

На правах рукописи



Гринев Тимур Андриянович

ИНФРАКРАСНАЯ И ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
СЛАБОСВЯЗАННЫХ ТРЕХАТОМНЫХ АНИОНОВ

Специальность 02.00.17 – математическая и квантовая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Москва – 2008

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

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Бучаченко Алексей Анатольевич
Официальные оппоненты	доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Столяров Андрей Владиславович
	доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Вигасин Андрей Алексеевич
Ведущая организация	Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

Защита состоится 15 мая 2008 г в 16 15 в 337 аудитории Химического факультета МГУ на заседании диссертационного совета Д 501 001 50 при МГУ имени М В Ломоносова (119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д 1, стр 3, Химический факультет МГУ)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Химического факультета МГУ

Автореферат разослан 10 апреля 2008 г

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501 001 50,
кандидат химических наук



Матушкина Н Н

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Введение Слабосвязанные комплексы, образующиеся в газовой фазе за счет сил Ван-дер-Ваальса, представляют собой специфический класс молекулярных систем, интересных с фундаментальной и с практической точек зрения. Главными особенностями его представителей являются структурная нежесткость и малость частот относительного движения фрагментов [1]. Их сочетание определяет специфику теоретического описания спектров и динамики комплексов. Структурная нежесткость, то есть наличие движений большой амплитуды, делает понятие "равновесной конфигурации" нечетким. Как следствие, стандартное решение колебательной задачи в приближении малых колебаний [2] становится грубым или вовсе неприемлемым. Если молекула включена в комплекс, ее вращательное движение коррелирует с его деформационными колебаниями. Частоты последних зависят от анизотропии ван-дер-ваальсова (ВДВ) взаимодействия, но, как правило, невелики и сопоставимы с частотой изменения расстояния между фрагментами. Последнее существенно изменяет геометрическую конфигурацию комплекса, порождая сильное взаимодействие с вращательным движением комплекса как целого [1,2]. Ситуация усложняется, когда фрагменты комплекса имеют открытую электронную оболочку, то есть находятся в вырожденном электронном состоянии. ВДВ взаимодействие снимает вырождение, причем расщепление электронного состояния оказывается сравнимым с характерными частотами колебаний и вращений. В результате необходимо искать совместное решение полной электронно-колебательно-вращательной задачи в широкой области конфигурационного пространства. Особенности такого решения определяются специфическими свойствами поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) комплексов, которые можно установить только при согласованном использовании прецизионных спектральных измерений и теоретических расчетов [3,4].

В последнее время значительный интерес вызывают комплексы заряженных частиц – катионов и анионов, обычно рассматриваемые как начальное звено в микроскопических моделях сольватации [5]. Для их изучения применяют инфракрасную (ИК) спектроскопию высокого разрешения и, в случае анионов, различные варианты фотоэлектронной (ФЭ) спектроскопии. Интерпретация спектров и получение из них информации о ППЭ комплексов требует применения специальных теоретических методов, позволяющих анализировать не только спектральные частоты, но и интенсивности. Такие методы, особенно в случае ФЭ спектроскопии, на сегодняшний день нуждаются в дальнейшем развитии. Этой задаче и посвящена диссертационная работа.

Актуальность темы. Актуальность представленных исследований определяется практическим и методологическим аспектами. К первому относятся расчеты и апробация по спектроскопическим данным ППЭ комплексов атомных ионов Cl^- , Br^- и Al^+ с молекулами H_2 и D_2 , которые востребованы, в частности, при моделировании адсорбции на ионных сорбентах и в полостях цеолитов. Методологический аспект представлен, в первую очередь, новым подходом к

расчету ФЭ спектров комплексов атомных анионов с двухатомными молекулами. До сих пор теория позволяла рассматривать без дополнительных приближений только спектры двухатомных комплексов [6], тогда как интенсивности ФЭ спектров многоатомных систем [7,8] интерпретировались только в приближении Франка-Кондона (ФК) без учета термической заселенности начальных состояний аниона [9,10]. Новый подход, позволяющий оценивать истинные дипольные моменты перехода и учитывающий заселение различных колебательно-вращательных состояний, дает возможность существенно более точного моделирования ФЭ спектров и их привлечения для апробации ППЭ. Кроме того, в работе предложена модель, объясняющая обогащение комплексов молекул H_2 и D_2 высокоэнергетической спиновой формой мономера. Благодаря прямой аналогии между процессами образования комплексов в газовой фазе и адсорбционными явлениями эта модель применима и для описания процессов обогащения молекулярного водорода и дейтерия на поверхностях адсорбентов и в пористых материалах.

Цели работы

1 Прецизионные теоретические расчеты энергий уровней, вероятностей переходов и динамики комплексов атомных ионов Cl^- , Br^- и Al^+ с молекулами H_2 и D_2 и оценка точности неэмпирических методов построения ППЭ этих систем

2 Объяснение аномального соотношения интенсивностей линий ИК спектров, соответствующих комплексам разных спиновых форм мономера

3 Создание теоретической основы для моделирования ФЭ спектров слабосвязанных трехатомных анионов с учетом их термического заселения и не франк-кондоновского характера переходов

4 Практическая реализация и апробация нового метода расчета ФЭ спектров трехатомных анионов на примере комплексов атомного аниона Cl^- с молекулами H_2 и D_2

5 Апробация неэмпирических потенциалов комплексов аниона Br^- с атомами инертных газов Ar , Kr и Xe в расчетах ФЭ спектров

Научная новизна Развита теоретическая основа для детального анализа ФЭ спектров слабосвязанных анионов. Впервые получены строгие формулы для вероятностей разрешенных по состояниям ФЭ переходов при различных представлениях электронных и ядерных волновых функций, проанализированы пути их упрощения с помощью приближений разделения переменных. Дана детальная интерпретация ФЭ спектров комплексов Cl^- с H_2 и D_2 .

Приближение атомов в молекуле впервые применено для оценки матричных элементов дипольных моментов ФЭ переходов в трехатомных системах.

Дано последовательное рассмотрение симметричных аспектов взаимодействия атома в состоянии 2P с двухатомной молекулой в полностью симметричном состоянии. Впервые установлено однозначное соответствие представлений, используемых в литературе.

Создана и апробирована модель, описывающая формирование комплексов спиновых форм молекул H_2 и D_2 . Показано, что чем выше анизотропия ППЭ, тем сильнее обогащение комплекса высокоэнергетической спиновой формой мономера. Установлена аналогия между процессами обмена спиновых форм в газовой фазе и на поверхности.

Впервые проведен теоретический анализ ИК спектров комплексов Cl^- и Br^- с молекулами H_2 и D_2 , позволивший существенно уточнить данные о ППЭ этих систем и выявить новый механизм их колебательной преддиссоциации через конверсию колебательной энергии во вращательную. Теоретический анализ ИК спектра комплекса Al^+ H_2 был непосредственно использован для интерпретации спектральных измерений.

Научная и практическая значимость работы. Теоретические результаты, полученные в работе, могут быть применены для расчета и интерпретации ФЭ спектров трехатомных слабосвязанных анионов и допускают обобщение на случай комплексов атомных анионов с многоатомными молекулами. Развитая модель обмена спиновыми формами мономера представляет интерес для интерпретации различных спектральных данных, а также для моделирования равновесий на пористых сорбентах или в полостях нано- и микро-размеров. Строгое рассмотрение симметричных аспектов взаимодействия атома в состоянии 2P с двухатомной молекулой допускает обобщение на другие случаи, важные для изучения спектров, элементарных процессов переноса энергии и химических реакций. Наконец, апробированные в работе ППЭ взаимодействия могут быть использованы для моделирования разнообразных свойств и процессов в системах, включающих соответствующие ионы.

Положения, выносимые на защиту

1 Современные неэмпирические методы обеспечивают высокую точность расчета ППЭ двух- и трехатомных слабосвязанных ионов. Их использование совместно с численно-точными методами решения ядерной задачи позволяет получить прецизионные данные об энергиях переходов в ИК и ФЭ спектрах. Количественное описание спектральных интенсивностей требует корректного учета макроскопических факторов при определении заселенностей и, в случае ФЭ спектроскопии, создания специальных моделей для расчета вероятностей индивидуальных переходов.

2 Взаимодействие молекул водорода и дейтерия с анионами Cl^- , Br^- и катионом Al^+ приводит к снижению частоты фундаментального перехода $v=0 \rightarrow v=1$. Из-за смены знака сильно анизотропного взаимодействия заряда с квадрупольным моментом равновесная конфигурация (тип вращательного спектра) в случае комплексов анионов является линейной (линейный волчок), а в случае катионов – Т-образной (асимметричный волчок).

3 Различия в энергетике комплексов *пара*- и *орто*-форм молекул водорода и дейтерия приводят к сдвигу равновесия в сторону образования комплексов более высокоэнергетической

формы, что проявляется в распределении спектральных интенсивностей. Степень обогащения газофазных комплексов сопоставима со степенью разделения спиновых форм в адсорбционных процессах и является следствием высокой анизотропии ППЭ

4 Применение фундаментальной симметрии молекулярного гамильтониана по отношению к обращению времени дает последовательный метод построения блок-диагональных матриц молекулярных гамильтонианов систем с открытыми оболочками

5 Приближение атомов в молекуле для оценки электронных дипольных моментов переходов в непрерывный спектр в комбинации с аккуратными методами расчета ядерных волновых функций дает замкнутые формулы для относительных вероятностей фотоэлектронных переходов в комплексах атомных анионов с атомами и двухатомными молекулами

6 В случае комплексов Cl^- с молекулами H_2 и D_2 развитый метод расчета ФЭ спектров дает количественное согласие с данными эксперимента и возможность их качественной интерпретации

Апробация работы Основные результаты работы были представлены на 8-ой и 10-ой Всероссийских школах-конференциях по квантовой и вычислительной химии им В. А. Фока (Великий Новгород, 2004, Казань, 2006) и конференции молодых ученых «Ломоносов-2006» (Москва, 2006). Материалы диссертации неоднократно докладывались на научных семинарах лаборатории строения и квантовой механики молекул кафедры физической химии Химического факультета МГУ им М. В. Ломоносова (Москва, 2004-2008).

Часть представленных в работе исследований выполнялась в рамках темы «Строение и динамика атомно-молекулярных систем» (номер госрегистрации 01 20 02 16573) и инициативных проектов РФФИ.

По результатам диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, 3 работы в сборниках тезисов научных конференций, еще 1 статья находится в печати. Полный список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура работы Работа состоит из 4 глав, введения, заключения и списка литературы (213 наименований, 19 страниц). Работа изложена на 176 страницах и содержит 30 рисунков и 27 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении представлена общая характеристика слабосвязанных систем, актуальность исследований в этой области, обоснованы цели работы, перечислены ее основные результаты.

Глава 1 Спектроскопия слабосвязанных систем

Первая глава работы содержит обзор методов исследования ИК и ФЭ спектров слабосвязанных систем и состоит из двух соответствующих разделов

Первый раздел посвящен подходам к исследованию ядерной динамики ВДВ комплексов Представлены выбор криволинейных координат общего вида для построения полного ядерного гамильтониана системы, методы расчета энергий и волновых функций колебательно-вращательных состояний, общие выражения для вероятностей оптических переходов между ними Дана конкретизация этих подходов для частного случая трехатомных ВДВ комплексов типа А ВС или А В₂, рассматриваемых в работе Охарактеризованы использованные в работе неэмпирические методы расчета электронной структуры слабосвязанных систем

Во втором разделе дан обзор литературы по ФЭ спектроскопии атомных и ВДВ систем Представлены модели Рау-Фано [11,12] и нулевого вклада остова для оценки вероятностей фотоотщепления от атомных анионов Для вероятностей ФЭ переходов в двухатомных комплексах описано применение приближения атомов в молекуле [6], которое в работе дополнительно обосновывается и обобщается на случай трехатомных анионов Раздел завершается общей характеристикой теоретических и экспериментальных исследований ФЭ спектроскопии трехатомных анионов

Глава 2. Инфракрасная спектроскопия слабосвязанных трехатомных ионов

Глава посвящена ИК спектроскопии трехатомных слабосвязанных ионов и состоит из пяти разделов

В первом представлены методы, используемые для вычисления колебательно-вращательных энергий и волновых функций ВДВ комплексов А ВС с закрытой электронной оболочкой Полный ядерный гамильтониан после отделения центра масс имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{(\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{j}})^2}{2\mu R^2} + \frac{\hat{\mathbf{j}}^2}{2mr^2} + U_{BC}(r) + V(r, R, \theta) \quad (1)$$

где R – расстояние от А до центра масс двухатомного фрагмента ВС, r – межъядерное расстояние ВС, θ – угол между векторами \mathbf{R} и \mathbf{r} , m и μ – приведенные массы ВС и трехатомного комплекса, соответственно, \mathbf{J} – полный ядерный угловой момент комплекса, а \mathbf{j} – вращательный угловой момент двухатомного фрагмента ППЭ комплекса представлена как сумма потенциальной энергии свободного фрагмента ВС U_{BC} и собственно ППЭ взаимодействия V

Для решения уравнения Шредингера с этим оператором введена иерархия вариационных методов, основанная на последовательном разделении переменных полный трехмерный вариационный метод (3D), двумерное колебательное диабатическое приближение (2D), в рамках

которого колебание мономера отделяется как быстрое, и т.н. модель адиабатической деформации – одномерный (1D) метод разделения радиального и углового ВДВ колебаний. Рассмотрим применение последнего для случая комплексов типа А В₂ с гомоядерным двухатомным фрагментом. В рамках 1D метода для ряда значений R (например, R_1) решается угловое уравнение Шредингера

$$\left[\frac{(\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{j}})^2}{2\mu R_1^2} + B_v \hat{\mathbf{j}} + V_v(R_1; \theta) \right] \psi_{v n_b}^{JM p_i p_j}(R_1; \theta) = V_{v n_b}^{JM p_i p_j}(R_1) \psi_{v n_b}^{JM p_i p_j}(R_1; \theta) \quad (2)$$

линейным вариационным методом в базе угловых функций $\Theta_{j\Omega}^{JM p_i}(\hat{r}, \hat{R})$ – волновых функций свободного ротатора, приведенных по четности. Здесь M – проекция полного ядерного углового момента \mathbf{J} на ось Z пространственно-фиксированной системы координат (ПСК), Ω – проекция полного ядерного углового момента \mathbf{J} на ось Z молекулярно-фиксированной системы координат (МСК), $p_i = \pm 1$ – индекс четности по отношению к инверсии всех ядерных координат, $p_j = \pm 1$ – четность по отношению к перестановке идентичных ядер в молекуле В₂, v – колебательное квантовое число фрагмента В₂, а n_b – квантовое число, относящееся к деформационным колебаниям по координате θ . Величины B_v и $V_v(R, \theta)$ определены как

$$B_v = \langle \phi_v | \frac{1}{2mr^2} | \phi_v \rangle_r, \\ V_v(R, \theta) = \langle \phi_v | V(r, R, \theta) | \phi_v \rangle_r \quad (3)$$

Уравнение (2) определяет функцию $V_{v n_b}^{JM p_i p_j}(R)$ – эффективный радиальный потенциал для каждой совокупности квантовых чисел $\{J, M, p_i, p_j, v, n_b\}$. Радиальное уравнение Шредингера с этим потенциалом

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{v n_b}^{JM p_i p_j}(R) \right] \Phi_{v n_b n_s}^{JM p_i p_j}(R) = E_{v n_b n_s}^{JM p_i p_j} \Phi_{v n_b n_s}^{JM p_i p_j}(R) \quad (4)$$

дает совокупность энергий и волновых функций комплекса, индексированных квантовым числом n_b , относящимся к валентным колебаниям по координате R . Ядерная волновая функция системы А В₂ в рамках 1D метода принимает вид

$$|JM p_i p_j v n_b n_s\rangle_n = |v\rangle \left| \Phi_{v n_b n_s}^{JM p_i p_j}(R) \right| \left[\sum_j \sum_{\Omega \geq 0} a_{j\Omega}^{JM p_i p_j v n_b}(R) \Theta_{j\Omega}^{JM p_i}(\hat{r}, \hat{R}) \right], \quad (5)$$

те является произведением колебательной волновой функции $B_2 \{v\}$, радиальной функции Φ (решения уравнения (4)) и угловой функции ψ – линейной комбинации базисных функций Θ (решения уравнения (2))

Во втором разделе получены формулы для вероятностей переходов, связанных с возбуждением колебаний фрагмента BC в ИК диапазоне, для 3D и 2D методов

Третий раздел посвящен ИК спектроскопии комплексов атомных анионов Cl^- и Br^- с молекулами H_2 и D_2 . Сначала обсуждаются данные экспериментальных исследований их ИК спектров в переходе $v=0 \rightarrow v=1$ мономера [13-16], затем представлены теоретические подходы и результаты [1*] (ссылки, помеченные звездочкой, указывают на список публикаций по материалам работы). ППЭ рассматриваемых комплексов рассчитаны в рамках неэмпирического метода связанных кластеров с учетом одно- и двухкратных возбуждений и неитерационной поправки на трехкратные возбуждения – CCSD(T), скорректированы на ошибку суперпозиции базиса и аппроксимированы гибкой аналитической формой. В согласии с данными эксперимента, комплексы галогенид-анионов с молекулами H_2 и D_2 являются нежесткими линейными системами.

Уровни энергии комплексов рассчитаны с использованием 3D, 2D и 1D вариационных методов и использованы для определения спектроскопических постоянных. В таблице 1 приведены величины энергии диссоциации D_0 , красного сдвига при возбуждении $v=0 \rightarrow v=1$ перехода в комплексе Δv , вращательной постоянной B_v и постоянной центробежного искажения D_J комплексов $\text{Cl}^- \text{H}_2$, включающих *para*- или *ortho*-форму мономера. Данные таблицы говорят о хорошем согласии теоретических и экспериментальных результатов и позволяют сравнить точность различных вариационных методов расчета.

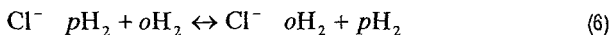
Таблица 1 Спектроскопические постоянные комплекса $\text{Cl}^- \text{H}_2$ (cm^{-1})

Постоянная	Метод	Para		Ortho	
		$v=0$	$v=1$	$v=0$	$v=1$
D_0	3D	411.83		402.40	
	2D	404.50	537.21	394.48	533.26
	1D	403.23	534.37	392.23	530.43
	Эксп			369(10)	510(10)
Δv	2D	132.7		132.9	
	Эксп			150.4	
B_v	3D	0.8342		0.8391	
	2D	0.8279	0.8876	0.8328	0.8896
	Эксп			0.8558(8)	0.9207(8)
$D_J \times 10^6$	3D	9.6		8.4	
	2D	10.0	8.8	9.2	8.3
	Эксп			9.7(4)	9.0(3)

В рамках 2D метода проведены также расчеты вероятностей переходов с использованием неэмпирической и модельной функций дипольного момента для широкого набора колебательных уровней при вращательном моменте $J < 25$

В предположении термического равновесия по экспериментальным интенсивностям оценены эффективные вращательные температуры комплексов, что позволило получить теоретические ИК спектры, сопоставленные с измеренными на рис 1 и 2 для комплексов Cl^- с H_2 и D_2 , соответственно

Очевидно, что соотношение интенсивностей комплексов *para*- и *ortho*-форм дейтерия в дублетах экспериментального спектра не соответствует естественному (1,2), а в спектре комплекса водорода и вовсе наблюдаются линии только одной *ortho*-формы. Для объяснения этих эффектов были рассмотрены реакции обмена лигандами (на примере $\text{Cl}^- \text{H}_2$)



при формировании комплексов. По рассчитанным уровням энергии комплексов и мономеров определены суммы по состояниям реагентов и продуктов и вычислены константы равновесия для процессов (6). Предложенная модель объясняет сдвиг равновесия (6) в сторону образования комплексов более высокоэнергетической спиновой формы мономера, однако не является количественной из-за нарушения условий равновесия в ионном пучке.

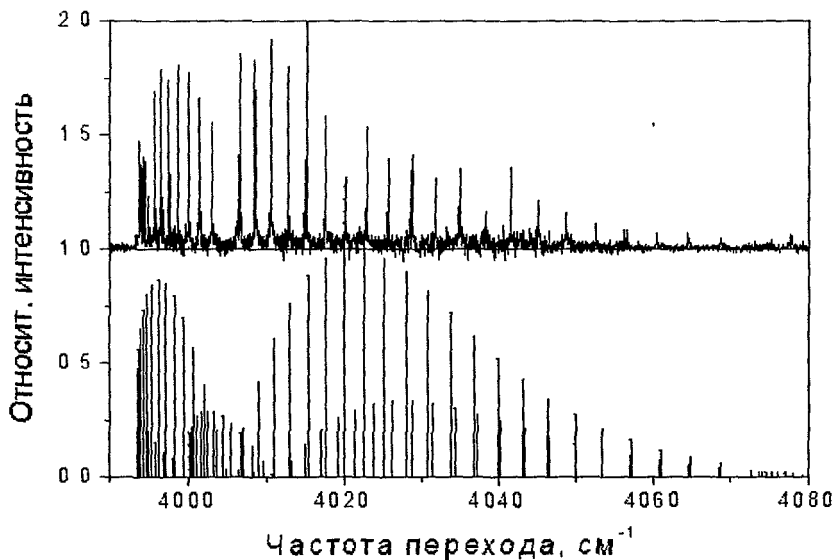


Рис 1 Экспериментальный (вверху) и теоретический (внизу) ИК спектры $\text{Cl}^- \text{H}_2$. Эффективная температура $T = 115 \text{ K}$

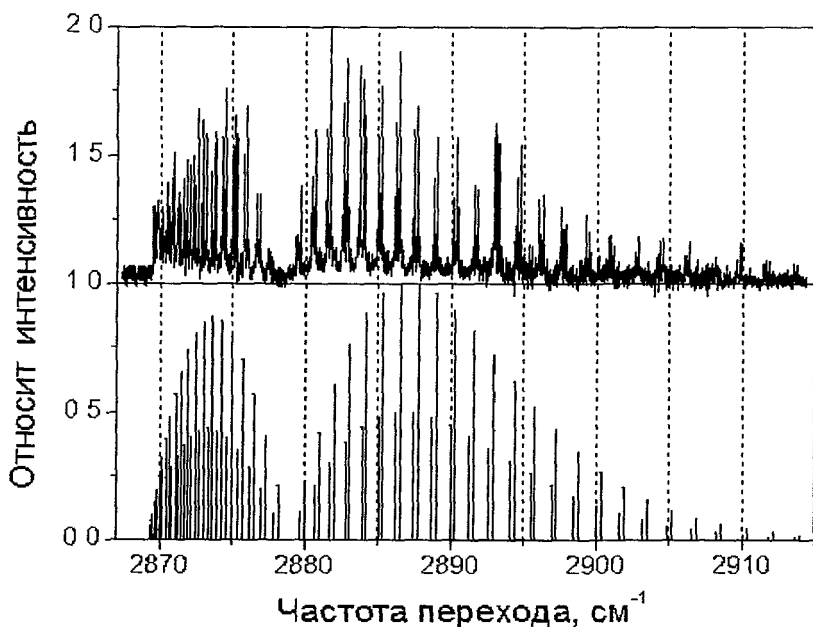


Рис 2 Экспериментальный (вверху) и теоретический (внизу) ИК спектры C1-D_2 Эффективная температура $T = 65 \text{ K}$

Далее показано, что равновесный обмен спиновыми формами при образовании комплексов полностью аналогичен равновесиям на поверхности – константа равновесия (6) выражается так же, как коэффициент адсорбционного разделения спиновых форм. Для исследования этой аналогии проведен более детальный анализ [5*], который показывает, что чем выше анизотропия ППЭ комплекса, тем сильнее он обогащается высокоэнергетической спиновой формой мономера. Той же закономерности подчиняются и адсорбционные процессы. Интересно, что согласно расчетам степень обогащения в газовой фазе выше, чем на пористых адсорбентах и молекулярных ситах.

Для оценки уширения спектральных линий проанализирована преддиссоциация рассматриваемых комплексов за счет переноса энергии колебательного возбуждения мономера на ВДВ степени свободы. Установлено, что она происходит по механизму резонансного переноса колебательной энергии во вращательную. Около 99% фрагментов H_2 и D_2 образуются в наивысшем доступном по энергии вращательном состоянии и с минимальной кинетической энергией. Такой механизм для комплексов гомоядерных двухатомных молекул обнаружен впервые.

Для комплексов Br^- обнаруживаются те же закономерности [4*]

Четвертый раздел посвящен ИК спектроскопии комплексов галогенид-анионов с гетероядерным мономером HD, где перестановочная симметрия и связанные с ней спиновые формы отсутствуют. Комплексы HD существуют в виде двух ориентационных изомеров, где анион примыкает либо к атому H, либо к атому D. Ранее было установлено [17], что изомер $\text{Cl}^- \text{DH}$ лежит ниже по энергии, чем $\text{Cl}^- \text{HD}$, и обнаружена интерконверсия изомеров за счет туннельного эффекта, эффективная при наличии случайных резонансов между вращательными уровнями изомеров. Расчеты структуры и уровней энергии экспериментально не исследованного комплекса $\text{Br}^- \text{HD}$ качественно согласуются с этими данными [4*]

В пятом разделе представлены результаты совместного экспериментального (университет Мельбурна) и теоретического исследования комплекса $\text{Al}^+ \text{H}_2$ [6*]. ИК спектр этого катионного комплекса резко отличается от спектров рассмотренных выше анионных комплексов и характеризует $\text{Al}^+ \text{H}_2$ как асимметричный волчок, близкий к вытянутому симметричному. Действительно, расчет ППЭ взаимодействия показывает, что равновесная конфигурация этого комплекса соответствует T-образной геометрии, и что это отличие от линейных комплексов анионов связано со сменой знака сильно анизотропного взаимодействия точечного заряда с квадрупольным моментом мономера. С использованием неэмпирической ППЭ проведены расчеты колебательно-вращательных уровней энергии $\text{Al}^+ \text{H}_2$ и их соотношение с уровнями энергии жесткого асимметричного волчка $J_{\text{какс}}$. По этим данным определены параметры A-редуцированного эффективного гамильтониана Уотсона. Рассчитанные частоты переходов и спектроскопические постоянные очень хорошо согласуются с измеренными.

Глава 3. Фотозлектронная спектроскопия комплексов аниона Br с атомами инертных газов

Третья глава посвящена обоснованию точности метода моделирования ФЭ спектров двухатомных слабосвязанных анионов [6], описанному в первой главе. Для этой цели на примере систем $\text{Br}^- \text{Rg}$, где $\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Kr}$ и Xe , исследована зависимость точности описания спектра от точности потенциалов взаимодействия в анионном и нейтральном комплексах [7*]. Комплекс $\text{Br}^- \text{Rg}$ имеет замкнутую электронную оболочку, а нейтральный комплекс может образовываться в трех релятивистских адиабатических состояниях $X1/2$, $I3/2$ и $II1/2$, первые два из которых коррелируют с низшей асимптотой $\text{Rg}(^1\text{S}) + \text{Br}(^2\text{P}_{3/2})$, а третье – с асимптотой возбужденного состояния $\text{Rg}(^1\text{S}) + \text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$. Потенциалы взаимодействия этих состояний определяются тремя параметрами – потенциалами взаимодействия системы в нерелятивистских состояниях $^2\Sigma^+$ и $^2\Pi$ и параметром спин-орбитального взаимодействия (COB)

Нерелятивистские потенциалы взаимодействия были взяты из неэмпирических расчетов в двух вариантах [18,7*], детально описанных в диссертационной работе. Параметр COB также определялся двумя способами – в рамках атомной модели (обозначение АСОВ) и неэмпирически (НСОВ). Точность релятивистских потенциалов определялась по независимым экспериментальным данным. Для анионов использовались данные о подвижностях и коэффициентах диффузии ионов в газовых смесях, для нейтральных комплексов – данные рассеяния и эмиссионной спектроскопии ($\text{Br}^- \text{Xe}$).

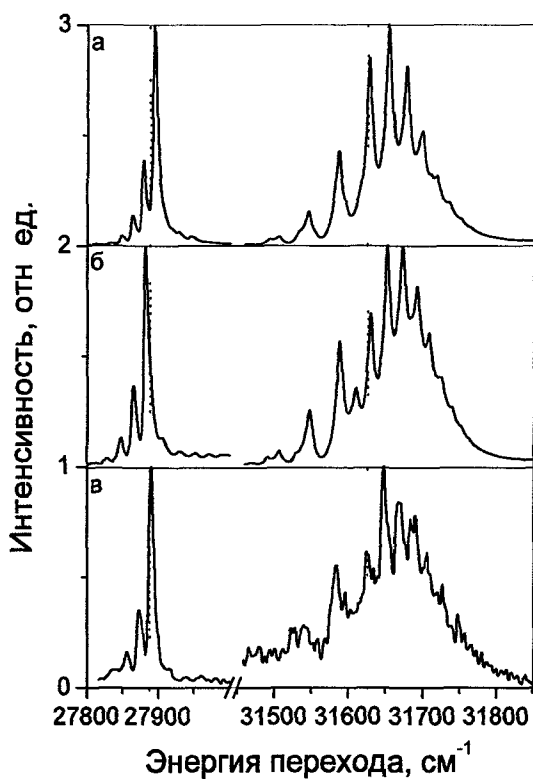


Рис 3 Экспериментальный (в) и рассчитанные с использованием лучших неэмпирических (б) и эмпирических (а) потенциалов ЭНКЭ спектры комплекса $\text{Br}^- \text{Xe}$

ФЭ спектры с детектированием электронов нулевой кинетической энергии (ЭНКЭ) анионов Br^- Rg рассчитывались с помощью метода, развитого в работе [7] и представленного в гл 1 диссертационной работы. В качестве примера на рис 3 экспериментальные ЭНКЭ спектры системы $\text{Br}^- \text{Xe}$ (рис 3в) сопоставлены с результатами теоретических расчетов с использованием наилучших неэмпирических потенциалов (рис 3б) и эмпирических потенциалов, восстановленных непосредственно по данным ЭНКЭ спектроскопии (рис 3а). Оба набора потенциалов обеспечивают одинаково высокую точность воспроизведения экспериментального спектра.

Анализ показывает, что во всех случаях точность расчета спектра строго коррелирует с точностью используемых потенциалов. Этот факт позволяет сделать заключение о «численной точности» метода расчета спектра в том смысле, что погрешность, вносимая им при моделировании спектра, существенно меньше, чем погрешность потенциалов взаимодействия. Это оправдывает обобщение метода на случай комплексов более сложной структуры, в частности, трехатомных, представленное в следующей главе работы.

Глава 4 Фотозлектронная спектроскопия комплексов атомных анионов с двухатомной молекулой

Предметом четвертой главы является общая формулировка метода расчета ФЭ спектров комплексов типа $\text{A}^- \text{BC}$, где BC – мономер с замкнутой электронной оболочкой, и его апробация для комплексов $\text{Cl}^- \text{H}_2$ и $\text{Cl}^- \text{D}_2$.

В первом ее разделе рассмотренные в главах 1 и 2 методы расчета уровней энергии и волновых функций трехатомных комплексов обобщаются на случай, когда атомный фрагмент (анион и/или нейтральный атом) имеют открытую электронную оболочку. Взаимодействие с двухатомным фрагментом порождает несколько электронных состояний, которые можно описывать либо в диабатическом, либо в адиабатическом представлении. В этой ситуации, в частности, у атомов галогенов, существенную роль может играть векторное спин-орбитальное взаимодействие. В зависимости от необходимости учета СОВ удобно несвязанное или связанное представление спинового и орбитального электронных угловых моментов [2*]. Для наиболее репрезентативных случаев представлены явные разложения волновых функций в вариационных методах различного уровня точности. Особенное внимание уделено адиабатическому приближению при учете СОВ, совмещенному с 1D вариационным методом. Именно этот случай используется в дальнейшем для моделирования ФЭ спектров комплексов $\text{Cl}^- \text{H}_2$ и $\text{Cl}^- \text{D}_2$. Для этих анионов ядерная волновая функция имеет вид (5), а для соответствующих нейтральных комплексов

$$\left| n_a J M P_i p_j \nu n_b n_s \right\rangle_n = | \nu \rangle \left| \Phi_{\nu n_b n_s}^{n_a J M P_i p_j} (R) \right\rangle \left[\sum_j \sum_{\Omega \geq 0} b_{j\Omega}^{n_a J M P_i p_j \nu n_b} (R) \Theta_{j\Omega}^{J M P_i} (\hat{r}, \hat{R}) \right], \quad (7)$$

где к имевшемуся в (5) набору квантовых чисел добавляется n_a – номер (индекс) адиабатического электронного состояния

Во втором разделе вводится общее выражение для построения спектральной огибающей на основании совокупности индивидуальных переходов. В случае ЭНКЭ спектроскопии в пренебрежении возбуждением непрерывного спектра ядерных степеней свободы нейтральной системы огибающая как функция энергии возбуждающего фотона $h\nu$ имеет вид суммы по дискретным переходам

$$S(h\nu, T) \propto \sum_f g_f \sum_i w_i(T) \sigma_{i,f}(h\nu), \quad (8)$$

где i, f – наборы квантовых чисел, характеризующих начальное и конечное состояние системы, g_f – статистический вес конечного состояния, w_i – заселенность начального состояния с учетом статистического веса, а $\sigma_{i,f}$ – сечение перехода $i \rightarrow f$ при фиксированной энергии фотона. Сечение считается пропорциональным произведению вероятности перехода $i \rightarrow f$ при резонансной энергии фотона на $\Theta(h\nu - E_{if} - \epsilon_e)$ ($E_{if} = E_f - E_i$, ϵ_e – энергия фотоэлектрона) – функцию формы линии, которая учитывает отстройку от резонанса за счет всех источников уширения (естественного, доплеровского, аппаратного и т.д.)

Если энергии переходов однозначно определены строением анионного и нейтрального комплексов, сродством к электрону и его кинетической энергией, то задача надежного определения вероятностей переходов требует специального рассмотрения. Вероятность перехода из начального состояния i , определенного квантовыми числами $J^-, p_i^-, p_j^-, \nu^-, n_b^-, n_s^-$, в связанное конечное состояние f , определенное квантовыми числами $n_a, J, p_i, p_j, \nu, n_b, n_s$, при поглощении неполяризованного фотона $h\nu$ и испускании фотоэлектрона с полным угловым моментом J_e и проекцией ω_e , просуммированная по всем вырожденным подуровням начальной и конечной систем, определяется выражением

$$I_{i,f}(n_a J p_i p_j \nu n_b n_s, J^- p_i^- p_j^- \nu^- n_b^- n_s^-, J_e, h\nu) \propto \sum_{e^-} \sum_{\mu_0} \sum_M \sum_M \left\langle n_a J M p_i p_j \nu n_b n_s \left| \langle J_e \omega_e \left| \left\langle n_a \left| \left\langle \sum_g^+ \hat{T}(1, \mu_0) \right| \sum_g^+ \right\rangle \right| 00 \right\rangle \right| J^- M^- p_i^- p_j^- \nu^- n_b^- n_s^- \right\rangle_n \right|^2, \quad (9)$$

где $\left| \sum_g^+ \right\rangle$ – электронная волновая функция H_2 , $|00\rangle$ – электронная волновая функция Cl , $|J_e \omega_e\rangle$ – волновая функция отщепленного фотоэлектрона в МСК, индекс n обозначает ядерную волновую

функцию (определенную выражениями (5) и (7) для анионного и нейтрального комплексов соответственно), а $\hat{T}(1, \mu_0)$ – компонента оператора дипольного момента в ПСК при его представлении в сферическом базисе с $\mu_0 = 0, \pm 1$ Квантовые числа со знаком «минус» относятся к аниону, а без знака «минус» – к нейтральной системе

Для расчета вероятности перехода по формуле (9) были сделаны те же допущения, что и в рамках метода, хорошо зарекомендовавшего себя в расчетах ФЭ спектров двухатомных анионов (см [6] и главы 1, 3 данной работы) Допущения о локальном характере ФЭ перехода и слабом взаимодействии фотоэлектрона с партнером атомного аниона по комплексу позволяют факторизовать электронные волновые функции и применить для атомного фрагмента приближение атомов в молекуле Последнее сводит матричный элемент оператора дипольного момента на молекулярных электронных волновых функциях к линейной комбинации атомных матричных элементов, которые можно оценить в рамках достаточно простых моделей атомной физики [11,12] Вычисление интегралов на ядерных волновых функциях производится с помощью алгебры угловых моментов в зависимости от представления [2*]

В качестве примера целесообразно продемонстрировать результат в случае адиабатического приближения для полного электронного углового момента, совмещенного с одномерным вариационным методом При этом волновые функции аниона и нейтральной системы представляются выражениями (5) и (7), соответственно, а волновая функция фотоэлектрона – сферической волной $\{J_e \omega_e\}$ Формула для вероятности перехода имеет вид [8*]

$$\begin{aligned}
 & I_{if}(n_a, J, p_i, p_j, v, n_b, n_s, J^-, p_i^-, p_j^-, v^-, n_b^-, n_s^-, J_e, hv) \\
 & \propto (2J+1)(2J^-+1) \left| \sum_{J^-} \sum_J \sum_{\Omega \geq 0} \sum_{\Omega \geq 0} \sum_{\mu} \sum_l D_{J^-, \Omega, J, \Omega, l, \mu}^{n_a, J, p_i, p_j, v, n_b, n_s, J^-, p_i^-, p_j^-, v^-, n_b^-, n_s^-, \mu} \right. \\
 & \times \left[\frac{(2J+1)(2J^-+1)}{(1+\delta_{\Omega 0})(1+\delta_{\Omega' 0})} \right]^{-1/2} (-1)^{J-\mu-\Omega} \begin{pmatrix} J^- & l & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 & \times \left\{ \begin{pmatrix} J^- & l & J \\ \Omega^- & \mu & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J^- & 1 & J \\ \Omega^- & \mu & -\Omega \end{pmatrix} + p_i^- (-1)^{J^-} \begin{pmatrix} J^- & l & J \\ -\Omega^- & \mu & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J^- & 1 & J \\ -\Omega^- & \mu & -\Omega \end{pmatrix} \right. \\
 & \left. + p_i (-1)^J \begin{pmatrix} J^- & l & J \\ \Omega^- & \mu & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J^- & 1 & J \\ \Omega^- & \mu & \Omega \end{pmatrix} + p_i p_i^- (-1)^{J+J^-} \begin{pmatrix} J^- & l & J \\ -\Omega^- & \mu & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J^- & 1 & J \\ -\Omega^- & \mu & \Omega \end{pmatrix} \right\}^2,
 \end{aligned} \tag{10}$$

где $\begin{pmatrix} J & l & J \\ \Omega & \mu & \Omega \end{pmatrix}$ – стандартный 3- j символ В формуле (10) переход индексирован всеми «хорошими» электронными, колебательными и вращательными квантовыми числами $\{n_a, J, p_i, p_j, v, n_b, n_s, J^-, p_i^-, p_j^-, v^-, n_b^-, n_s^-\}$, а его вероятность разбивается на угловой и радиальный факторы Первый задает правило отбора $J = J^-, J^{\pm} 1$, а второй – величину D

$$D_{j^{-}\Omega^{-}j\Omega l\mu}^{n_a J p_i p_j v n_b n_s, J^{-} p_i^{-} p_j^{-} v^{-} n_b^{-} n_s^{-} \mu} = \left\langle \Phi_{v n_b n_s}^{n_a J M p_i p_j}(R) \left| b_{j\Omega}^{n_a J M p_i p_j v n_b} (R) \right| v \left| t_{n, l, \mu}^{\mu}(r, R) \right| v^{-} \right\rangle \left\langle a_{j^{-}\Omega^{-}}^{J^{-} M^{-} p_i^{-} p_j^{-} v^{-} n_b^{-}} (R) \right| \Phi_{v^{-} n_b^{-} n_s^{-}}^{J^{-} M^{-} p_i^{-} p_j^{-}} (R) \rangle \quad (11)$$

В (11) фигурируют величины $t_{n, l, \mu}^{\mu}(r, R)$ – радиальные коэффициенты разложения электронных матричных элементов компонент дипольного момента $\hat{T}(l, \mu)$ в МСК с $\mu = 0, \pm 1 - T_{n_s}^{\mu}$ (см ниже) по сферическим гармоникам Рака $C_{l\mu}(\hat{r} \hat{R})$. Величины $T_{n_s}^{\mu}$ в рамках используемого приближения атомов в молекуле определяются через атомные матричные элементы

Атомные матричные элементы $T_{J_e \omega_e J_a \omega_a}^{\mu}$ определяются с использованием модели Рау-Фано [11, 12] В частном случае перехода $A^{-}(^1S) \rightarrow A(^2P_a)$, имеющем место для галогенид-анионов,

$$T_{J_e \omega_e J_a \omega_a}^{\mu} = \langle J_e \omega_e \left| \langle J_a \omega_a \left| \hat{T}(l, \mu) \right| 00 \right\rangle \propto (-1)^{J_a - J_e - \mu} \begin{pmatrix} J_a & J_e & 1 \\ \omega_a & \omega_e & -\mu \end{pmatrix} \xi_{J_a}, \quad (12)$$

где $\xi_{3/2} = \sqrt{2/3}$, $\xi_{1/2} = \sqrt{1/3}$, а J_a, ω_a – полный электронный угловой момент атома А и его проекция в МСК

Стандартным для ФЭ спектроскопии является приближение ФК, пренебрегающее деталями электронной структуры считается, что матричные элементы оператора дипольного момента для всех электронных состояний нейтральной системы равны между собой и не зависят от ядерных координат. В этом случае выражение (10) упрощается до

$$\begin{aligned} & I_{l, f}(n_a J p_i p_j v n_b n_s, J^{-} p_i^{-} p_j^{-} v^{-} n_b^{-} n_s^{-}, J_e, hv) \\ & \propto \delta_{v^{-} v} \delta_{p_i^{-} - p_i} \delta_{p_j^{-} p_j} (2J + 1)(2J^{-} + 1) \\ & \times \left| \sum_{J^{-}} \sum_{\Omega^{-} \geq 0} D_{J^{-}\Omega^{-}00}^{n_a J - p_i^{-} p_j^{-} v^{-} n_b n_s, J^{-} p_i^{-} p_j^{-} v^{-} n_b^{-} n_s^{-} 0} \begin{pmatrix} J^{-} & 1 & J \\ \Omega^{-} & 0 & -\Omega \end{pmatrix} \right|^2, \end{aligned} \quad (13)$$

а к правилу отбора $J = J^{-}, J \pm 1$ добавляются дополнительные ограничения $p_i = -p_i^{-}, p_j = p_j^{-}$. Эти правила полностью аналогичны таковым для электронных переходов в анионной системе без отщепления электрона, что следует из пренебрежения деталями электронного возбуждения и говорит о несовершенстве приближения ФК

Из соображений общности в работе рассмотрены и другие случаи, для которых выведены явные выражения для вероятностей переходов, аналогичные (10). Их применение определяется спецификой рассматриваемой системы и желаемым уровнем точности описания ее спектра

Третий раздел посвящен применению развитого метода для описания ФЭ спектров комплексов $Cl^{-} H_2$ и $Cl^{-} D_2$. Сначала рассматривается решение электронной задачи о

взаимодействии атома $\text{Cl}(^2P)$ с молекулой H_2 . Для получения практически удобных формул использована фундаментальная симметрия по отношению к обращению времени, позволяющая привести матричную задачу размерности 6×6 к блочно-диагональному виду, соответствующему крамеровскому вырождению трех электронных состояний (обозначаемых, по аналогии с двухатомными комплексами, как $X1/2$, $I3/2$ и $I1/2$) [3*]. Такие преобразования и соответствующие им базисы найдены для связанного и несвязанного представлений углового момента, что позволило согласовать различные модели и параметры, описанные в литературе [19]. Развитый симметричный подход является наиболее общим и применим для фрагментов в электронных состояниях произвольной симметрии.

Далее рассматривается модель для исследования ФЭ спектров. Расчет энергий и вероятностей переходов проведен с помощью метода, представленного в предыдущем разделе, причем вероятности переходов вычислялись по полной формуле (10) и в приближении ФК (13). Для построения спектральной огибающей (2) использовались подгоночные параметры – эффективные температура T , характеризующая заселенность уровней анионного комплекса в пучке, и ширина линии Γ , параметризующая модельную асимметричную функцию формы линии Θ , известную из эксперимента [20,21]. Отношение концентраций спиновых форм комплексов p_p/p_o либо соответствовало естественному, либо рассчитывалось в рамках равновесной модели, развитой в главе 2. Последний подход дает более корректные результаты. Кратко охарактеризованы использованные численные методы, ППЭ и матричные элементы взаимодействия, критерии отбора индивидуальных переходов при построении спектральной огибающей.

Затем представлены экспериментальные и теоретические данные по ФЭ спектроскопии комплексов $\text{Cl}^- \text{H}_2$ и $\text{Cl}^- \text{D}_2$. На момент завершения работы из эксперимента были доступны спектры низкого разрешения обоих комплексов [7] и низкоэнергетический спектр высокого разрешения комплекса дейтерия, полученный тем же методом ОСМЭ (образ скоростей медленных электронов) [8]. Предыдущие теоретические исследования проводились в рамках временного подхода с расчетом огибающей через преобразование Фурье автокорреляционной функции волнового пакета, соответствующего ядерной функции анионной системы, «перенесенной» на ППЭ нейтрального комплекса [9,10,22]. Этот подход не учитывает термического заселения уровней анионного комплекса и, будучи реализован в адиабатическом представлении, соответствует приближению ФК.

Спектры низкого разрешения комплексов $\text{Cl}^- \text{H}_2$ и $\text{Cl}^- \text{D}_2$ показаны на рис 4а и 4б, соответственно. На них четко проявляются пики А и В (сохранены обозначения экспериментальной работы [7]), соответствующие образованию нейтрального комплекса в состояниях, коррелирующих с пределами $\text{Cl}(^2P_{3/2})$ и $\text{Cl}(^2P_{1/2})$. Отмечены и другие спектральные особенности. При моделировании параметры T и Γ определялись по наилучшему среднеквадратичному воспроизведению пика А.

экспериментального спектра Теоретические спектры низкого разрешения, полученные при естественном и модельном отношении концентраций спиновых форм p_o/p_p , находятся в хорошем согласии с измеренными (см рис 4а и 4б) Несколько хуже воспроизводится тонкая структура ОСМЭ спектра $\text{Cl}^- \text{D}_2$, представленного на рис 4в Развитый метод позволяет однозначно отнести наблюдаемые особенности ФЭ спектров Особенно удобно использовать для этой цели моделирование с малой эффективной шириной линии, результаты которого показаны для различных спектров на рис 5 В работе приведены таблицы, содержащие отнесение большинства спектральных особенностей к электронно-колебательным переходам Кроме того, возможно и «грубое» отнесение спектра путем разложения полной спектральной огибающей на вклады от переходов различного типа

Установлено, что приближение ФК искажает распределение интенсивности между переходами в электронные состояния нейтральной системы При этом просуммированные по всем электронным состояниям полный и франк-кондоновский спектры разумно согласуются между собой Причиной этого является внутренняя симметрия матричных элементов дипольных моментов на атомных функциях (12) Для других систем приближение ФК может работать существенно хуже

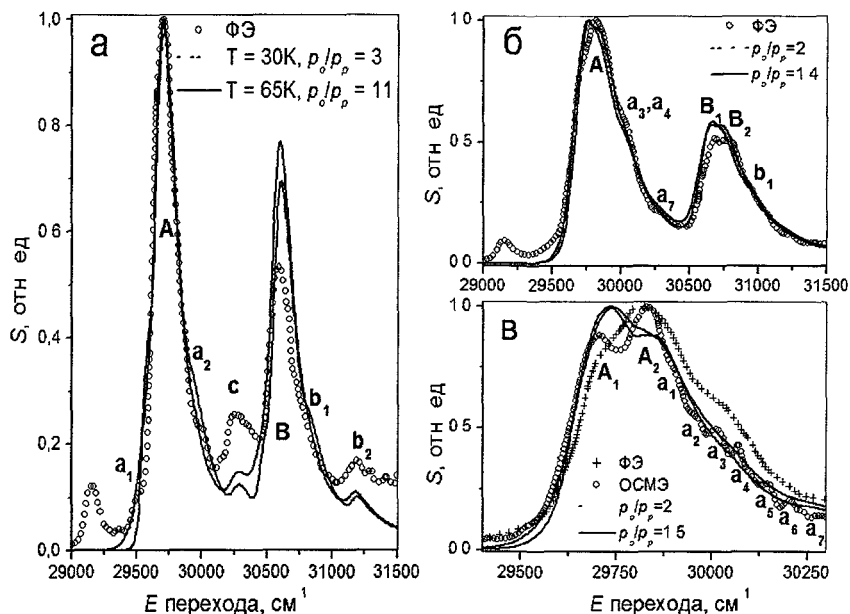


Рис 4 Экспериментальные и рассчитанные ФЭ спектры комплекса $\text{Cl}^- \text{H}_2$ (а), ФЭ (б) и ОСМЭ (в) спектры комплекса $\text{Cl}^- \text{D}_2$

Результаты, полученные в работе, сопоставлены и с данными предыдущих теоретических исследований. Показано, что развитый метод, основанный на суммировании индивидуальных переходов, и зависящий от времени подход успешно дополняют друг друга. Преимуществами первого является возможность учета большого числа переходов (в том числе, связанных с термическим возбуждением аниона) и корректное вычисление электронных частей вероятностей переходов, преимуществом второго – точное воспроизведение формы линии индивидуального перехода, в том числе и в непрерывный спектр. Хорошее согласие данных двух подходов свидетельствует о том, что эти различия не являются решающими для ФЭ спектров рассмотренных комплексов.

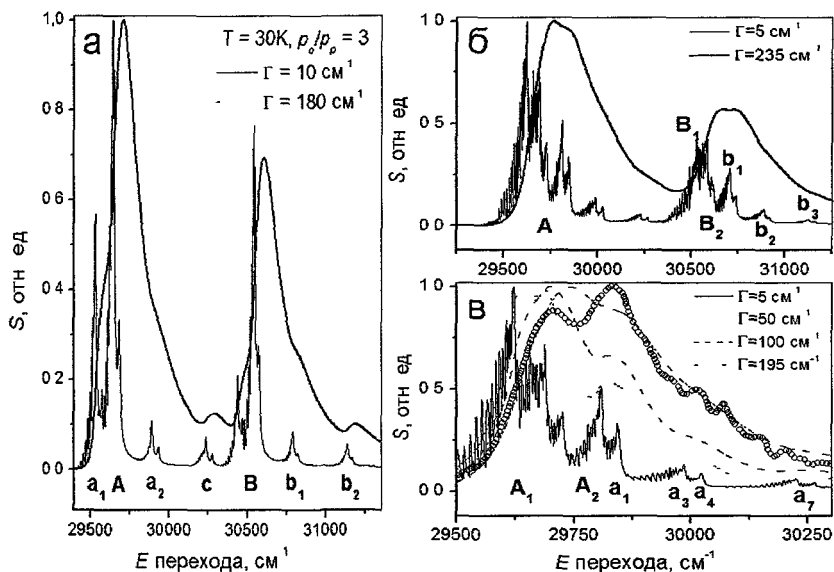


Рис 5 ФЭ спектры комплекса $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2$ (а), ФЭ (б) и ОСМЭ (в) спектры комплекса $\text{Cl}^- \cdot \text{D}_2$, рассчитанные при различных значениях эффективной ширины Γ

ВЫВОДЫ

1) Незмпирические методы расчета поверхностей потенциальной энергии, колебательно-вращательных уровней, ИК спектров и динамики комплексов атомных ионов Cl^- , Br^- и Al^+ с молекулами H_2 и D_2 обеспечивают количественное согласие с данными эксперимента высокого разрешения

- 2) Аномальное соотношение интенсивностей спектральных линий комплексов разных спиновых форм молекул H_2 и D_2 объясняется реакциями обмена лигандами на стадии формирования комплексов. Предложенная модель этих процессов применима и для разделения спиновых форм в адсорбционных равновесиях.
- 3) Метод оценки вероятностей перехода и интенсивностей фотоэлектронных спектров двухатомных анионов на основе приближения атомов в молекуле обладает высокой точностью.
- 4) Этот метод естественно обобщается для описания слабосвязанных комплексов атомных анионов с двухатомной молекулой при различных представлениях волновых функций и углового момента. Его применение позволяет выйти за рамки приближения Франка-Кондона и учесть термическое заселение уровней энергии аниона.
- 5) В применении к расчетам фотоэлектронных спектров комплексов Cl^- с молекулами H_2 и D_2 метод дает убедительное согласие с экспериментом и независимыми теоретическими данными.

Список литературы

- 1 Ф Банкер, П Йенсен *Симметрия молекул и спектроскопия* /М Мир, Научный мир, 2004 -763 с
- 2 Е Вильсон, Дж Дешиус, П Кросс П *Теория колебательных спектров молекул* /М Изд Иностранной литературы 1960 -354 с
- 3 A Van der Avoird, P E S Wormer, R Moszynski From Intermolecular Potentials to the Spectra of van der Waals Molecules, and Vice Versa //Chem Rev -1994 -V **94**,N 7 -P 1931-1974
- 4 G Delgado-Barrio, J A Beswick Photofragmentation dynamics of van der Waals complexes //in *Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems* Ed Y G Smeyers-Dordrecht Kluwer, 1994 -P 203-247
- 5 E J Bieske, O Dopfer High-Resolution Spectroscopy of Cluster Ions //Chem Rev -2000 -V **100**,N 11 -P -3963-3998
- 6 A A Buchachenko, M M Szczeniak, G Chalasiński *Ab initio* zero electron kinetic energy spectroscopy of the ArCl and KrCl anions //J Chem Phys -2001 -V **114**,N 22-P 9929-9937
- 7 M J Ferguson, G Meloni, H Gomez, D M Neumark Photoelectron spectroscopy of ClH_2 and ClD_2 A probe of the $Cl+H_2$ van der Waals well and spin-orbit excited states //J Chem Phys -2002 -V **117**,N 18 -P 8181-8184
- 8 A Osterwalder, M J Nee, J Zhou, D M Neumark High resolution photodetachment spectroscopy of negative ions via slow photoelectron imaging //J Chem Phys -2004 -V **121**,N 13 -P 6317-6322
- 9 D E Manolopoulos, M H Alexander A simple theoretical study of the ClH_2 photoelectron spectrum //Phys Chem Chem Phys -2004 -V **6** -P 4984-4990
- 10 S Ghosal, S Mahapatra Theoretical study of the photodetachment spectroscopy of ClH_2 //Chem Phys Lett -2004 -V **394**,N 1-3 -P 207-214
- 11 A R P Rau, U Fano Theory of Photodetachment near Fine-Structure Thresholds //Phys Rev A -1971 -V **4** -P 1751-1759
- 12 U Fano, A R P Rau *Atomic Collisions and Spectra* /Orlando Academic Press, 1986 -409 p
- 13 D A Wild, R L Wilson, P S Weiser, E J Bieske Rotationally resolved spectrum of the $Cl-H_2$ complex //J Chem Phys -2000 -V **113**,N 22 -P 10154-10157
- 14 D A Wild, P S Weiser, E J Bieske, A Zehnacker The $^{35}Cl-H_2$ and $^{35}Cl-D_2$ anion complexes Infrared spectra and radial intermolecular potentials //J Chem Phys -2001 -V **115**,N 2 -P 824-832
- 15 D A Wild, P S Weiser, E J Bieske Rotationally resolved infrared spectrum of the $Br-D_2$ complex //J Chem Phys -2001 -V **115**,N 14 -P 6394-6400

- 16 D A Wild, Z M Loh, R L Wilson, E J Bieske Br-H₂ and I-H₂ anion complexes Infrared spectra and radial intermolecular potential energy curves // *J Chem Phys* -2002 -V **117**, N 7 -P 3256-3262
- 17 R L Wilson, Z M Loh, D A Wild, E J Bieske, A A Buchachenko Isomeric interconversion in the linear Cl-HD anion complex // *J Chem Phys* -2004 -V **121**, N 5 -P 2085-2093
- 18 A A Buchachenko, J Klos, M M Szczęśniak, G Chalasiński, B R Gray, T G Wright, E L Wood, L A Viehland, E Qing Interaction potentials for Br-Rg (Rg=He-Rn) Spectroscopy and transport coefficients // *J Chem Phys* -2006 -V **125**, N 6 -P 064305-1-064305-12
- 19 G Capecchi, H-J Werner *Ab initio* calculations of coupled potential energy surfaces for the Cl(²P_{3/2}, ²P_{1/2}) + H₂ reaction // *Phys Chem Chem Phys* -2004 -V **6** -P 4975-4983
- 20 I Yourshaw, T Lenzer, G Reiser, D M Neumark Zero electron kinetic energy spectroscopy of the KrBr, XeBr, and KrCl anions // *J Chem Phys* -1998 -V **109**, N 13 -P 5247-5256
- 21 T Lenzer, I Yourshaw, M R Furlanetto, G Reiser, D M Neumark Zero electron kinetic energy spectroscopy of the ArCl anion // *J Chem Phys* -1999 -V **110**, N 19 -P 9578-9586
- 22 D E Manolopoulos, M H Alexander A simple theoretical study of the ClH₂ photoelectron spectrum // *Phys Chem Chem Phys* -2004 -V **6**, N 21 -P 4984-4990
- 23 M H Alexander, J Klos, D E Manolopoulos Non-adiabatic effects in the photodetachment of ClH₂ // *J Chem Phys* -V **128**, N 8 -P 084312-1-084312-12

Основное содержание диссертации представлено в работах.

- 1* A A Buchachenko, T A Grnev, J Klos, E J Bieske, M M Szczęśniak, G Chalasiński *Ab initio* potential energy and dipole moment surfaces, infrared spectra, and vibrational predissociation dynamics of the ³⁵Cl H₂/D₂ complexes // *J Chem Phys* -2003 -V **119**, N 24 -P 12931-12945
- 2* Т А Грнев, А А Бучаченко Интенсивности фотоэлектронных спектров слабосвязанных анионов случай комплекса атомного аниона с двухатомной молекулой // *Опт Спектроск* -2006 -Т **100**, № 3 -С 582-590
- 3* Т А Грнев, Т V Tscherbui, A A Buchachenko, S Cavalli, V Aquilanti Interactions of ²P atoms with closed-shell diatomic molecules alternative diabatic representations for the electronic anisotropy // *J Phys Chem A* -2006 -V **110**, N 16 -P 5458-5463
- 4* Т А Грнев, А А Buchachenko, J Klos, E J Bieske, *Ab initio* potential energy surface, infrared spectra and dynamics of the ion-molecule complexes between Br and H₂, D₂ and HD // *J Chem Phys* -2006 -V **125**, N 11 -P 114313-1-114313-8
- 5* Т А Грнев, А А Buchachenko, R V Krems Separation of *ortho*- and *para*-Hydrogen in Van der Waals Complex Formation // *ChemPhysChem* -2007 -V **8**, N 6 -P 815-818
- 6* C Emmeluth, B L J Poad, C D Thompson, G Weddle, E J Bieske, A A Buchachenko, T A Grnev, J Klos The Al⁺-H₂ cation complex rotationally resolved infrared spectrum, potential energy surface and rovibrational calculations // *J Chem Phys* -2007 -V **127**, N 16 -P 164310-1-164310-8
- 7* А А Buchachenko, Т А Грнев, Т G Wright, L A Viehland Interactions between anionic and neutral bromine and rare gas atoms // *J Chem Phys* -2008 -V **128**, N 6 -P 064317-1-064317-14
- 8* Т А Грнев, А А Buchachenko Photoelectron spectroscopy of the Cl H₂/D₂ anions A model beyond the rotationless and Frank-Condon approximations // *J Chem Phys* -принята к публикации
- 9* А А Buchachenko, Т А Грнев Infrared spectra and dynamics of Cl H₂ and Cl D₂ complexes an *ab initio* study, in *8-th V A Fock School on Quantum and Computational Chemistry*, Book of Abstracts, Veliky Novgorod, 2004, p 61
- 10* Т А Грнев, А А Buchachenko Photoelectron spectroscopy of the Cl H₂ anion van der Waals complex, in *10-th V A Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry*, Book of Abstracts, Kazan, 2006, p 67
- 11* Т А Грнев Разделение *орто*- и *пара*-водорода в реакции обмена лигандами с образованием ван-дер-ваальсовых комплексов, *Международная конференция молодых ученых «Ломоносов-2006»*, тезисы доклада, с 133

Подписано в печать 08 04 2008
Формат 60×88 1/16 Объем 1 5 п л
Тираж 150 экз Заказ № 707
Отпечатано в ООО «Соцветие красок»
119992 г Москва, Ленинские горы, д 1
Главное здание МГУ, к А-102