

На правах рукописи



Рябинкин Илья Геннадьевич

КВАНТОВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОДИССОЦИИ ОЗОНА И
РЕАКЦИИ ПРОДУКТОВ С МОЛЕКУЛОЙ ВОДЫ

02.00.17 — математическая и квантовая химия

02.00.04 — физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва — 2005

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научные руководители: доктор физико-математических наук
профессор
Степанов Николай Федорович

кандидат химических наук
доцент
Новаковская Юлия Вадимовна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Дементьев Андрей Игоревич

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Фаустов Валерий Иванович

Ведущая организация: Иркутский государственный университет

Защита состоится "14" ноября 2005 в 16 ч. 15 мин. на заседании
Диссертационного совета Д 501.001.50 при Московском государственном
университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, г. Москва, ГСП-2,
Ленинские горы, д.1 стр.3, Химический факультет МГУ, ауд. 337

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Химического
факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан "24" октября 2005.

Учёный секретарь Диссертационного совета
кандидат химических наук



Матушкина Н. Н.

2006-4
22494

2217498

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

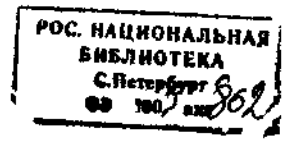
Объект исследования и актуальность темы

Ряд химических систем на сегодняшний день представляют особый интерес для теоретического рассмотрения. Одна из них — система, состоящая из фотовозбужденной молекулы озона и воды. Она интересна не только с теоретической, но и с прикладной точки зрения, поскольку ее компоненты составляют одну из наиболее важных частей стратосферы — озоновый экран, динамика которого с 80-х годов XX века привлекает пристальное внимание.

В диссертационной работе рассмотрены два основных процесса, протекающие в этой системе: непосредственно фотодиссоциация электронно-возбужденной молекулы озона и реакция продуктов диссоциации с молекулой воды.

Фотодиссоциация молекулы озона была предметом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований, но тем не менее и по сей день часть вопросов, ее касающихся, остаются открытыми. Так, например, не до конца решена проблема неадиабатического взаимодействия различных электронных состояний, которое обуславливает существование двух экспериментально наблюдаемых каналов диссоциации (с образованием синглетных и триплетных продуктов). Остается открытым вопрос о необходимости учета этого взаимодействия в теоретическом моделировании спектра поглощения молекулярного озона в ультрафиолетовом диапазоне (полоса Хартли).

Высокая реакционная способность синглетного атома кислорода — одного из продуктов фотодиссоциации — приводит к тому, что он может реагировать практически с любой молекулой, находящейся в атмосфере, за исключением, пожалуй, только кислорода, азота, углекислого газа и благородных газов. В частности, реакция синглетного атома кислорода с молекулами воды приводит к появлению в атмосфере гидроксильных радикалов, играющих ключевую роль в естественном цикле разрушения озона. Знание динамических характеристик реакции образования гидроксильных радикалов позволит лучше понять механизмы, регулирующие количество озона в стратосфере.



Цель работы

Целью работы было теоретическое исследование процесса фотодиссоциации молекулы озона с учетом неадиабатического взаимодействия электронных состояний и изучение влияния этого взаимодействия на профиль полосы поглощения, моделирование реакционной динамики синглетного атома кислорода с молекулой воды.

В соответствии с целью диссертационной работы были сформулированы следующие задачи

- На основании неэмпирических расчетов высокого уровня получить информацию о характере и величине неадиабатического взаимодействия электронных состояний.
- Предложить варианты построения и определить границы применимости методов, использующих понижение размерности в задачах квантовой реакционной динамики.
- Используя полученные динамические уравнения, а также матричные элементы неадиабатических взаимодействий, методом волновых пакетов рассчитать и сопоставить с экспериментом относительный выход синглетных и триплетных продуктов в процессе диссоциации фотовозбужденной молекулы озона.
- Оценить влияние взаимодействия электронных состояний на профиль полосы Хартли и определить, насколько необходим его учет при теоретическом моделировании ультрафиолетового спектра молекулярного озона.
- Методами неэмпирической классической реакционной динамики изучить превращения в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$. На основании полученной картины обсудить применимость метода и определить его место среди других вариантов изучения реакционной динамики.
- Оценить характеристические времена превращений в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$ и проанализировать распределение избыточной энергии по степеням свободы продуктов.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые:

- Классифицированы различные подходы понижения размерности в приложении к задачам квантовой динамики.
- Найдены неадиабатические матричные элементы взаимодействия возбужденных синглетных электронных состояний молекулы озона в одномерных сечениях на основании результатов неэмпирических квантово-химических расчетов высокого уровня.
- Теоретически рассчитан выход синглетных продуктов в процессе фотодиссоциации молекулы озона в ультрафиолетовом диапазоне.
- Оценено влияние неадиабатического взаимодействия состояний на профиль полосы поглощения озона.
- Проанализирована применимость методов неэмпирической классической динамики к системе $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$.
- Определены времена жизни промежуточных метастабильных состояний в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$ и проанализированы распределения трансляционной, колебательной и вращательной энергии продуктов этой реакции

Научная и практическая ценность

В настоящей работе проведено систематическое квантово-динамическое моделирование фотодиссоциации молекулы озона с использованием подходов с понижением размерности и квазиадиабатических потенциальных кривых. Применение указанных приближений впервые позволило произвести теоретический расчет выхода синглетных и триплетных продуктов в реакции фотодиссоциации, а также оценить влияние неадиабатических взаимодействий на профиль полосы поглощения. Результаты работы могут быть использованы как для дальнейшего развития методов моделирования фотодиссоциации озона, так и для получения новых данных по выходам различных продуктов в этом процессе. Кроме того, ряд подходов и выводов работы может быть применен в дальнейшем развитии систематических методов моделирования

динамики химических реакций с учетом квантовых эффектов Анализ реакционной динамики системы $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$ выявляет особенности колебательно-вращательного распределения энергии по степеням свободы продуктов реакции, которые могут быть обнаружены экспериментально

Публикации и апробация работы

Содержание диссертации изложено в 12 работах, в том числе 8 тезисах докладов и 4 статьях. Отдельные результаты были представлены на международной школе-конференции по квантовой и вычислительной химии им В.А. Фока в 2002, 2003, 2004 и 2005 гг., Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов 2003" и "Ломоносов 2004", Международной конференции по вычислительным методам в науке и инженерии 2005 (ICCMSE 2005, Греция), а также неоднократно докладывались на заседаниях семинара лаборатории квантовой механики и строения молекул Химического факультета МГУ и отделении физической химии Химического факультета университета Гетеборга (Швеция, 2004, 2005 гг.)

Часть исследований, представленных в диссертации, выполнена в рамках темы "Теоретический анализ и спектральные исследования возбужденных электронно-колебательно-вращательных состояний малоатомных и нежестких молекул, динамика переноса энергии при атомно-молекулярных столкновениях и механизмы реакций малоатомных молекулярных систем в газовой фазе и твердых матрицах", номер гос. регистрации 01 20.02 16573 Работы по тематике диссертации составили часть исследований по проектам "Ведущие научные школы" (НШ-1275.2003.3, РИ-112/001/056), РФФИ (99-03-33251, 02-03-33019, 05-03-33153), а также были поддержаны индивидуальными грантами для молодых ученых РФФИ (03-03-06507) и INTAS (03-55-2058), стипендией компании Дюпон

Положения, выносимые на защиту:

- 1 Способы понижения размерности в задачах квантовой динамики и их классификация.

2. Результаты моделирования синглет–триплетного отношения продуктов фотодиссоциации молекулы озона с использованием квазиadiaбатических кривых электронных состояний, неadiaбатических матричных элементов их взаимодействия и эффективного одномерного реакционного гамильтониана.
3. Оценка влияния неadiaбатического взаимодействия на профиль полосы поглощения молекулярного озона в ультрафиолетовом диапазоне.
4. Применимость методов неэмпирической классической динамики к описанию реакционных превращений в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$, а также анализ колебательно–вращательного возбуждения продуктов реакции.

Структура работы

Диссертация состоит из 4 глав, включая введение и выводы (121 стр., 12 рисунков и 5 таблиц), и списка литературы (97 наименований, 14 стр.)

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Введение

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель и задачи диссертационной работы, перечислены полученные в диссертации новые результаты, их практическая ценность и представлены положения, выносимые на защиту

Глава 2. Теоретический анализ фотодиссоциации озона в состояниях, отвечающих полосе Хартли

Вторая глава диссертации посвящена моделированию процесса фотодиссоциации индивидуальной молекулы озона под воздействием ультрафиолетового излучения в диапазоне 230–290 нм, отвечающему интенсивной полосе поглощения — полосе Хартли.

В первом разделе главы проанализированы имеющиеся в литературе данные, позволяющие уточнить постановку задачи. Предметом рассмот-

рения является распад фотовозбужденной молекулы озона по двум спин-разрешенным каналам



ответчающим продуктам в синглетном ($\sim 90\%$) и триплетном ($\sim 10\%$) состояниях, соответственно. Выходы слегка варьируют в зависимости от конкретной длины волны возбуждающего излучения.

До настоящего времени в литературе не было теоретических работ, исследующих фотодиссоциацию по этим двум каналам. Причиной служит сложность топологии поверхностей потенциальной энергии возбужденных электронных состояний молекулы озона с многочисленными квазипересечениями. При моделировании фотодиссоциации по нескольким каналам исследователь сталкивается с проблемой изучения динамики на нескольких потенциальных поверхностях, взаимодействующих друг с другом в условиях неприменимости приближения Борна–Оппенгеймера.

Все теоретические работы, посвященные воспроизведению полосы поглощения озона, используют модели с единственной поверхностью возбужденного электронного состояния, оставляя вопрос о влиянии квазипересечений на профиль полосы поглощения в стороне.

Полное решение задачи о динамике фотодиссоциации и расчет спектра поглощения возможен, если имеется информация о полноразмерных (в случае трехатомной системы — трехмерных) поверхностях потенциальной энергии состояний всех участвующих в процессе соединений, матричных элементов взаимодействия состояний (*неадиабатических матричных элементов*) и о матричных элементах оператора дипольного момента между основным и возбужденными состояниями. На сегодняшний день получение всего этого набора данных практически невозможно из-за чрезвычайно больших вычислительных затрат.

На основании информации, имеющейся в литературе, а также ввиду вычислительной сложности задачи, нами была выбрана техника понижения размерности гамильтониана задачи с тем, чтобы ценой некоторого ухудшения точности получить информацию об особенностях процесса фотодиссоциации

и оценить влияние неадиабатических взаимодействий на профиль расчетного спектра поглощения.

Во втором разделе рассмотрены методы получения информации о динамике молекул в отсутствие внешних полей. Проведено сравнение временного и стационарного формализмов квантовой механики, а также рассмотрены численные методы решения динамической задачи.

В третьем разделе выполнен обзор методов теоретического описания взаимодействия молекул с полем, а также их связь с методами решения задач динамики.

В четвертом разделе рассмотрены методологические аспекты задачи. Выделены два способа понижения размерности, *геометрический* и *функциональный*. *Геометрический метод* основан на использовании лагранжева формализма, в котором сначала выписывают классическую функцию Лагранжа для системы со связями. Связи ограничивают возможные движения системы в конфигурационном пространстве многообразиями меньшей размерности. Переход к квантовому гамильтониану основан на методах дифференциальной геометрии и применительно к квантовой механике изложен в работе Подольского [Phys. Rev., v. 32(1928), P. 812–816]. Вид геометрических ограничений в каждой конкретной задаче определяется ее спецификой и целями исследования. *Функциональный метод* использует технику проекции гильбертова пространства решений на конечномерное подпространство модельных решений. Выбор вида модельных решений также зависит от специфики задачи и рассчитываемых величин.

Пятый раздел диссертации посвящен выводу одномерного эффективного гамильтониана задачи фотодиссоциации трехатомной молекулы по схеме "атом + двухатомный фрагмент". Исходный гамильтониан молекулы записан в системе координат "длины связей – валентный угол", которая обладает тем преимуществом, что представляет ясную физическую модель молекулы. Явное выражение ядерного гамильтониана неврращающейся ($J = 0$) трехатомной молекулы АВА в этих координатах (r_1 и r_2 — расстояния от центральной частицы В до частиц А, а θ — угол между r_1 и r_2) имеет вид:

$$\hat{H}_0 = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_0, \quad (3)$$

где

$$\hat{T}_1 = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{1}{\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \left(\frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} \right) \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right], \quad (4)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{\mu_3} \left[-\cos \theta \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} + \left(\frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_1} - \frac{1}{r_1 r_2} \right) \times \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \theta \right) + \frac{\cos \theta}{r_1 r_2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (5)$$

Приведенные массы $\mu_1 = \mu_2 = m_B m_A / (m_A + m_B)$ и $\mu_3 = m_B$, элемент объема — $\sin \theta d\theta dr_1 dr_2$. Различие характеристических времен валентных и деформационных колебаний в молекуле озона дает основание в первом приближении проигнорировать вклад кинетической энергии движения, связанного с изменением валентного угла, в полный гамильтониан и перейти при помощи геометрической процедуры к эффективному двумерному гамильтониану валентных движений. Нами показано, что полученный гамильтониан *фиксированного валентного угла в молекуле* отличается от гамильтониана, отвечающего сохранению вращательного состояния двухатомного фрагмента (адиабатическое приближение), лишь множителем, имеющим смысл характерного масштаба пространственной шкалы. Таким образом, использованный промежуточный двумерный гамильтониан был записан как

$$\hat{H}_{red} = -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) + \hat{V}(r_1, r_2, \theta_{eq}), \quad (6)$$

где θ_{eq} — равновесный угол в основном состоянии молекулы озона, равный 116.8° , $\mu = \mu_1$.

Дальнейшее упрощение задачи связано с представлениями о *пути диссоциации и гамильтониане реакционного пути*. Используя естественную параметризацию реакционного пути при помощи расстояния "центральный атом — уходящий атом", можно записать

$$\left. \begin{aligned} \eta &= r_2 \\ \xi &= r_1 - f(r_2) \end{aligned} \right\}, \quad (7)$$

где $r_1 = f(r_2)$ задает реакционный путь, (ξ, η) — новые переменные

Гамильтониан (6) в новых переменных

$$\hat{H}(\eta, \xi) = -\frac{1}{2\mu} \left\{ (1 + f'(\eta)^2) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \left(\frac{\partial}{\partial \xi} f'(\eta) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial \eta} f'(\eta) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \right\} + \hat{V}(\xi + f(\eta), \eta, \theta_{eq}). \quad (8)$$

Движения частиц системы, отвечающие отклонению от пути реакции, аппроксимированы функциями, подобными волновой функции основного состояния гармонического осциллятора

$$\Psi(\eta, \xi) = \sqrt{\frac{\mu\omega(\eta)}{\pi}} \exp\left(-\frac{\mu\omega(\eta)\xi^2}{2}\right) \Psi(\eta). \quad (9)$$

Окончательное выражение одномерного эффективного гамильтониана, включающего потенциальные члены, частично учитывающие влияние движений частиц в направлениях, отличных от реакционного пути, и чисто квантовые поправки, после ряда преобразований может быть записано в виде

$$\hat{H}_{final} = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \hat{W}, \quad (10)$$

$$\hat{W} = \left(1 + \frac{f'(\eta)^2}{2}\right) \frac{\omega(\eta)}{2} + \frac{1}{16\mu} \left(\frac{\omega'(\eta)}{\omega(\eta)}\right)^2 + \hat{V}(f(\eta), \eta, \theta_{eq}), \quad (11)$$

где $\omega(\eta)$ имеет смысл эффективной частоты отклонений системы от реакционного пути:

$$\omega(\eta) = \sqrt{\frac{k(\eta)}{\mu}}, \quad (12)$$

$$k(\eta) = V_{11}''(f(\eta), \eta, \theta_{eq}). \quad (13)$$

Формулы (10, 11) являются основными выражениями в предложенном нами формализме.

В шестом разделе рассмотрена проблема выхода за рамки приближения Борна–Оппенгеймера и перехода к так называемому *adiaбатическому базису* электронных состояний как части процедуры построения многоуровневого обобщения эффективного гамильтониана. Рассмотрены многочисленные подходы к построению (квази)adiaбатических состояний, описанные в литературе, проанализированы основные их недостатки. Предложена процедура построения потенциальных кривых таких состояний гладкой глобальной интерполя-

цией при помощи вспомогательной ортогональной системы функций, обладающих специальными асимптотическими свойствами. В дальнейшем такие состояния называются просто адиабатическими

Седьмой раздел посвящен расчетам электронной структуры. Согласно литературным данным, количественное описание молекулы озона достигается при учете двух факторов: неодноконфигурационной природы основного и ряда возбужденных электронных состояний, и эффектов динамической электронной корреляции. В нашей работе мы использовали корреляционно-согласованный, трехэкспонентный базисный набор, дополненный поляризационными и диффузными функциями: aug-cc-pVTZ. Выбор указанного базисного набора — результат компромисса между желаемой точностью оценок энергии и свойств (дипольных моментов переходов) и вычислительной эффективностью. Значения энергии были рассчитаны в приближении многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений с модельным пространством метода CASSCF (complete active space self-consistent field — многоконфигурационный метод самосогласованного поля с полным активным пространством). Данный подход позволяет на уровне расчетов CASSCF описать многоконфигурационную природу электронных состояний и ее изменение при вариации ядерной геометрии, а последующие поправки по теории возмущений дают возможность учета динамической части электронной корреляции. Активное пространство метода CASSCF содержало 18 электронов, размещаемых по 12 активным орбиталям, с остовом, образованным 1s орбиталью атомов кислорода. Дипольные моменты переходов были рассчитаны в приближении MR-Cl(S) — методом конфигурационного взаимодействия с однократными возбуждениями исходных конфигураций во "внешнее" пространство, включающее 30 дополнительных орбиталей. Активное пространство совпадало с тем, которое было использовано при расчете энергий. На основании электронных расчетов был построен путь диссоциации молекулы озона в основном электронном состоянии. Аналитическая форма задания реакционного пути имеет вид степенной зависимости

$$f(\eta) = \frac{A}{\eta^b} + b \quad (14)$$

с параметрами $A = 0.2657 \text{ \AA}^5$, $b = 1.218 \text{ \AA}$.

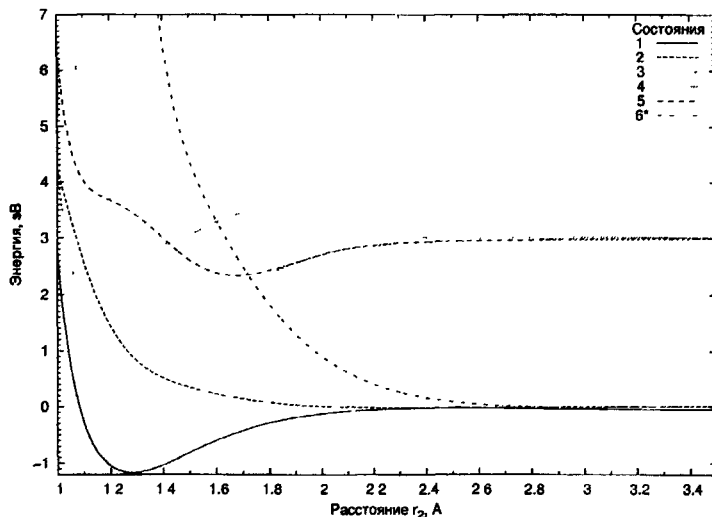


Рис 1. Диабатические кривые молекулы озона

В восьмом разделе, на основании электронных расчетов с использованием выбранного алгоритма перехода к диабатическим состояниям, были построены диабатические кривые для 6 низших электронных состояний вдоль реакционного пути. Эти кривые приведены на рис 1. Процедура построения состояла в идентификации двух концов диабатической кривой в области, удаленной от квазипересечения (где зависимости диа- и адиабатических кривых от параметров ядерной геометрии близки) и гладкой интерполяции методом наименьших квадратов (МНК) при помощи системы модельных функций. Нами была сконструирована специальная ортогональная функциональная система

$$f_n(x) = (-1)^n \frac{\sqrt{2n+1}}{n!} \exp\left(-\frac{x}{2}\right) \left\{ \frac{\partial^n}{\partial t^n} [t(1-t)]^n \right\} \Big|_{t=\exp(-x)} \quad (15)$$

(где $n \geq 0$, n — целое), позволяющая заменить решение задачи МНК в случае большого числа реперных точек вычислением коэффициентов Фурье разложения функции по этому базису.

Имея в распоряжении диабатические кривые и адиабатические значения энергии (из электронных расчетов) в областях квазипересечения, можно вы-

Таблица 1. Параметры аппроксимации силовых постоянных

Состояние	1	2	3	5	6
$\ln A$	-0.266621	-0.274117	-0.475304	-0.499697	-0.295227
B	-2.230540	-1.709870	-1.431540	-0.525319	-1.676020

числить матричные элементы неадиабатического взаимодействия состояний, вообще говоря, с точностью до знака. Значительный по величине матричный элемент взаимодействия был найден лишь для одной пары кривых (V_{56}) и аппроксимирован кривой Лоренца:

$$f(x) = \frac{Ab^2}{(x - x_c)^2 + b^2} \quad (16)$$

с параметрами $A = 0.1484$ эВ, $b = 0.019$ Å и $x_c = 1.728$ Å

Силовые постоянные для сечений, ортогональных реакционному пути, были аппроксимированы зависимостями вида

$$k(\eta) = A \exp\left(\frac{B}{\eta^n}\right), \quad (17)$$

где $n = 4$ для состояний, коррелирующих с первым диссоциационным пределом (2) (первое, второе и шестое состояния) и $n = 3$ для состояний, коррелирующих со следующим по энергии диссоциационным пределом (1), A и B — подгоночные параметры, значения которых приведены в табл. 1. Нумерация состояний соответствует рис. 1. Производные были получены по конечно-разностным формулам дифференцирования, точным до второго порядка включительно.

В девятом разделе обсуждаются детали программной реализации решения временного уравнения Шредингера методом *разбиения оператора эволюции (split-operator technique)*. Волновая функция была представлена своими значениями на сетке. Параметры сетки — левая и правая границы, а также шаг были определены из условий сходимости результатов расчетов по отношению к интересующим свойствам.

Десятый раздел главы посвящен обсуждению полученных результатов. Исследована проблема выбора волновой функции в исходный момент времени. Рассмотрены три возможных варианта построения начального пакета в зависимости от имеющейся в распоряжении исследователя информации —

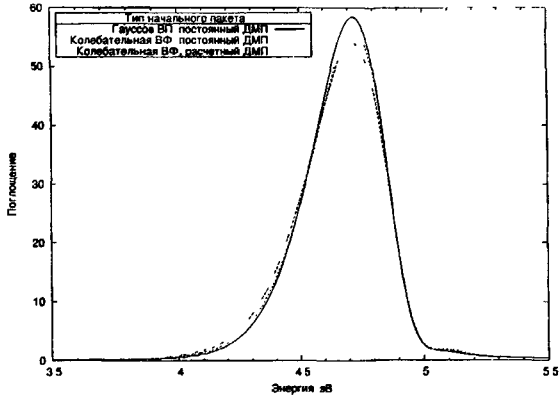


Рис 2. Влияние выбора начальных волновых пакетов на спектр поглощения

гауссов волновой пакет с полушириной, отвечающей частоте антисимметричного колебания в молекуле озона, при постоянном дипольном моменте перехода, собственная функция основного состояния одномерного гамильтониана также при постоянном дипольном моменте перехода и собственная функция эффективного оператора, умноженная на функцию дипольного момента перехода в интересующее состояние. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Различия в профиле полосы поглощения (как более чувствительной характеристики, нежели относительный выход продуктов) во всех трех случаях могут быть признаны малыми. Расчеты выхода продуктов проводились с начальной волновой функцией последнего типа, поскольку собственная волновая функция одномерного оператора — однозначно определенная функция (в отличие от различных вариантов гауссовых пакетов, особенно при близости частот симметричного и антисимметричного колебаний).

Кривая накопления триплетных продуктов во времени по реакции (2) приведена на рис 3. Их количество очень быстро возрастает в интервале от 400 до 700 ат. ед. (10–17 фс), затем (медленнее) нарастает вплоть до времен 1000 ат. ед. (~ 25 фс) и выходит практически на постоянное значение, чрезвычайно медленно продолжая возрастать. Возможно, последнее очень медленное возрастание отношения до величин ниже 93:7 — это артефакт метода,

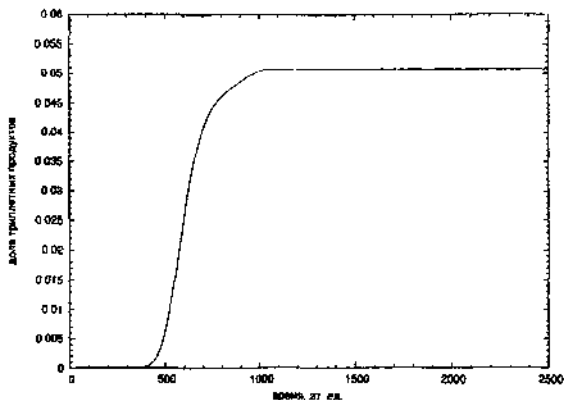


Рис. 3. Накопление триплетных продуктов во времени.

связанный с достижением частью пакета границ сетки, хотя, возможно, это связано и с частичным захватом небольшой доли пакета в области 1.7 \AA . Резкое возрастание выхода триплетных продуктов неудивительно, поскольку полуширина профиля матричного элемента неадиабатического взаимодействия всего около 0.02 \AA . Выход триплетных продуктов, рассчитанный нами, находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами.

Был рассчитан профиль полосы поглощения молекулярного озона как с учетом, так и без учета матричного элемента взаимодействия состояний V_{56} . Оказалось, что он практически совпадает в обоих случаях, что дает основание моделировать спектр поглощения *без учета* взаимодействия состояний.

Положение максимума полосы поглощения находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, однако ширина недооценена примерно в два раза.

В одиннадцатом разделе рассмотрена модельная задача, позволяющая понять, является ли наблюдаемая недооценка полуширины полосы поглощения кинематическим или динамическим эффектом. Мы рассмотрели влияние распада волнового пакета, отвечающего деформационному колебанию, на автокорреляционную функцию и спектр поглощения. Констатируется неизменность профиля полосы, из чего можно сделать вывод, что уширение связано

с особенностями поведения электронного потенциала как функции валентного угла и взаимодействием деформационных колебаний с другими степенями свободы, а не кинематическими эффектами

Глава 3. Классическая динамика системы $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$

Третья глава посвящена классической динамике реакции одного из продуктов фотодиссоциации молекулы озона — синглетного кислорода — с молекулой воды. Эта реакция представляет интерес в связи с ее ролью в атмосферных процессах, так как она приводит к появлению в атмосфере гидроксильных радикалов, участвующих в естественном цикле разрушения стратосферного озона.

Первый раздел главы уточняет постановку задачи и рассматривает возможные подходы к ее решению.

Во втором разделе рассмотрены общие вопросы применения подходов классической механики к молекулярным системам. Проанализированы алгоритмы, использующие аналитическое представление потенциалов взаимодействия частиц системы. Наиболее распространенные подходы позволяют рассчитывать отдельные характеристики химических превращений, такие как константы скорости, используя условия термического равновесия системы.

Третий раздел посвящен выводу формул неэмпирической молекулярной динамики — подходу, рассчитывающему силы, действующие на ядра в молекуле со стороны других ядер и поля электронов, выбранным заранее методом квантовой химии одновременно с решением уравнений движения.

В четвертом и пятом разделе главы рассмотрены специальные формулировки неэмпирической динамики, представляющие разумный компромисс между желаемой точностью расчетов и вычислительными затратами — молекулярная динамика Борна–Оппенгеймера и Кара–Паринелло

В шестом разделе приведена литературная информация по системе $(H)_2(O)_2$. Рассмотрены известные поверхности потенциальной энергии системы, а также способы их расчета. К сожалению, эти поверхности непригодны для описания состояния реагентов $(O(^1D) + H_2O)$

В седьмом разделе главы перечислены использованные методы и программы, их реализующие

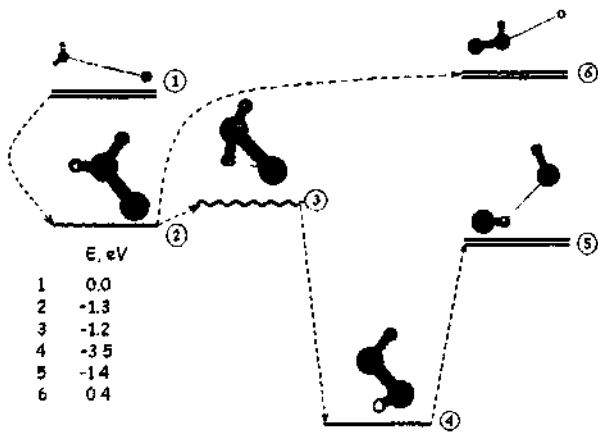


Рис. 4. Относительные энергии стационарных точек в системе H_2O_2

Восьмой раздел посвящен нашим расчетам участков поверхности потенциальной энергии системы $(\text{H})_2(\text{O})_2$, которые могут быть достигнуты в процессе превращения $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$. На основании анализа литературных данных, проведенного в разделе 6, а также особенностей методов и программ, обсужденных в разделе 7, были сопоставлены методы решения электронной задачи, пригодные к использованию в неэмпирической молекулярной динамике, с наиболее надежными квантовохимическими методами высокого уровня. В качестве эталона, с которым было проведено сравнение, была выбрана многоконфигурационная квазивыврожденная теория возмущений (MCQDPT), базирующаяся на решениях многоконфигурационного метода самосогласованного поля (MSSCF) с полным активным пространством (CASSCF). Нами был рассмотрен ряд активных пространств, полученных размещением 14 валентных электронов по 8, 10, 11 и 12 орбиталям и обозначаемых соответственно как 14e/8, 14e/10, 14e/11 и 14e/12. Сравнив два базисных набора — двухэкспонентный 6-31++G(p,d) и трехэкспонентный корреляционно-согласованный, дополненный диффузными функциями, aug-cc-pVTZ — мы обнаружили, что расширение базисного набора приводит лишь к незначительному улучшению оценок. Опорная энергетическая диаграмма, рассчитанная методом MCQDPT

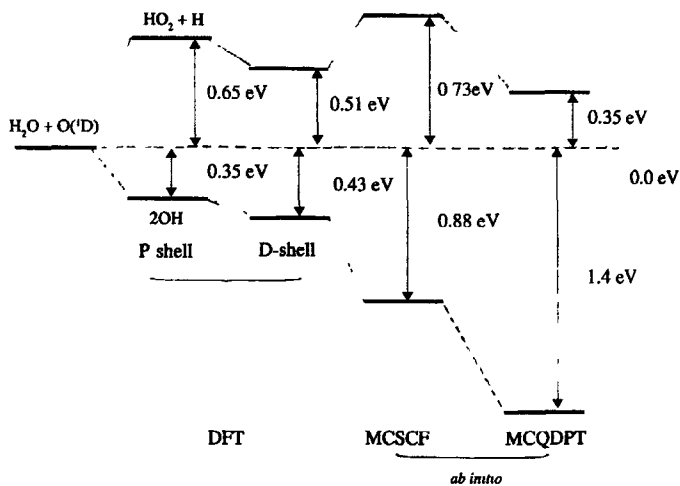


Рис 5. Относительные энергии различных диссоциационных пределов в системе H_2O_2

в модельном пространстве $14e/11$ в базисе $6-31++G(p,d)$, приведена на рис 4

Динамика Кара-Паринелло в текущей реализации использует метод функционала плотности (DFT) как способ решения электронной задачи, в то время как динамика Борна–Оппенгеймера позволяет выбрать различные квантовохимические подходы. Мы использовали метод CASSCF в модельном пространстве $14e/11$. Сравнительная диаграмма положения различных диссоциационных пределов при использовании указанных квантовохимических методов приведена на рис. 5. Данная диаграмма показывает, что воспроизведение относительных энергий обоими квантовохимическими методами, используемыми при динамическом моделировании, не слишком хорошее. Частично эта проблема решается в следующем разделе.

В девятом разделе, посвященном динамике Борна–Оппенгеймера, рассмотрены различные варианты модельных пространств метода CASSCF. Найдено, что точность воспроизведения энергетики системы может быть улучшена, если использовать активное пространство с замороженными $1s$ и $2s$ орбиталями обоих атомов O (10 активных электронов) и 10 активными орбиталями. Это активное пространство и было использовано для получения основных динамических результатов.

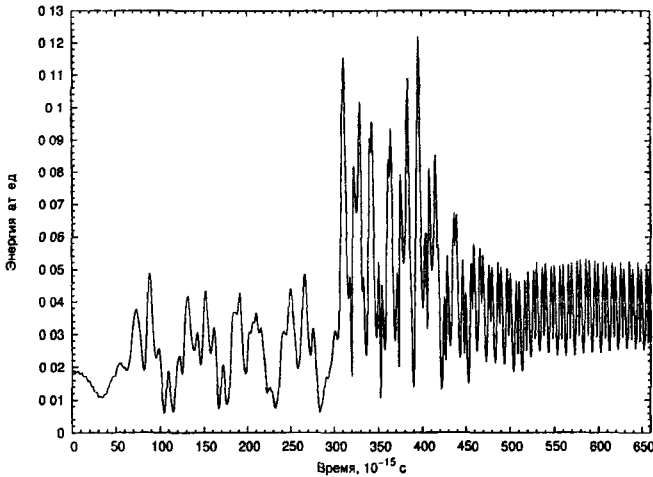


Рис. 6. Кинетическая энергия частиц в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1D)$

Три стадии процесса — формирование молекулы $\text{H}_2\text{O}(\text{O})$, изомеризация в H_2O_2 и распад перекиси водорода — могут быть качественно прослежены на кривой зависимости полной кинетической энергии частиц системы от времени. Соответствующая зависимость приведена на рис. 6. Из рисунка можно заключить, что молекула $\text{H}_2\text{O}(\text{O})$ существует в промежутке от 50 до ~ 300 фс, молекула H_2O_2 существует вплоть до ~ 450 фс и в дальнейшем распадется с образованием гидроксильных радикалов.

Поскольку известны координаты и скорости частиц системы, можно разложить полную кинетическую энергию каждого из фрагментов OH на поступательную, колебательную и вращательную компоненты. Нами была написана программа, вычисляющая эти компоненты на основании данных динамического расчета.

По выходу на плато поступательной энергии центра масс можно установить момент окончания процесса диссоциации. На рис. 7 приведена зависимость поступательной энергии центра масс радикала OH от времени. Из рисунка видно, что процесс формирования продуктов заканчивается примерно при $t = 520$ фс.

Кроме того, нами проведен анализ распределения энергии по внутрен-

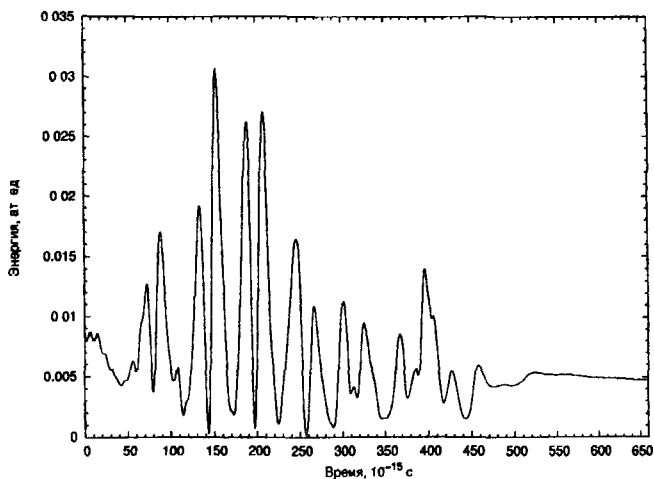


Рис 7. Поступательная энергия фрагмента ОН

ним степеням свободы продуктов. На рис. 8 представлена кинетическая часть колебательной энергии и вращательная энергия фрагментов ОН. Отметим, что продукты реакции “наследовали” исходную асимметрию, свойственную реагентам. Так, верхняя половина рисунка отвечает тому гидроксильному радикалу, который образовался из налетающего атома О, в то время как нижняя половина — тому радикалу ОН, фрагмент которого наличествовал в исходной молекуле воды. Колебательные распределения характеризуются относительно узким спектром доступных колебательных волновых чисел продуктов: первый гидроксил имеет среднее значение кинетической части колебательной энергии в $(\frac{1}{2})0.65$ колебательного кванта ($\frac{1}{2}$ возникла из того, что для гармонического осциллятора $\bar{T} = \bar{V} = \frac{E}{2}$), т.е. следует ожидать распределения с примерно равной долей ОН радикалов в состоянии с $v = 0$ и $v = 1$, а второй гидроксил имеет очень низкое значение колебательного возбуждения, что говорит о преимущественном заселении колебательного уровня с $v = 0$. Распределение энергии продуктов по вращательным степеням свободы демонстрирует более интересное поведение — первый гидроксил имеет широкий спектр вращательного возбуждения, занимающий область $J = 0 - 12$, в то время как в спектре вращательной энергии второго гидроксила имеется го-

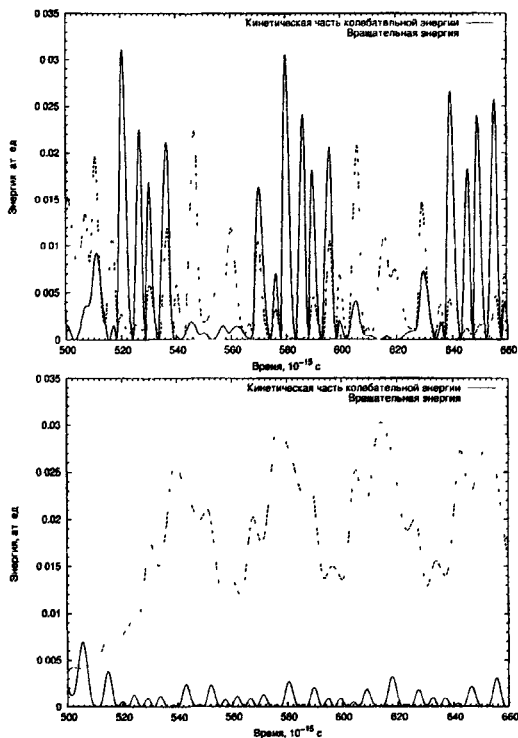


Рис 8. Относительные вклады в колебательно-вращательную энергию обоих радикалов ОН.

раздо более резкий пик в области $J = 10 - 19$. Таким образом, на основании нашего моделирования следует ожидать двухмодового вращательного распределения продуктов. Все эти наблюдения очень хорошо коррелируют с характером колебательных и вращательных распределений продуктов реакции $O(^3P) + H_2O \rightarrow OH(X^2\Pi) + OH(X^2\Pi)$ при высокой энергии столкновения, что говорит о внутренней аналогии этих процессов, которая, по-видимому, носит кинематический характер, поскольку последняя реакция не может протекать через связанное состояние, подобное обычной молекуле перекиси водорода.

Десятый, заключительный, раздел посвящен результатам динамического моделирования методом Кара-Паринелло, которые следует признать неудачными. При кинетической энергии налетающего атома О в 0.018 ат. ед. (значение, совпадающее с использованным в динамике Борна-Оппенгеймера)

нам не удалось добиться диссоциации образовавшейся молекулы H_2O_2 на радикалы OH в течении ~ 60000 ат. ед. (~ 1460 фс). Была предпринята попытка обнаружить диссоциацию в системе с увеличенной кинетической энергией налетающего атома O . Дальнейшей экстраполяцией по серии расчетов с уменьшающейся энергией можно было бы оценить время жизни при заданной энергии, однако даже при энергии атома в 0.147 ат. ед. (4.0 эВ) образовавшаяся молекула перекиси водорода не проявляла тенденции к диссоциации на протяжении 32000 ат. ед. (~ 780 фс). На определенные проблемы указывала значительная кинетическая энергия, находящаяся на фиктивных электронных степенях свободы, и осцилляции полной (кинетической + потенциальной) энергии ядерной подсистемы, достигавшие 0.5 эВ. В методе Кара-Паринелло возможно решение этих проблем уменьшением величины фиктивных масс электронов, однако вместе с ними приходится и уменьшать длину шага по времени, что отрицательно сказывается на вычислительной эффективности метода.

Анализируя причины неудачи, следует отметить, что видимо основной причиной затрудненной диссоциации промежуточной колебательно-возбужденной молекулы перекиси водорода является некорректное описание процесса формирования радикальных продуктов в рамках метода DFT. Мы не склонны считать, что остальные особенности метода — такие как использование псевдопотенциалов или разложение по базису плоских волн — вносят существенный вклад в неправильную картину процесса. Согласно качественным наблюдениям, процесс формирования промежуточной молекулы $\text{H}_2\text{O}(\text{O})$ и ее дальнейшая изомеризация в молекулу перекиси водорода передается методом Кара-Паринелло правильно.

Выводы

Из полученных в диссертации результатов можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что квантовая динамика с предложенной нами схемой редуцирования размерности дает хорошее согласие расчетных результатов с экспериментальными данными для процесса фотодиссоциации моле-

кулы озона. Впервые полученная методом волновых пакетов в эффективном одномерном потенциале оценка синглет–триплетного отношения 95.5 находится в экспериментальном диапазоне достоверности

2. Найдено, что процесс формирования основной доли триплетных продуктов — быстрый процесс, протекающий за ~ 10 фс
3. Фурье–преобразованием расчетной автокорреляционной функции получен спектр поглощения молекулы озона в диапазоне полосы Хартли (230–280 нм). Установлено, что неадиабатическое взаимодействие двух возбужденных электронных состояний молекулы озона практически не оказывает влияния на профиль полосы поглощения.
4. Отмечено значительное отклонение полуширины расчетной полосы поглощения от экспериментальной. На основе анализа результатов по расчету спектров поглощения других многоатомных молекул показана типичность данного явления для методов, использующих редуцирование размерности.
5. Продемонстрирована применимость неэмпирической молекулярной динамики к изучению системы $O(^1D) + H_2O$. На основе анализа реакционной траектории, рассчитанной с использованием приближения многоконфигурационного метода самосогласованного поля с полным активным пространством (CASSCF), оценены времена жизни промежуточных метастабильных состояний, отвечающих стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии системы.
6. На основании анализа распределения избыточной энергии по степеням свободы продуктов констатировано наличие асимметрии в распределениях колебательной и вращательной энергии продуктов, которая может быть обнаружена экспериментально. Отмечено, что аналогичная асимметрия имеет место в схожей реакции $O(^3P) + H_2O$, что, с одной стороны, может служить дополнительным свидетельством корректности проведенных расчетов, а с другой стороны, указывать на сходство в динамике этих двух систем, по-видимому, носящее кинематический характер.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. *Рябинкин И. Г., Новаковская Ю. В.* Возможная роль воды в поглощении ультрафиолетового излучения озоном // 5 сессия школы-конференции по квантовой и вычислительной химии им. В. А. Фока — Великий Новгород, 2002.— С. 85.
2. *Рябинкин И. Г.* Роль молекул воды в поглощении ультрафиолетового излучения (220–270 нм) атмосферным озоном // Материалы международной конференции аспирантов и студентов “Ломоносов 2003”, Секция Химия — МГУ, 2003.— стр 296
3. *Рябинкин И. Г., Новаковская Ю. В., Степанов Н. Ф.* Электронное возбуждение озона в присутствии воды // 6 сессия школы-конференции по квантовой и вычислительной химии им. В. А. Фока — Великий Новгород, 2003.— С. 53.
4. *Ryabinkin I. G., Novakovskaya Yu. V.* Nonempirical description of the atmospherically important anionic species. II. Hydrated ozone anions // *Structural Chemistry*.— 2004.— v. 15, № 1. — p. 71–75.
5. *I. G. Ryabinkin, Yu. V. Novakovskaya, N. F. Stepanov* Possible decay mechanism of photoexcited $O_3(H_2O)_n$ clusters: Nonempirical simulation of model systems // *International Journal of Quantum Chemistry*— 2004 — v 100, № 4.— p. 477–488.
6. *Рябинкин И. Г., Новаковская Ю. В., Степанов Н. Ф.* Молекула озона характеристика низколежащих возбужденных состояний // *Журнал физической химии*.— 2004.— т. 78, № 3.— С. 399–406.
7. *Рябинкин И. Г., Новаковская Ю. В., Степанов Н. Ф.* Альтернативная схема диабатизации, основанная на дипольных моментах переходов // 8 сессия школы-конференции по квантовой и вычислительной химии им. В. А. Фока.— Великий Новгород, 2004 — С. 74.
8. *Рябинкин И. Г., Новаковская Ю. В., Степанов Н. Ф.* Особенности диссоциации озона в возбужденных электронных состояниях // Материалы

международной конференции аспирантов и студентов "Ломоносов 2004", Секция Химия — МГУ, 2004.— том 2, С. 150.

9. *Рябинкин И.Г., Новаковская Ю.В., Степанов Н.Ф.* Возможные превращения молекулы озона в присутствии молекул воды // Журнал физической химии.— 2006.— т. 80, № 1 (в печати)
10. *Рябинкин И.Г., Новаковская Ю.В., Степанов Н.Ф.* Понижение размерности в квантовой динамической задаче // материалы международной конференции аспирантов и студентов "Ломоносов 2005", Секция Химия — МГУ, 2005.— т. 2, С. 200
11. *Рябинкин И.Г., Новаковская Ю.В., Степанов Н.Ф.* Подход эффективной динамики с редуцированием размерности // 9 сессия школы-конференции по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока.— Великий Новгород, 2005.— С. 106
12. *Ryabinkin I.G., Stepanov N.F., Nyman G.* Reduced dimensionality approaches in quantum dynamics Ozone photodissociation including nonadiabatic effects // *International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering.*— 2005 — Extended Abstract № 284

Отпечатано в копицентре « С Т П Р И Н Т »
Москва, Ленинские горы, МГУ, 1 Гуманитарный корпус.
www.stprint.ru e-mail: zakaz@stprint.ru тел: 939-33-38
Тираж 130 экз. Подписано в печать 21.10. 2005 г.

№ 20040

РНБ Русский фонд

2006-4

22494