

**Материалы XXVI Международной
научной конференции студентов,
аспирантов и молодых учёных
«Ломоносов-2019»
секция «Химия»**

электронное издание

МОСКВА

8-12 апреля 2019

Диполь-связанные и резонансные электронные состояния в фотоэлектронных спектрах молекулярных анионов

Бойченко А.Н.

Аспирант

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: antonibo@mail.ru

Фотоиндуцированный перенос электрона играет большую роль в различных биологических процессах, таких как преобразование солнечной энергии, фотодеструкция ДНК, фотоактивация сенсорных белков. В настоящее время механизмы образования и релаксации метастабильных электронных состояний, являющихся ключевыми в захвате электрона нейтральной молекулой, а также динамика молекулярных систем в резонансных состояниях изучены мало, что, в первую очередь, связано с очень коротким временем жизни таких состояний. Анион-радикал нитробензола – модельное соединение со сравнительно большим дипольным моментом нейтрального остова (4 D). Фотоэлектронные спектры анион-радикала нитробензола, полученные в широком диапазоне энергий возбуждения, свидетельствуют о существовании диполь-связанного состояния, а также о наличии резонансных состояний валентного типа (группа проф. Верле, Даремский университет, Великобритания). Целью данной работы является установление роли диполь-связанных и резонансных состояний в механизме фотоиндуцированного отрыва электрона в анион-радикале нитробензола.

В работе предложена методика расчета энергии связи диполь-связанных состояний с использованием стабилизационной техники в рамках многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений в варианте ХМСQDPT2. Для описания состояний валентного типа и молекулярного остова используются базисные наборы aug-ss-pVT(Q)Z. Для расчета энергии диполь-связанного состояния проводится серия расчетов с базисными наборами, которые включают в себя серию диффузных функций spd типа с уменьшающимся показателем экспоненты. Для расчета вертикальной энергии срыва электрона в базисный набор также добавляются функции p типа с очень маленьким показателем экспоненты. Активное пространство выбирается таким образом, чтобы одновременно описывать состояния валентного, невалентного и ионизационного типов. Энергия диполь-связанного состояния рассчитывается относительно вертикальной энергии срыва электрона в рамках одного расчета.

Рассчитанные значения вертикальных энергий возбуждения и вертикальной энергии срыва электрона в анион-радикале нитробензола хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют интерпретировать фотоэлектронные спектры. Типы рассчитанных резонансных состояний отвечают как резонансам формы, так и фешбаховским резонансам, что согласуется с их различным проявлением в фотоэлектронных спектрах. Рассчитанное значение энергии связи диполь-связанного состояния варьируется в пределах от 6 до 10 мэВ в зависимости от геометрической конфигурации молекулярного остова. Экспериментальная оценка энергии связи составляет 28 мэВ. Расхождение, вероятно, связано с различной геометрической конфигурацией остова в диполь-связанном состоянии и основном состоянии нитробензола, что свидетельствует о необходимости учета факторов Франка-Кондона при оценке энергии связи в процессе колебательной автоэмиссии электрона из диполь-связанного состояния. Обсуждается природа специфичности колебательной автоэмиссии из диполь-связанных состояний молекулярных анионов.

Автор выражает благодарность руководителю работы Боченковой А.В. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант №17-00-00402 КОМФИ) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.