

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНВЕРСИИ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ХУСО (X,Y=H,F,CL) С ПОМОЩЬЮ ОДНОМЕРНЫХ СЕЧЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Бокарев С.И., Батаев В.А., Годунов И.А.

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
кафедра физической химии*

Экспериментально установлено, что возбуждение в низшие синглетное (S_1) и триплетное (T_1) электронные состояния молекул простых алифатических карбонильных соединений ХУСО вызывает пирамидализацию карбонильного фрагмента, плоского в основном электронном состоянии, и появление инверсионного колебания большой амплитуды.

Работа посвящена расчету частот инверсионного колебания в ангармоническом приближении для простейших карбонильных молекул ХУСО (X,Y=H,F,Cl) с инверсией в T_1 и S_1 электронных состояниях. Нами было использовано два подхода, различающихся выбором инверсионной координаты и способом оценки кинетической энергии. В рамках первого способа для построения сечений поверхности потенциальной энергии использовалась заранее заданная координата – угол выхода связи C–X, C–Y или C=O из плоскости остальных атомов. Во втором подходе координатой являлась масс-взвешенная длина дуги вдоль внутренней координаты реакции (IRC) и градиентной экстремали (GE). Энергии инверсионных уровней оценивались вариационным методом в базисе волновых функций гармонического осциллятора.

Все указанные подходы показали достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными. Наиболее теоретически обоснованным является использование GE, и этот подход демонстрирует наилучшее согласие с экспериментом. Использование IRC для построения инверсионных потенциалов является некорректным в случаях, когда инверсионное колебание не является низшим по частоте. Показано, что взаимодействие инверсионного движения с другими колебаниями может быть в значительной степени учтено путем введения поправки на изменение энергии нулевых колебаний вдоль инверсионной координаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (07-03-00090).