|\begin{matrix}\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\\ -\downarrow\uparrow-\end{matrix}\right\rangle$$

$$\psi_{CAS(4,6)CCSD}\left(X^3\Sigma_g^-\right)_{\mathrm{Re}} \approx 1\left|\begin{matrix}\uparrow--\downarrow\\ \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\end{matrix}\right\rangle + 0.13\left|\begin{matrix}\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\\ \uparrow--\downarrow\end{matrix}\right\rangle + 0.13\left|\begin{matrix}\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\\ -\downarrow\uparrow-\end{matrix}\right\rangle + \ldots$$

	E_{min}, a.u.	$\omega_{0,}$, см$^{-1}$	R_e, ang	$G(v_0)$, см$^{-1}$
CAS(2,2)CCSD	-150.096015	1688.13	1.199	880.7
CAS(4,6)CCSD	-150.103875	1578.54	1.205	799.8
Эксперимент	-	1580.19	1.207	(787)

Обработка Численных Данных



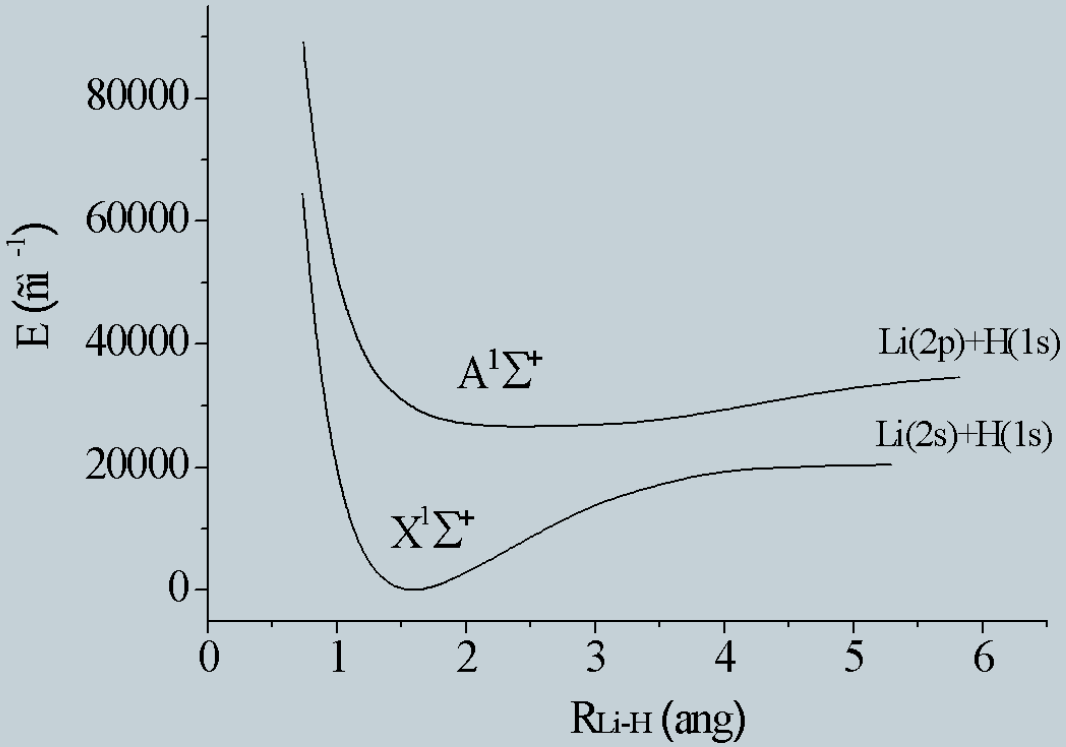
FCI **Эксперимент**

Молекулярные Параметры BH

Функция $N_{\alpha,\beta} = 6$	R_e, ang	ω_e, см$^{-1}$	$\omega_e x_e$, см$^{-1}$	Ð/10^{-3}, см$^{-1}$	B_e, см$^{-1}$	α_e, см$^{-1}$
$X^1\Sigma^+$ R[0.9, 1.8] ang, cc-pVDZ						
лопрплор	1.2541	2343.5	49.26	1.140	11.61	0.445
Потенциал Морзе	1.2545	2346.8	50.75	1.134	11.60	0.412
Джеймс-Кулидж	1.2548	2346.1	49.30	1.134	11.60	0.401
FCI	1.2559	2340.0	48.80	1.100	11.57	0.396
Численно (5 узлов)	1.2550	2348.9	43.20	1.127	11.58	0.396
Эксперимент	1.2324	2366.9	49.39	1.242	12.02	0.412
$A^1\Pi$ R[0.9, 2.0]ang, cc-pVTZ						
Леннард-Джонс	1.2176	2250.52	56.833	1.48	12.316	0.467
Потенциал Морзе	1.2169	2251.37	57.392	1.48	12.330	0.498
Джеймс-Кулидж	1.2200	2250.40	56.732	1.46	12.267	0.430
Эксперимент	1.2195	2250.99	56.665	1.45	12.295	0.835

Параметр Ангармонизма $A^1\Sigma^+$ LiH

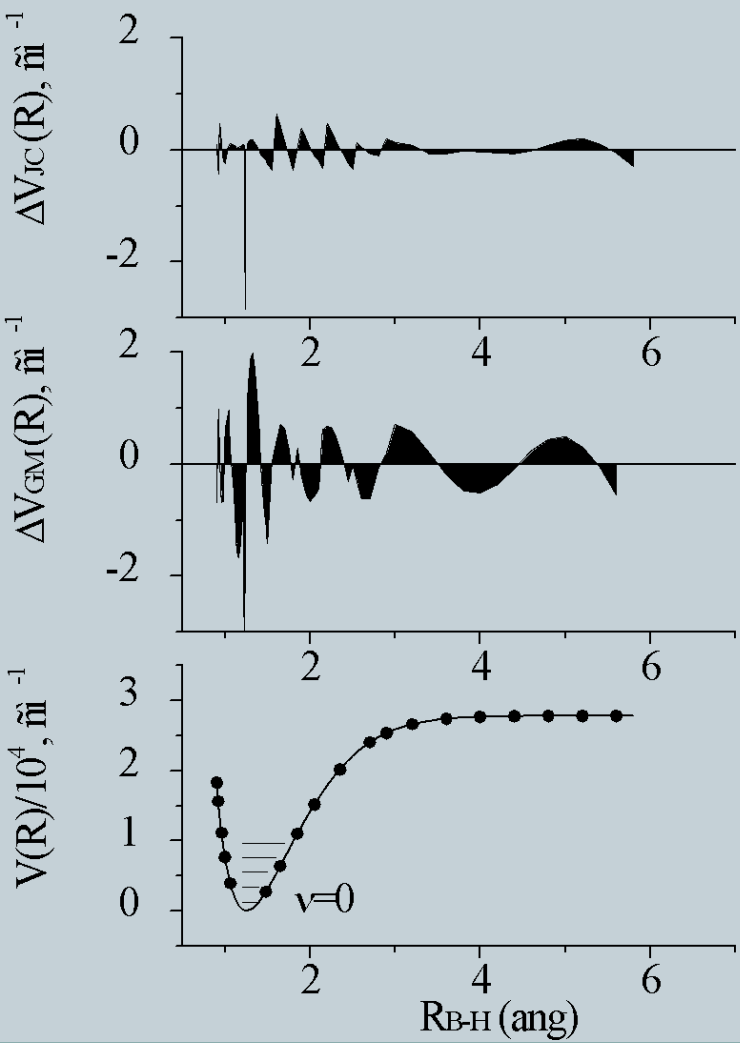
$$G(\nu) = Y_{00}^{(0)} + \omega_e\left(\nu+\frac{1}{2}\right) - \omega_e\chi_e\left(\nu+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(\nu+\frac{1}{2}\right)^3 - \omega_e z_e\left(\nu+\frac{1}{2}\right)^4 + \ldots$$



n(ν)=4
ωeχe(CASSSCD)=15.75
ωeχe(Exp)=-4.50

n(ν)>4
ωeχe(CASSSCD)= -15.69
ωeχe(Exp)=-16.85

Аппроксимация $X^1\Sigma^+$ BH



ν	CAS(2,2)CCSD/cc-pVDZ		G(ν) Эксперимент
	Потенциал Морзе q=12	Джеймс-Кулидж q=12	
0	1162.1 (9.0)	1162.3 (8.8)	1171.1
1	3411.9 (28.5)	3411.9 (28.5)	3440.4
2	5566.9 (47.3)	5566.8 (47.4)	5614.2
3	7631.0 (63.7)	7631.1 (63.6)	7694.7
4	9608.6 (75.4)	9608.8 (75.2)	9684.0

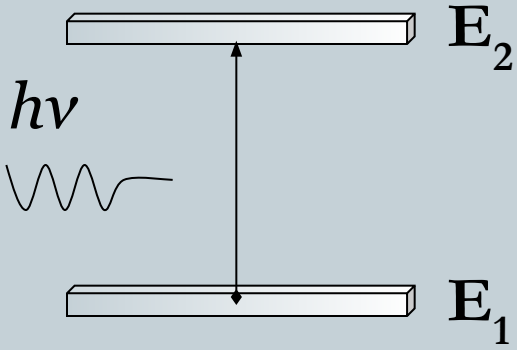
$$V_{GM}(R) = \sum_{i=2}^{q} \alpha_i \left\{1 - \exp\left[\beta_i (R - R_e)\right]\right\}^i, \quad i = 2,3,4...$$

$$V_{JC}(R) = \beta_1 \left[1 - \exp\left(-\sum_{i=2}^{q} \beta_i (R - R_e)^{i-1}\right)\right]^2$$

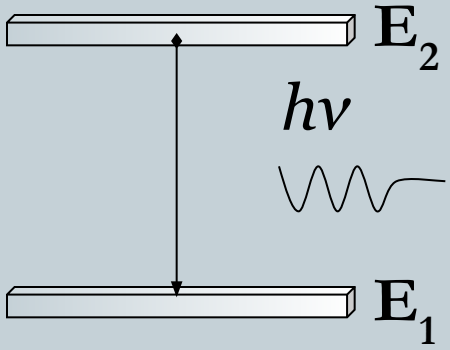
Колебательные Уровни $A^1\Sigma^+$ Li_2

G(v)	Эксп.	LEVEL		HERZBERG (Morse, q=6)	
		CAS(2,2)CCSD	ΔG(v)	CAS(2,2)CCSD	ΔG(v)
0	127.409	126.864	0.545	126.482	0.927
1	379.726	377.618	2.108	377.919	1.807
2	628.909	625.097	3.812	626.939	1.970
3	874.968	869.966	5.002	873.462	1.506
4	1117.918	1111.940	5.978	1117.206	0.712
5	1357.773	1350.833	6.940	1357.942	-0.169
6	1594.549	1586.984	7.565	1595.654	-1.105
7	1828.259	1820.186	8.073	1830.611	-2.352
8	2058.916	2050.587	8.329	2063.387	-4.471
SD			**5.96**		**2.04**

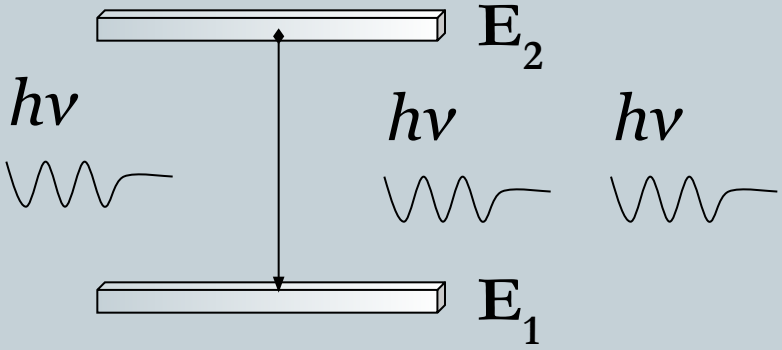
Взаимодействие Излучения с Веществом



Поглощение



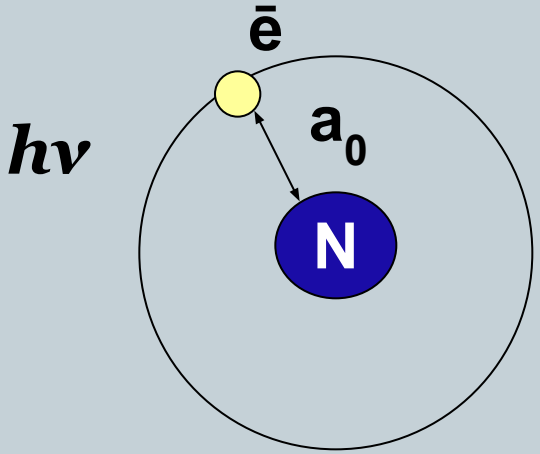
Спонтанное излучение



Вынужденное излучение

Появление Оптических Эффектов

Длина вектора напряженности электрического поля световой волны должен быть порядка атомного радиуса



$$E = e / a_0^2 \qquad a_0 = \hbar^2 / me^2$$

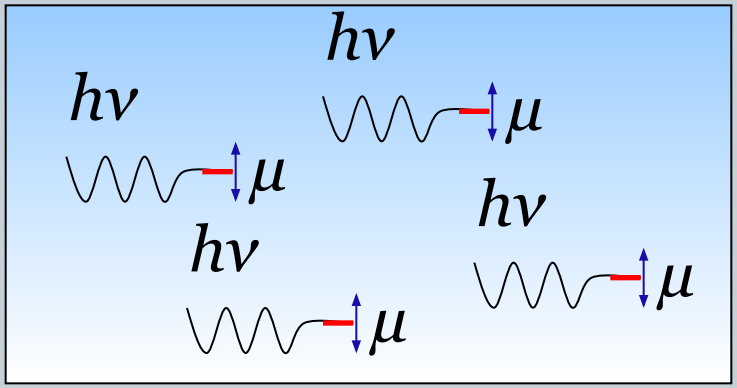
$$E \sim 2 \times 10^{-7} \text{esu}$$

Суть Нелинейно Оптических Эффектов

Отклик среды возрастает нелинейно при увеличении интенсивности падающего излучения

Отклик Оптической Среды

Откликом среды на приложенное электро-магнитное поле является появление индуцированных дипольных моментов в единице объема – поляризация вещества



Нелинейно Оптическая Поляризация

- Постоянная поляризация

$$P_i^0$$

- Поляризация первого порядка

$$P_i^1 = \chi_{ij}^{(1)} E_j$$

- Поляризация второго порядка

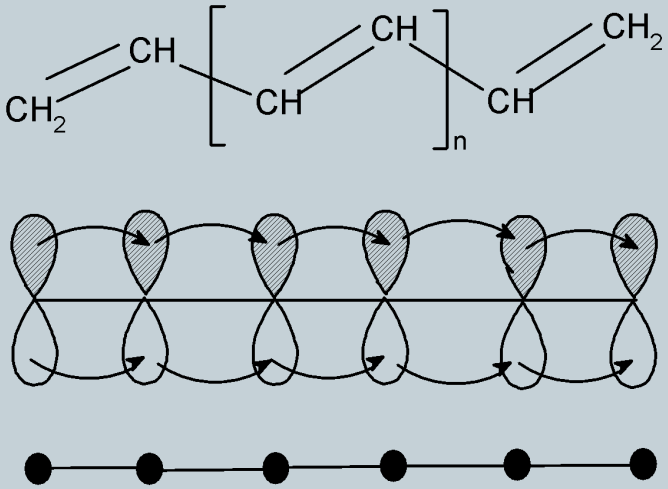
$$P_i^2 = \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$$

- Поляризация третьего порядка

$$P_i^3 = \chi_{ijk\square}^{(3)} E_j E_k E_\square$$

Полуэмпирические Расчеты

π-электронное приближение теории связанных кластеров



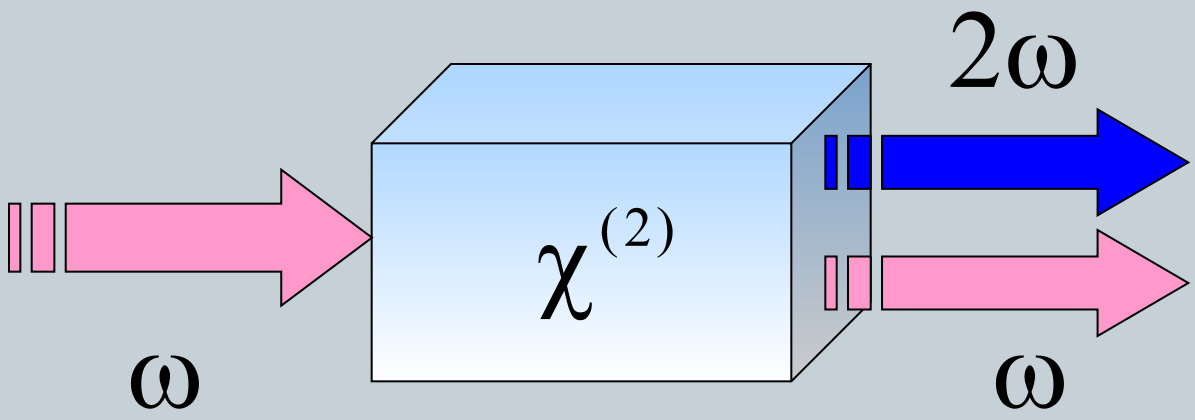
$$\alpha^{\sigma}_{C-C} = \alpha^{\sigma}_{C-H} = 3.48 \text{ a.e.} \qquad \gamma_{\sigma}(C-C) \approx 220 \text{ a.e.} \qquad \gamma_{\sigma}(C-H) \approx 240 \text{ a.e.}$$

$$\langle \gamma \rangle^{\text{эксп}}_{\pi+\sigma}\left(C_{18}H_{20}\right) = 11.3 \cdot 10^{5} \text{ a.e.}$$

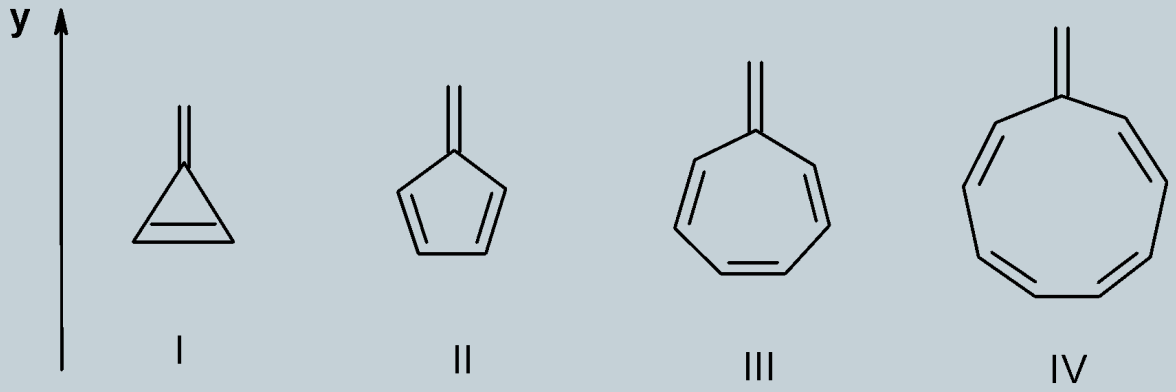
σ-вклад менее 1%

Нелинейная Поляризация 2-го Порядка

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)}E_j E_k + \left(\chi^{(2)}E^2 e^{-2\omega t} + A\right)$$



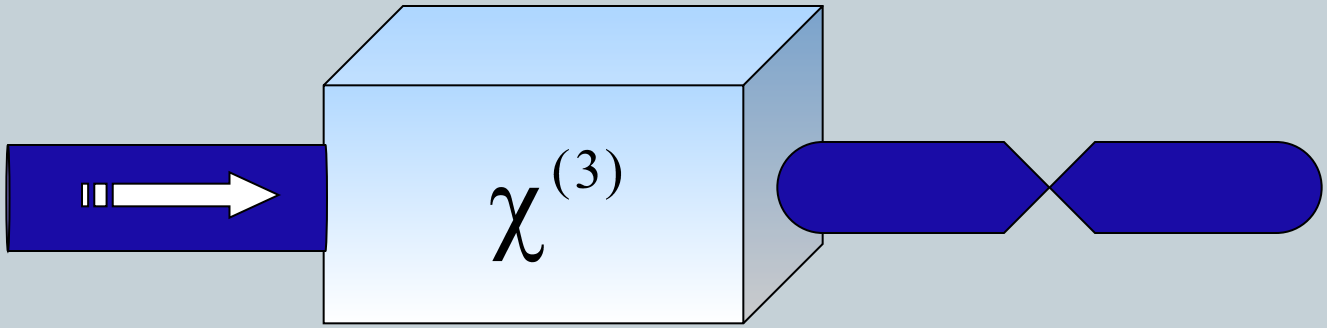
Нелинейная Поляризация 2-го Порядка



Молекула	RHF	MP2	CCSD	FCI
II	μ^{π}, D			
	1.72	1.56	1.11	1.11
IV			0.40	0.54

Нелинейная Поляризация 3-го Порядка

$$\widetilde{P}^{(3)}(\omega) = 3\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega - \omega)\left|E(\omega)\right|^2 E(\omega)$$



Нелинейные Свойства Трансполиенов

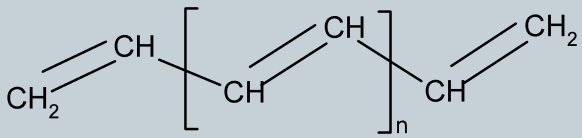
$$\langle\alpha\rangle^{\pi} = \frac{1}{3}\left(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}\right) \qquad \langle\gamma\rangle^{\pi} = \frac{1}{5}\left(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz}\right)$$

$\langle\alpha\rangle^{\pi}$ a.u.

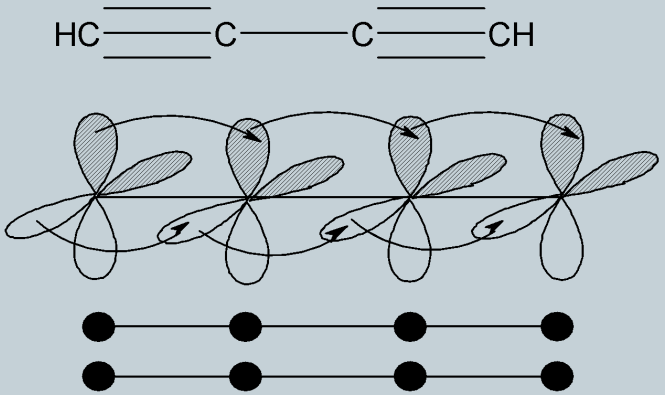
N_C	HF	MP2	u-CCSD	CCSD	FCI
4	26.16	24.00	18.93	18.83	18.90
6	56.13	50.94	38.02	37.36	37.76
8	98.40	88.55	62.64	60.41	61.78
10	153.15	136.95	92.04	86.59	90.11
12	220.13	195.93	125.44	114.45	121.94
14	298.79	265.08	162.14	142.69	156.58

$\langle\gamma\rangle^{\pi}/10^{5}$, a.u.

N_C	RHF	MP2	CCSD	Эксперимент
8	0.791	0.966	0.963	0.993
10	2.07	2.44	2.06	1.97
12	4.29	4.97	3.65	3.57
14	7.59	8.72	5.67	5.56
16	12.0	13.8	8.00	7.94
18	17.5	20.0	10.5	11.3



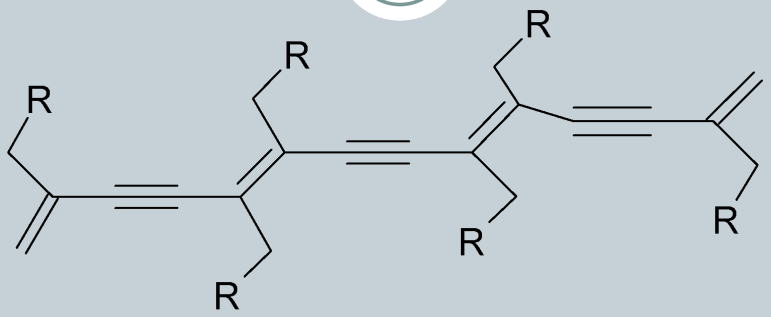
Нелинейные Свойства Ацетилена



Продольная π-поляризуемость молекулы ацетилена, a.u.

FCI/ППП		CCSD/ППП		CCSD/cc-pVTZ	Эксперимент
α^{π}	$\alpha^{\pi+\sigma}$	α^{π}	$\alpha^{\pi+\sigma}$	α	α
21.57	32.01	21.16	31.60	29.62	30.60

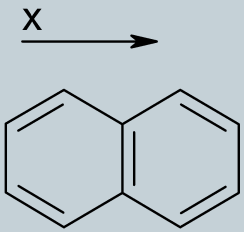
Нелинейные Свойства Полидиацетилена

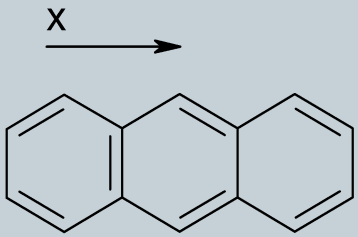


π-гиперполяризуемость фрагмента молекулы ПДА, a.u.

	$\langle\alpha\rangle^{\pi}$ a.u.	$\langle\gamma\rangle^{\pi}/10^{5}$, a.u.
RHF	117.48	-2.50
MP2	28.77	32.97
CCSD	65.28	2.24
u-CCSD	64.70	1.48
FCI	67.46	1.53

Нелинейные Свойства





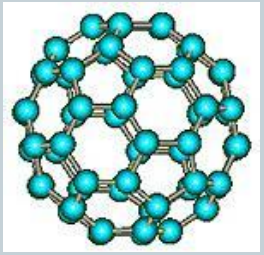
	$\langle\alpha\rangle_x^\pi$	$\langle\alpha\rangle^\pi$	$\langle\alpha\rangle^\pi$	$\langle\gamma\rangle_{xxxx}^\pi/10^4$	$\langle\gamma\rangle^\pi/10^4$
	Нафталин				
RHF	98.57	54.59	120.63	2.73	0.643
MP2	98.08	53.82	119.86	3.23	0.860
CCSD	91.64	50.25	116.29	5.79	1.76
FCI	91.36	50.14	116.18	5.95	1.81
Эксперимент	111.35[b], 111.8[c], 117.16[e]			6.194[b], 6.194±1.239[c]	
	Антрацен				
RHF	178.37	93.62	183.99	11.95	2.180
MP2	178.21	91.15	181.52	14.67	3.291
CCSD	162.67	82.56	172.92	22.74	6.056
FCI	162.46	82.69	173.06	23.30	6.080
Эксперимент	170.95[e], 171.0[c], 171.42[b]			-	

Нелинейные Свойства Наносистем

CCSD оценки поперечных составляющих поляризуемостей (а.е./на атом) для фрагментов нанотрубок N=200

Топология Нанотрубки	$\langle\alpha\rangle_{xx}$	$\langle\gamma\rangle_{xxxx}$
(9,0)	596	$-0.11\cdot10^{10}$
(10,0)	23	$-0.68\cdot10^{6}$
(11,0)	358	$-0.60\cdot10^{9}$
(12,0)	31	$-0.13\cdot10^{7}$

Полуэмпирические Расчеты



Статические дипольные поляризуемости фуллерена (C60) у вакууме и в растворителе. Экспериментальная величина (силиконовая пленка)

$$\langle\gamma\rangle_{xxxx} = 1.69 \cdot 10^5, \text{a.u.}$$

Растворитель	α_{xx}	γ_{xxxx}
Вакуум	330	$0.48 \cdot 10^5$
Толуол (ε_0=2.39, ε_∞=2.27)	400	$1.20 \cdot 10^5$
Хлоформ (ε_0=2.30, ε_∞=4.8)	405	$1.22 \cdot 10^5$
Метанол (ε_0=5.10, ε_∞=32)	466	$2.11 \cdot 10^5$
Вода (ε_0=5.20, ε_∞=80)	470	$2.13 \cdot 10^5$

Выводы

- Проведене детальне дослідження ієрархій різних високоточних неемпіричних підходів до проблеми опису спектральних переходів продемонструвало значну ефективність нового мультиреференсного наближення теорії зв'язаних кластерів (CASCCSD) для основного та електронно-збуджених станів молекул.
- Розроблений програмний комплекс **HERZBERG** у купі з квантово-хімічними програмами **CLUSTER** та **GAMESS** дозволяє з високою точністю розрахувати ППЕ двохатомних молекул в основному та збудженому станах, знайти адекватне аналітичне представлення ППЕ, розрахувати низку молекулярних констант, набір коливально-обертальних станів, та відповідних спектральних переходів.

Выводы

- Отримані аналітичні функції поверхні потенціальної енергії (ППЕ) ряду двохатомних молекул (BH, FH, LiH, Li2, O2) дозволили з високою точністю описати відповідні електронно-коливальні стани, що є актуальною задачею сучасної астрохімії.
- Розроблений та програмно реалізований метод зв'язаних кластерів у π-електронному наближенні дозволяє проводити адекватні розрахунки нелінійних оптичних сприйнятливостей спряжених молекул. Досліджені поляризовності спряжених систем із подвійним та потрійним зв'язком, конденсованих вуглеводнів та неальтернантних спряжених систем продемонстрували значну ефективність розробленого методу як у порівнянні з точним методом повної конфігураційної взаємодії так і у порівнянні з доступними експериментальними даними.
- Реалізація моделі Кірквуда в π-електронній теорії СС дозволяє прогнозувати електричні нелінійно-оптичні властивості π-спряжених систем у різних дієлектричних середовищах.

Публикации по теме диссертации