

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

А. Б. Трофимов, Д. Ю. Сошников

Квантовохимические расчеты спектров биомолекул

**Часть I. Фотоэлектронные спектры валентного и
основного диапазонов**

Учебное пособие

Иркутск - 2015

УДК 541.1:530.145(0.75.8)

ББК 24.5я73

Т76

Печатается по решению научно-методического совета Иркутского
государственного университета

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф. В. Б. Кобычев,

д-р хим. наук, Е. Ю. Ларионова

Трофимов А. Б., Сошников Д. Ю.

Квантовохимические расчеты спектров биомолекул. Часть I.
Фотоэлектронные спектры валентного и остовного диапазонов: учеб.
пособие / А. Б. Трофимов, Д. Ю. Сошников.– Иркутск: Издательство
ООО «Издательство «Аспринт», 2015 – 136 с.

ISBN 978-5-4340-0061-1

Изложены основные положения теории одночастичной функции Грина (ФГ), применяемой для описания процессов ионизации. Рассмотрена методика расчетов фотоэлектронных спектров в рамках приближения алгебраического диаграммного построения (ADC) для ФГ. Приведены результаты расчетов по методам ADC спектров валентной и остовной ионизации (PES, XPS) типичных биомолекул – гипоксантина, ксантина и кофеина. Показано, как на основе полученных теоретических данных осуществляется интерпретация и отнесение экспериментальных спектров.

Учебное пособие предназначено для магистров и аспирантов направлений «Химия» и «Физика».

Работа выполнена в рамках задания № 2014/51 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (код проекта 206).

Библиогр. 80 назв.

978-5-4340-0061-1

© Трофимов А. Б., 2015

© Сошников Д. Ю., 2015

© ФГБОУ ВО «ИГУ», 2015

Оглавление

Введение	3
1. Теория	8
1.1. Предварительные замечания	8
1.1.1. Интерпретация спектров на основе концепции вертикальных переходов	8
1.1.2. Спектры возбуждений и ионизации	10
1.1.3. Спектры валентного и остовного диапазонов ...	12
1.1.4. Разделение остовных и валентных взаимодействий	14
1.1.5. Энергии и интенсивности переходов	15
1.1.6. Квантовохимические методы для расчета спектров	17
1.2. Одночастичная функция Грина	18
1.3. Вычисление функций Грина – общие замечания	22
1.4. Теория возмущений для функций Грина	24
1.5. Нахождение одночастичной функции Грина на основе уравнения Дайсона	27
1.6. Алгебраическое диаграммное построение (ADC)	30
1.6.1. Дайсоновские методы ADC(3) и ADC(4)	35
1.6.2. Решение задачи на собственные значения и собственные векторы в методах ADC	38
1.6.3. Использование методов ADC для изучения процессов остовной ионизации	41
1.6.4. Метод ADC(4) и его варианты	43

1.6.5. Орбитальная релаксация в схемах	
ADC и метод Δ SCF	44
1.7. Расчет постоянной части собственной энергии	46
1.8. Метод OVGF	50
2. Методика проведения расчетов	54
2.1. Хартри-фоковские расчеты	54
2.2. Вопросы выбора геометрических параметров	55
2.3. Случай нескольких изомерных форм, находящихся в термодинамическом равновесии	56
2.4. Вопросы выбора базисного набора	59
2.5. Преобразование интегралов к базису молекулярных орбиталей	60
2.6. Расчет постоянной части собственной энергии	61
2.7. Решение основной задачи метода ADC на собственные значения и собственные векторы	62
2.8. Построение теоретического спектра	64
3. Спектры валентной и основной ионизации	
гипоксантина, ксантина и кофеина	68
3.1. Спектры гипоксантина	71
3.1.1. Таутомерия гипоксантина	72
3.1.2. Орбитали валентной оболочки гипоксантина ...	74
3.1.3. Валентная ионизация гипоксантина	80
3.1.4. Основная ионизация гипоксантина	89

3.2. Спектры ксантина и кофеина	101
3.2.1. Валентная ионизация ксантина и кофеина	101
3.2.2. Основная ионизация ксантина и кофеина	111
Список литературы	126

Введение

Стремительный прогресс в молекулярной биологии и смежных с ней областях науки ведет к тому, что изучению физико-химических свойств биологически значимых молекул (биомолекул) уделяется все большее внимание. Такие исследования закладывают фундамент для понимания свойств, механизмов работы и функций более сложных биологических объектов (разнообразных белков, ДНК и РНК), что особенно важно для современного этапа развития естествознания, характеризующегося глубоким проникновением в тайны живой природы [1-3].

Фотоэлектронная спектроскопия принадлежит к числу наиболее информативных физических методов исследования электронной структуры атомов и молекул [4-8]. Этот вид спектроскопии в различных вариантах широко применяется в настоящее время для исследования биомолекул. Полученные экспериментальные данные однако нуждаются в интерпретации при помощи теоретических подходов, основанных, как правило, на квантовохимических расчетах. То есть, потенциал спектроскопических исследований биомолекул может быть раскрыт только в сочетании с методами квантовой химии, среди которых в плане расчета спектров хорошо зарекомендовали себя методы на основе *теории функций Грина*, развиваемые в ряде мировых научных центров, а также в лаборатории квантовой химии (ЛКХ) ИГУ.

В то время как изложению основ более "традиционных" квантовохимических подходов посвящена обширная научная и

учебная литература [9-25], а сами методы являются составной частью стандартных пакетов квантовохимических программ, расчетные схемы на основе теории функций Грина [26-30] все еще являются некоторой "экзотикой". Понимание этой теории и ее использование на практике часто вызывает затруднения, в том числе, по причине отсутствия доступных по своему уровню для учащихся и начинающих научных работников методических рекомендаций.

Предлагаемое учебное пособие ставит своей целью познакомить читателя с теорией одночастичной функции Грина и расчетными схемами на основе этой теории в приближении *алгебраического диаграммного построения* (ADC) [31-38], используемыми для теоретического изучения процессов валентной и остовной ионизации, а также интерпретации соответствующих спектров (PES, XPS).

После теоретического введения излагается методика проведения расчетов с использованием программных средств (на примере программ, доступных в ЛКХ ИГУ). Далее рассматриваются расчеты спектров типичных биомолекул – гипоксантина, ксантина и кофеина. Показано, как полученные теоретические данные могут быть использованы для интерпретации и отнесения экспериментальных спектров. Учебное пособие может быть полезно магистрам и аспирантам направлений «Химия» и «Физика», а также всем тем, кто интересуется квантовохимическими расчетами спектров сложных органических молекул.

1. Теория

1.1. Предварительные замечания

Прежде чем перейти к изложению теории, коротко остановимся на физической стороне процессов, лежащих в основе обсуждаемых спектров, рассматриваемых энергетических диапазонах, а также общих подходах к расчету спектров, используемых в квантовой химии. Кроме того, напомним основные понятия, относящиеся к области молекулярной спектроскопии.

1.1.1. Интерпретация спектров на основе концепции вертикальных переходов

Биологические молекулы, спектрам которых посвящено данное пособие, состоят, как правило, из большого числа атомов. Это приводит к наличию большого числа степеней свободы, связанных с колебаниями, возбуждение которых при электронных переходах дает настолько плотную тонкую структуру, что она практически не может быть зафиксирована из-за ограниченной разрешающей способности спектрометров. В случае спектров основного диапазона, важную роль начинает играть собственное время жизни конечных состояний, имеющих вакансии основных орбиталей. Поскольку для такого рода состояний имеется большее количество каналов распада (например за счет процессов Оже), чем для состояний с дырками на валентных орбиталях, время жизни таких состояний мало. Это приводит к уширению спектральных линий в соответствии с соотношением

неопределенностей "время-энергия" ($\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$), в результате чего колебательная структура в спектрах основного диапазона фиксируется очень редко.

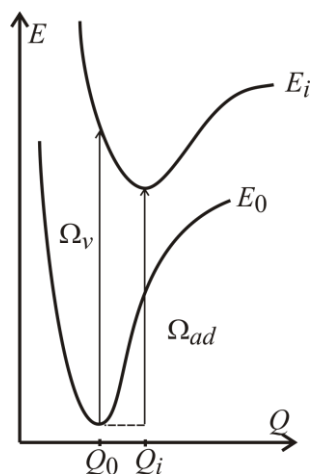


Рис. 1.1 – Схематическое изображение электронных переходов: вертикальный переход из минимума основного состояния без изменения геометрии с энергией Ω_v ; адиабатический переход между минимумами основного и возбужденного состояний с энергией Ω_{ad}

В силу названных причин изучение электронно-колебательных переходов в спектрах биологических молекул затруднено и основное внимание уделяется чисто электронным переходам. В связи с этим, в дальнейшем обсуждаются, в основном, *вертикальные переходы*, энергии которых приближенно соответствуют центрам тяжести полос, образованных колебательными прогрессиями, связанными с теми или иными электронными переходами.

Напомним, что *вертикальный переход* – это переход без изменения геометрии из точки минимума основного состояния, отличающийся от *адиабатического перехода*, который соответствует переходу между минимумами основного и возбужденного состояний (Рис. 1.1). Энергии и интенсивности вертикальных переходов в

рамках квантовохимического подхода могут быть рассчитаны путем решения электронной задачи при фиксированной конфигурации ядер, соответствующей равновесной геометрии основного состояния молекулы. При отсутствии необходимости объяснения электронно-колебательной структуры и формы линий, интерпретация наблюдаемых спектров обычно в хорошем приближении осуществляется на основе концепции вертикальных переходов.

1.1.2. Спектры возбуждений и ионизации

Во всех случаях в спектрах наблюдаются переходы из основного N -электронного состояния системы в одно из ее состояний с более высокой энергией. Переходы происходят в результате поглощения энергии. Конечное состояние может быть как N -электронным, так и $(N-1)$ -электронным (катионным). В первом случае говорят об *электронном возбуждении* (Рис. 1.2), во втором – об *отрыве электрона*, или *ионизации* (Рис. 1.3).

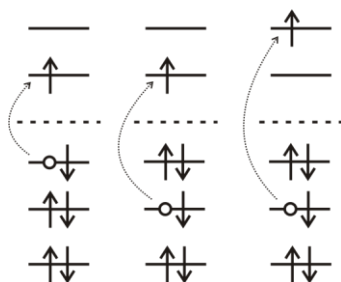


Рис. 1.2 – Схематическое изображение процессов электронных возбуждений (показано изменение электронной конфигурации – образование частицы и дырки)

На базовом физическом уровне, соответственно, различают *спектры электронных возбуждений* и *спектры ионизации*. Таким

образом, в спектрах электронных возбуждений регистрируются переходы в возбужденные состояния нейтральной системы, а в спектрах ионизации – переходы в основное и возбужденные состояния катиона.

Процессы возбуждения (Рис. 1.2) могут обсуждаться с точки зрения появления вакансий h ("дырок") на орбиталях, которые были занятыми в электронной конфигурации основного состояния и электронов p ("частицы") на орбиталях, которые до этого были вакантными.

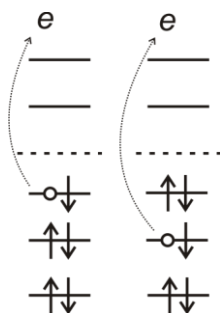


Рис. 1.3 – Схематическое изображение процессов ионизации (отрыва электрона (показано изменение электронной конфигурации – образование дырки))

При ионизации (которая может рассматриваться как предельный случай возбуждения, при котором электрон покидает исходную систему) в соответствии со схемами на Рис. 1.3 образуются только дырки. Здесь, однако, следует заметить, что в действительности, при возбуждении и ионизации могут иметь место более сложные процессы, чем те, которые схематически показаны на Рис. 1.2 и 1.3.

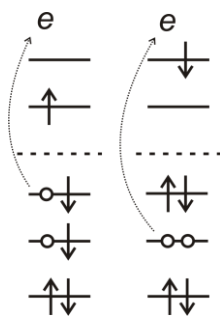


Рис. 1.4 – Ионизация и одновременное возбуждение. Конечные состояния соответствуют $2h-1p$ -типу

Так, при ионизации внутренних орбиталей может, например, происходить одновременное возбуждение электрона (Рис. 1.4), что приводит к конечным состояниям типа $2h-1p$ ("две дырки-одна частица").

Следует заметить, что с некоторой долей вероятности возможны процессы возбуждения и ионизации, в которые вовлечено еще большее число электронов. Однако, многоэлектронные переходы такого типа менее вероятны, и даже если являются низко лежащими, то обычно имеют невысокие интенсивности по сравнению с одноэлектронными переходами, проявляясь в спектрах в виде так называемых *спутных линий*, сопровождающих *основные линии* одноэлектронных процессов.

1.1.3. Спектры валентного и основного диапазонов

Классификация спектров по типу лежащих в основе физических процессов (возбуждение или ионизация) позволяет отвлечься от конкретных способов возбуждения (передачи энергии) и методов регистрации переходов. Это удобно, поскольку спектроскопические

методы часто имеют специфические названия, плохо отражающие суть исследуемых явлений.

Одним из важнейших критериев, по которому можно провести дальнейшую классификацию спектров, является диапазон энергий наблюдаемых в спектре переходов. Очевидно, что энергии переходов, в свою очередь, напрямую зависят от энергии квантов электромагнитного излучения, используемого для возбуждения спектров. В соответствии с этим, спектры возбуждений и ионизации могут быть охарактеризованы по энергии и типу источника возбуждения.

Так, источники *ультрафиолетового* (УФ) излучения позволяют наблюдать переходы (процессы возбуждения и ионизации), связанные с *внешневалентными* орбиталями. В то же время, применение современных источников *синхротронного* излучения с широким диапазоном энергией фотонов позволяет регистрировать переходы, связанные со *внешне- и внутривалентными орбиталями* молекулы, а также переходы, связанные с так называемой *K-оболочкой*, включающей глубоко лежащие несвязывающие остовные орбитали, являющиеся практически неизменными 1s-орбиталями атомов. В последнем случае энергетический диапазон соответствует рентгеновскому излучению разной степени жесткости, в связи с чем остовные спектры возбуждения и ионизации часто также называются *рентгеновскими*. При этом, в случае *ионизации* обычно говорят о *рентгеновских фотоэлектронных спектрах* (XPS – *X-ray photoelectron spectra*), а в случае *возбуждений* – о *рентгеновских*

спектрах фотопоглощения (NEXAFS – X-ray absorption near edge structure).

В контексте темы остовных спектров полезно обратить внимание на то, что поскольку *1s-орбитали локализованы*, то сигналы в спектрах остовой ионизации связаны с конкретными атомами, что может быть использовано в целях *структурного анализа*. Наблюдаемые различия в энергиях ионизации атомов одного типа связаны с химическим окружением данного атома в молекуле, что приводит к понятию *химического сдвига* (изменением энергии ионизации по сравнению со случаем изолированного атома). С физической точки зрения, химические сдвиги обусловлены *экранированием* или *деэкранированием* образующейся дырки (орбитальной вакансии, которая может также рассматриваться как локализованный положительный заряд) за счет свойств соседних функциональных групп, которые соответственно *донируют* или *оттягивают* электронную плотность.

Спектры электронных возбуждений высших занятых орбиталей обычно называют спектрами *фотопоглощения УФ-диапазона* (или просто *УФ-спектрами*), а спектры ионизации этих орбиталей – просто *фотоэлектронными спектрами (PS – photoelectron spectra)*.

1.1.4. Разделение остовных и валентных взаимодействий

Чрезвычайно важным для квантовохимического расчета энергий и интенсивностей спектральных переходов обстоятельством является значительный энергетический зазор между орбиталями валентной оболочки и орбиталями К-оболочки, составляющий порядка 300 эВ в

случае углерода и порядка 500 эВ в случае кислорода. Поскольку валентные и остовные орбитали столь сильно разделены по энергии, электронные конфигурации с валентными и остовными вакансиями (Рис. 1.5) чрезвычайно слабо взаимодействуют друг с другом, они могут в очень хорошем приближении рассматриваться независимо. Такое приближение, носящее название приближения разделения остовных и валентных взаимодействий (*CVS – core-valence separation*), очень широко используется на практике, позволяя экономить значительные вычислительные ресурсы при расчете спектров.

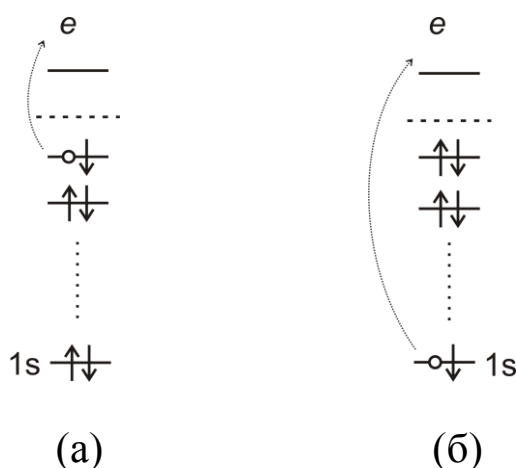


Рис. 1.5 – Примеры электронных конфигураций с вакансиями валентных (а) и остовных (б) орбиталей, образующихся в результате соответствующих ионизационных процессов

1.1.5. Энергии и интенсивности переходов

Для теоретического моделирования спектров возбуждений и ионизации в принципе могут использоваться все методы квантовой химии, которые позволяют рассчитывать электронную структуру атомов и молекул в различных электронных состояниях. Для расчета

энергий и интенсивностей спектральных переходов необходимо знать волновые функции $|\Psi_n\rangle$ начального и конечного состояний, а также соответствующие им значения полной энергии системы E_n .

В случае спектров электронных возбуждений энергии переходов Ω_n определены разностью

$$\Omega_n = E_n^N - E_0^N \quad (1.1)$$

(здесь и далее надстрочные индексы показывают количество электронов, а подстрочные индексы нумеруют различные квантовые состояния системы). Интенсивности электронных переходов P_n обычно пропорциональны квадрату матричного элемента оператора \hat{D} физической величины, которая взаимодействует с внешней силой, вызывающей переход (в рассматриваемых здесь случаях это дипольный момент системы, который взаимодействует с внешним электромагнитным полем)

$$P_n \propto \left\langle \Psi_0^N \left| \hat{D} \right| \Psi_n^N \right\rangle^2. \quad (1.2)$$

Энергии переходов Ω_n в спектрах ионизации (потенциалы ионизации I_n) определены следующим образом:

$$I_n = E_n^{N-1} - E_0^N, \quad (1.3)$$

где необходимо обратить внимание на то, что конечное состояние имеет на единицу меньшее количество электронов, чем начальное. В определении интенсивностей фотоэлектронных переходов также имеются отличия, обусловленные необходимостью рассчитывать

матричный элемент оператора дипольного момента между начальным основным N -электронным состоянием системы и конечным состоянием, описывающим $(N-1)$ -электронный катион и несвязанный с ним электрон, "выбитый" из нейтральной молекулы. Поскольку волновая функция такой составной системы не является квадратично-интегрируемой, работа с ней становится более сложной. Для упрощения вводятся дополнительные приближения, о которых более подробно будет сказано в последующих разделах.

1.1.6. Квантовохимические методы для расчета спектров

Возвращаясь к вопросу применения квантовохимических методов для расчета спектров, следует обратить внимание на то, что такие методы должны позволять с достаточной степенью надежности рассчитывать начальное и конечные состояния. Все такие методы выходят за рамки *одноэлектронного* и *одноконфигурационного* приближений. Поскольку на базовом уровне в рамках современной парадигмы квантовохимического моделирования практически всегда решаются уравнения *Хартри-Фока*, то при расчете спектров хартри-фовские результаты (молекулярные орбитали и соответствующие орбитальные энергии) используются как нулевое приближение в более строгих теоретических подходах, учитывающих *электронную корреляцию* (а также такие эффекты как *орбитальная релаксация* и *поляризация*, играющие важную роль при ионизации и возбуждении системы).

Одним из наиболее простых для понимания и концептуально ясных подходов здесь является метод *конфигурационного*

взаимодействия (KB), который хорошо описан в обширной научной и учебной литературе [9-22]. В то же время, поскольку метод KB не свободен от ряда существенных недостатков, наиболее серьезным из которых является быстрый рост вычислительных ресурсов, при попытке увеличения точности используемого приближения, в настоящее время все большее распространение при решении задач спектроскопической и фотохимической направленности приобретают расчетные схемы, основанные на *теории функций Грина* [26-31].

В методе функций Грина наиболее перспективными являются расчетные схемы, полученные при использовании приближения *алгебраического диаграммного построения (ADC)* [32-38], поскольку они обеспечивают наилучшее на сегодня для теоретических методов соотношение вычислительных затрат и точности результатов. В связи с этим методы ADC могут рассматриваться как методы выбора при расчете спектров больших органических молекул, в том числе биологических соединений, о которых идет речь в данном пособии.

1.2. Одночастичная функция Грина

Для атомов и молекул, находящихся в невырожденном основном N -электронном состоянии $|\Psi_0^N\rangle$, *одночастичная функция Грина* (ФГ) [26, 27, 30-33] во *временном представлении* определена как матричная функция G с элементами:

$$G_{pq}(t, t') = -i \langle \Psi_0^N | \hat{T} c_p(t) c_q^\dagger(t') | \Psi_0^N \rangle, \quad (1.4)$$

где \hat{T} – оператор временного упорядочения, $c_q^\dagger(t')$ и $c_q(t)$ – операторы рождения и уничтожения в представлении Гейзенберга,

связанные с некоторыми одноэлектронными состояниями $|\varphi_q\rangle$, для описания которых чаще всего используются хартри-фоковские (ХФ) орбитали.

Физический смысл $\Phi\Gamma$ хорошо выражен в так называемом *спектральном представлении*, переход к которому осуществляется через преобразование Фурье временного представления (1.4):

$$G_{pq}(\omega) = \sum_{n \in \{N-1\}} \frac{x_p^{(n)} x_q^{(n)*}}{\omega + (E_n^{N-1} - E_0^N) - i\eta} + \sum_{m \in \{N+1\}} \frac{y_p^{(m)} y_q^{(m)*}}{\omega + (E_0^N - E_m^{N+1}) + i\eta}, \quad (1.5)$$

где суммирование по n и m пробегает по множествам $(N-1)$ - и $(N+1)$ -электронных состояний системы; E_0^N – энергия основного состояния N -электронной системы; E_n^{N-1} и E_m^{N+1} – энергии системы с присоединенным и оторванным электроном в состояниях $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ и $|\Psi_m^{N+1}\rangle$, соответственно. Положительная бесконечно малая величина η в знаменателе (1.5) необходима для обеспечения сходимости преобразования.

Как хорошо видно из выражения (1.5), полюсы одностичной $\Phi\Gamma$ с точностью до знака соответствуют вертикальным *энергиям ионизации (потенциалам ионизации)*

$$I_n = E_n^{N-1} - E_0^N \quad (1.6)$$

и энергиям *присоединения электрона* (также называемым *сродством к электрону*)

$$A_n = E_0^N - E_n^{N-1}. \quad (1.7)$$

Величины $x_p^{(n)}$ и $y_p^{(m)}$ носят название *амплитуд переходов* или *спектроскопических констант* и определяют вероятности образования того или иного конечного состояния системы $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ и $|\Psi_m^{N+1}\rangle$ в результате мгновенного удаления (присоединения) электрона в состоянии $|\varphi_p\rangle$:

$$x_p^{(n)} = \langle \Psi_n^{N-1} | c_p | \Psi_0^N \rangle, \quad (1.8)$$

$$y_p^{(m)} = \langle \Psi_m^{N+1} | c_p^\dagger | \Psi_0^N \rangle. \quad (1.9)$$

Спектроскопические константы служат для нахождения полных вероятностей процессов отрыва и присоединения электрона, определяющих, в свою очередь, интенсивности спектральных линий. Так, в случае фотоэлектронного эксперимента, спектральная интенсивность P_n линии, соответствующей переходу в конечное (ионизированное) состояние $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ пропорциональна правой части выражения:

$$P_n \propto \sum_k \left| \sum_p \tau_{kp} x_p^{(n)} \right|^2 \delta(E_k + I_n - \omega_0). \quad (1.10)$$

В выражении (1.10) величина τ_{kp} обозначает матричный элемент оператора дипольного момента \hat{D} между одночастичным состоянием $|\varphi_p\rangle$ и состоянием континуума $|\varphi_k\rangle$ (состоянием оторванного от системы свободного электрона с кинетической энергией E_k):

$$\tau_{kp} = \langle \varphi_k | \hat{D} | \varphi_p \rangle. \quad (1.11)$$

Величина τ_{kp} возникает в результате рассмотрения взаимодействия системы с электромагнитным полем в наиболее простом, так называемом, дипольном приближении. Следует заметить, что "сумма" по непрерывному индексу k ограничена условием сохранения полной энергии при ионизации ($E_k = \omega_0 - I_n$), где ω_0 – энергия возбуждающего фотона, I_n – как и ранее, потенциал ионизации, а E_k – кинетическая энергия фотоэлектрона. Поскольку строгое вычисление матричного элемента τ_{kp} между состояниями непрерывного и дискретного спектров представляет собой сложную задачу, на практике используют упрощенный способ расчета фотоэлектронных интенсивностей, основанный на введении дополнительных приближений, с учетом которых выражение (1.10) принимает вид:

$$P_n = \sum_p \left| x_p^{(n)} \right|^2. \quad (1.12)$$

В отдельных случаях, когда среди $x_p^{(n)}$ явно доминирует лишь один элемент (например, соответствующий занятой орбитали с номером q),

для описания интенсивностей возможно применение еще более простого выражения:

$$P_n = \left| x_q^{(n)} \right|^2. \quad (1.13)$$

1.3. Вычисление функций Грина – общие замечания

Существенным моментом для понимания дальнейшего является то, что ФГ хотя и содержит в своем определении (1.4) основное состояние $|\Psi_0^N\rangle$, на практике для своего нахождения не требует вычисления последнего. Это достигается посредством использования теории возмущений (ТВ) на всех стадиях развития формализма ФГ.

Фактически, выражение (1.4) уже содержит в себе идею разбиения гамильтониана на невозмущенную часть и возмущение, так как связанные с одночастичными состояниями операторы вторичного квантования предполагают существование решения многоэлектронной задачи в одноэлектронном приближении. Разность приближенного гамильтониана, для которого собственными являются многоэлектронные функции, построенные из $\{|\varphi_q\rangle\}$, и точного, для которого собственной функцией является $|\Psi_0^N\rangle$, очевидно может рассматриваться как оператор возмущения, описывающий остаточное межэлектронное взаимодействие, неучтенное в одноэлектронном приближении (*электронную корреляцию*).

Получающийся для G ряд теории возмущений по остаточному межэлектронному взаимодействию обладает сочетанием свойств, которые делают его уникальным по своей полезности отправным

пунктом для построения различных приближенных методов. Наиболее значимым для приближенного вычисления G является то, что многие члены ряда взаимно компенсируются (так называемая *теорема о связных диаграммах*), что не только заметно сокращает число вкладов в G , но и делает поведение результатов, получаемых в каждом порядке теории возмущений, физически правильными. Так, например, в каждом порядке ТВ для G всегда имеется правильная масштабируемость энергий переходов и интенсивностей в зависимости от числа электронов в системе из невзаимодействующих фрагментов (так называемое *свойство размерной согласованности*), в то время как в других подходах (например, в методе КВ) правильное поведение результатов обеспечивается лишь в пределе полного суммирования конфигурационного ряда для волновой функции.

Чрезвычайно полезным (и необычным) является то, что члены ряда теории возмущений для G могут быть изображены графически при помощи так называемых *диаграмм Фейнмана*, которые легко строятся в каждом порядке ТВ по определенным правилам. Другим интересным и важным моментом, связанным с *пертурбативным* (то есть, основанным на теории возмущений) представлением G , является возможность суммирования членов определенного вида (диаграмм определенного типа) до *бесконечного порядка*, что обеспечивается за счет тех же механизмов, что и, например, суммирование хорошо известной геометрической прогрессии. Суммирование определенных членов ряда до бесконечного порядка является очень сильной стороной метода функций Грина, без которой

невозможно было бы получить достаточно надежных результатов для свойств типа энергий возбуждения и потенциалов ионизации.

Несмотря на описанную возможность основанного на ТВ приближенного вычисления G , при работе с формализмом функций Грина имеется еще одна проблема, требующая своего решения. Поскольку для приложений важна не сама функция Грина, а заключенная в ней физическая информация, то необходимо иметь еще эффективный способ извлечения этой информации, а именно – способ нахождения полюсов функции Грина и вычетов в точках полюсов (то есть, способ вычисления I_n , A_n , $x_p^{(n)}$ и $y_p^{(m)}$). Одновременно с этими двумя задачами хорошо справляется подход алгебраического диаграммного построения (ADC), позволяющий получать систематические приближения различного уровня точности для функций Грина различного типа, а также основанные на них квантовохимические методы расчета спектров возбуждений и ионизации.

1.4. Теория возмущений для функций Грина

Обсуждавшаяся выше ТВ для функций Грина основана на разбиении гамильтониана \hat{H} на невозмущенную часть \hat{H}_0 и возмущение \hat{H}_I в соответствии с выражением:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I. \quad (1.14)$$

Оператор \hat{H}_0 представляет собой диагональную часть хартри-фоковского гамильтониана, который использовался для нахождения молекулярных орбиталей:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i, \quad (1.15)$$

где ε_i – орбитальные энергии, c_i^\dagger и c_i – операторы рождения и уничтожения. Заметим, что в выражении (1.15) и далее используется представление операторов в формализме вторичного квантования.

Как уже обсуждалось выше, оператор возмущения описывает остаточное межэлектронное взаимодействие, неучтенное в модели Хартри-Фока (*флуктуационный потенциал*) и, следовательно, может быть выражен разностью

$$\hat{H}_I = \hat{H} - \hat{H}_0. \quad (1.16)$$

вычисление которой приводит к следующему выражению:

$$\hat{H}_I = \sum_{i,j} W_{ij} c_i^\dagger c_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k = \hat{W} + \hat{V}, \quad (1.17)$$

где V_{ijkl} – матричный элемент оператора кулоновского взаимодействия двух электронов:

$$V_{ijkl} = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k(1) \varphi_l(2) \rangle, \quad (1.18)$$

W_{ij} – недиагональная часть хартри-фоковского потенциала:

$$W_{ij} = - \sum_k V_{ik[jk]} n_k. \quad (1.19)$$

В выражении (1.19) и далее $V_{ik[jk]} = V_{ikjk} - V_{ikkj}$ представляют собой антисимметризованные двухэлектронные матричные элементы, а n_k – числа заполнения молекулярных орбиталей ($n_k = 1$ и $n_k = 0$ для

орбиталей, которые являются соответственно занятыми и вакантными в основном хартри-фоковском состоянии $|\Phi_0^N\rangle$).

Основанная на приведенном разбиении гамильтониана теория возмущений часто называется *многочастичной*, что отражает цель приближенного решения хорошо известной в физики *задачи многих тел* (в данном случае – задачи квантовомеханического описания системы из N взаимодействующих между собой посредством кулоновских сил электронов). Выбор невозмущенной задачи в виде хартри-фоковского гамильтониана известен также под разбиением Мёллера-Плессета, которое широко используется в квантовой химии для пертурбативных расчетов энергий и свойств основного состояния атомов и молекул.

Разбиение точного гамильтониана на невозмущенную часть и возмущение приводит к представлению о *точной* \mathbf{G} и *невозмущенной* (или *свободной*) \mathbf{G}^0 функциях Грина. Аналогично тому как \mathbf{G} определена при помощи точной волновой функции основного состояния $|\Psi_0^N\rangle$, \mathbf{G}^0 определена при помощи волновой функции невозмущенного гамильтониана, то есть, хартри-фоковской функции $|\Phi_0^N\rangle$. Матричные элементы \mathbf{G}^0 в спектральном представлении имеют простой вид:

$$G_{pq}^0(\omega) = \delta_{pq} \left(\frac{n_p}{\omega - \varepsilon_p - i\eta} + \frac{\bar{n}_p}{\omega - \varepsilon_p + i\eta} \right), \quad (1.20)$$

где величина $\bar{n}_p = 1 - n_p$ служит для выделения части, относящейся к вакантным орбиталям. Заметим, что G^0 имеет полюсы при значениях ω равных орбитальным энергиям, что согласуется с утверждением хорошо известной *теоремы Купманса*.

1.5. Нахождение одночастичной функции Грина на основе уравнения Дайсона

Одним из наиболее важных соотношений, связывающих G и G^0 , является так называемое *уравнение Дайсона*, которое служит основой для многих приближенных методов вычисления функции Грина:

$$G(\omega) = G^0(\omega) + G^0(\omega) \Sigma(\omega) G(\omega), \quad (1.21)$$

Уравнение Дайсона в приведенном виде содержит точную функцию Грина $G(\omega)$ в левой и правой частях, и может быть формально решено относительно $G(\omega)$, что приводит к другой форме данного уравнения:

$$G(\omega) = \left(\left(G^0(\omega) \right)^{-1} - \Sigma(\omega) \right)^{-1}. \quad (1.22)$$

Входящая в уравнение Дайсона величина $\Sigma(\omega)$ называется *собственно-энергетической частью* функции Грина (или *собственной энергией*). Она может быть представлена в виде суммы

$$\Sigma(\omega) = \Sigma(\infty) + M(\omega) \quad (1.23)$$

постоянной части $\Sigma(\infty)$ и *динамической* (ω -зависимой) части $M(\omega)$.

Для собственной энергии $\Sigma(\omega)$, как и для $G(\omega)$, существует разложение в диаграммный ряд теории возмущений. Разложение для $\Sigma(\omega)$, однако, проще разложения для $G(\omega)$, так как число диаграмм в каждом порядке n здесь в $(n+1)(n+2)$ раз меньше. Собственные разложения имеют обе части $\Sigma(\infty)$ и $M(\omega)$.

Специфика ТВ для $\Sigma(\infty)$ состоит в том, что вклады ТВ здесь не являются функциями от ω и не имеют полюсов. Вследствие этого, диаграммы для $\Sigma(\infty)$ называются "*постоянными диаграммами*". С физической точки зрения $\Sigma(\infty)$ представляет собой поправку к хартри-фоковскому потенциалу, которая позволяет учесть эффекты электронной корреляции в основном состоянии. Поскольку $\Sigma(\infty)$ связана с теоретическим описанием основного состояния, она играет особую роль в теории функций Грина, и от точности ее вычисления напрямую зависит точность других рассчитываемых величин.

Динамическая часть $M(\omega)$ имеет формальное сходство с точной функцией Грина $G(\omega)$. Как и функция Грина, она может быть записана в виде суммы

$$M(\omega) = M^+(\omega) + M^-(\omega), \quad (1.24)$$

где $M^+(\omega)$ и $M^-(\omega)$ — части соответствующие задачам о присоединении и отрыве электрона. Каждая из частей имеет собственное разложение в ряд диаграммой теории возмущений и собственное спектральное представление, подобное спектральному представлению $G(\omega)$:

$$M_{pq}(\omega) = \sum_n \frac{m_p^{(n)} m_q^{(n)*}}{\omega - \omega_n + i\eta\sigma_n}, \quad (1.25)$$

где $\sigma_n = \pm 1$. В зависимости от знака σ_n полюсы $\mathbf{M}(\omega)$ находятся в верхней или нижней комплексной полуплоскости относительно оси ω . В отличие от точной функции Грина $\mathbf{G}(\omega)$, полюсы $\mathbf{M}(\omega)$ не отвечают энергиям переходов в физические состояния системы с оторванным или присоединенным электроном, а описывают энергии возбуждений $(N+1)$ - и $(N-1)$ -электронных систем, соответственно.

Выражая собственную энергию (1.23) с учетом уравнений (1.24) и (1.25) и принимая во внимание выражение для свободной функции Грина (1.20), можно представить уравнение Дайсона (1.22) в виде эрмитовой задачи на собственные значения [33, 34]

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{X}\mathbf{E}, \quad \mathbf{X}^\dagger \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (1.26)$$

для матрицы \mathbf{A} , имеющий следующий вид

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\Sigma}(\infty) & \mathbf{m}^+ & \mathbf{m}^- \\ \left(\mathbf{m}^+\right)^\dagger & \boldsymbol{\Omega}^+ & 0 \\ \left(\mathbf{m}^-\right)^\dagger & 0 & \boldsymbol{\Omega}^- \end{pmatrix}, \quad (1.27)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}$ – диагональная матрица орбитальных энергий ε_i ; $\boldsymbol{\Omega}^\pm$ – диагональные матрицы энергий ω_n , отвечающих полюсам $\mathbf{M}^\pm(\omega)$; \mathbf{m}^\pm – матрицы соответствующих амплитуд $m_p^{(n)}$. После того как уравнения (1.26) решено, одночастичная функция Грина $\mathbf{G}(\omega)$ может быть получена в соответствии с выражением

$$G_{pq}(\omega) = \sum_n \frac{x_p^{(n)} x_q^{(n)*}}{\omega - e_n}, \quad (1.28)$$

где e_n – энергии ионизации (сродства к электрону), представляющие собой собственные значения матрицы \mathbf{A} и образующие диагональную матрицу \mathbf{E} , а $x_p^{(n)} = X_{pn}$ – соответствующие амплитуды переходов, которые даны элементами собственных векторов \mathbf{X}_n . Если конечной целью проводимых вычислений является нахождение e_n и $x_p^{(n)}$, то строить функцию Грина по уравнению (1.28) не требуется, так как вся необходимая информация получается из уравнения (1.26).

1.6. Алгебраическое диаграммное построение (ADC)

Изложенная в предыдущих разделах теория является точной в смысле того, что до сих пор не было введено ни одного приближения. Все упомянутые выше величины имеют разложения в ряды теории возмущений, но до сих пор не было сделано никаких конкретных предположений о пределах и способах суммирования этих рядов. Кроме того, остается нерешенным вопрос о методике нахождения полюсов функции Грина и вычетов в точках полюсов.

Как уже упоминалось ранее, при выводе расчетных схем для функций Грина различного типа очень полезным оказался подход алгебраического диаграммного построения (ADC) [32, 33]. Основная идея этого подхода основывается на наблюдении, что ряды теории возмущений для ω -зависимых величин, фигурирующих в теории функций Грина, путем соответствующей группировки слагаемых могут быть приведены к виду, более подходящему для

приближенного вычисления полюсов рассматриваемых величин, по сравнению с исходным диаграммным представлением.

Так, диаграммное разложение $\mathbf{M}(\omega)$ может быть представлено таким образом, чтобы оно соответствовало разложению в ряд правой части следующего алгебраического выражения

$$M_{pq}(\omega) = \mathbf{U}_p^\dagger (\omega \mathbf{1} - (\mathbf{K} + \mathbf{C}))^{-1} \mathbf{U}_q . \quad (1.29)$$

Для установления эквивалентности выполняется разложение в ряд знаменателя $(\omega \mathbf{1} - (\mathbf{K} + \mathbf{C}))^{-1}$, а также предполагается, что величины \mathbf{U}_p и $(\mathbf{K} + \mathbf{C})$ имеют собственные пертурбативные разложения (по остаточному межэлектронному взаимодействию):

$$\mathbf{U}_p = \mathbf{U}_p^{(1)} + \mathbf{U}_p^{(2)} + \mathbf{U}_p^{(3)} + \dots , \quad (1.30)$$

$$(\mathbf{K} + \mathbf{C}) = \mathbf{K}^{(0)} + \mathbf{C}^{(1)} + \mathbf{C}^{(2)} + \mathbf{C}^{(3)} + \dots . \quad (1.31)$$

Введенная в уравнении (1.29) эрмитова матрица \mathbf{C} носит название матрицы "*эффективных взаимодействий*", \mathbf{K} представляет собой выделенную из \mathbf{C} диагональную часть нулевого порядка, величина \mathbf{U}_p образована набором векторов для одночастичных состояний p и называется матрицей "*эффективного связывания*". Состояния, в базисе которых определены эффективные величины $(\mathbf{K} + \mathbf{C})$ и \mathbf{U}_p , в первом приближении могут рассматриваться как обычные $(N-1)$ - и $(N+1)$ -электронные ХФ конфигурации $|\Phi_J^{N-1}\rangle$ и $|\Phi_J^{N+1}\rangle$ (в случае $\mathbf{M}^-(\omega)$ и $\mathbf{M}^+(\omega)$, соответственно). В рамках классификации, описанной в разделе 1.1, такие конфигурации обозначаются как

состояния типа $h, 2h-1p, 3h-2p, \dots$ и $p, 2p-1h, 3p-2h, \dots$, соответственно. Заметим, что в определении $\mathbf{M}(\omega)$ не участвуют конфигурации типа h и p , а только конфигурации более высоких классов.

Постулируемое в рамках подхода ADC алгебраическое представление $\mathbf{M}(\omega)$ в виде уравнения (1.29) может рассматриваться как обобщение спектрального представления $\mathbf{M}(\omega)$ (1.25), в котором величины ω_n и $m_p^{(n)}$ заменяются недиагональными матричными величинами $(\mathbf{K} + \mathbf{C})$ и \mathbf{U}_p . Можно считать, что оба представления связаны унитарным преобразованием \mathbf{Y} ($\mathbf{Y}^\dagger \mathbf{Y} = 1$)

$$\mathbf{m}^\dagger (\mathbf{Y}^\dagger \mathbf{Y}) (\omega - \boldsymbol{\Omega})^{-1} (\mathbf{Y}^\dagger \mathbf{Y}) \mathbf{m} = \mathbf{U}^\dagger (\omega \mathbf{1} - (\mathbf{K} + \mathbf{C}))^{-1} \mathbf{U}, \quad (1.32)$$

где в левой части использована матричная запись уравнения (1.25), так что:

$$\mathbf{Y} (\omega - \boldsymbol{\Omega})^{-1} \mathbf{Y}^\dagger = (\omega \mathbf{1} - (\mathbf{K} + \mathbf{C}))^{-1} \quad \text{и} \quad (1.33)$$

$$\mathbf{m}^\dagger \mathbf{Y}^\dagger = \mathbf{U}^\dagger, \quad (1.34)$$

откуда следует, что

$$(\mathbf{K} + \mathbf{C}) \mathbf{Y} = \mathbf{Y} \boldsymbol{\Omega} \quad \text{и} \quad (1.35)$$

$$\mathbf{m} = \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{U}. \quad (1.36)$$

Здесь, как и ранее, $\boldsymbol{\Omega}$ – диагональная матрица, состоящая из величин ω_n , а \mathbf{m} – матрица, состоящая из величин $m_p^{(n)}$. Таким образом, для получения спектрального представления $\mathbf{M}(\omega)$ необходимо решить задачу на собственные значения (1.35) для эрмитовой матрицы

$(\mathbf{K} + \mathbf{C})$ и использовать собственные векторы \mathbf{Y} для преобразования матрицы \mathbf{U} в соответствии с (1.36).

Нахождение вкладов $\mathbf{C}^{(n)}$ и $\mathbf{U}_p^{(n)}$ в разложениях (1.30) и (1.31) осуществляется путем приравнивания членов одинакового порядка малости в разложении ADC-формы (1.29) и диаграммном ряду теории возмущения для $\mathbf{M}^+(\omega)$ и $\mathbf{M}^-(\omega)$. Если определены все вклады $\mathbf{C}^{(n)}$ и $\mathbf{U}_p^{(n)}$ вплоть до заданного порядка n , то найденные пертурбативные разложения дают систематические приближения $\text{ADC}(n)$, которые совместно с уравнениями (1.35) и (1.36) могут рассматриваться как приближенные расчетные схемы для нахождения величин $\mathbf{M}^\pm(\omega)$. При этом последние последовательно описываются в n -м порядке теории возмущений. Заметим, что в приближениях $\text{ADC}(n)$ происходит не только обрезание ряда ТВ, но и согласованное с ним ограничение конфигурационного пространства, в котором определены величины $\mathbf{C}^{(n)}$ и $\mathbf{U}_p^{(n)}$.

В соответствии с процедурой построения, приближенные схемы $\text{ADC}(n)$ суммируют все члены в рядах ТВ для $\mathbf{M}^\pm(\omega)$ вплоть до порядка малости n включительно, а также члены некоторых типов до бесконечного порядка. Последнее обеспечивается диагонализацией матрицы $(\mathbf{K} + \mathbf{C})$, в то время как сами матричные элементы \mathbf{C} и \mathbf{U}_p заданы конечными разложениями ТВ.

После решения уравнений ADC (1.35) и (1.36) на уровне той или иной приближенной схемы $\text{ADC}(n)$ обычно предполагается, что

найденные величины $\mathbf{\Omega}$ и \mathbf{m} будут использованы при решении уравнения Дайсона в форме задачи на собственные значения (1.26) для матрицы \mathbf{A} (1.27). Нетрудно увидеть, что эти два шага могут быть объединены в одну эрмитову задачу на собственные значения:

$$\mathbf{B}\mathbf{X} = \mathbf{X}\mathbf{E}, \quad \mathbf{X}^\dagger \mathbf{X} = \mathbf{1}, \quad (1.37)$$

где матрица \mathbf{B} определена следующим образом:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \mathbf{\varepsilon} + \mathbf{\Sigma}(\infty) & (\mathbf{U}^+)^\dagger & (\mathbf{U}^-)^\dagger \\ \mathbf{U}^+ & (\mathbf{K} + \mathbf{C})^+ & 0 \\ \mathbf{U}^- & 0 & (\mathbf{K} + \mathbf{C})^- \end{pmatrix}. \quad (1.38)$$

Использованные здесь надстрочные индексы указывают, к какому из пространств $(N \pm 1)$ -электронов относятся блоки. Одночастичная ФГ, как и ранее, может быть получена из уравнения (1.28). В большинстве случаев, однако, этого не требуется, поскольку цель вычислений составляют полюсы ФГ e_n и вычеты (спектроскопические амплитуды) $x_p^{(n)} = X_{pn}$, определяющие энергии и интенсивности переходов, соответственно.

Очевидно, что алгоритм, основанный на решении уравнения (1.37) является наиболее удобным в вычислительном плане, так как в данном случае необходимо лишь сформировать матрицу (1.38), блоки которой вычисляются по заранее известным формулам, и найти ее собственные значения из интересующего диапазона энергий, а также соответствующие собственные векторы. В дальнейшем описанный способ решения уравнения Дайсона с использованием приближений ADC n -го порядка будем называть *дайсоновскими методами* ADC(n).

1.6.1. Дайсоновские методы ADC(3) и ADC(4)

На сегодняшний день получены и программно реализованы дайсоновские схемы ADC вплоть до 4-го порядка [33-36]. Наиболее широко применяемым в настоящее время является метод ADC(3), который обеспечивает достаточный для большинства приложений уровень точности и надежность результатов, при приемлемом объеме вычислений (*вычислительных затратах*). Имеется большое число примеров успешного использования дайсоновского метода ADC(3) для интерпретации фотоэлектронных спектров валентного диапазона [34, 38], в том числе биомолекул [39-40]. Можно утверждать, что данный метод на сегодня является стандартом *де факто* теоретического исследования спектров ионизации, особенно, если интерес представляет внутривалентная область спектра, где сильны эффекты электронной корреляции, приводящие к частичному или полному нарушению одноэлектронной картины ионизации [38]. Более точный метод ADC(4) не получил до настоящего времени сколько-нибудь заметного распространения, в первую очередь, по причине сопряженных с ним очень больших вычислительных затрат. В рамках данного метода были проведены расчеты спектров ионизации ряда небольших тестовых молекул, но он никогда не применялся в приложении к задачам фотоэлектронной спектроскопии валентного диапазона. В то же время, упрощенный вариант метода ADC(4), который может быть получен в приближении CVS (см. раздел 1.1.4), применяется для расчета спектров остовой ионизации, в том числе биомолекул (см. ниже).

$l_p / l_h -$	ADC(2,3)		ADC(4,5)		...
	$2p-1h$	$2h-1p$	$3p-2h$	$3h-2p$	
$\varepsilon + \Sigma(\infty)$	U^I	U^{II}	U^I	U^{II}	...
	$(K+C)^I$		C^I		
		$(K+C)^{II}$		C^{II}	
			$(K+C)^I$		
				$(K+C)^{II}$	

Рис. 1.6 – Схематическое изображение блочной структуры матрицы **B** (1.38) в дайсоновских методах $ADC(n)$, $n = 2-5$. Показаны классы конфигураций, по отношению к которым определены матричные элементы в блоках; заштрихованные блоки равны нулю; надстрочные индексы I и II соответствуют индексам "+" и "-" в выражении (1.38), то есть, указывают на принадлежность величин к $(N+1)$ - и $(N-1)$ -электронным конфигурациям, соответственно.

Важным свойством приближений ADC является то, что конфигурационное пространство в них растет относительно медленно с увеличением порядка n . Так, для $n = 2$ и 3 конфигурационное пространство ограничено $2h-1p$ (\mathbf{M}^-) и $2p-1h$ (\mathbf{M}^+) состояниями и в каждом четном порядке $n = 2m$ увеличивается за счет добавления следующего высшего класса $(m+1)h-mr$ и $(m+1)p-mh$ состояний (Рис. 1.6). В соответствии с этим, в схеме 4-го порядка дополнительно появляются классы $3h-2p$ и $3p-2h$ конфигураций. Это так называемое свойство *компактности* методов ADC, которое также

может быть сформулировано таким образом, что *секулярные матрицы* (матрицы, для которых решается задача на собственные значения и собственные векторы) здесь всегда имеют меньшую размерность (в терминах классов конфигураций), чем в сопоставимых по точности методах на основе подхода конфигурационного взаимодействия.

Методы ADC обладают еще рядом свойств, которые делают их особенно полезными в расчетах спектров молекулярных систем. Так, приближения ADC сочетают в себе оптимальным образом элементы пертурбативного и вариационного подходов, объединяя задачу на собственные значения для эрмитовой секулярной матрицы с теорией возмущений для матричных элементов. При этом конечные разложения ТВ для матричных элементов ведут себя как разложения ТВ для основного состояния (свойство *регулярности*), что гарантирует, в частности, отсутствие так называемых "опасных знаменателей" (содержащих разности энергий вакантных или занятых орбиталей), способных приводить к близким к нулю значениям и вызывать расхождения ТВ. В процессе диагонализации происходит бесконечное суммирование вкладов определенного вида в ряду ТВ для функции Грина, что улучшает точность результатов. Кроме того, все уравнения приближений ADC, обладают свойством *сепарабельности*, (то есть могут, быть строго разделены отдельные подзадачи при рассмотрении системы из невзаимодействующих фрагментов), что гарантирует *размерную согласованность* методов ADC (см. раздел 1.3), являющуюся условием их применимости для изучения больших систем.

1.6.2. Решение задачи на собственные значения и собственные векторы в методах ADC

То обстоятельство, что методах на основе приближений ADC отсутствует необходимость в полной диагонализации обычно очень большой матрицы **B** является их важным преимуществом, позволяющим применять хорошо разработанный аппарат численных методов итерационного нахождения нужного числа собственных значений (СЗ) и собственных векторов (СВ) эрмитовых матриц [42-44]. При решении задач спектроскопической направленности, в которых требуется нахождение сразу большого числа СЗ и СВ, целесообразно применение методов, основанных на блочных вариантах алгоритмов Дэвидсона и Ланцоша. В то время как метод Дэвидсона позволяет получить быструю сходимость к заданным СЗ и СВ, метод Ланцоша является менее специфическим и обеспечивает более равномерную сходимость одновременно всех СЗ и СВ. Полезным свойством метода Ланцоша однако является то, что на его итерациях последовательно воспроизводятся спектральные моменты диагонализуемой матрицы, что позволяет быстро получать сошедшуюся общую спектральную огибающую, включающую в себя вклады всех переходов, имеющих в выбранном диапазоне. Полученная таким образом теоретическая огибающая, как правило, хорошо подходит для сопоставления с экспериментально наблюдаемым спектром.

На практике при нахождении СЗ и СВ матрицы **B** возникают затруднения, связанные со структурой ее спектра, включающего в себя как энергии отрыва, так и энергии присоединения электрона. В

приложениях к задачам фотоэлектронной спектроскопии валентного диапазона интерес представляют наименьшие по абсолютной величине отрицательные СЗ, лежащие в средней части спектра матрицы **В** (Рис. 1.7). Энергиям ионизации остовных уровней соответствуют СЗ, которые также находятся в отрицательной части спектра, но имеют значительно большую, по сравнению с валентными I_n , абсолютную величину (Рис. 1.7).



Рис. 1.7 – Схема спектра собственных значений (СЗ) матрицы **В** (1.38) в методах ADC: валентные энергии ионизации (valence I_n) лежат в средней части спектра и представлены наименьшими по модулю отрицательными СЗ, большие по модулю отрицательные СЗ соответствуют остовным энергиям ионизации (core I_n).

Таким образом, во всех представляющих интерес случаях приходится вести поиск СЗ, которые лежат в средней части спектра, а не на его краю, что не позволяет применять наиболее эффективные варианты метода Дэвидсона для поиска наименьших или наибольших СЗ. Вычисление СЗ из средней части спектра требует введения дополнительных критериев, по которым могла бы направляться сходимость. Таким критерием обычно служит структура собственных векторов, в которой могут быть указаны наиболее важные конфигурации, образование которых ожидается в конечном

состоянии. Чаще всего, в роли таких конфигураций выступают однодырочные состояния (h), образование которых происходит в результате наиболее интенсивных фотоэлектронных переходов.

Кроме самих конфигураций необходимо указать также их ожидаемый вклад в собственные векторы, что является источником двух типов проблем. При выборе слишком больших величин вкладов согласно выражению (1.12) могут быть найдены только наиболее интенсивные переходы, так что информация о более слабых переходах теряется, и спектр оказывается недоописанным. При использовании слишком малых значений, количество переходов, подпадающих под данный критерий отбора, становится слишком большим, и сходимость процедуры диагонализации резко ухудшается вплоть до полного исчезновения. Вычисление СЗ и СВ в связи с этим осуществляется в несколько этапов путем подбора подходящего значения величины вклада требуемых конфигураций.

Описанная проблема представляет одну из основных трудностей дайсоновского подхода ADC для одночастичной ФГ, которая до некоторой степени снимается путем одновременного использования методов Дэвидсона и Ланцоша: по методу Дэвидсона находятся самые интенсивные переходы, которые используются для интерпретации наиболее заметных спектральных пиков и полос, при этом теоретическая спектральная огибающая, необходимая для точного сопоставления рассчитанного и экспериментального спектров, генерируется по методу Ланцоша, перед которым не ставится задача достижения сходимости отдельных СЗ и СВ.

1.6.3. Использование методов ADC для изучения процессов остоной ионизации

Поскольку методы ADC в их общей формулировке позволяют находить всю информацию, содержащуюся в одночастичной ФГ, то они могут быть использованы для изучения процессов ионизации с энергиями отрыва электрона любого диапазона. Формально данная задача сводится к нахождению соответствующих СЗ и СВ матрицы **B** (1.38). Если в случае процессов ионизации валентной оболочки требуются СЗ, лежащие в примыкающей к нулю отрицательной области спектра **B**, то в случае ионизации остоных уровней, интерес представляют более глубоко лежащие отрицательные СЗ (Рис. 1.7).

Таким образом, в рамках общего формализма ADC для решения задач, связанных с остоной ионизацией, используются те же самые методы и подходы, основанные на алгоритмах Дэвидсона и Ланцоша, что и в случае валентной ионизации. Критерием поиска СЗ здесь является максимум интеграла перекрывания СВ с векторами, которые определяющими тип конечного остоно ионизированного состояния (например, с дырками на C 1s-, N 1s- или O 1s-орбиталях). Как и в случае валентной ионизации, недостатком данного подхода является необходимость вычисления СЗ, лежащих не на краю, а в средней части спектра. Это приводит к таким техническим сложностям, как плохая сходимость итерационного процесса в методе Дэвидсона и потеря части информации о состояниях системы в интересующем спектральном диапазоне (низкоинтенсивные переходы или переходы с неожиданным типом конечного состояния).

Эффективным способом преодоления упомянутых сложностей является адаптация расчетных схем ADC случая расчетов спектров остовой ионизации путем введения дополнительного приближения разделения остовных и валентных взаимодействий (CVS) [45]. Как уже упоминалось в разделе 1.1.4, приближение CVS основывается на большой величине энергетического интервала, разделяющего остовно и валентно ионизированные состояния, и слабом взаимодействии таких состояний.

Формально, при введении приближения CVS, пренебрегают матричными элементами оператора кулоновского взаимодействия электронов (1.18) и используют базис конфигураций h , $2h-1p$, $3h-2p$, ..., имеющих лишь одну вакансию в заданной К-оболочке [45]. В результате этого упрощается структура секулярной матрицы \mathbf{B} (1.38), которая в приближении CVS принимает следующий вид [36]:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \epsilon + \Sigma(\infty) & (\mathbf{U}^-)^\dagger \\ \mathbf{U}^- & (\mathbf{K} + \mathbf{C})^- \end{pmatrix}. \quad (1.39)$$

Кроме того, в приближении CVS упрощаются выражения для элементов матрицы \mathbf{B} , что заметно снижает вычислительные затраты.

Важным преимуществом методов ADC/CVS является то, что здесь отсутствует блок, соответствующий задаче о присоединении электрона, и спектр собственных значений \mathbf{B} становится заметно проще (Рис. 1.8). Поскольку теперь также отсутствуют переходы в валентно ионизированные состояния, то СЗ, отвечающие процессам остовой ионизации лежат на краю спектра (являются наименьшими по модулю отрицательными СЗ). Вычисление таких СЗ обычно не

составляет труда при использовании большинства современных методов диагонализации больших симметричных матриц.

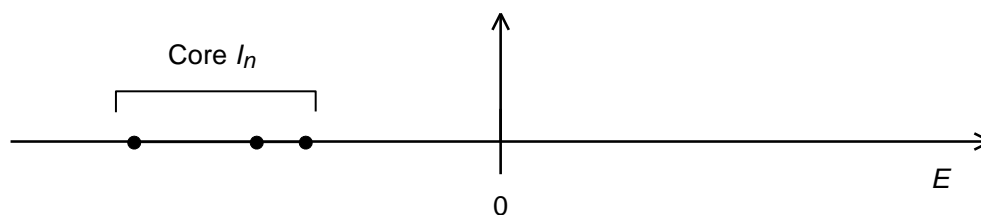


Рис. 1.8 – Схема спектра собственных значений матрицы **B** (1.39) в методах ADC в приближении разделения остовных и валентных взаимодействий (CVS): остовные энергии ионизации ($\text{core } I_n$) лежат на краю спектра.

Благодаря общему значительному упрощению вычислений, в приближении CVS становятся доступными расчеты по схеме ADC(4). Метод ADC(4)/CVS впервые был программно реализован в работе [36], после чего неоднократно успешно применялся в приложениях, связанных с изучением остовно ионизированных состояний, в том числе, различных биомолекул [46-48].

1.6.4. Метод ADC(4) и его варианты

При обсуждении метода ADC(4) необходимо упомянуть, что есть два варианта данного приближения: так называемое *строгое* и *расширенное* приближения ADC(4). В строгом приближении ADC(4) (которое обозначается как ADC(4)) блок $3h-2p/3h-2p$ ($3p-2h/3p-2h$) матрицы (**K**+**C**) содержит лишь вклады 0-го порядка ТВ (фактически состоит лишь из диагональной матрицы **K**). В расширенном приближении (которое содержит в себе элементы схемы пятого порядка) данный блок описывается в 1-м порядке ТВ. Переход к

расширенной схеме улучшает описание сателлитных состояний, но формально не влияет на уровень описания ФГ и основных спектроскопических состояний ($1h$ -состояний в случае ионизации и $1p$ -состояний в случае присоединения электрона). На практике, однако, могут наблюдаться заметные различия в энергиях переходов, рассчитываемых в рамках этих двух методов.

1.6.5. Орбитальная релаксация в схемах ADC и метод Δ SCF

Особенно ярко выраженные различия между результатами расширенной схемы ADC(4) и результатами строгой схемы ADC(4), а также метода ADC(3) имеются в случае переходов основной ионизации (см. раздел, посвященный спектрам гипоксантина), где использование расширенной схемы ADC(4) существенно улучшает результаты. Улучшение количественного согласия с экспериментом здесь обусловлено более полным учетом эффекта орбитальной релаксации, который играет для состояний с основными вакансиями ведущую роль, и требует использования высоких порядков теории возмущений, включающих в расчет двукратно возбужденные ($3h-2p$) состояния.

Эффект орбитальной релаксации в задачах основной ионизации может быть селективно учтен полностью при использовании так называемого приближения Δ SCF, которое, однако, не учитывает эффекты электронной корреляции, так как основывается на теории Хартри-Фока. Суть метода Δ SCF состоит в проведении отдельных хартри-фоковских расчетов для основного и конечного (основно ионизированного) состояний системы. Молекулярные орбитали,

полученные для катионного состояния с дыркой в осто́ве, являются полностью релаксированными, так как найдены из вариационного принципа и учитывают перестройку электронной структуры в ответ на появление осто́вной вакансии. Энергия перехода $I_{core}^{\Delta SCF}$ в методе ΔSCF определяется как разность полных энергий

$$I_{core}^{\Delta SCF} = E_{core}^{N-1} - E_0^N \quad (1.40)$$

осто́вно ионизированного состояния (E_{core}^{N-1}) и основного состояния нейтральной молекулы (E_0^N). Рассчитанная таким способом энергия перехода в случае осто́вных уровней, как правило, хорошо согласуется с экспериментальными данными и сильно отличается от оценки I_{core}^K , которая может быть получена по теореме Купманса:

$$I_{core}^K = -\varepsilon_{core} . \quad (1.41)$$

Отличие от теоремы Купманса в данном случае обусловлено тем, что оценка энергии ионизации в теореме Купманса основывается на разности полных энергий конечного и начального состояний, оба из которых описываются в терминах орбиталей основного состояния нейтральной системы. В то время как для начального состояния такой выбор является естественным, для конечного состояния он не является оптимальным. Орбитали при ионизации остаются в модели Купманса "замороженными", что ведет к ошибке из-за отсутствия учета эффекта релаксации. Величина энергии E_{rel} релаксации может быть оценена по разности:

$$E_{rel} = I_{core}^K - I_{core}^{\Delta SCF} . \quad (1.42)$$

Метод ΔSCF довольно прост в плане проведения соответствующих расчетов и может использоваться в качестве дополнительного источника информации при изучении спектров основной ионизации.

1.7. Расчет постоянной части собственной энергии

Для постоянной части собственной энергии $\Sigma(\infty)$ выполняется ряд важных соотношений. Так, $\Sigma(\infty)$ связана с точной функцией Грина $\mathbf{G}(\omega)$:

$$\Sigma_{pq}(\infty) = \sum_{k,l} V_{pk[ql]} \left\{ -\delta_{kl} n_k + \frac{1}{2\pi i} \oint G_{lk}(\omega) d\omega \right\}, \quad (1.43)$$

В выражении (1.43) интегрирование ведется по контуру, замкнутому в верхней комплексной полуплоскости. После вычисления интеграла получается выражение, содержащее сумму произведений амплитуд переходов:

$$\Sigma_{pq}(\infty) = \sum_{k,l} V_{pk[ql]} \left\{ -\delta_{kl} n_k + \sum_{n \in \{N-1\}} x_l^{(n)} x_k^{(n)*} \right\}. \quad (1.44)$$

Приведенные выражения указывают на то, что $\Sigma(\infty)$ неявным образом связана с динамической частью $\mathbf{M}(\omega)$. Связь эта может быть описана следующим образом: с одной стороны $\Sigma(\infty)$ определяется через ФГ $\mathbf{G}(\omega)$ в соответствии с уравнением (1.43), с другой стороны $\Sigma(\infty)$ входит в уравнение Дайсона (1.21) для определения $\mathbf{G}(\omega)$, как хорошо видно из структуры матрицы \mathbf{B} (1.38). Это означает, что $\Sigma(\infty)$ может быть рассчитана самосогласованным образом, если известна

динамическая часть $\mathbf{M}(\omega)$ (или приближение для нее): $\mathbf{M}(\omega)$ и начальное приближение для $\Sigma(\infty)$ дают $\mathbf{G}(\omega)$, которая по (1.44) позволяет найти уточненное приближение для $\Sigma(\infty)$, которое снова может быть использовано для нахождения $\mathbf{G}(\omega)$ и т. д. Отсюда следует важный вывод о том, что задача нахождения постоянной части собственной энергии $\Sigma(\infty)$ и точной функции Грина $\mathbf{G}(\omega)$ может быть решена согласованным образом.

Особое значение самосогласованного вычисления $\Sigma(\infty)$ состоит в том, что при этом возможно достижение точности описания $\Sigma(\infty)$, которая превосходит точность начального приближения для $\mathbf{M}(\omega)$. Так, например, если для $\Sigma(\infty)$ и $\mathbf{M}(\omega)$ используется начальное приближение n -го порядка, например в на уровне схемы ADC(n), то результат расчета по правой части выражения (1.43) будет иметь характеризоваться точностью описания $(n+1)$ -порядка ТВ. Кроме того, выполнение описанной выше итерационной процедуры должно привести к бесконечному суммированию вкладов некоторых типов, что также должно способствовать улучшению точности результатов для $\Sigma(\infty)$. Такого рода улучшенный расчет $\Sigma(\infty)$, выходящий за рамки используемого приближения ADC, является очень важным в практическом отношении в связи с уже упоминавшейся сильной зависимостью конечных результатов от $\Sigma(\infty)$.

В работе [37] был предложен эффективный метод расчета, основанный на приближении ADC(3) для $\mathbf{M}(\omega)$, позволяющий получать постоянную часть собственной энергии $\Sigma(\infty)$, которая

описана последовательно в 4-м порядке ТВ и включает в себя также ряд бесконечных суммирований.

Поскольку прямое итерирование уравнения Дайсона в форме (1.37) с матрицей \mathbf{B} (1.38) совместно с выражением (1.44) весьма требовательно к вычислительным ресурсам (для этого, в частности, требуется полная диагонализация \mathbf{B}), для вычисления постоянной части собственной энергии $\Sigma(\infty)$ является целесообразным введение ряда приближений. Основное приближение в этом случае состоит в аппроксимации $\mathbf{G}(\omega)$, стоящей в правой части выражения (1.43), ограниченным числом членов в пертурбативных разложениях, которые можно получить для уравнения Дайсона

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{G}^0(\omega) + \mathbf{G}^0(\omega)\Sigma(\omega)\mathbf{G}^0(\omega) + \dots \quad (1.45)$$

и частей собственной энергии

$$\mathbf{M}(\omega) = \mathbf{M}^{(2)}(\omega) + \mathbf{M}^{(3)}(\omega) + \dots \quad (1.46)$$

$$\Sigma(\infty) = \Sigma^{(3)}(\infty) + \Sigma^{(4)}(\infty) + \dots \quad (1.47)$$

Следует заметить, что разложения для динамической и постоянной частей собственной энергии начинаются во втором и третьем порядке ТВ, соответственно.

С учетом первых двух членов в правой части (1.45), уравнение (1.43) приобретает вид:

$$\begin{aligned} \Sigma_{pq}(\infty) = \sum_{k,l} V_{pk[ql]} \frac{1}{2\pi i} \oint d\omega G_{ll}^0(\omega) \\ \times [\Sigma_{lk}(\infty) + M_{lk}(\omega)] G_{kk}^0(\omega), \end{aligned} \quad (1.48)$$

и далее, после вычисления части контурного интеграла, может быть преобразовано в систему линейных неоднородных уравнений

$$\Sigma_{pq}(\infty) - \sum_{k,l} V_{pk[ql]} \left[\frac{\bar{n}_l n_k}{\varepsilon_k - \varepsilon_l} + \frac{n_l \bar{n}_k}{\varepsilon_l - \varepsilon_k} \right] \Sigma_{lk}(\infty) = b_{pq} \quad (1.49)$$

для нахождения матричных элементов $\Sigma_{pq}(\infty)$, где неоднородность b_{pq} дана следующим выражением:

$$b_{pq} = \sum_{k,l} V_{pk[ql]} \frac{1}{2\pi i} \oint d\omega G_{ll}^0(\omega) M_{lk}(\omega) G_{kk}^0(\omega) . \quad (1.50)$$

Вычисление контурного интеграла

$$Q_{kl} = \frac{1}{2\pi i} \oint d\omega G_{ll}^0(\omega) M_{lk}(\omega) G_{kk}^0(\omega) , \quad (1.51)$$

входящего в выражение (1.50), может быть выполнено путем использования спектрального представления $\mathbf{M}(\omega)$ (1.25). Результат интегрирования имеет вид:

$$Q_{kl} = Q_{kl}^+ + Q_{kl}^- , \quad (1.52a)$$

$$Q_{kl}^+ = \sum_{n \in \{N+1\}} m_l^{(n)} m_k^{(n)*} \left[\frac{-n_l n_k}{(\varepsilon_k - \omega_n)(\varepsilon_l - \omega_n)} + \frac{n_k \bar{n}_l}{(\varepsilon_k - \varepsilon_l)(\varepsilon_k - \omega_n)} - \frac{n_l \bar{n}_k}{(\varepsilon_k - \varepsilon_l)(\varepsilon_l - \omega_n)} \right] \quad (1.52б)$$

$$Q_{kl}^- = \sum_{n \in \{N-1\}} m_l^{(n)} m_k^{(n)*} \left[\frac{\bar{n}_l \bar{n}_k}{(\varepsilon_k - \omega_n)(\varepsilon_l - \omega_n)} - \frac{n_l \bar{n}_k}{(\varepsilon_k - \varepsilon_l)(\varepsilon_k - \omega_n)} + \frac{\bar{n}_l n_k}{(\varepsilon_k - \varepsilon_l)(\varepsilon_l - \omega_n)} \right] \quad (1.52в)$$

Величины Q_{kl} представляют собой спектральные моменты отдельных матриц $(\mathbf{K} + \mathbf{C})^{\pm}$. Для их вычисления могут использоваться два альтернативных численных подхода: (1) метод инверсии и (2) метод, основанный на алгоритме Ланцоша. В обоих подходах не требуется выполнять полную диагонализацию матрицы \mathbf{B} и даже меньших по размеру матриц $(\mathbf{K} + \mathbf{C})^{\pm}$, чем снимается принципиальная трудность вычисления $\Sigma(\infty)$.

1.8. Метод OVGF

После того, как было подробно описано приближение ADC(3), являющееся наиболее универсальным последовательным методом 3-го порядка для изучения процессов ионизации и присоединения электрона любого энергетического диапазона, необходимо сказать несколько слов о довольно широко и с успехом используемом на практике методе внешневалентных функций Грина (OVGF) [34], который в настоящее время входит в некоторые комплексы квантовохимических программ, такие как GAUSSIAN.

Метод OVGF, как и метод ADC(3), является приближением 3-го порядка. Важнейшим отличием OVGF от ADC(3) является то, что OVGF представляет собой узко специализированный подход для расчета энергий переходов в катионные состояния, которые являются низколежащими и хорошо описываются в терминах одноэлектронной картины ионизации для внешних орбиталей валентной оболочки (что обычно соответствует спектральному диапазону ниже 17–18 эВ). Специализация в приближении OVGF достигается путем отказа от рассмотрения недиагональной части функции Грина, которой можно

пренебречь, если между конечными состояниями, образующимися в результате отрыва электрона с той или иной орбитали, отсутствует сильное конфигурационное взаимодействие. С учетом сказанного, ФГ в приближении OVGF имеет диагональный вид

$$G_{pq}(\omega) \approx \delta_{pq} G_{pp}(\omega) , \quad (1.53)$$

а собственная энергия аппроксимируется членами ряда ТВ до 3-го порядка включительно:

$$\Sigma_{pp}(\omega) = \Sigma_{pp}^{(2)}(\omega) + \Sigma_{pp}^{(3)}(\omega) + O(4) . \quad (1.54)$$

Более точно, собственная энергия в методе OVGF выражается следующей формулой:

$$\Sigma_{pp}(\omega) = \Sigma_{pp}^{(2)}(\omega) + \frac{1}{1 - A_p} \Sigma_{pp}^{(3)}(\omega) , \quad (1.55)$$

где постоянная A_p имеет вид:

$$A_p = \left(\frac{1}{M_{pp}^{(2)}(\omega)} \right) \sum_{i=2}^5 (T1_i(\omega) + T2_i(\omega)) \Big|_{\omega=\varepsilon_p} . \quad (1.56)$$

В данном выражении $M_{pp}^{(2)}(\omega)$ – вклад 2-го порядка в динамическую часть собственной энергии, а сумма включает в себя вклады 3-го порядка в $M_{pp}(\omega)$ от группы $(i = 2, \dots, 5)$ диаграмм Голдстоуна, возникающих и диаграмм Фейнмана $T1(\omega)$ и $T2(\omega)$ [31, 33, 34]; результат вычисляется для точки $\omega = \varepsilon_p$. Можно показать, что такой вид собственной энергии (1.55) обеспечивает своего рода

экстраполяцию, позволяющую учесть вклады более высокого порядка.

Вычисления по методу OVGF проводятся с использованием уравнения Дайсона в форме (1.22), в которое подставляется приближенная собственная энергия (1.55). Для нахождения энергий переходов необходимо найти полюсы ФГ, что эквивалентно решению уравнения:

$$\omega - \varepsilon_q = \Sigma_{qq}(\omega) . \quad (1.57)$$

Уравнение (1.57) может быть решено без диагонализации каких-либо матриц средствами простых численных методов. После этого могут быть также рассчитаны спектроскопические интенсивности, для чего используется формула:

$$P_q \approx \left(1 - \frac{\partial \Sigma_{qq}(\omega)}{\partial \omega} \bigg|_{\omega=I_q} \right)^{-1} , \quad (1.58)$$

где производная вычисляется в точке, соответствующей энергии ионизации I_q , найденной при решении уравнения (1.57).

Для глубоко лежащих орбиталей метод OVGF неприменим, так как конфигурации с вакансиями этих орбиталей лежат в области энергий, в которую попадают также сателлитные $2h-1p$ конфигурации с вакансиями внешних орбиталей, и между конфигурациями двух типов возникает взаимодействие, ведущее к их перемешиванию. Конечные состояния имеют сложный конфигурационный состав и уже не могут быть интерпретированы как результат ионизации той или иной орбитали. С понижением доли основных (однодырочных)

конфигураций снижаются спектроскопические интенсивности переходов. При этом говорят о перераспределении интенсивности от основных фотоэлектронных линий к сателлитным, а также о нарушении орбитальной картины ионизации [38]. В последнем случае метод OVGF не позволяет получить даже качественно правильной картины, и должен применяться исключительно метод ADC(3). С другой стороны, для внешневалентных орбиталей оба метода дают очень близкие результаты, при этом затраты в методе OVGF оказываются много меньшими. Данный факт может использоваться, например, в целях исследования сходимости результатов для энергий ионизации относительно используемого базисного набора, для чего на уровне OVGF проводят серию расчетов с использованием иерархического семейства базисных наборов, таких как $ss\text{-}pVXZ$ или $aug\text{-}ss\text{-}pVXZ$ ($X = D, T, Q, 5, \dots$) [49–50]. При достаточном числе расчетов, может быть выполнена экстраполяция к бесконечному базису и рассчитана поправка на неполноту базисного набора, которая далее может быть использована для корректировки энергий ионизации, полученных на уровне более затратного метода ADC(3) для меньшего базиса.

2. Методика проведения расчетов

В ЛКХ ИГУ имеется комплекс программ для проведения расчетов по дайсоновским методам ADC(3) и ADC(4)/CVS. В случае метода ADC(3) могут рассчитываться как спектры валентной, так и остоной ионизации. Программа по методу ADC(4)/CVS позволяет рассчитывать спектры остоной ионизации, обеспечивая для этих спектров более высокую точность описания переходов, чем схема ADC(3), однако, при заметно больших вычислительных затратах, которые здесь весьма существенны, даже с учетом приближения CVS. Первые версии упомянутых программ были разработаны под руководством профессора И. Ширмера в группе теоретической химии Гейдельбергского университета (Германия), с которой у ЛКХ ИГУ имеется многолетнее сотрудничество. В дальнейшем программы претерпели значительные изменения, последняя часть которых проводилась в ЛКХ ИГУ. Программы по методам ADC(3) и ADC(4)/CVS входят в комплекс программ для проведения расчетов методами на основе теории функций Грина, разрабатываемый в ЛКХ ИГУ. Они имеют интерфейс к базовой части на основе пакета квантовохимических программ GAMESS и связаны также с программами для нахождения СЗ и СВ на основе методов Дэвидсона и Ланцоша [42-44].

2.1. Хартри-фоковские расчеты

На практике расчет по схемам ADC(3) осуществляется в несколько этапов. На первом из них решаются уравнения Хартри-Фока. (Напомним, что гамильтониан в приближении Хартри-Фока

соответствует нулевому порядку теории возмущений). Результатом решения являются молекулярные орбитали $\{|\varphi_q\rangle\}$ (одноэлектронные волновые функции) и соответствующие одноэлектронные энергии $\{\varepsilon_q\}$. Полученные результаты сохраняются в файлах на диске для последующего использования в программах по методам ADC.

Как и в любом неэмпирическом квантовохимическом расчете, входными данными здесь являются геометрические параметры рассматриваемой системы, информация о количестве электронов и электронном состоянии, а также базисный набор.

2.2. Вопросы выбора геометрических параметров

Геометрические параметры, характеризующие молекулярную структуру, могут быть взяты из справочников, журнальных статей, или (при отсутствии достаточно надежных источников) рассчитаны квантовохимическими методами. В последнем случае в процедуре расчета спектров появляется дополнительный шаг – предварительная оптимизация геометрии в рамках одной из квантовохимических моделей с использованием какого-либо стандартного комплекса квантовохимических программ. Вопрос о преимуществах того или иного выбора геометрических параметров, в целом, не имеет однозначного решения. В пользу теоретических и экспериментальных геометрических параметров имеются свои аргументы. Современные методы расчета обеспечивают высокую точность, которая не уступает точности экспериментальных подходов. Последние, между тем, сами могут приводить к весьма различным значениям длин связей и углов даже для простых молекул, если основаны на различных физических

принципах (например, электронная дифракция и микроволновая спектроскопия). Использование экспериментальной геометрии может быть более предпочтительным для простых молекул, где уже имеются "стандартные" общепринятые структурные данные. В то же время, для больших биологических молекул более подходящим может быть использование оптимизированных геометрических параметров, что должно приводить к более однородным и лучше сопоставимым результатам, особенно если проводятся расчеты целого ряда соединений.

В рассмотренных ниже примерах (гипоксантин, ксантин и кофеин) геометрические параметры основного состояния были получены путем полной оптимизации в рамках теории возмущений Мёллера-Плессета второго порядка (MP2) с использованием базисного набора cc-pVTZ [49, 50]. Расчеты проводились по программе GAUSSIAN.

2.3. Случай нескольких изомерных форм, находящихся в термодинамическом равновесии

Ситуация становится более сложной, когда изучаемый образец представляет собой смесь нескольких соединений с различающейся молекулярной структурой, но с одинаковой брутто-формулой. Для многих биомолекул характерно явление таутомерии, представляющее собой вид структурной изомерии, проявляющейся в возможности изменения местоположения атомов водорода в молекуле. Поскольку энергии таутомерных форм часто бывают близкими, то одно и то же соединение в условиях эксперимента может быть представлено смесью нескольких таутомеров, находящихся в термодинамическом

равновесии друг с другом. Точный состав, как правило, не известен и зависит от больцмановских заселенностей таутомерных форм при температуре проведения эксперимента, которые (заселенности), в свою очередь, зависят от разности полных энергий различных таутомеров. Таким образом, в подобных случаях должна быть рассчитана не только геометрия отдельных таутомерных форм, но и их точные энергии, для того чтобы можно было смоделировать спектр, комбинируя спектры таутомерных форм с весами, равными их заселенностям.

Пример расчетов такого рода приводится ниже в разделе, посвященном гипоксантину, для которого имеются две близкие по энергии таутомерные формы. В целях уточнения полных энергий этих форм, для полученных путем оптимизации на уровне MP2/сс-pVTZ структур были проведены расчеты методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (CCSD) с использованием базисного набора сс-pVTZ. Применяя общепринятые в расчетной квантовой химии обозначения, описанный уровень теоретического моделирования можно сокращенно записать следующим образом: CCSD/сс-pVTZ//MP2/сс-pVTZ. К найденным электронным энергиям были добавлены термодинамические поправки, необходимые для получения полных энергий Гиббса, по которым затем рассчитывались соотношения больцмановских заселенностей при экспериментальной температуре. Энергии Гиббса определялись на основе колебательных энергий, рассчитанных методом плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP [51, 52] и базисного набора 6-311G** [53]. Описанные расчеты также

проводились в рамках соответствующей стандартной процедуры, реализованной в программе GAUSSIAN.

Больцмановское распределение молекул по состояниям (или изомерным или таутомерным формам) имеет вид:

$$F_i \propto e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (2.1)$$

где E_i – энергия i -го состояния, k – постоянная Больцмана, T – температура. В приложениях, однако, чаще представляют интерес не сами функции распределения (2.1), а их соотношение (BPR – от английского – *Boltzmann population ratio*) для двух сопоставляемых состояний:

$$\frac{F_i}{F_j} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}}. \quad (2.2)$$

Соотношение (2.2) показывает, во сколько раз i -е состояние заселено больше или меньше, чем j -е состояние (то есть, характеризует относительные заселенности состояний). Если имеется несколько состояний ($1, 2, \dots, n$) с энергиями $E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n$, то низшее по энергии состояние (первое, в рассматриваемом случае), является наиболее заселенным, и его заселенность удобно принять за единицу ($\nu_1 = 1$). Относительные заселенности (BPR) оставшихся $(n-1)$ состояний рассчитываются в соответствии с выражением:

$$\nu_i = \frac{F_1}{F_i} = e^{\frac{\Delta E_i}{kT}}, \quad (2.3)$$

где $\Delta E_i = E_i - E_1$ – относительные энергии, определенные для $i > 1$. Далее также бывает удобно перейти к нормированным на единицу заселенностям $\tilde{\nu}_i$:

$$\tilde{\nu}_i = \left(\sum_{j=1}^n \nu_j \right)^{-1} \nu_i, \quad (2.4)$$

которые отражают процентное соотношение рассматриваемых состояний.

В рассматриваемом далее примере с таутомерами гипоксантина нормированные BPR рассчитывались по разностям энергий Гиббса ΔG_i , определенным относительно наиболее устойчивого таутомера.

2.4. Вопросы выбора базисного набора

В расчетах спектров ионизации базисный набор должен быть по возможности достаточно гибким, но не слишком большим, так как это ведет к избыточным вычислительным затратам и на уровне схем ADC(3) и ADC(4)/CVS может препятствовать проведению расчетов биологических молекул. Минимально достаточным является базис двухэкспонентного качества (например, базис 6-31G, используемый нами в расчетах, о которых речь пойдет ниже). Наилучшим образом потенциал метода раскрывается на уровне базиса трехэкспонентного качества, дополненного поляризационными функциями. Дальнейшее расширение базиса ведет к незначительным улучшениям результатов. При расчете спектров ионизации использование диффузных функций желательно, но не обязательно. Диффузные функции улучшают воспроизведение катионных возбужденных состояний, переходы в которые обычно представлены сателлитными линиями с низкой

интенсивностью, обнаруживаемыми в области сравнительно высоких энергий. Обычно от расчетов сателлитной структуры не требуется количественного согласия с экспериментом, и они могут проводиться без диффузных функций.

2.5. Преобразование интегралов к базису молекулярных орбиталей

Полученные в результате решения уравнений Хартри-Фока молекулярные орбитали (МО) и их энергии используются в формулах, по которым рассчитываются различные величины в методе ФГ. Более точно, в формулах фигурируют не сами МО, а матричные элементы оператора кулоновского взаимодействия электронов V_{ijkl} (1.18) в базисе МО. Как известно, уравнения Хартри-Фока в квантовой химии решаются методом Рутана, который состоит в вариационном определении коэффициентов $\{C_{\mu i}\}$ разложения МО по базису атомных орбиталей (АО), или, в более общем случае, – по базису центрированных на атомах функций $\{\chi_{\mu}\}$:

$$\left| \varphi_i^{MO} \right\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu i} \left| \chi_{\mu}^{AO} \right\rangle. \quad (2.5)$$

В связи с этим, операторы в методе Рутана определены относительно базисных функций $\{\chi_{\mu}\}$, и для перехода к базису МО требуется выполнение специального преобразования. Для получения V_{ijkl} необходимо выполнить шаг, суть которого легко понять, если подставить разложение (2.5) в определение V_{ijkl} (1.18):

$$\begin{aligned}
V_{ijkl} &= \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_k(1)\varphi_l(2) \rangle = \\
&= \sum_{\mu, \nu, \sigma, \lambda} C_{\mu i}^* C_{\nu j}^* C_{\sigma k} C_{\lambda l} \underbrace{\langle \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_{\sigma}(1)\chi_{\lambda}(2) \rangle}_{(\mu\sigma|\nu\lambda)}. \quad (2.6)
\end{aligned}$$

То есть, для каждой уникальной комбинации индексов МО ($ijkl$) необходимо выполнить четырехкратное суммирование по индексам АО ($\mu\nu\sigma\lambda$), умножая при этом каждый из интегралов в базисе АО ($\mu\sigma|\nu\lambda$) на четыре коэффициента разложения МО по АО. Преобразование матричных элементов оператора межэлектронного взаимодействия (*двухэлектронных интегралов*) от базиса АО к базису МО представляет собой второй этап расчета по методам ADC, который выполняется по программе GAMESS. Преобразованные двухэлектронные интегралы сохраняются на диске для последующего использования в программах по методам ADC.

2.6. Расчет постоянной части собственной энергии

Напомним, что с технической точки зрения вычислительная процедура методов ADC довольно проста и состоит в построении по определенным правилам матрицы **B** (1.38), для которой затем решается задача на собственные значения (1.37). Формирование матрицы **B** начинается с шага расчета матричных элементов постоянной части собственной энергии $\Sigma(\infty)$, которые входят в определение верхнего левого блока матрицы **B**. Поскольку, как обсуждалось в разделе 1.7, для вычисления $\Sigma(\infty)$ имеется специальный метод, то данный шаг реализован в виде отдельной программной процедуры, которая запускается сценарием CONDIG.

Результатом выполнения данного шага, также является набор дисковых файлов, содержащих матричные элементы $\Sigma(\infty)$ и некоторую дополнительную информацию.

2.7. Решение основной задачи метода ADC на собственные значения и собственные векторы

Начиная с этого момента, расчет выполняется отдельно для каждого неприводимого представления точечной группы симметрии молекулы. Напомним, что электронный гамильтониан является полносимметричным оператором, коммутирующим с операторами, действующими на ядерные координаты и образующими группу пространственной симметрии молекулы (полная электронная энергия не меняется в зависимости от симметричных преобразований ядерной подсистемы и последовательности таких преобразований). В связи с этим, собственные функции гамильтониана являются собственными для операторов точечной группы и могут быть отнесены к определенным типам симметрии (неприводимым представлениям). Как следствие, электронная задача может решаться для каждого неприводимого представления отдельно, что всегда очень желательно в плане сокращения вычислительных затрат. Заметим еще, что использование симметрии в расчетах по методам ADC ограничено набором так называемых абелевых групп, имеющих одномерные неприводимые представления (среди них наиболее высокая симметрия характеризуется группой D_{2h}). Группы более высокой симметрии включают абелевы группы в виде подгрупп, так что симметричные молекулы обычно рассчитываются на уровне

максимальной абелевой подгруппы (например, бензол с симметрией D_{6h} рассчитывается в рамках точечной группы D_{2h}).

В соответствии со сказанным выше, матрица **В** формируется отдельно для каждого неприводимого представления (НП) точечной группы молекулы и записывается на диск для последующей диагонализации. В случае использования общего метода ADC(3), данный шаг осуществляется при использовании программы AGAMIP. В случае метода ADC(4)/CVS, расчет проводится по программе ADC4.

Далее, для построенной матрицы **В** должна быть решена задача на собственные значения и собственные векторы. В зависимости от цели расчета используется либо метод Дэвидсона (программа ZDav), либо метод Ланцоша (программа Lanc). При моделировании спектров валентной ионизации метод Ланцоша более предпочтителен, так как позволяет получить правильный профиль спектральной огибающей, обеспечивающий надежную интерпретацию экспериментальных данных, еще до полной сходимости собственных значений и векторов, описывающих отдельные состояния. Данное свойство особенно полезно для описания внутривалентной области фотоэлектронных спектров, для которой процедура диагонализации наиболее затруднена вследствие имеющегося здесь большого числа состояний, описывающих спутанные переходы. Так как подобные состояния в методе ADC(3) описываются лишь полуколичественно, их энергии и интенсивности обычно менее интересны по сравнению с общей спектральной огибающей. При расчете по методу Ланцоша последняя может быть рассчитана практически без каких-либо потерь

спектральной интенсивности. В расчетах, о которых идет речь в последующих разделах, все собственные значения, соответствующие основным состояниям во внешневалентной области, вычислялись при помощи итерационной процедуры Дэвидсона. Низко интенсивные сателлиты во внутривалентной области вычислялись приближенно по методу Ланцоша, в основном, в целях генерации общей спектральной огибающей.

Последовательные построения и диагонализации матрицы **B** выполняются до исчерпания всех НП точечной группы. После этого приступают к анализу результатов, для чего из выходных файлов, полученных на шаге диагонализации, выписывают энергии и интенсивности переходов, а также информацию, характеризующую тип конечного состояния в терминах доминирующих орбитальных конфигураций.

2.8. Построение теоретического спектра

Полученные данные представляют собой теоретический спектр, который может быть изображен в виде набора вертикальных линий, не имеющих ширины, позиционирующихся при энергиях переходов I_n и имеющих длину, равную соответствующим интенсивностям P_n (1.12). Описывающая такой спектр спектральная функция может быть записана в виде:

$$P(\omega) = \sum_n P_n \delta(\omega - I_n) . \quad (2.7)$$

Спектральная функция $P(\omega)$ выражена через нормированную на единицу дельта-функцию Дирака $\delta(\omega)$, которая равна нулю при всех

значениях аргумента, кроме точки $\omega = 0$, в которой дельта-функция равна единице:

$$\delta(\omega) = \begin{cases} 1, & \omega = 0 \\ 0, & \omega \neq 0 \end{cases} . \quad (2.8)$$

Поскольку физические факторы, отвечающие в эксперименте за конечную ширину спектральных линий, не учитываются в расчетах по методам ADC (колебательная структура электронных переходов, время жизни состояний, разрешающая способность прибора и т.д.), то для моделирования экспериментальной спектральной функции, теоретический спектр $P(\omega)$ должен быть свернут с какой-либо подходящей функцией $f(\omega)$, аппроксимирующей форму и ширину линии, наблюдаемую в эксперименте:

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} P(\omega - \omega') f(\omega') d\omega' = \\ &= \sum_n P_n \int_{-\infty}^{+\infty} \delta((\omega - I_n) - \omega') f(\omega') d\omega' . \end{aligned} \quad (2.9)$$

Вычисление интеграла в правой части дает следующее выражение для $\tilde{P}(\omega)$:

$$\tilde{P}(\omega) = \sum_n P_n f(\omega - I_n) . \quad (2.10)$$

Функция $f(\omega)$ обычно выбирается как функция Гауссова типа:

$$f_G(\omega) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} e^{-a\omega^2}, \quad a = \left(\frac{2}{\Gamma}\right)^2 \ln 2 , \quad (2.11)$$

или как функция Лоренцева типа:

$$f_L(\omega) = \left(\frac{1}{\pi}\right) \frac{a}{\omega^2 + a^2}, \quad a = \left(\frac{\Gamma}{2}\right). \quad (2.12)$$

Функции f_G и f_L заданы таким образом, чтобы они были нормированными на единицу (в смысле равенства единице интеграла по всей области изменения аргумента). Параметр Γ в выражениях (2.11) и (2.12) задает так называемую *полуширину линии* – полную ширину пика на 1/2 высоты его максимума. Полуширина линии часто обозначается акронимом fwhm (от английского *full width at half maximum*).

В обсуждаемых ниже примерах теоретические спектральные огибающие были сгенерированы процедурой свертки результатов для отдельных переходов с функциями Лоренца. Полуширина линии была выбрана так, чтобы приблизительно соответствовать ширине пиков в экспериментальных спектрах (значения fwhm указаны в подписях к рисункам).

При моделировании спектров гипоксантина теоретический спектр строился как суперпозиция спектров двух таутомерных форм $\tilde{P}_i(\omega)$, взятых с весами, равными их рассчитанным заселенностям ϑ :

$$\tilde{P}(\omega) = \sum_{i=1}^2 \vartheta_i \tilde{P}_i(\omega) . \quad (2.13)$$

В ЛКХ ИГУ имеются программы, позволяющие выполнять построение спектральных огибающих с заданной полушириной и формой линии. Визуализация результатов расчета подразумевает также построение графика рассчитанной спектральной функции (записанной в файл в виде набора точек $P(\omega)$ и ω) и сопоставление

его со спектральной функцией, полученной из эксперимента. Данная задача может быть решена при помощи любого подходящего программного обеспечения. В ЛКХ ИГУ для этих целей используется пакет Grapher фирмы Golden Software для операционной системы MS Windows.

3. Спектры валентной и остоной ионизации гипоксантина, ксантина и кофеина

Принадлежащие к классу гетероциклических соединений производные пурина гипоксантин (Рис. 3.1), ксантин (Рис. 3.2) и кофеин (Рис. 3.3) играют важную роль в биологии и представляют значительный интерес для биохимии и фармакологии [1-3, 54, 55]. Гипоксантин, например, входит содержится в качестве пуринового основания в состав тРНК. В катаболизме пуринов, он представляет собой субстрат энзима ксантиноксидазы, катаболизирующей пурины до мочевой кислоты [54]. Ксантин и гипоксантин представляют собой интермедиаты в реакции деградации нуклеиновых кислот и являются продуктами дезаминирования аденина и гуанина, соответственно. Они могут также выступать в качестве мутагенных агентов [56]. Кроме того, ксантин является одним из пуриновых производных, которые, как считается, могли присутствовать на Земле в период пребиотической эволюции, сформировавшихся в замороженных растворах цианида аммония [57], или занесенных на Землю в составе углеродистых метеоритов [58]. Многие производные ксантина являются наркотическими веществами естественного происхождения, используемыми в качестве стимуляторов ЦНС. Наиболее известный из них – кофеин – одно из самых потребляемых фармакологически активных веществ [59].

За последние годы достигнут значительный прогресс в изучении биологических молекул (аминокислоты, пептиды, основания ДНК и РНК) в газовой фазе [60]. Успешному продвижению вперед в данном направлении в немалой степени способствует метод фотоэлектронной

спектроскопии, который хорошо подходит для изучения электронной структуры молекул, свободных от влияния растворителя и окружения, то есть, по сути, является источником "чистых" данных, которые характеризуют саму исследуемую молекулу и могут быть легко сопоставлены с результатами теоретических расчетов.

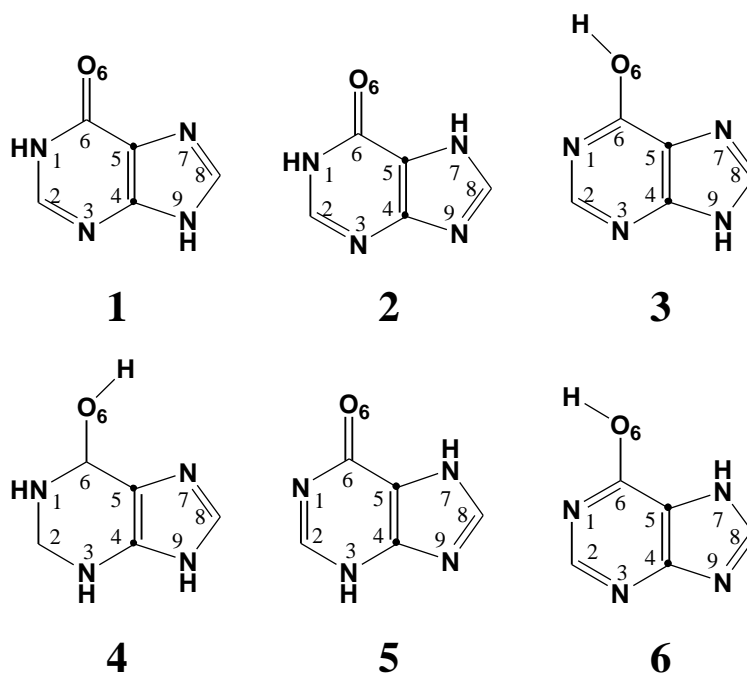


Рис. 3.1 – Таутомерные формы гипоксантина (Нур). Таутомеры **1** и **2** значительно более устойчив, чем таутомеры **3–6**.

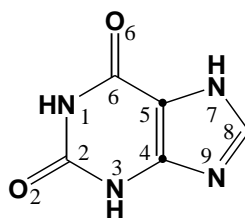


Рис. 3.2 – Ксантин (Хан).

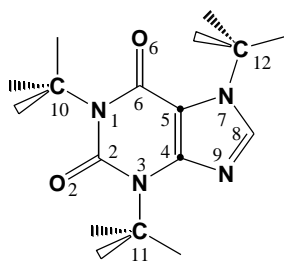


Рис. 3.3 – Кофеин (Caf).

Несмотря на очевидную значимость обсуждаемых молекул, им посвящено заметно меньше спектроскопических исследований, по сравнению с исходным пурином, а также такими его производными как аденин и гуанин. В конце 1970-х годов электронная структура ксантина и некоторых родственных молекул была исследована методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [61-64], в результате чего был получен массив важных данных, которые, однако, ограничены внешней частью валентной оболочки. Отдельные пуриновые основания изучались с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [65]. В настоящее время очень мало известно об электронных состояниях гипоксантина, ксантина и кофеина, о связанной с возбужденными состояниями этих молекул ядерной динамике, хотя колебательным характеристикам данных молекул в их основном электронном состоянии был посвящен целый ряд работ [66–69]. До последнего времени также не были доступны данные для обсуждаемых молекул, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Спектры этого типа интересны, в частности, тем, что предоставляют информацию о локальном электронном окружении атомов в ионизированных молекулах.

В целях получения отвечающего современным требованиям химии и биохимии более полного представления об электронной структуре газофазных молекул гипоксантина, ксантина и кофеина в синхротронном центре ELETTRA (Триест, Италия) в группе под руководством профессора К. Принца было проведено комплексное систематическое исследование данных молекул различными спектроскопическими методами, включая методы фотоэлектронной спектроскопии основного и валентного диапазона [46, 70]. Полученные фотоэлектронные спектры валентного диапазона были проанализированы в работе [71] на основе расчетов методом конфигурационного взаимодействия адаптированных по симметрии кластеров (SAC-CI), где так и не удалось, на наш взгляд, дать удовлетворительную интерпретацию спектров, особенно в области, относящейся к ионизации глубоко лежащих орбиталей валентной оболочки. Альтернативная работа по отнесению полученных в ELETTRA спектров основного и валентного диапазона ведется в ЛКХ ИГУ при использовании методов на основе теории функций Грина. Результаты этих исследований, часть которых уже была опубликована [46], предоставляют, как нам кажется, интересный материал, хорошо подходящий ввиду своей наглядности для иллюстрации принципов и подходов к расчетам фотоэлектронных спектров, о которых идет речь в данном учебном пособии.

3.1. Спектры гипоксантина

Как уже обсуждалось, принципиальным моментом, связанным с гипоксантином (и многими другими биологическими молекулами), является таутомерия. Актуальность вопроса о существовании

гипоксантина в той или иной таутомерной форме связана, в частности, с хорошо известным фактом того, что энзимы, вступая с пуринами в реакции нуклеофильного замещения, дают продукты со строго определенным положением заместителя. В связи с этим, важно знать, какие таутомеры участвуют в реакции и какова природа электронного распределения в окрестностях различных реакционных центров. Данные о соотношении таутомерных форм в условиях эксперимента необходимы для теоретического моделирования спектра. Таким образом, первоочередной задачей, связанной с расчетом спектров гипоксантина, является выяснение таутомерного состава образца, исследуемого в эксперименте.

3.1.1. Таутомерия гипоксантина

Ранее таутомеры гипоксантина и ксантина были исследованы теоретическими методами [72–76]. Кондратюк и др. [73] исследовали гипоксантин и ксантин, используя полуэмпирический метод AM1. В данной работе были определены геометрии, электронные структуры и энергетические характеристики основных таутомерных форм этих молекул ксантина и гипоксантина. В работе Сивсира [76] на основе расчетов по методам AM1 и PM3 было показано, что для ксантина при комнатной температуре, как в газовой фазе, так и в растворе, доминирующими являются два диоксо-таутомера. Колебательный ИК спектр гипоксантина в газовой фазе был получен Костасом и др. [77] и интерпретирован с учетом вкладов нескольких таутомеров. Авторами было показано, что два оксо-таутомера (**1** и **2**) являются энергетически наиболее устойчивыми. Гипоксантин, изолированный в низкотемпературной аргоновой матрице, изучался методом

инфракрасной Фурье-спектроскопии [78], где было обнаружено присутствие таутомерных форм **1** и **2**, а также, в очень малом количестве, формы **3**. Теоретическое исследование спектров электронных возбуждений, геометрий возбужденных состояний и молекулярных электростатических потенциалов для различных таутомерных форм гипоксантина было проведено Шуклой и др. [79]. Было показано, что гидратация влияет на относительные заселенности таутомерных форм и на структуры переходных состояний, соответствующие переносу протона между оксо- и гидрокситаутомерными формами. На этом литературные сведения о таутомерии гипоксантина исчерпываются, что свидетельствует об относительно слабой изученности вопроса и отсутствии новых данных, характеризующих таутомерные равновесия в газовой фазе. В связи с необходимостью надежной оценки соотношения таутомерных форм при экспериментальной температуре ($T = 438$ К), нами были проведены соответствующие расчеты, описанные в разделе 2.3. Полученные результаты приводятся в Таблице 3.1.

Результаты, полученные как по методу MP2, так и по методу CCSD указывают, что самыми устойчивыми являются таутомерные формы оксо-N(7)-Н (**2**) и оксо-N(9)-Н (**1**), находящиеся друг с другом в соотношении 0.64:0.33 при экспериментальной температуре 438 К. Заселенность гидрокситаутомера (**3**) при этом незначительна ($BPR \sim 0.023$). Рассчитанные заселенности таутомеров гипоксантина хорошо согласуются данными работы [79]. Таутомеры **4-6** обладают значительно большими относительными энергиями, их заселенности пренебрежимо малы при всех температурах.

Таблица 3.1

Характеристики таутомеров гипоксантина: относительные электронные энергии ΔE (кДж/моль), относительные свободные энергии Гиббса ΔG (кДж/моль), больцмановские соотношения заселенностей (BPR) для заданных температур

Таутомер	ΔE ^{a)}		ΔG ^{a)}		BPR ^{a)}		BPR ^{b)}
	MP2	CCSD	298 K	438 K	298 K	438 K	298.15 K
1	2.8	2.4	2.4	2.4	0.28	0.33	0.35
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.72	0.64	0.62
3	11.0	11.8	11.9	12.1	0.02	0.02	0.03
4	14.7	15.9	16.1	16.3	0.0	0.0	
5	33.6	32.5	31.2	30.8	0.0	0.0	
6	22.2	23.8	22.8	22.8	0.0	0.0	0.0

^{a)} Методика расчета описана в разделе 2.3.

^{b)} Результаты расчетов из работы [79].

3.1.2. Орбитали валентной оболочки гипоксантина

Первым шагом при обсуждении спектров ионизации является рассмотрение электронной конфигурации молекулы в ее основном состоянии. При этом логично ориентироваться на результаты расчета молекулярных орбиталей методом Хартри-Фока, который является приближением нулевого порядка по отношению к методам на основе теории функций Грина. Для получения представления о характере и связевых свойствах молекулярных орбиталей, как правило, достаточно результатов расчета заселенностей на атомах по методу Малликена. В качестве примера в таблицах 3.2 и 3.3 приведены рассчитанные заселенности внешних занятых МО таутомеров **1** и **2** гипоксантина.

Таблица 3.2

Малликеновские заселенности (в числах электронов) на атомах для молекулярных орбиталей для гипоксантина (таутомер **1**)^{a)}

	20a'	21a'	22a'	23a'	1a''	24a'	25a'	26a'
	σ	$\sigma_{N1\text{ LP}}$	σ	σ	π	σ	$\sigma_{O\text{ LP}}$	σ
N ₁	0.46	0.75	0.02	0.06	0.30	0.09	0.12	0.03
C ₂	0.36	0.08	0.46	0.07	0.16	0.39	0.05	0.02
N ₃	0.31	0.05	0.07	0.10	0.18	0.26	0.09	0.01
C ₄	0.17	0.09	0.14	0.32	0.32	0.21	0.09	0.02
C ₅	0.04	0.12	0.14	0.29	0.23	0.04	0.08	0.24
C ₆	0.09	0.11	0.13	0.17	0.17	0.12	0.24	0.26
N ₇	0.05	0.09	0.15	0.05	0.11	0.04	0.19	0.23
C ₈	0.16	0.19	0.23	0.17	0.12	0.15	0.18	0.39
N ₉	0.13	0.19	0.24	0.39	0.34	0.23	0.04	0.02
O	0.07	0.01	0.11	0.17	0.07	0.13	0.81	0.53

(продолжение)

	2a''	3a''	27a'	28a'	4a''	29a'	5a''	6a''
	$\pi_{N1,N9\text{ LP}}$	π	$\sigma_{N3,N7\text{ LP}}$	$\sigma_{O\text{ LP}}$	π	$\sigma_{N7\text{ LP}}$	$\pi_{N9\text{ LP}}$	π
N ₁	0.56	0.03	0.06	0.16	0.59	0.04	0.15	0.07
C ₂	0.14	0.33	0.05	0.05	0.0	0.02	0.01	0.19
N ₃	0.01	0.48	0.93	0.26	0.30	0.27	0.12	0.20
C ₄	0.07	0.05	0.09	0.02	0.20	0.13	0.02	0.31
C ₅	0.01	0.07	0.11	0.16	0.0	0.16	0.43	0.43
C ₆	0.21	0.33	0.0	0.04	0.04	0.05	0.0	0.01
N ₇	0.10	0.10	0.59	0.26	0.27	0.74	0.45	0.15
C ₈	0.21	0.04	0.03	0.01	0.21	0.05	0.0	0.39
N ₉	0.53	0.0	0.05	0.02	0.01	0.06	0.78	0.0
O	0.16	0.57	0.02	0.98	0.39	0.46	0.03	0.26

^{a)} Расчет на уровне ХФ/6-31G // MP2/сс-рVTZ.

Таблица 3.3

Малликеновские заселенности (в числах электронов) на атомах для молекулярных орбиталей для гипоксантина (таутомер **2**)^{a)}

	20a'	21a'	22a'	23a'	1a''	24a'	25a'	26a'
	σ	$\sigma_{N1\text{ LP}}$	σ	σ	π	σ	$\sigma_{O\text{ LP}}$	σ
N ₁	0.48	0.62	0.12	0.07	0.31	0.20	0.03	0.03
C ₂	0.28	0.06	0.56	0.07	0.12	0.12	0.04	0.34
N ₃	0.24	0.09	0.05	0.16	0.11	0.07	0.07	0.24
C ₄	0.13	0.10	0.12	0.34	0.22	0.06	0.07	0.27
C ₅	0.12	0.13	0.11	0.29	0.31	0.18	0.08	0.01
C ₆	0.09	0.17	0.07	0.13	0.25	0.18	0.37	0.04
N ₇	0.27	0.12	0.23	0.38	0.33	0.28	0.03	0.01
C ₈	0.14	0.27	0.16	0.16	0.12	0.34	0.02	0.35
N ₉	0.02	0.12	0.16	0.04	0.11	0.06	0.03	0.32
O	0.07	0.04	0.09	0.17	0.11	0.12	1.25	0.05

(продолжение)

	2a''	3a''	27a'	4a''	28a'	29a'	5a''	6a''
	$\pi_{N1,N7\text{ LP}}$	π	$\sigma_{N3,N9\text{ LP}}$	$\pi_{N1,N7\text{ LP}}$	$\sigma_{O\text{ LP}}$	$\sigma_{N3,N9\text{ LP}}$	$\pi_{N9\text{ LP}}$	π
N ₁	0.53	0.03	0.05	0.51	0.17	0.03	0.26	0.06
C ₂	0.13	0.33	0.04	0.01	0.06	0.02	0.03	0.22
N ₃	0.02	0.48	0.52	0.14	0.37	0.60	0.26	0.21
C ₄	0.04	0.14	0.06	0.31	0.02	0.15	0.0	0.26
C ₅	0.05	0.02	0.05	0.0	0.13	0.21	0.22	0.58
C ₆	0.18	0.28	0.01	0.03	0.06	0.02	0.0	0.02
N ₇	0.49	0.09	0.07	0.42	0.01	0.03	0.16	0.15
C ₈	0.26	0.0	0.06	0.0	0.0	0.03	0.33	0.20
N ₉	0.15	0.04	0.85	0.20	0.02	0.73	0.72	0.0
O	0.15	0.58	0.23	0.37	1.11	0.16	0.0	0.32

^{a)} Расчет на уровне ХФ/6-31G // MP2/сс-рVTZ.

Как хорошо видно из рассчитанных заселенностей, МО могут быть на качественном уровне отнесены к участвующим в *связывании* орбиталям σ - и π -типа, а также *несвязывающим* орбиталям, образованным комбинациями атомных *неподеленных пар* (НП, или LP, от английского – *lone pair*). Последние также могут быть отнесены по симметрии к σ - или π -типу. Число орбиталей НП и орбиталей π -типа соответствует числу неподеленных пар атомов и двойных связей в молекуле, которые обычно изображаются в структурных формулах на основе классической теории строения. Следует обратить внимание на то, что обсуждаемая интерпретация МО гетероциклических молекул в значительной мере условна, так как в действительности имеет место смешивание разных типов, и одна и та же орбиталь может содержать характерные черты как НП, так и связевой МО. В рассмотренных примерах наиболее ярко выраженный характер НП имеет МО 25a' таутомера **2** (НП кислорода σ -типа), но и она, как видно из приведенных данных, лишь примерно на 60% локализована на атоме кислорода, тогда как еще 40% плотности заселяющих ее двух электронов распределены по другим атомам).

Приведенные малликеновские заселенности хорошо передают различия между орбиталями таутомерных форм **1** и **2**, отражающие, в свою очередь, различия в молекулярной структуре таутомеров. Наиболее похожими здесь являются внешние занятые МО (ВЗМО) π -типа, а также сразу следующие за ними МО π -типа, которые могут быть интерпретированы как НП, относящиеся к атомам азота.

Таблица 3.4

Вертикальные энергии ионизации I_n (эВ) и соответствующие спектральные интенсивности P_n (ат. ед.) гипоксантина (таутомер 1), рассчитанные методами ХФ (теорема Купманса) и ADC(3)

МО	Тип	ХФ I_n	ADC(3)		Эксп. ^{a)}
			I_n	P_n	
6a''	π	8.70	8.21	0.88	A
5a''	$\pi_{N7,N9 LP}$	11.46	10.16	0.87	B
29a'	$\sigma_{N7 LP}$	11.82	9.88	0.88	B
4a''	π	11.91	10.58	0.84	C-D
28a'	$\sigma_{O LP}$	12.07	10.06	0.87	B
27a'	$\sigma_{N3,N7 LP}$	13.54	11.41	0.88	C-D
3a''	π	14.53	12.65	0.54	E
			13.44	0.30	E
2a''	$\pi_{N1,N9 LP}$	16.40	14.45	0.51	F-G
26a'	σ	16.74	14.59	0.81	F-G
25a'	$\sigma_{O LP}$	16.88	14.86	0.47	F-G
			15.18	0.81	F-G
24a'	σ	17.07	15.46	0.46	G
1a''	π	18.15	15.47	0.40	G
23a'	σ	19.02	17.02	0.45	H-J
			17.10	0.30	H-J
22a'	σ	19.99	17.63	0.22	H-J
21a'	$\sigma_{N1 LP}$	20.62	18.56	0.31	J-K
			18.69	0.30	J-K
20a'	σ	21.83	19.40	0.33	K-L

^{a)} Указано обозначение пика или максимума в спектре ионизации (Рис. 3.4), в который вносит вклад данный переход.

Таблица 3.5

Вертикальные энергии ионизации I_n (эВ) и соответствующие спектральные интенсивности P_n (ат. ед.) гипоксантина (таутомер 2), рассчитанные методами ХФ (теорема Купманса) и ADC(3)

МО	Тип	ХФ I_n	ADC(3)		Эксп. ^{a)}
			I_n	P_n	
6a''	π	9.01	8.43	0.89	A
5a''	$\pi_{N9 LP}$	10.86	9.89	0.88	B
29a'	$\sigma_{N3,N9 LP}$	11.85	9.95	0.89	B
28a'	$\sigma_{O LP}$	12.29	10.30	0.87	B-C
4a''	$\pi_{N1,N7 LP}$	12.34	10.88	0.85	C-D
27a'	$\sigma_{N3,N9 LP}$	13.16	11.01	0.87	C-D
3a''	π	14.64	12.82	0.59	E
			13.78	0.36	E
2a''	$\pi_{N1,N7 LP}$	16.43	14.32	0.40	F-G
26a'	σ	16.64	14.80	0.84	F-G
			14.88	0.25	G
25a'	$\sigma_{O LP}$	17.08	14.92	0.72	G
24a'	σ	17.50	15.54	0.53	G
			16.08	0.27	G-H
1a''	π	18.22	16.40	0.34	H-I
			17.01	0.20	H-I
23a'	σ	19.10	17.19	0.59	H-I
22a'	σ	19.88	17.66	0.48	J-K
21a'	$\sigma_{N1 LP}$	20.76	18.78	0.47	J-K
20a'	σ	22.08	19.77	0.31	L

^{a)} Указано обозначение пика или максимума в спектре ионизации (Рис. 3.5), в который вносит вклад данный переход.

3.1.3. Валентная ионизация гипоксантина

Рассчитанные энергии ионизации и интенсивности низших фотоэлектронных переходов таутомерных форм **1** и **2** гипоксантина приведены в табл. 3.4 и 3.5, в последних колонках которых даны также отнесения переходов к наблюдаемым в экспериментальном спектре пикам и максимумам. Соответствующие теоретические и экспериментальные спектральные огибающие сопоставляются на рис. 3.4 и 3.5 (таутомерные формы **1** и **2**), а также на рис. 3.6 (общий теоретический спектр, построенный в виде суперпозиции спектров таутомерных форм **1** и **2**).

Как видно из приведенных данных, хартри-фоковские энергии ионизации существенно отличаются от результатов расчета методом ADC(3). В зависимости от перехода, различия составляют от 0.5 до 2 эВ и более. Столь большие изменения при переходе от метода Хартри-Фока к методу ADC(3) отражают важную роль эффектов электронной корреляции и орбитальной релаксации при описании процессов ионизации. Значение обоих эффектов усиливается для высоко лежащих катионных состояний (образующихся в результате отрыва электрона с более глубоких МО).

Важным наблюдением, которое можно сделать при сравнении результатов, полученных по методам Хартри-Фока и ADC(3), является несоответствие порядка энергетических уровней, предсказываемого этими методами. Так, для таутомерной формы **1** второй по энергии в ХФ-расчете уровень $(5a'')^{-1}$ оказывается четвертым в методе ADC(3). Уровень $(29a')^{-1}$, третий в ХФ, является

вторым в методе ADC(3). Аналогично, уровень $(5a'')^{-1}$, четвертый в ХФ, является пятым в ADC(3), а пятый по счету в ХФ уровень $(29a')^{-1}$ оказывается третьим в ADC(3). Подобное изменение порядка орбиталей при переходе от ХФ к ADC(3) иногда называется *инверсией* и связано с уже упомянутыми большими неоднородными сдвигами орбитальных энергий, появляющихся в результате учета эффектов электронной корреляции и корректировки недостатков модели, основанной на замороженных МО основного состояния. Хорошо известно, что эффекты орбитальной релаксации важны не только для правильного описания обсуждавшихся выше (см. разделы 1.6.3 и 1.6.5) состояний с основными вакансиями, но и для описания состояний, образующихся в результате ионизации принадлежащих к валентной оболочке МО неподеленных электронных пар. Результаты ADC(3) расчетов в табл. 3.4 и 3.5 подтверждают данное наблюдение, предсказывая для низколежащих МО НП наибольшие сдвиги энергий ионизации по отношению к результатам, полученным на ХФ уровне.

Интересно отметить, что в случае таутомерной формы **2** инверсия низших уровней в спектре ионизации не наблюдается, и порядок МО по результатам ХФ и ADC(3) совпадает. Данный факт еще раз подчеркивает, что различия в электронном строении даже структурно близких таутомеров, как правило, являются очень существенными. Такой же вывод можно сделать на основании заметно различающихся спектральных огибающих, предсказываемых теорией для таутомерных форм **1** и **2** (рис. 3.4 и 3.5).

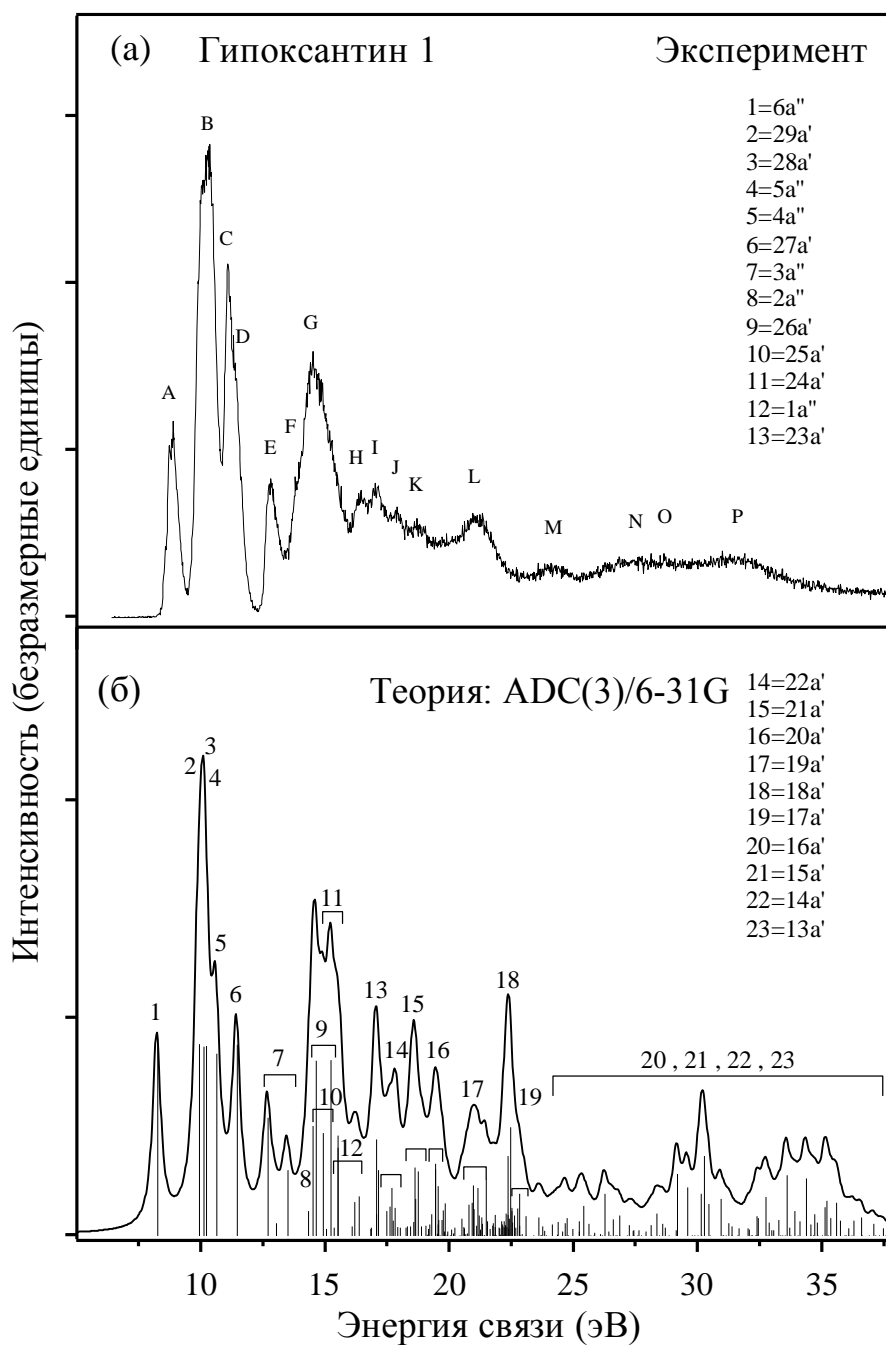


Рис. 3.4 – Фотоэлектронный спектр гипоксантина: (а) экспериментальный спектр, (б) теоретический спектр таутомера **1**, рассчитанный на уровне ADC(3)/6-31G

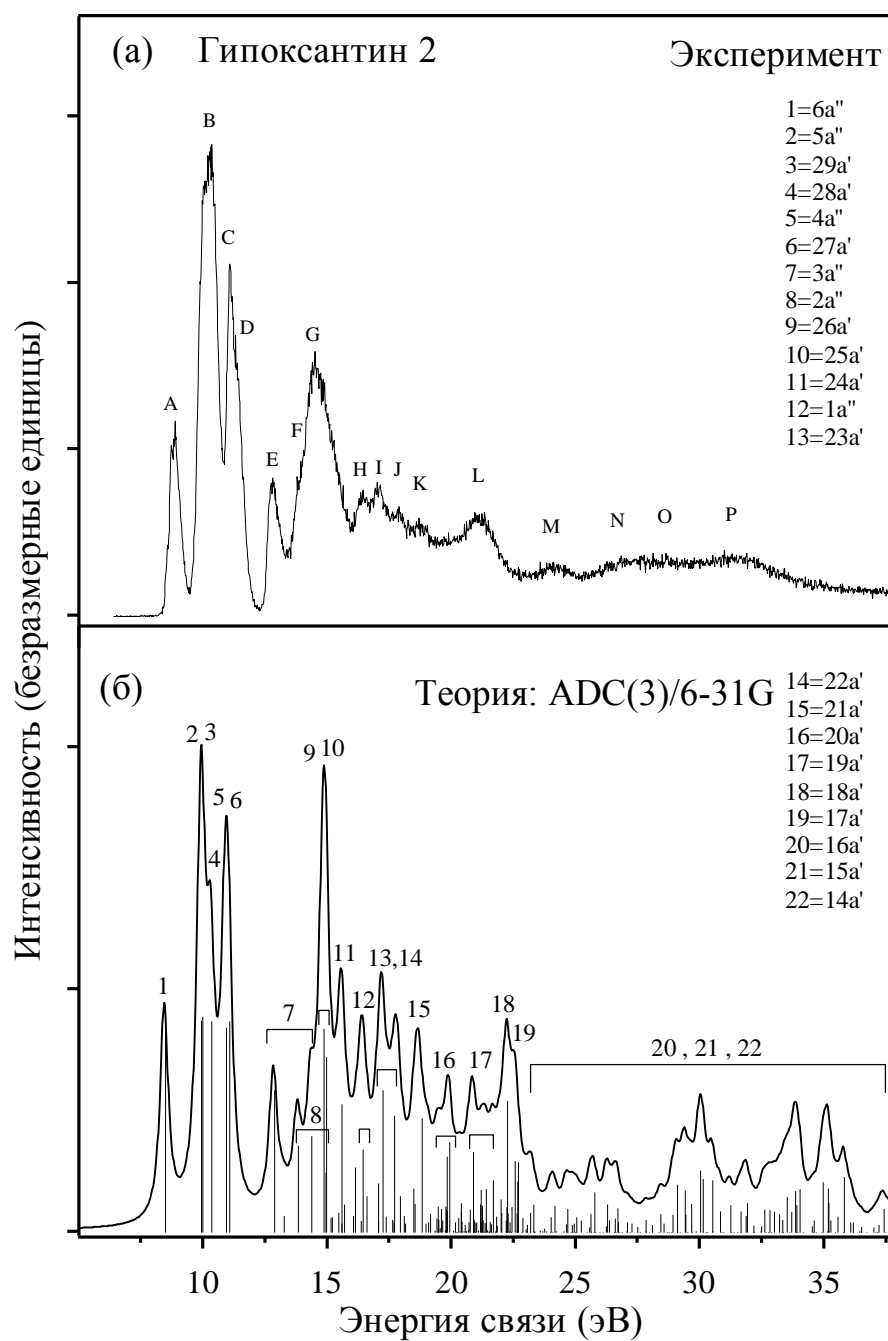


Рис. 3.5 – Фотоэлектронный спектр гипоксантина: (а) экспериментальный спектр, (б) теоретический спектр таутомера **2**, рассчитанный на уровне ADC(3)/6-31G

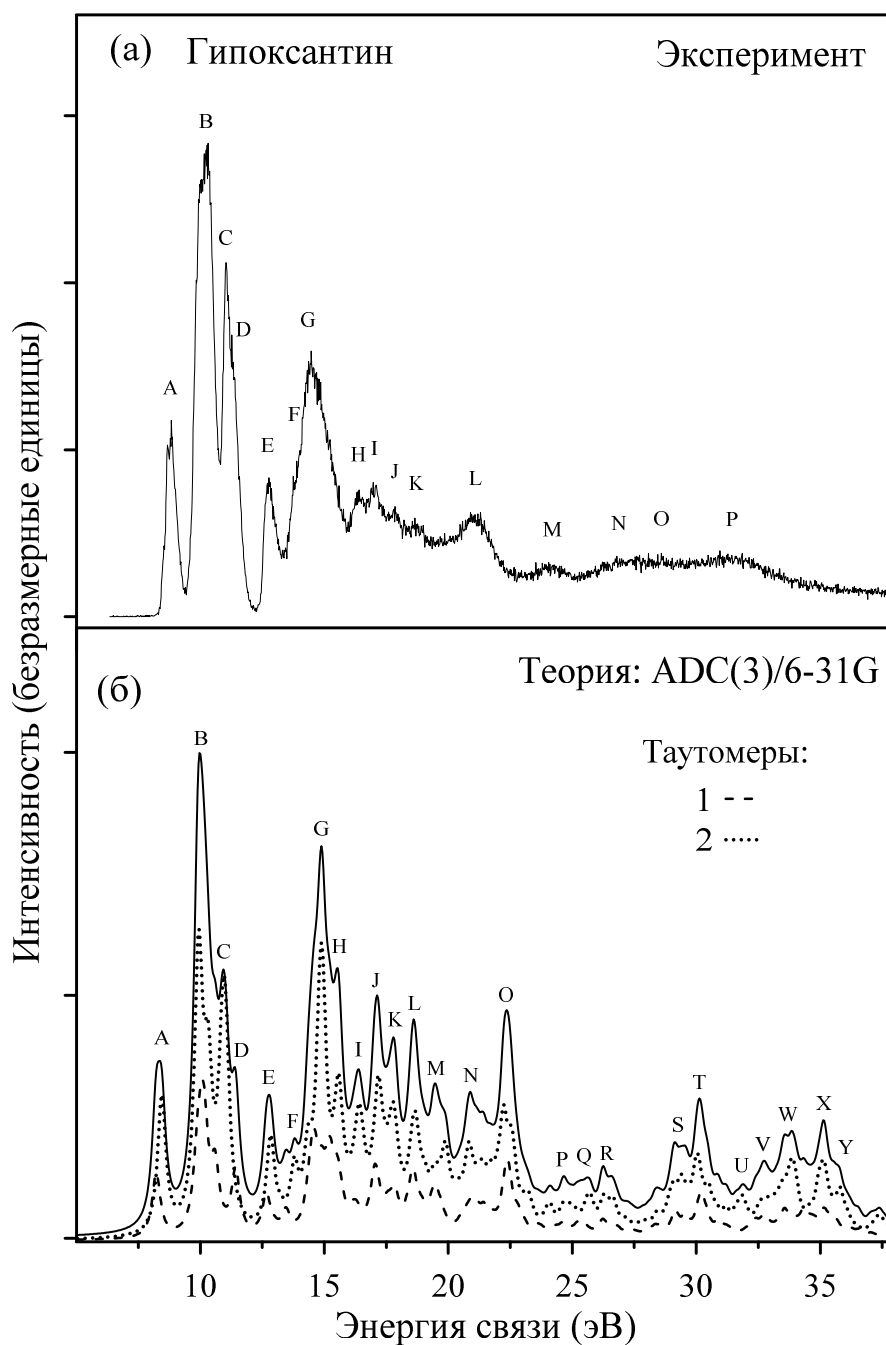


Рис. 3.6 – Фотоэлектронный спектр гипоксантина: (а) экспериментальный спектр, (б) теоретический спектр (ADC(3)/6-31G), полученный как суперпозиция спектров таутомеров **1** и **2** с учетом их больцмановских заселенностей при экспериментальных условиях.

Следующим важным моментом, обращающим на себя внимание при рассмотрении результатов метода ADC(3), представленных в таблицах 3.4 и 3.5, является расщепление линий переходов, связанных с орбиталями $3a''(\pi)$, $25a'(\sigma)$, $23a'(\sigma)$, $21a'(\sigma)$ в случае таутомера **1** и орбиталями $3a''(\pi)$, $26a'(\sigma)$, $24a'(\sigma)$, $1a''(\pi)$ в случае таутомера **2**. При этом вместо единственной спектральной линии с единичной интенсивностью, предсказываемой теорией Хартри-Фока, появляются две линии (или группа линий, в более общем случае) с меньшими интенсивностями.

Суть описанного выше явления состоит в том, что в области достаточно больших энергий связывания, к которой принадлежат рассматриваемые переходы, становится возможным взаимодействие конфигураций типа $1h$ (с дыркой на обсуждаемых глубоко лежащих орбиталях) с конфигурациями типа $2h-1p$ (с двумя дырками на высших занятых орбиталях). Смешивание конфигураций этих двух типов приводит к образованию конечных состояний, сложного ($1h/2h-1p$) конфигурационного состава, которые уже не могут быть описаны в терминах простой орбитальной картины ионизации. Вместе с долей конфигураций $1h$ -типа уменьшается и интенсивность перехода, которая приближенно пропорциональна общему весу конфигураций $1h$ -типа в собственном векторе, описывающем конечное катионное состояние. Для орбиталей, которые являются не слишком глубоко лежащими, обусловленное конфигурационным взаимодействием расщепление, как правило, дает группу переходов, в которой выделяется один заметно более интенсивный "основной" переход, а остальные, менее интенсивные переходы, являются

сателлитными. Если сателлитные переходы лежат по энергии выше основного, то они называются *шейкан-сателлитами* (от английского *shake-up*). При этом естественно подразумевается, что сателлиты имеют ту же $1h$ -часть, что и основной переход. Более редкой является ситуация, когда сателлиты по энергии находятся ниже основной линии. В таком случае они носят название *шейкдаун-сателлитов* (от английского *shake-down*).

Появление сателлитов сигнализирует о нарушении орбитальной картины ионизации, что в более широком смысле указывает на то, что одноэлектронное приближение в целом становится не вполне пригодным. Также можно сказать, что принципиальными становятся эффекты электронной корреляции, без учета которых здесь уже невозможно получить качественно правильное описание процесса ионизации [38]. Как хорошо видно из теоретических спектров на рис. 3.4 и 3.5, в случае рассматриваемых таутомеров гипоксантина область появления сателлитов занимает промежуток от 12 до 18 эВ, где без труда различаются отдельные сателлиты и основные линии. В частности, на основании результатов ADC(3) расчетов, можно утверждать, что пик E в области 13 эВ экспериментального спектра, отличающийся от предыдущих заметно меньшей высотой и большей шириной, является результатом двух переходов, связанных МО $3a''(\pi)$, и представляющих собой группу из основной и отщепленной от нее сателлитной линий.

Ситуация с образованием сателлитов становится более сложной по мере увеличения энергии связывания, так как появляется все больше подходящих по энергии состояний $2h-1p$ -типа, способных

взаимодействовать с $1h$ -конфигурациями. Это приводит к быстрому увеличению числа спутников и практически полному исчезновению основных линий (что также описывают в терминах перераспределения интенсивности от основных линий к спутникам). В результате, большинство фотоэлектронных спектров органических молекул выше 18–20 эВ демонстрируют сглаженную спектральную огибающую, на которой отсутствуют выраженные острые пики, и различимы лишь пологие максимумы. В настоящее время достоверно установлено, что такой вид спектров обусловлен огромным количеством переходов с низкой интенсивностью, которые расположены в рассматриваемой области. Конечные состояния здесь описываются смесью различных конфигураций $2h-1p$ -типа с небольшой долей конфигураций $1h$ -типа, которые дают отличную от нуля общую интенсивность. Катионные состояния такой природы в принципе не могут быть описаны в рамках одноэлектронного приближения и могут изучаться лишь при использовании методов, явно учитывающих конфигурационное взаимодействие. Электронная корреляция играет исключительную роль в теоретическом описании высокоэнергетических частей фотоэлектронных спектров, которые по этой причине иногда называют "корреляционными хвостами". При обсуждении плотной структуры лежащих здесь переходов $2h-1p$ -типа также говорят о полной неприменимости (или "крушении") орбитальной картины ионизации (англ. – "*breakdown of the molecular orbital picture*") [38].

В обсуждаемых спектрах таутомеров гипоксантина интенсивное образование спутников отмечается, начиная с 18-19 эВ, что хорошо

видно из представленных на рис. 3.4 и 3.5 теоретических спектров. Выше этой отметки экспериментальные максимумы можно относить лишь к большим группам переходов, образующимся из тех или иных орбиталей, растянутым по энергии и часто перекрывающимся между собой (рис. 3.4 и 3.5).

Полученный путем суперпозиции спектров таутомеров **1** и **2** модельный фотоэлектронный спектр гипоксантина (рис. 3.6) в целом на хорошем качественном уровне воспроизводит экспериментальную спектральную огибающую. При этом, согласие с экспериментом здесь лучше, чем в случае спектров отдельных таутомерных форм (рис. 3.4 и 3.5), что подтверждает адекватность и хорошую точность результатов, полученных на всех стадиях моделирования, начиная оценкой соотношения заселенностей таутомерных форм и заканчивая расчетом энергий и интенсивностей ионизационных переходов.

Достигнутое согласие теоретического и экспериментального спектров позволяет с достаточной степенью уверенности провести отнесение наблюдаемого фотоэлектронного спектра гипоксантина. Отнесения, затрагивающие низшую по энергии часть спектра, содержатся в табл. 3.4 и 3.5. Более высоколежащая часть спектра, относящаяся к ионизации внутренних орбиталей валентной оболочки интерпретирована на качественном уровне на рис. 3.4 и 3.5. При использовании полученных данных для объяснения наблюдаемых в экспериментальном спектре особенностей следует помнить, что спектры таутомерных форм вносят неодинаковые вклады, которые показаны под общей теоретической огибающей на рис. 3.6 при помощи прерывистых линий.

Кроме того, полученные результаты предоставляют важные теоретически-экспериментальные доказательства того, что газофазный гипоксантин существует в условиях эксперимента в виде двух таутомерных форм **1** и **2**, находящихся в соотношении, близком к предсказанному расчетами (Табл. 3.1).

3.1.4. Остовная ионизация гипоксантина

Рассчитанные спектры ионизации C 1s уровней таутомеров **1** и **2** гипоксантина существенно различаются (рис. 3.7). Так, положение перехода соответствующего ионизации атома C₅ в таутомере **1** смещено в сторону низших энергий по сравнению с таутомером **2**. Это является следствием того, что соседние с C₅ атомы N₇ находятся в **1** и **2** в амино- и имино- формах, соответственно, и оказывают разное влияние на электронную плотность и экранирование остовой дырки в положении C₅. Атомы C₄, C₈ и C₂ также находятся под влиянием N₇-H/N₉-H таутомерии, так что положения соответствующих линий в спектрах форм **1** и **2** заметно различаются.

Представленные на рис. 3.7 результаты расчета C 1s спектров ионизации получены в приближении ADC(3)/cc-pVDZ. Для проверки данных результатов, в табл. 3.6 они сопоставляются с результатами других теоретических схем, отличающихся уровнем приближения ADC и применяемым базисным набором. Абсолютные значения энергий переходов довольно сильно различаются в зависимости от используемого уровня расчета. Наилучшее согласие с экспериментом дает метод ADC(4), обеспечивающий более полный, по сравнению с ADC(3), учет эффектов орбитальной релаксации.

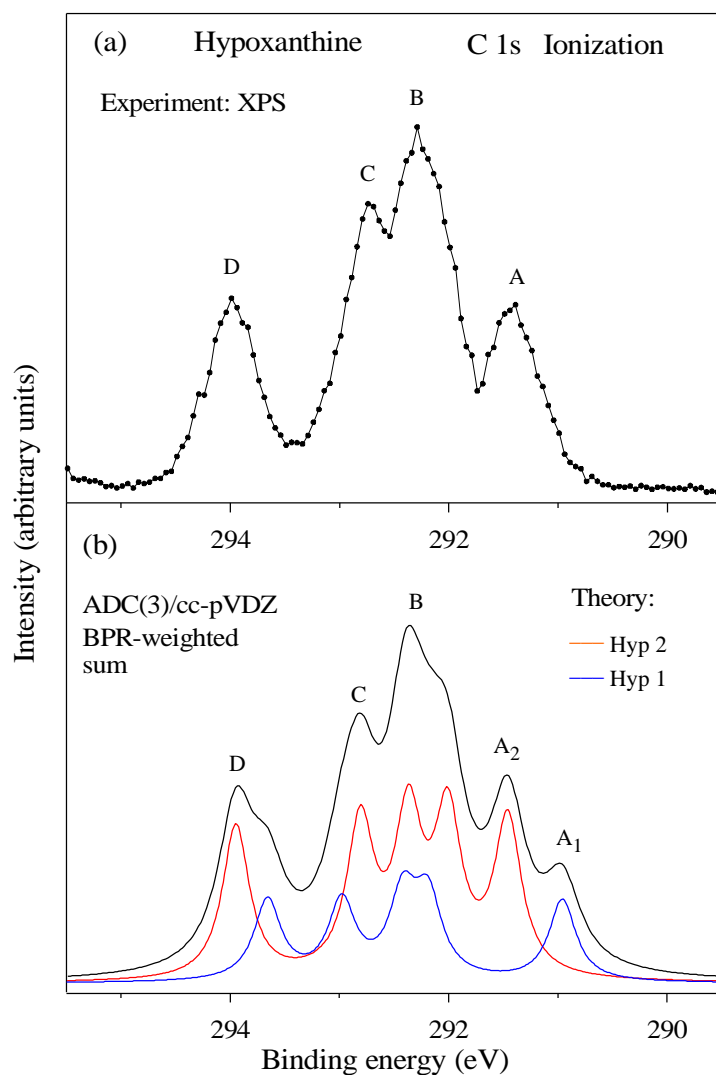


Рис. 3.7 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры C 1s фотоионизации гипоксантина.

Теоретический спектр сдвинут на -5.1 эВ, $\text{fwhm} = 0.4$ эВ

Роль базисного набора можно попытаться оценить, сравнив энергии ионизации, рассчитанные на уровне схемы ADC(3) с использованием базиса 6-31G и несколько более полного и диффузного базиса cc-pVDZ. Сравнение показывает, что эффект варьирования базиса весьма мал. Базис cc-pVDZ действительно улучшает согласие с экспериментом, но это улучшение незначительно.

Важным наблюдением является то, что относительные положения переходов в спектре (полученные путем выбора низшего по энергии перехода $(C_5\ 1s)^{-1}$ за начало отсчета) получаются очень похожими при использовании всех рассмотренных уровней теории. Данное наблюдение подтверждает возможность использования любой из сопоставляемых теоретических моделей для описания обсуждаемых спектров. Отсюда также следует, что в расчетах имеет смысл использовать наименее затратный в вычислительном плане метод ADC(3) в комбинации с базисом 6-31G.

Таблица 3.6

Относительные вертикальные энергии ионизации (эВ) C 1s уровней таутомеров гипоксантина, рассчитанные с использованием различных вариантов метода ADC и базисных наборов 6-31G и cc-pVDZ ^{a)}

Таутомер	Переход	6-31G			cc-pVDZ
		ADC(3)	ADC(4)s	ADC(4)	ADC(3)
1	$(C_5\ 1s)^{-1}$	0.0	0.0	0.0	0.0
2	$(C_5\ 1s)^{-1}$	0.58	0.62	0.62	0.50
2	$(C_4\ 1s)^{-1}$	0.94	0.86	0.88	1.05
1	$(C_8\ 1s)^{-1}$	1.14	1.36	1.34	1.23
2	$(C_8\ 1s)^{-1}$	1.30	1.45	1.44	1.41
1	$(C_4\ 1s)^{-1}$	1.37	1.34	1.38	1.46
2	$(C_2\ 1s)^{-1}$	1.74	1.88	1.88	1.85
1	$(C_2\ 1s)^{-1}$	1.93	2.06	2.00	2.02
1	$(C_6\ 1s)^{-1}$	2.76	2.89	2.98	2.70
2	$(C_6\ 1s)^{-1}$	3.09	3.22	3.29	2.99

^{a)} За начало отсчета выбран переход $(C_5\ 1s)^{-1}$ с абсолютной энергией ионизации 296.53, 296.0, 292.58, 296.06 эВ на уровне схем ADC(3)/6-31G, ADC(4)s/6-31G, ADC(4)/6-31G и ADC(3)/cc-pVDZ, соответственно.

Для лучшего понимания роли эффекта орбитальной релаксации при основной ионизации гипоксантина полезно рассмотреть результаты расчетов по методу Δ SCF с базисами 6-31G и cc-pVTZ (табл. 3.7). Напомним, что в приближении Δ SCF энергии ионизации находятся как разности полных энергий катионного и основного состояний, полученных из отдельных расчетов методом Хартри-Фока. Расчеты Δ SCF полностью учитывают орбитальную релаксацию, но совсем не учитывают электронную корреляцию. Сами энергии релаксации могут быть выражены как разности энергий ионизации, рассчитанных по теореме Купманса и по методу Δ SCF (см. раздел 1.6.5). Пригодность приближения Δ SCF для расчетов состояний с основными вакансиями (которые, строго говоря, не могут быть рассчитаны в рамках метода ХФ, поскольку представляют собой возбужденные состояниями катионов) оправдана теми аргументами, которые приводят к приближению разделения основных и валентных взаимодействий (см. раздел 1.6.3).

Полученные в случае базиса 6-31G релаксационные поправки для атомов C, N, O составляют 12.7–13.7, 16.7–17.0, 20.3 эВ, соответственно. В случае базиса cc-pVTZ они систематически возрастают на 1.7–2.0 эВ и составляют 14.4–15.4, 18.6–18.9, 22.3 эВ, соответственно. Найденные энергии релаксации хорошо согласуются с известными эмпирическими оценками, которые в зависимости от молекулярного окружения, составляют 14–15, 17–18 и 20–21 эВ, соответственно [80].

Таблица 3.7

Вертикальные энергии ионизации (эВ) C 1s, N 1s, O 1s уровней таутомеров гипоксантина, рассчитанные по методам Хартри-Фока (теорема Купманса), Δ SCF и ADC(3) с базисными наборами 6-31G и cc-pVTZ ^{a)}

Таутомер	Переход	HF		Δ SCF		ADC(3)
		6-31G	cc-pVTZ	6-31G	cc-pVTZ	6-31G
1	(C ₅ 1s) ⁻¹	306.97	306.38	293.36	291.14	296.53
2	(C ₅ 1s) ⁻¹	0.52	0.39	0.45	0.33	0.58
2	(C ₄ 1s) ⁻¹	1.29	1.40	1.38	1.47	0.94
1	(C ₈ 1s) ⁻¹	1.39	1.59	1.35	1.48	1.14
2	(C ₈ 1s) ⁻¹	1.78	1.97	1.84	1.95	1.30
1	(C ₄ 1s) ⁻¹	1.79	1.82	1.73	1.77	1.37
2	(C ₂ 1s) ⁻¹	2.34	2.48	2.41	2.54	1.74
1	(C ₂ 1s) ⁻¹	2.66	2.74	2.58	2.66	1.93
1	(C ₆ 1s) ⁻¹	3.10	2.92	3.97	3.75	2.76
2	(C ₆ 1s) ⁻¹	3.41	3.19	4.20	3.94	3.09
2	(N ₉ 1s) ⁻¹	424.16	423.55	407.23	404.72	412.51
1	(N ₇ 1s) ⁻¹	0.04	0.04	0.03	-0.01	0.01
2	(N ₃ 1s) ⁻¹	0.27	0.25	0.18	0.20	0.26
1	(N ₃ 1s) ⁻¹	0.58	0.55	0.48	0.50	0.56
1	(N ₁ 1s) ⁻¹	1.70	1.92	1.82	2.10	1.65
2	(N ₁ 1s) ⁻¹	1.77	1.99	1.92	2.19	1.77
1	(N ₉ 1s) ⁻¹	1.78	2.02	1.97	2.25	1.92
2	(N ₇ 1s) ⁻¹	1.90	2.06	2.05	2.23	2.12
1	(O ₆ 1s) ⁻¹	559.06	558.46	538.76	536.21	546.76
2	(O ₆ 1s) ⁻¹	0.23	0.22	0.22	0.21	0.27

^a Относительные энергии ионизации, по отношению к переходам (C₅ 1s)⁻¹, (N₉ 1s)⁻¹, (O₆ 1s)⁻¹, для которых приведены абсолютные значения энергии.

Таким образом, хорошо видно, что энергия релаксации достаточно сильно зависит от используемого базиса, что вполне понятно в свете представления о том, что эффект релаксации состоит в перестройке орбитальной структуры в ответ на появление дырки. При этом очевидно, что более гибкий базис позволяет описать такую перестройку более эффективно, что ведет к большему понижению полной энергии. Из представленных в табл. 3.7 данных видно, что рассчитанные на уровне ΔSCF энергии ионизации при переходе от базиса 6-31G к базису cc-pVTZ уменьшаются на 2.1–2.6 эВ, приближаясь к экспериментальным значениям. Энергии ионизации на уровне теоремы Купманса при этом изменяются незначительно (на 0.4–0.8 эВ).

Хотя энергии ионизации, рассчитанные методом ΔSCF , в особенности с базисом cc-pVTZ, близки по абсолютной величине к экспериментальным данным (табл. 3.8), их согласие с данными наиболее точного метода ADC(4) остается неудовлетворительным, что можно видеть из сравнения результатов ΔSCF и ADC(4) для спектра C 1s ионизации, полученных с использованием базиса 6-31G (табл. 3.7 и 3.6). Сравнение показывает, что относительные положения переходов в спектре заметно различаются в двух методах, при этом различия наиболее выражены в случае высоко лежащих переходов. Энергии ионизации последних переоцениваются методом ΔSCF , в результате чего спектр C 1s ионизации здесь оказывается излишне растянутым и примерно на 1 эВ шире, чем в расчете по методу ADC(4). Рассогласование подобного типа можно наблюдать и при сравнении результатов ΔSCF с экспериментальными данными

(табл. 3.8). Это подтверждает представление о том, что метод Δ SCF в общем случае недостаточно надежен для интерпретации спектров основного диапазона, хотя следует отметить, что приводимые здесь результаты для спектров ионизации N 1s и O 1s уровней более удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Очевидным недостатком метода Δ SCF (и причиной отмеченных выше неудач) является отсутствие учета эффектов электронной корреляции в основном и катионном состояниях, которые имеют решающее значение для предсказания более тонких деталей спектра, таких как относительные положения линий. Эффекты электронной корреляции и орбитальной релаксации учитываются в методе ADC на уровне не ниже четвертого порядка ТВ. Таким образом, основное различие между методами ADC(4) и Δ SCF состоит в корреляционной составляющей энергий ионизации, которая, как можно судить по разности их результатов, весьма вариабельна и колеблется между 0.6 и 1.8 эВ для разных углеродных атомов гипоксантина. Вклады энергии корреляции малы, по сравнению с большими вкладами энергий релаксации, но тем не менее, оказывают значительное влияние на общую форму спектральной огибающей. В особенности хорошо заметно, что при учете эффекта корреляции уже на уровне схемы ADC(3) уменьшается общая ширина спектра (табл. 3.7), так что спектр начинает лучше соответствовать экспериментальным данным (табл. 3.8). Отмеченный эффект является неоднородным и, поэтому, он, скорее всего, относится к конечным состояниям и может рассматриваться как результат лучшего экранирования основных вакансий коррелированной электронной плотностью, устраняющего

недостатки некоррелированного описания электронной структуры конечных состояний в рамках модели ХФ.

Как уже упоминалось ранее, относительные энергии ионизации в методе ADC(3) хорошо согласуются с результатами ADC(4). Это означает, что эффекты электронной корреляции для основного и катионного состояний учитываются на уровне схемы третьего порядка уже в достаточно полном объеме. Различия абсолютных энергий ионизации, таким образом, в основном, приходится на недостаточный учет эффектов орбитальной релаксации в методе ADC(3).

Теоретические спектры C 1s ионизации таутомеров **1** и **2**, рассчитанные на уровне ADC(3)/cc-pVDZ существенно различны (рис. 3.7). Каждая из огибающих в отдельности, не воспроизводит экспериментальный спектр, и только суперпозиция спектров форм **1** и **2**, взятых с вкладами, пропорциональными соответствующим рассчитанным BPR дает спектр, качественно согласующийся с экспериментальным. В частности, сильно асимметричный пик А и общее соотношение интенсивностей максимумов в спектре не могут быть объяснены без учета результатов для обоих таутомеров. Данный факт убедительно подтверждает существованием двух таутомеров гипоксантина в газовой фазе при экспериментальной температуре 438 К.

Экспериментальный C 1s спектр (рис. 3.7) содержит четыре максимума, обозначенных латинскими буквами от А до D. В то же время в теоретическом спектре видны пять максимумов A1, A2, B, C, D. В данном случае, скорее всего, расчеты несколько переоценивают

энергетический зазор между переходами в таутомерных формах **1** и **2**, дающими вклад в максимум **A**, в результате чего образуются отдельные максимумы **A1** и **A2**. Подробные отнесения спектров основной ионизации гипоксантина приведены в табл. 3.9.

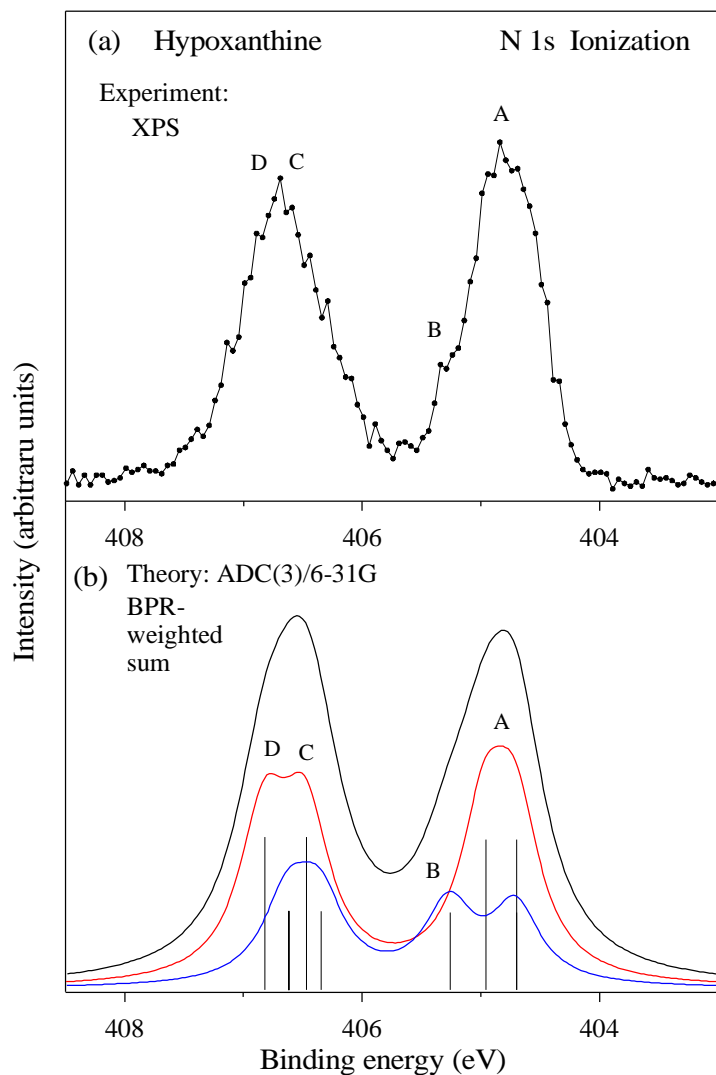


Рис. 3.8 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры N 1s фотоионизации гипоксантина.

Теоретический спектр сдвинут на -7.8 эВ, $\text{fwhm} = 0.6$ эВ

В углеродном спектре пик **A** обусловлен ионизацией атома C_5 , который является единственным атомом углерода, связанным с двумя другими углеродными атомами. Пик **B** образован вкладами от атомов

C_4 и C_8 , каждый из которых связан с двумя атомами азота и водородом, либо еще одним азотом. Пик С обусловлен ионизацией атома C_2 , имеющего два соседних атома азота. Пик D образован за счет ионизации атома C_6 , связанного с кислородом и азотом. Имеющийся здесь порядок энергий связывания остовных электронов хорошо согласуется с порядком, ожидаемым из простых соображений об электроотрицательности ближайших атомов.

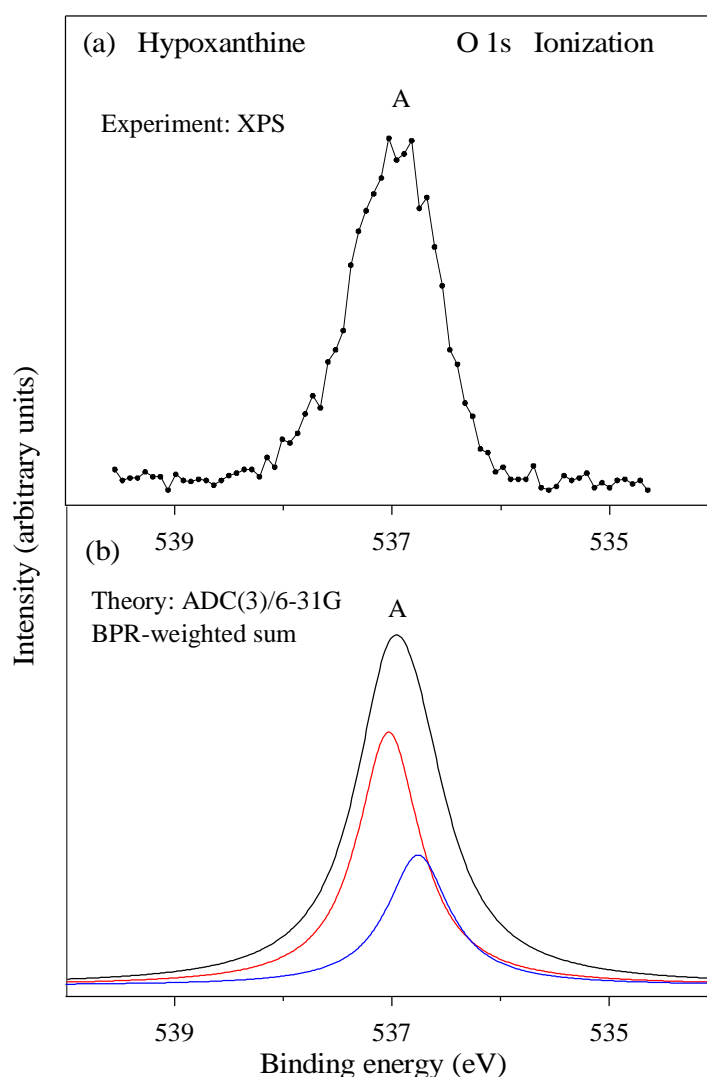


Рис. 3.9 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры О 1s фотоионизации гипоксантина.

Теоретический спектр сдвинут на -10.0 эВ, $fwhm = 0.4$ эВ

Таблица 3.8

Энергии I_n (эВ), интенсивности P_n (ат. ед.) и относительные интенсивности с учетом BPR P'_n (ат. ед.) переходов, связанных с ионизацией остовных уровней гипоксантина

Тория: ADC(3)						Эксперимент		
Атом	Форма	Переход	$I_n^a)$	P_n	P'_n	Макс.	P_n	I_n
C 1s	1	$(C_5\ 1s)^{-1}$	290.96	0.80	0.27	}	A	0.92
	2	$(C_5\ 1s)^{-1}$	291.46	0.79	0.52			
	2	$(C_4\ 1s)^{-1}$	292.01	0.79	0.52			
	1	$(C_8\ 1s)^{-1}$	292.19	0.77	0.26	}	B	2.0
	2	$(C_8\ 1s)^{-1}$	292.37	0.78	0.52			
	1	$(C_4\ 1s)^{-1}$	292.42	0.79	0.27			
	2	$(C_2\ 1s)^{-1}$	292.81	0.77	0.51	}	C	1.0
	1	$(C_2\ 1s)^{-1}$	292.98	0.76	0.26			
	1	$(C_6\ 1s)^{-1}$	293.66	0.79	0.27	}	D	0.93
	2	$(C_6\ 1s)^{-1}$	293.95	0.78	0.52			
N 1s	2	$(N_9\ 1s)^{-1}$	404.71	0.80	0.53	}	A	1.0
	1	$(N_7\ 1s)^{-1}$	404.71	0.79	0.27			
	2	$(N_3\ 1s)^{-1}$	404.97	0.79	0.52			
	1	$(N_3\ 1s)^{-1}$	405.27	0.80	0.27	}	B	0.99
	1	$(N_1\ 1s)^{-1}$	406.36	0.81	0.28			
	2	$(N_1\ 1s)^{-1}$	406.48	0.81	0.54			
	1	$(N_9\ 1s)^{-1}$	406.63	0.81	0.28			
O 1s	2	$(N_7\ 1s)^{-1}$	406.83	0.81	0.53	}	A	537.00
	1	$(O_6\ 1s)^{-1}$	536.76	0.80	0.27			
	2	$(O_6\ 1s)^{-1}$	537.03	0.80	0.53			

^{a)} Для облегчения сравнения с экспериментом, ко всем рассчитанным на уровне ADC(3) значениям энергий ионизации добавлены сдвиги (−5.1, −7.8, −10.0 эВ для C 1s, N 1s, O 1s переходов, соответственно).

Спектр основной ионизации азота (рис. 3.8) демонстрирует два крупных максимума с небольшими особенностями (А, В) и (С, D), обусловленных ионизацией атомов азота, находящихся в имино- и аминок-формах, соответственно. Так как в каждом из таутомеров присутствуют атомы азота в той и другой формах, стехиометрическое соотношение интенсивностей пиков должно составлять 1:1, что очень близко к экспериментальному соотношению 1:1.01.

Расчеты предсказывают, что различия в энергиях ионизации атомов азота одного типа достаточно малы, так что приводят к уширению пиков, но недостаточны для их разделения. Как можно видеть из приведенных спектров (рис. 3.8), разделение пиков отсутствует в спектре таутомера **2**, но присутствует в спектре таутомера **1**, где низкоэнергетический пик имеет две компоненты. При этом, компонента, имеющая более высокую энергию связывания, может с большой долей вероятности ответственна за плечо В на высокоэнергетической стороне экспериментального максимума А.

В спектре основной ионизации кислорода (Рис. 3.9) наблюдается лишь один максимум, так как предсказываемое теоретически расщепление O 1s уровней двух таутомерных форм очень незначительно. Единственным косвенным указанием на существование двух таутомерных форм здесь может служить общая ширина максимума O 1s ионизации, которая в спектре гипоксантина сопоставима с шириной максимумов в спектрах ионизации кофеина и ксантина, имеющих в своем составе по два атома кислорода (см. ниже). Таким образом можно предполагать, что в спектрах гипоксантина также присутствуют сигналы двух атомов кислорода,

однако принадлежащих в данном случае разным таутомерным формам. Другими словами, поскольку каждая из упомянутых молекул содержит по два атома кислорода, а гипоксантин только один, то ширина O 1s спектра гипоксантина может обуславливаться таутомерией.

3.2. Спектры ксантина и кофеина

В предыдущих разделах были подробно изложены результаты расчетов спектров валентной и основной ионизации гипоксантина. При этом также обсуждались методические подходы, используемые при анализе результатов и связанные с ними теоретические аспекты. В данном разделе, посвященном спектрам ионизации ксантина и кофеина, чтобы избежать повторения, материал излагается в более лаконичной форме, приближенной к стилю научных статей. Кроме того, поскольку ксантин (рис. 3.2) и кофеин (рис. 3.3) структурно схожи и различаются лишь заместителями (в кофеине водородные атомы при азотах иминного типа замещены на метильные группы), их логично рассмотреть совместно. Данный раздел можно рекомендовать как пример, который будет полезен при подготовке результатов расчетов к публикации.

3.2.1. Валентная ионизация ксантина и кофеина

Информация об электронной конфигурации основного состояния и характере занятых орбиталей внешневалентной оболочки ксантина и кофеина может быть получена из анализа малликеновских атомных заселенностей в табл. 3.9 и 3.10, соответственно.

Таблица 3.9

Малликеновские заселенности (в числах электронов) на атомах для
молекулярных орбиталей для ксантина ^{a)}

	24a'	25a'	1a''	26a'	27a'	28a'	2a''	29a'
	σ	σ	π	σ	σ	σ	π_{NLP}	σ_{OLP}
N ₁	0.28	0.14	0.26	0.29	0.13	0.04	0.25	0.09
C ₂	0.10	0.09	0.22	0.05	0.03	0.25	0.31	0.13
N ₃	0.19	0.27	0.30	0.24	0.01	0.10	0.10	0.09
C ₄	0.15	0.28	0.24	0.06	0.09	0.11	0.05	0.14
C ₅	0.09	0.20	0.23	0.07	0.19	0.04	0.11	0.11
C ₆	0.10	0.02	0.16	0.23	0.12	0.08	0.01	0.20
N ₇	0.32	0.23	0.23	0.05	0.25	0.03	0.53	0.06
C ₈	0.28	0.19	0.10	0.03	0.46	0.16	0.25	0.02
N ₉	0.18	0.11	0.11	0.02	0.15	0.18	0.15	0.04
O ₁₀	0.05	0.01	0.06	0.70	0.11	0.14	0.01	0.66
O ₁₁	0.04	0.26	0.09	0.07	0.10	0.78	0.23	0.37

(продолжение)

	3a''	4a''	30a'	31a'	32a'	5a''	6a''	7a''
	π	π	σ_{OLP}	σ_{OLP}	σ_{OLP}	π_{NLP}	π_{NLP}	π
N ₁	0.18	0.07	0.06	0.06	0.15	0.96	0.03	0.01
C ₂	0.08	0.11	0.03	0.05	0.05	0.01	0.0	0.01
N ₃	0.35	0.46	0.05	0.06	0.04	0.05	0.20	0.30
C ₄	0.07	0.26	0.04	0.09	0.02	0.01	0.01	0.30
C ₅	0.03	0.0	0.11	0.08	0.14	0.02	0.14	0.70
C ₆	0.52	0.03	0.03	0.02	0.05	0.01	0.0	0.0
N ₇	0.0	0.41	0.06	0.03	0.0	0.06	0.28	0.12
C ₈	0.02	0.06	0.05	0.03	0.01	0.03	0.18	0.27
N ₉	0.06	0.04	0.68	0.69	0.16	0.15	0.77	0.0
O ₁₀	0.61	0.10	0.54	0.11	0.87	0.40	0.16	0.15
O ₁₁	0.09	0.45	0.31	0.75	0.52	0.31	0.22	0.14

^{a)} Расчет на уровне ХФ/6-31G // MP2/сс-pVTZ.

Таблица 3.10

Малликеновские заселенности (в числах электронов) на атомах для восьми высших занятых молекулярных орбиталей для кофеина ^{a)}

	6a''	39a'	7a''	40a'	41a'	8a''	9a''	10a''
	π	σ	π	$\sigma_{\text{O LP}}$	$\sigma_{\text{O LP}}$	$\pi_{\text{N LP}}$	$\pi_{\text{N LP}}$	π
N ₁	0.0	0.05	0.01	0.08	0.13	0.48	0.52	0.01
C ₂	0.31	0.03	0.04	0.21	0.07	0.0	0.0	0.02
N ₃	0.03	0.01	0.43	0.05	0.0	0.03	0.17	0.33
C ₄	0.0	0.06	0.25	0.0	0.0	0.01	0.01	0.25
C ₅	0.0	0.19	0.0	0.16	0.22	0.10	0.15	0.65
C ₆	0.01	0.0	0.0	0.02	0.16	0.0	0.0	0.0
N ₇	0.01	0.08	0.38	0.04	0.0	0.12	0.18	0.14
C ₈	0.01	0.12	0.08	0.04	0.01	0.06	0.14	0.24
N ₉	0.0	0.65	0.04	0.68	0.20	0.30	0.51	0.01
C ₁₀	0.30	0.0	0.01	0.0	0.0	0.05	0.06	0.0
C ₁₁	0.36	0.0	0.11	0.0	0.0	0.0	0.02	0.02
C ₁₂	0.01	0.03	0.08	0.0	0.0	0.01	0.02	0.0
O ₂	0.45	0.37	0.36	0.71	0.45	0.33	0.03	0.15
O ₆	0.01	0.44	0.0	0.07	0.92	0.45	0.05	0.14

^{a)} Расчет на уровне ХФ/6-31G // MP2/cc-pVTZ.

В таблицах орбитали приведены в порядке уменьшения энергии связывания. Хорошо видно, что обоих случаях, внешние занятые МО являются орбиталями π -типа. Далее следуют по две МО, отвечающие НП азота и НП кислорода. Внешневалентная орбитальная структура двух молекул имеет много общего, что можно ожидать исходя из сходства молекулярной структуры. Далее следуют внутренние σ - и π -орбитали, для которых также хорошо прослеживаются общие черты.

Таблица 3.11

Вертикальные энергии ионизации I_n (эВ) и соответствующие спектральные интенсивности P_n (ат. ед.) ксантина, рассчитанные методами ХФ (теорема Купманса) и ADC(3)

МО	Тип	ХФ I_n	ADC(3)		Эксп. ^{a)}
			I_n	P_n	
7a''	π	9.30	8.40	0.89	A
6a''	π_{NLP}	11.60	10.36	0.88	B-C
5a''	π_{NLP}	11.88	10.06	0.86	B-C
32a'	σ_{OLP}	12.25	10.20	0.88	B-C
31a'	σ_{OLP}	13.02	10.95	0.88	D-E
30a'	σ_{OLP}	13.48	11.32	0.87	D-E
4a''	π	13.83	12.11	0.83	F
3a''	π	15.98	13.53	0.31	G
			13.90	0.29	G
29a'	σ_{OLP}	16.94	14.89	0.85	H
2a''	π_{NLP}	17.25	14.67	0.45	H
28a'	σ	17.30	15.13	0.60	H
			15.33	0.29	H
			15.39	0.26	H
27a'	σ	17.73	15.82	0.78	H-I
26a'	σ	18.54	16.50	0.62	I
1a''	π_{N}	18.90	16.37	0.26	I
25a'	σ	19.14	17.09	0.83	J
			18.02	0.18	J
			18.10	0.21	J
24a'	σ	20.08	18.14	0.39	J

^{a)} Указано обозначение пика или максимума в спектре ионизации (Рис. 3.10), в который вносит вклад данный переход.

Таблица 3.12

Вертикальные энергии ионизации I_n (эВ) и соответствующие спектральные интенсивности P_n (ат. ед.) кофеина, рассчитанные методами ХФ (теорема Купманса) и ADC(3)

МО	Тип	ХФ I_n	ADC(3)		Эксп. ^{a)}
			I_n	P_n	
10a''	π	8.74	7.77	0.89	A
9a''	π_{NLP}	10.86	9.27	0.88	B
8a''	π_{NLP}	11.14	9.68	0.86	B-C
41a'	σ_{OLP}	11.93	9.80	0.87	C
40a'	σ_{OLP}	12.58	10.49	0.88	D
7a''	π	12.70	11.14	0.86	E
39a'	σ	12.99	10.83	0.87	D
			12.77	0.36	F-G
6a''	π	14.81	13.09	0.44	F-G
5a''	π	14.95	13.42	0.58	G-H
38a'	σ	14.96	13.58	0.90	G-H
37a'	σ	15.21	13.82	0.89	G-H
4a''	π	15.90	14.04	0.57	G-H
			14.54	0.40	G-H
			14.73	0.36	H
36a'	σ	16.13	14.77	0.44	H
35a'	σ	16.28	14.43	0.79	G-H
34a'	σ	16.92	14.84	0.44	I
			15.04	0.62	I
33a'	σ_{OLP}	17.06	15.36	0.79	I
3a''	π	17.14	15.37	0.78	I

^{a)} Указано обозначение пика или максимума в спектре ионизации (Рис. 3.11), в который вносит вклад данный переход.

Хартри-фоковские орбитальные энергии ксантина и кофеина приведены в табл. 3.10 и 3.11. Там же приведены результаты расчета энергий ионизации и соответствующих интенсивностей по методу ADC(3). В ксантине порядок высших занятых МО, полученный на уровне ХФ, при переходе к ADC(3), в основном, сохраняется, за счет того, что все энергии ионизации достаточно равномерно понижаются. Исключение составляет орбиталь $6a''$ (π_{NLP}), представляющая собой находящуюся в сопряжении с π -системой НП азота, которая демонстрирует меньшее чем у других МО НП понижение энергии. Объяснение этому может заключаться в том, что данная орбиталь не вполне соответствует орбитали НП и, скорее, может рассматриваться как делокализованная π -орбиталь. В кофеине данного эффекта не наблюдается, возможно, потому, что и другие МО здесь довольно сильно делокализованы. Отсутствие орбиталей с ярко выраженным характером НП приводит к тому, что все сдвиги являются более однородными, и порядок МО сохраняется при переходе от ХФ к ADC(3).

В ксантине орбитальная картина ионизации строго выполняется вплоть до энергии связывания ~ 14 эВ, где появляются первые сателлиты. В частности, на уровне описания ADC(3), наблюдается расщепление уровня $3a''(\pi)$ МО, в результате чего, предсказывается появление двух переходов с сопоставимой интенсивностью. В кофеине орбитальная картина начинает нарушаться несколько раньше, на отметке ~ 13 эВ. В этой области в рассчитанном спектре предсказывается появление сателлита шэйкап-типа, связанного с основной линией, образованной за счет ионизации МО $39a'(\sigma)$.

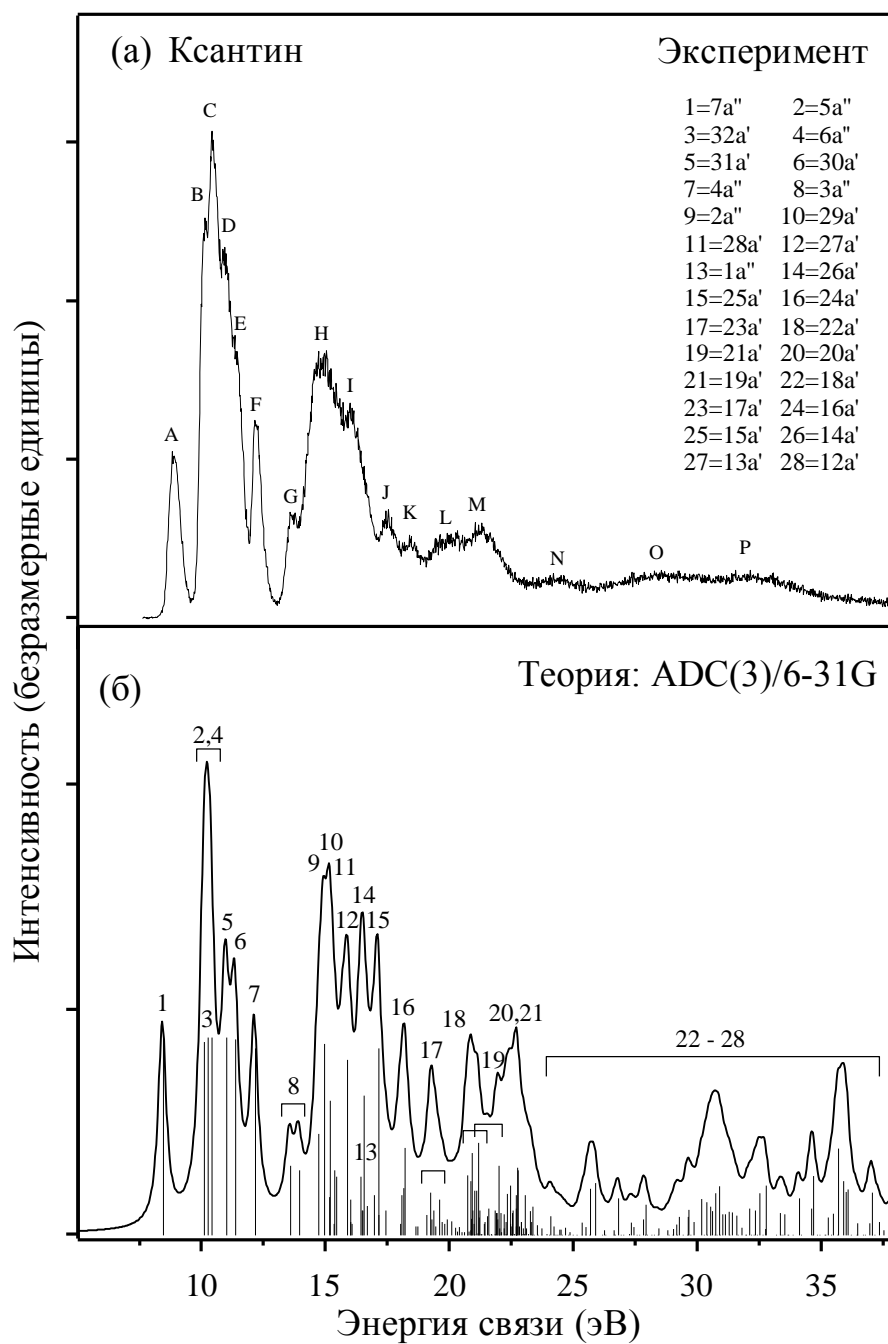


Рис. 3.10 – Фотоэлектронный спектр ксантина: (а) экспериментальный спектр, (б) теоретический спектр, рассчитанный на уровне ADC(3)/6-31G

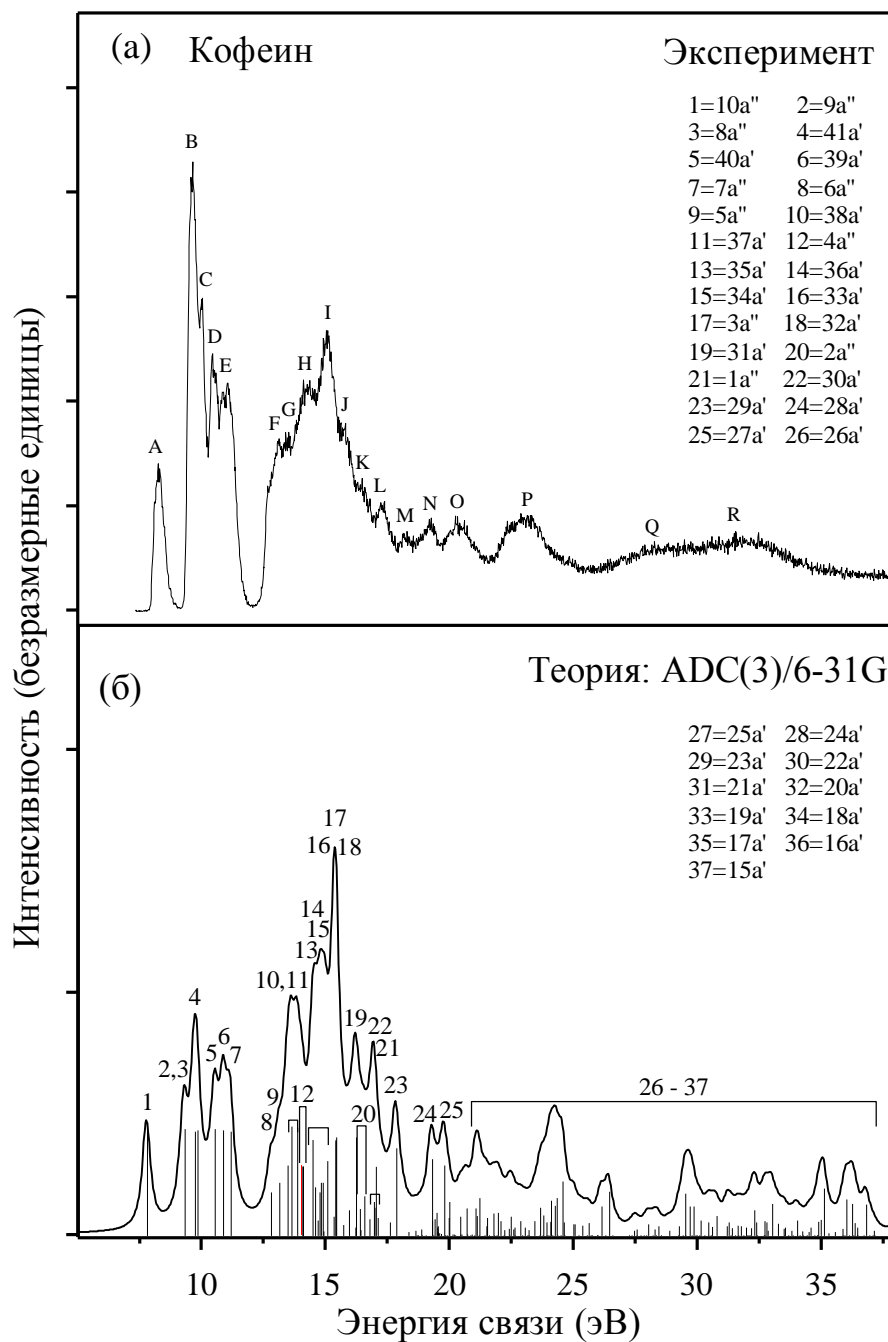


Рис. 3.11 – Фотоэлектронный спектр кофеина: (а) экспериментальный спектр, (б) теоретический спектр, рассчитанный на уровне ADC(3)/6-31G

При продвижении в сторону более высоких энергий связывания в спектрах обеих молекул наблюдается интенсивное образование сателлитов (рис. 3.10 и 3.11), что говорит о значительных эффектах электронной корреляции в этой области.

Выше 18–19 эВ в ксантине уже имеет место полное нарушение орбитальной картины. В кофеине данный эффект наблюдается фактически уже выше 15 эВ, где расчеты предсказывают очень плотный спектр сателлитных линий, перемежающийся одиночными основными линиями. Таким образом, можно считать, что в кофеине переход к многоэлектронному режиму ионизации происходит заметно раньше, чем в ксантине. Последнее, видимо, можно объяснить более плотным орбитальным спектром кофеина: если на уровне ХФ описания в ксантине ниже 17 эВ имеется 9 МО, то в кофеине их число составляет 15.

Кроме того, следует обратить внимание, что в кофеине хорошо заметно общее понижение энергий связывания, обусловленное, скорее всего, суммарным индукционным эффектом трех метильных групп, доминирующих электронную плотность в гетероциклическую систему, и способствующих тем самым, лучшему экранированию вакансий, возникающих в результате ионизации соответствующих МО.

В целом, расчеты на качественном уровне удовлетворительно воспроизводят экспериментальные спектры, что позволяет провести отнесения, наблюдаемых пиков и максимумов. Предлагаемые на основе расчетов отнесения показаны в последних столбцах табл. 3.11 и 3.12, а также на рис. 3.10 и 3.11.

Первый отдельный пик А в ксантине и кофеине обусловлен ионизацией ВЗМО π -типа. Следующая серия пиков (В–F в ксантине и В–Е в кофеине) связаны с ионизацией МО НП азота и кислорода. Далее, начиная с максимумов G в ксантине и F в кофеине, спектр сформирован переходами, относящимися к ионизации более глубоко лежащих МО валентной оболочки, а также связанными с ними сателлитами. Выше 20 эВ в обоих спектрах находится область полного нарушения орбитальной картины ионизации, для которой характерен плотный спектр линий многоэлектронной природы, получающих интенсивность от различных глубоко лежащих орбиталей валентной оболочки, описывающих связи молекулярного скелета. Выше 25 эВ в спектрах пропадает какая-либо выраженная структура, что свидетельствует об очень равномерном распределении переходов и отсутствии выраженных групп линий (или их сильном перекрывании). Расчеты на качественном уровне воспроизводят данное явление, но предсказывают большую структурированность огибающей, чем в эксперименте, что, скорее всего, связано с недостаточной гибкостью базиса. Поскольку лежащие обсуждаемой области переходы приводят к высоко возбужденным состояниям катионов, для их описания нужны диффузные функции, которые отсутствуют в используемом базисе 6-31G. За счет этого в расчетах воспроизводится меньше состояний, чем требуется. Большинство рассчитанных состояний относятся к так называемому псевдоспектру, моделирующему реальный спектр при помощи меньшего количества переходов.

3.2.2. Остовная ионизация ксантина и кофеина

Рассчитанные и экспериментальные (XPS) спектры остовой ионизации ксантина и кофеина приведены на рис. 3.12–3.17, а соответствующие численные данные собраны в табл. 3.13 и 3.14.

В случае спектра C 1s ионизации ксантина наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими данными. Результаты расчетов хорошо воспроизводят относительные энергии ионизации C 1s уровней и соответствующие им относительные интенсивности. Подробные отнесения даны в табл. 3.13, из которых следует, что для ксантина, также как для гипоксантина, порядок энергий ионизации атомов углерода в молекуле соответствует представлениям об электроотрицательности. Ниже всех по энергии лежит катион с дыркой на атоме C₅, связанном только с одним атомом азота. Выше по энергии лежат катионы с дырками на атомах C₈ и C₄, каждый из которых связан с двумя атомами азота. Далее по энергии лежит катион с вакансией на атоме C₆, связанном с одним атомом азота и одним атомом кислорода. Выше всех лежит катион с дыркой на C₂, связанном с одним кислородом и двумя азотами.

Замена трех атомов водорода в ксантине на три метильные группы, приводящая к кофеину, добавляет новые переходы в спектр ионизации C 1s уровней. При этом расчеты корректно предсказывают общий сдвиг состояний с остовой вакансией в сторону более низких энергий. Часть спектра, в которой лежат переходы за счет ионизации углеродов метильных групп, однако, воспроизводится недостаточно удовлетворительно. В частности, расчеты неправильно передают распределение спектральной интенсивности в пределах группы

максимумов А-С. Вносящие вклад в данную часть спектра переходы, связанные с ионизацией атомов C_{10} , C_{11} , C_{12} находится под влиянием конформационных эффектов вызванных внутренними вращениями метильных групп. Поскольку только один (самый устойчивый) конформер кофеина был учтен в расчетах, теоретический спектр является в значительной мере приближенным, так как не учитывает вклады от других ротомеров.

Предварительное рассмотрение на основе отдельных пробных расчетов, однако, показывает, что вращение метильных групп не оказывает значительного влияния на $C\ 1s$ спектр. Причинами для разногласия с экспериментом, таким образом, должны являться недостаточное качество базисного набора или эффекты выходящие за рамки настоящих расчетов электронной структуры, такие, например, как неадиабатическая ядерная динамика.

В случае спектров ионизации $N\ 1s$ уровней ксантина и кофеина расчеты плохо воспроизводят вид экспериментального спектра. Более подробный анализ показывает, что причина заключается в том, что в расчете переходы, связанные с ионизацией атомов N_1 и N_3 , расположены слишком близко. Предсказываемое расщепление пиков составляет 0.1 и 0.04 эВ в ксантине и кофеине, соответственно. В то же время, найденное путем подгонки из экспериментальных спектров значение расщепления составляет порядка 0.4 эВ.

Малое расщепление пиков ионизации атомов N_1 и N_3 наблюдается также на более простом уровне приближения ХФ/ 6-31G и составляет 0.15 и 0.08 эВ в ксантине и кофеине, соответственно. Расчеты с использованием более широкого базиса $ss\text{-}pVTZ$ (которые

легко могут быть легко проведены на уровне приближения ХФ) показывают, что при улучшение базиса расщепление обсуждаемых пиков увеличивается до 0.23 и 0.17 эВ, в случае ксантина и кофеина, соответственно. Данные значения гораздо лучше согласуются с расщеплением, полученным из эксперимента, и указывают на то, что для корректного воспроизведения N 1s спектра ионизации требуется более гибкое описание электронной плотности, которое возможно лишь при использовании достаточно широких базисов, включающих поляризационные функции. Интересно отметить, что электронная корреляция, напротив, сдвигает линии $(N_1\ 1s)^{-1}$ и $(N_3\ 1s)^{-1}$ ближе друг к другу, что следует из сопоставления результатов, полученных на уровне приближения ADC(3)/6-31G и схемы Δ SCF/6-31G.

Как и ожидается, атом N₉, находящийся в иминной форме, имеет низшую энергию ионизации обеих молекулах. В то же время порядок энергий ионизации атомов азота, находящихся в аминной форме, согласно данным расчетов следующий: $N_1 < N_3 < N_7$, то есть, обратный тому, который можно ожидать в соответствии с расстоянием до ближайшего атома кислорода. Ни один из атомов азота не связан напрямую с кислородом, но атом N₁ имеет два атома кислорода, расположенных на вторых ближайших к нему позициях. В случае азота N₃ имеется лишь один такой кислородный атом, а в случае N₇ – ни одного. На основании представлений об индукционных эффектах переноса заряда в основном состоянии, можно ожидать несколько другой порядок энергий ионизации: $N_1 > N_3 > N_7$.

Таблица 3.13

Энергии I_n (эВ), интенсивности P_n (ат. ед.), связанных с
ионизацией остовных уровней ксантина

Переход	Теория		Эксперимент	
	I_n ^{a)}	P_n	Максимум	I_n
$(C_5\ 1s)^{-1}$	291.75	0.79	A	291.68
$(C_8\ 1s)^{-1}$	292.72	0.77	} B	292.80
$(C_4\ 1s)^{-1}$	292.73	0.79		
$(C_6\ 1s)^{-1}$	294.47	0.78	C	294.40
$(C_2\ 1s)^{-1}$	295.06	0.79	D	295.18
$(N_9\ 1s)^{-1}$	405.49	0.80	A	405.28
$(N_1\ 1s)^{-1}$	406.37	0.81	B	406.44
$(N_3\ 1s)^{-1}$	406.47	0.81	C	406.83
$(N_7\ 1s)^{-1}$	407.45	0.81	D	407.35
$(O_2\ 1s)^{-1}$	537.22	0.81	} A	537.45
$(O_6\ 1s)^{-1}$	537.58	0.80		

^{a)} Для облегчения сравнения с экспериментом, ко всем рассчитанным на уровне ADC(3) значениям энергий ионизации добавлены сдвиги (–5.45, –7.75, –9.75 эВ для C 1s, N 1s, O 1s переходов, соответственно).

Таблица 3.14

Энергии I_n (эВ), интенсивности P_n (ат. ед.), связанных с ионизацией остовных уровней кофеина

Переход	Теория		Эксперимент	
	$I_n^a)$	P_n	Максимум	I_n
$(C_{10} 1s)^{-1}$	290.73	0.80	A	291.20
$(C_{11} 1s)^{-1}$	290.96	0.80	} B	291.70
$(C_5 1s)^{-1}$	291.27	0.79		
$(C_{12} 1s)^{-1}$	291.82	0.80	} C	292.28
$(C_8 1s)^{-1}$	292.25	0.77		
$(C_4 1s)^{-1}$	292.29	0.78		
$(C_6 1s)^{-1}$	293.98	0.78	D	293.80
$(C_2 1s)^{-1}$	294.37	0.78	E	294.45
$(N_9 1s)^{-1}$	404.68	0.80	A	404.60
$(N_1 1s)^{-1}$	405.71	0.81	B	405.76
$(N_3 1s)^{-1}$	405.75	0.81	C	406.18
$(N_7 1s)^{-1}$	406.72	0.81	D	406.74
$(O_6 1s)^{-1}$	536.67	0.81	} A	536.85
$(O_2 1s)^{-1}$	537.03	0.80		

^{a)} Для облегчения сравнения с экспериментом, ко всем рассчитанным на уровне ADC(3) значениям энергий ионизации добавлены сдвиги (−5.45, −7.9, −9.9 эВ для C 1s, N 1s, O 1s переходов, соответственно).

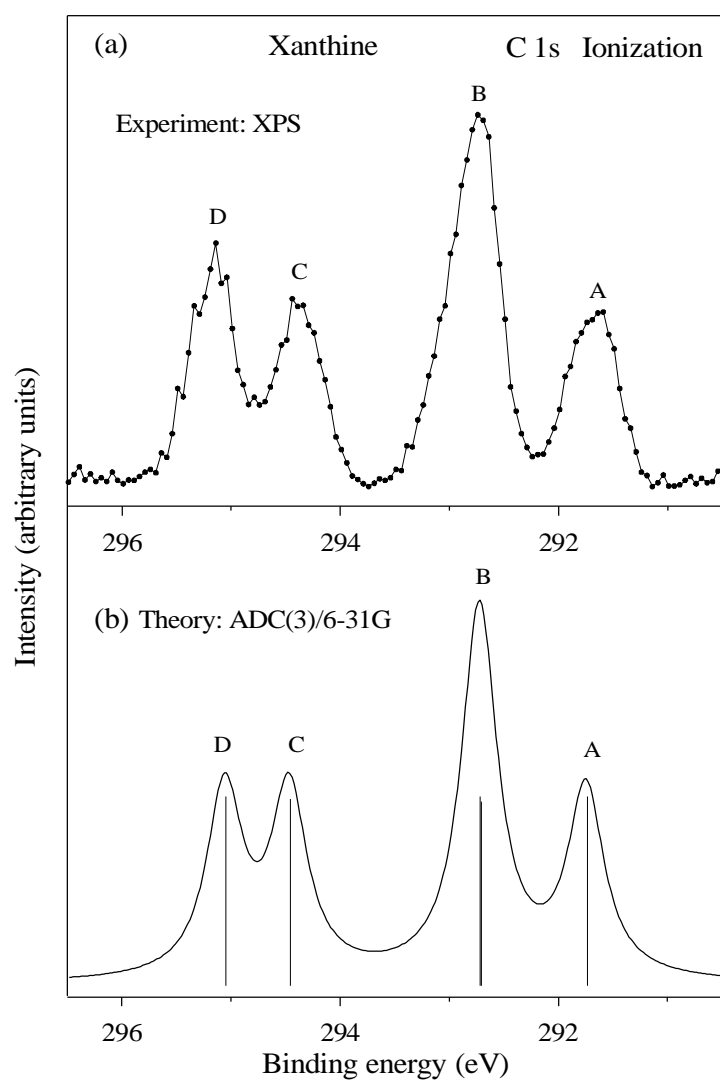


Рис. 3.12 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры
C 1s фотоионизации ксантина.

Теоретический спектр сдвинут на -5.45 эВ, $\text{fwhm} = 0.4$ эВ

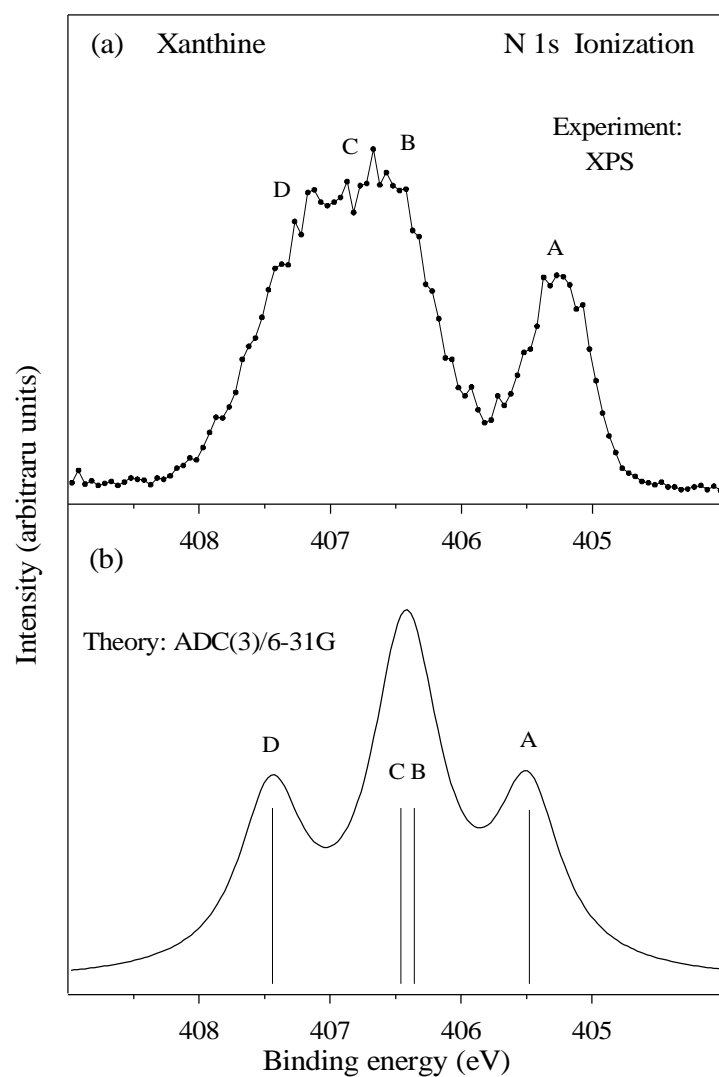


Рис. 3.13 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры N 1s фотоионизации ксантина.
Теоретический спектр сдвинут на -7.75 эВ, $\text{fwhm} = 0.6$ эВ

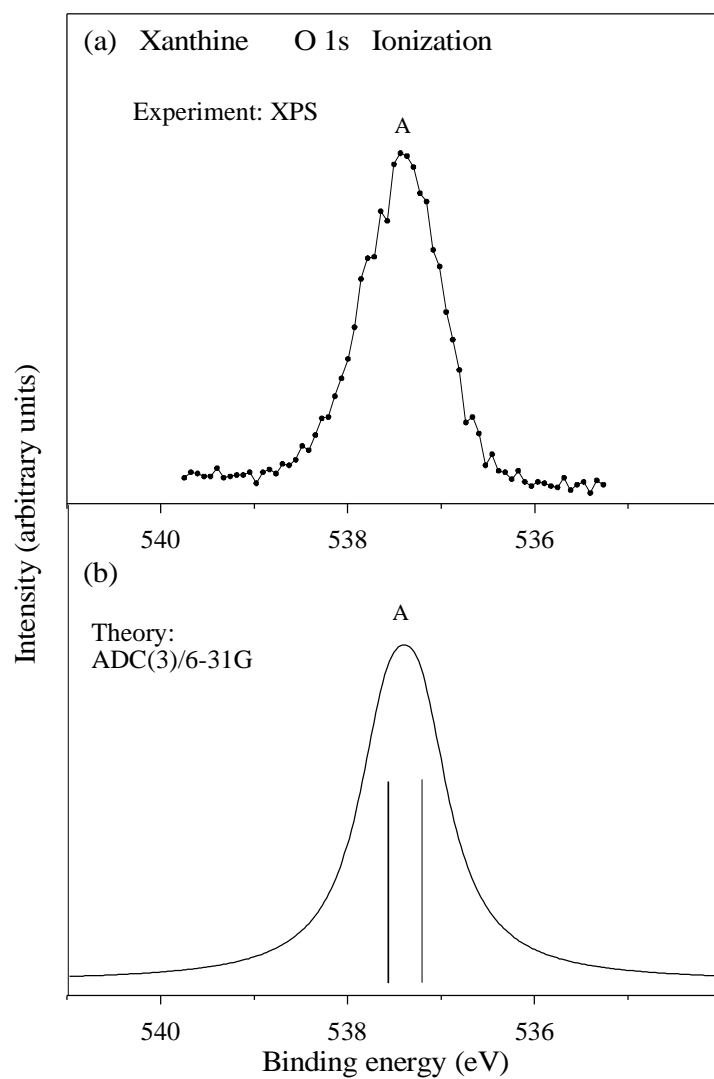


Рис. 3.14 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры
О 1s фотоионизации ксантина.

Теоретический спектр сдвинут на -9.75 эВ, $\text{fwhm} = 0.8$ эВ

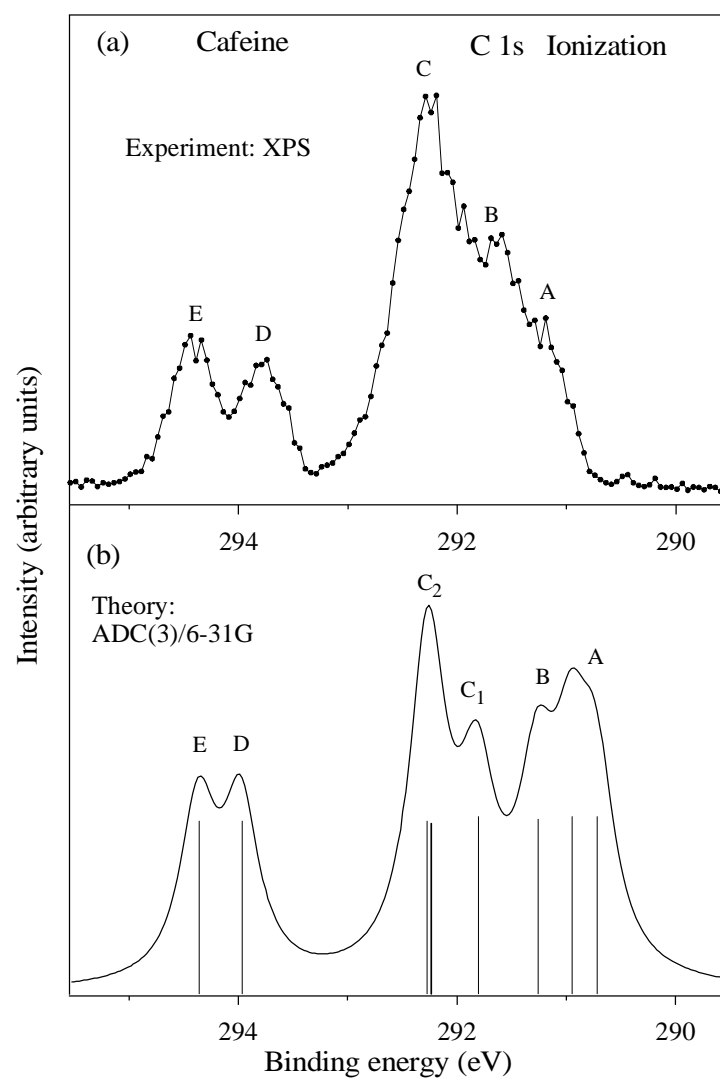


Рис. 3.15 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры
C 1s фотоионизации кофеина.

Теоретический спектр сдвинут на -5.45 эВ, $\text{fwhm} = 0.4$ эВ

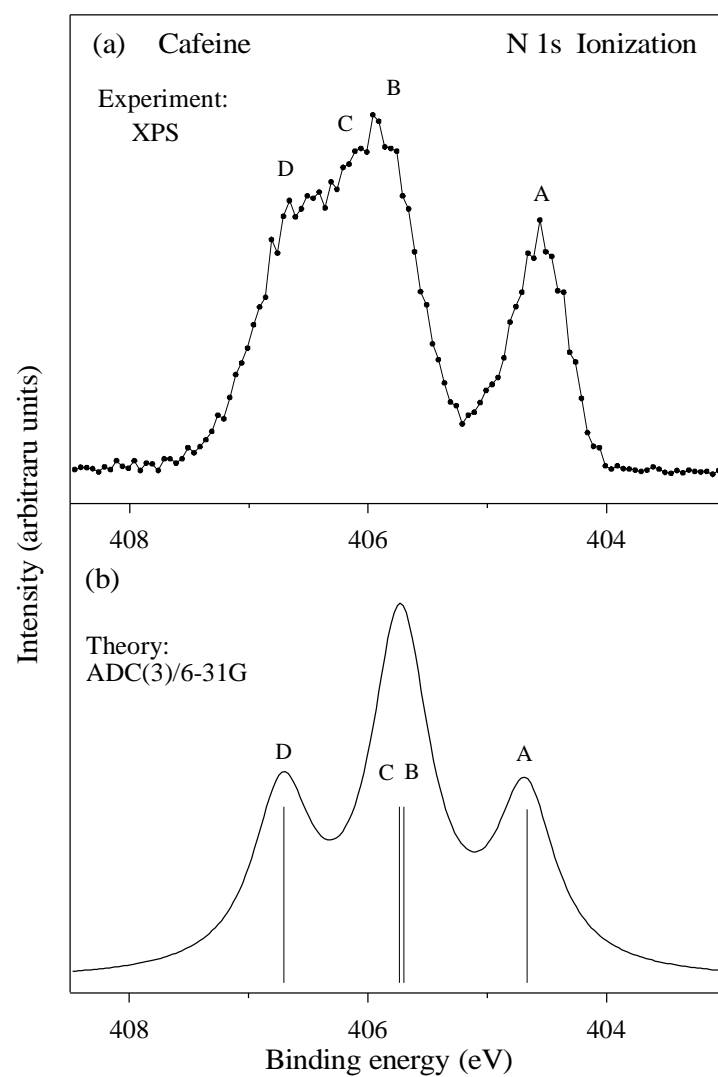


Рис. 3.16 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры N 1s фотоионизации кофеина.

Теоретический спектр сдвинут на -7.90 эВ, $\text{fwhm} = 0.6$ эВ

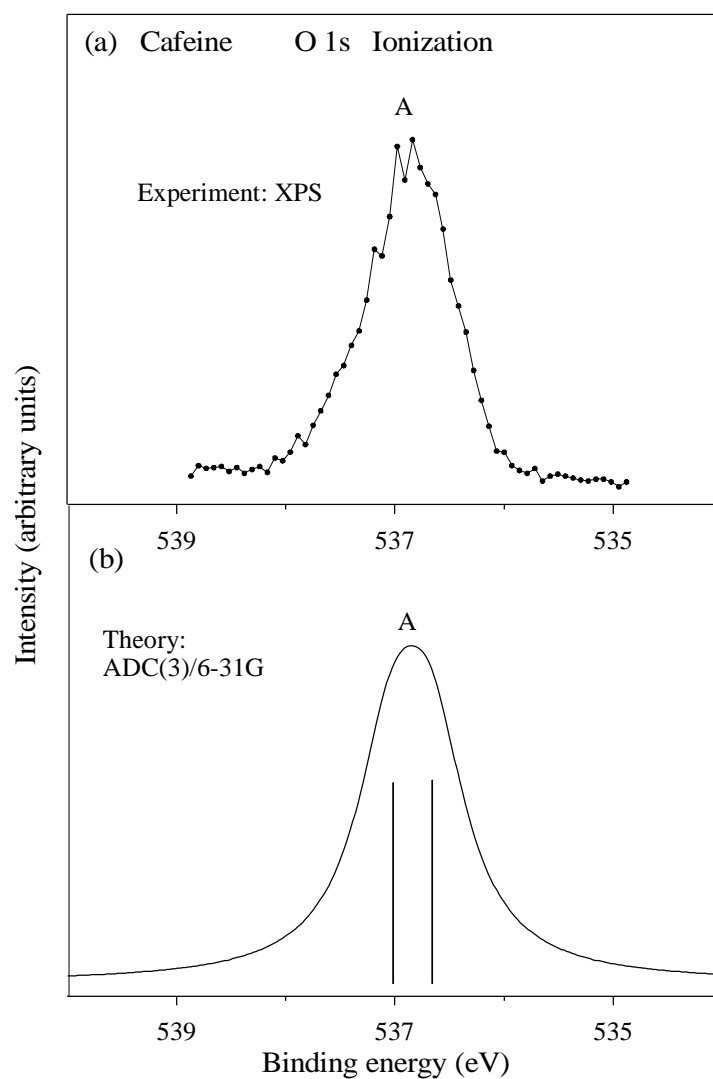


Рис. 3.17 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры
 О 1s фотоионизации кофеина.
 Теоретический спектр сдвинут на -9.90 эВ, $\text{fwhm} = 0.8$ эВ

При условии, что точность расчетов в приближении ADC(3)/6-31G достаточна для правильного предсказания относительного положения обсуждаемых трех переходов, лежащих в узком интервале 1 эВ, полученные результаты означают, что резонансные эффекты превосходят прямые индуктивные эффекты. Это согласуется с тем, что атомы N₁ и N₃ расположены в *орто*- и *пара*- положениях относительно атомов кислорода, что необходимо для возникновения эффективных резонансных взаимодействий. Полученные данные, таким образом, указывают на значительную степень сопряжения между атомами N₁, N₃ и атомами кислорода, несмотря на то, что шестичленное кольцо формально содержит только одну двойную связь.

Спектры ионизации O 1s уровней демонстрируют, что хотя остовные уровни двух атомов кислорода по данным расчетов отличаются по энергии на 0.36 эВ, такая разница слишком мала для обнаружения ее в эксперименте. Максимум в спектре кофеина лежит на 0.6 эВ ниже по энергии, чем в случае ксантина. Это практически тот же сдвиг, что и в N 1s спектре, где он равен 0.66 эВ. Средний сдвиг в C 1s спектре трудно оценить из-за появления двух новых пиков, но средний сдвиг остовных уровней атомов C₅ и C₂ (эти атомы имеются в обеих молекулах) также составляет ~ 0.6 эВ. Практически одинаковая, для углерода, азота и кислорода величина сдвига остовных уровней в кофеине, равная 0.6 эВ, означает, что сдвиг, вероятнее всего, обусловлен эффектами экранирования благодаря индукционному эффекту дополнительных метильных групп.

Список литературы

1. Комов В. П. Биохимия / В. П. Комов, В. Н. Шведова.— М.: Дрофа, 2008.— 638 с.
2. Кольман Я. Наглядная биохимия. 2-е изд.: Пер. с нем. / Я. Кольман, К.-Г. Рём.— М.: Мир, 2004.— 469 с.
3. Кноре Д. Г. Биологическая химия / Д. Г. Кноре, С. Д. Мызина.— М.: Высшая школа, 2000.— 479 с.
4. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул / Г. Герцберг.— М.: Изд-во иностранной литературы, 1949.— 381 с.
5. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг.— М.: Мир, 1969.— 770 с.
6. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл.— М.: Мир, 1985.— 384 с.
7. Вовна В. И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии / В. И. Вовна.— М.: Наука, 1991.— 247 с.
8. Кондратенко А. В. Высоковозбужденные состояния молекул / А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, И. А. Тополь.— Новосибирск: Наука, 1982.— 177 с.
9. Барановский В. И. Квантовая механика и квантовая химия / В. И. Барановский.— М.: Академия, 2008.— 384 с.
10. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов.— М.: Мир, 2001.— 519 с.

11. Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. Учебное пособие. / В.Г.Цирельсон.– М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010 – 495 с.
12. Мелёшина А. М. Курс квантовой химии / А. М. Мелёшина.– Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1981.– 198 с.
13. Минкин В. И. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев.– М.: Химия, 1986.– 248 с.
14. Минкин В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев.– Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.– 560 с.
15. Абаренков И. В. Начала квантовой химии / И. В. Абаренков, В. Ф. Братцев, А. В. Тулуб.– М.: Высшая школа, 1989.– 303 с.
16. Борисова Н. П. Методы квантовой химии и молекулярной спектроскопии / Н. П. Борисова.– Л.: Изд-во ЛГУ, 1981.– 286 с.
17. Давтян О. К. Квантовая химия / О. К. Давтян – М.: Высшая школа, 1962.– 784 с.
18. Витковская Н. М. Введение в предмет "Квантовая химия" / Н. М. Витковская, В. Б. Кобычев.– Иркутск: Изд-во ИГУ, 1996.–64 с.
19. Кобычев В. Б. Квантовая химия на ПК. Компьютерное моделирование молекулярных систем / В. Б. Кобычев.– Иркутск: Изд-во ИГУ, 2006.– 87 с.
20. Трофимов А. Б. Введение в квантовую химию: учеб. пособие / А.Б. Трофимов.– Иркутск: Изд-во ИГУ, 2013.– 192 с.
21. Мак-Вини Р. Квантовая механика молекул / Р. Мак-Вини, Б. М. Сатклиф.– М.: Мир, 1972.– 380 с.

22. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей / С. Фудзинага.— М.: Мир, 1983.— 461 с.
23. Эткинс П. Кванты: Справочник концепций / П. Эткинс.— М.: Мир, 1977.— 496 с.
24. Фларри Р. Квантовая химия. / Р. Фларри.— М.: Мир, 1985.— 472 с.
25. Майер И. Избранные главы квантовой химии: пер. с англ. / И. Майер.— М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014.— 384 с.
26. Абрикосов А. А. Методы квантовой теории поля в статистической физике / А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский.— М.: Физматгиз, 1962.— 443 с.
27. Бонч-Бруевич В. Л. Метод функций Грина в статистической механике / В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов.— М.: Физматгиз, 1961.— 312 с.
28. Марч Н. Проблема многих тел в квантовой механике: пер. с англ. / Н. Марч, У. Янг, С. Сампантхар.— М.: Мир, 1969.— 496 с.
29. Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел: пер. с англ. / Р. Маттук.— М.: Мир, 1969.— 366 с.
30. Мигдал А. Б. Теория конечных Ферми-систем и свойства атомных ядер. 2е изд., перераб. и доп. / А. Б. Мигдал.— М.: Наука, 1983.— 432 с.
31. Cederbaum L. S. Theoretical aspects of ionization potentials and photoelectron spectroscopy: A Green's function approach/ L. S. Cederbaum, W. Domke // Adv. Chem. Phys.— 1977.— Vol. 36.— P. 205-344.
32. Schirmer J. Beyond the random-phase approximation: a new approximation scheme for the polarization propagator / J. Schirmer // Phys. Rev. A.— 1982.— Vol. 26.— P. 2395-2416.

33. Schirmer J. New approach to the one-particle Green's function for finite Fermi systems / J. Schirmer, L. S. Cederbaum, O. Walter // *Phys. Rev. A.*– 1983.– Vol. 28.– P. 1237-1259.
34. von Niessen W. Computational methods for the one-particle Green's function / W. von Niessen, J. Schirmer, L. S. Cederbaum // *Comp. Phys. Rep.*– 1984.– Vol. 1.– P. 57-125.
35. Weikert H.–G. Block Lanczos and many-body theory: Application to the one-particle Green's function / H.–G. Weikert, H.–D. Meyer, L. S. Cederbaum, F. Tarantelli // *J. Chem. Phys.*– 1996.– Vol. 104.– P.7122-7138.
36. Angonoa G. Theoretical K-shell ionization spectra of N₂ and CO by a fourth-order Green's function method / G. Angonoa, O. Walter, J. Schirmer // *J. Chem. Phys.*– 1987.– Vol. 87.– P. 6789-6801.
37. Schirmer J. On Green's function calculations of the static self-energy part, the ground state energy and expectation values / J. Schirmer, G. Angonoa // *J. Chem. Phys.*– 1989.– Vol. 91.– P. 1754-1760.
38. Cederbaum L. S. Correlation effects in the ionization of molecules: Breakdown of the molecular orbital picture / L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, W. von Niessen // *Adv. Chem. Phys.*– 1986.– Vol. 65.– P. 115-159.
39. Trofimov A. B. Photoelectron spectra of the nucleobases cytosine, thymine and adenine / A. B. Trofimov, J. Schirmer, V. B. Kobychiev, et al. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*– 2006.– Vol. 39, No. 2.– P. 305-326.
40. Zaytseva I. L. Theoretical and experimental study of valence-shell ionization spectra of guanine / I. L. Zaytseva, A. B. Trofimov, J. Schirmer, et al. // *J. Phys. Chem. A.*– 2009.– Vol. 113, Iss. 52.– P. 15142-15149.

41. Holland D.M.P. A study of the valence shell electronic structure of uracil and the methyluracils / D.M.P. Holland, A.W. Potts, L. Karlsson, et al. // Chem. Phys.— 2008.— Vol. 353.— P. 47-58.
42. Парлетт Б. Симметричная проблема собственных значений: пер. с англ. / Б. Парлетт.— М.: Мир, 1983.— 384 с.
43. Уоткинс Д. Основы матричных вычислений: пер. с англ. / Д. Уоткинс.— М.: Бином, 2006.— 664 с.
44. Уилкинсон Дж. Х. Алгебраическая проблема собственных значений: пер. с англ. / Дж. Х. Уилкинсон.— М.: Наука, 1970.— 564 с.
45. Cederbaum L. S. Many-body theory of core holes / L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer // Phys. Rev. A.— 1980.— Vol. 22.— P. 206-222.
46. Plekan O. X-ray spectroscopy of heterocyclic biochemicals: xanthine, hypoxanthine, and caffeine / O. Plekan, V. Feyer, R. Richter, et al. // J. Phys. Chem. A.— 2012.— Vol. 116.— P. 5653-5664.
47. Feyer V. Comprehensive core-level study of the effects of isomerism, halogenation, and methylation on the tautomeric equilibrium of cytosine / V. Feyer, O. Plekan, A. Kivimäki, et al. // J. Phys. Chem. A.— 2011.— Vol. 115.— P. 7722-7733.
48. Plekan O. A theoretical and experimental study of the near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) and X-ray photoelectron spectra (XPS) of nucleobases: Thymine and adenine / O. Plekan, V. Feyer, R. Richter, et al. // Chem. Phys.— 2008.— Vol. 347.— P. 360-375.
49. Dunning T. H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / T. H. Jr. Dunning // J. Chem. Phys.— 1989.— Vol. 90.— P. 1007-1023.

50. Woon D. E. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon / D. E. Woon, T. H. Jr. Dunning // J. Chem. Phys.– 1993.– Vol. 98.– P. 1358-1371.
51. Becke A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. Becke // J. Chem. Phys.– 1993.– Vol. 98.– P. 5648-5652.
52. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. Parr // Phys. Rev. B.– 1988.– Vol. 37.– P. 785-789.
53. Hehre W. J. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules / W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople // J. Chem. Phys.– 1972.– Vol. 56.– P. 2257-2261.
54. Hughes M. N. The Inorganic Chemistry of Biological Processes / M. N. Hughes.– New York: John Wiley & Sons, 1981.– 348 pp.
55. Hurst D. T. An Introduction to the Chemistry and Biochemistry of Pyrimidines, Purines and Pteridines / D. T. Hurst.– New York: Wiley, 1980.– 266 pp.
56. Stryer L. Biochemistry / L. Stryer.– New York: Freeman W. H. and Company, 1988.– 1136 pp.
57. Miyakawa S. The Cold Origin of Life: B. Implications Based on Pyrimidines and Purines Produced From Frozen Ammonium Cyanide Solutions / S. Miyakawa, H. J. Cleaves, S. L. Miller // Origins of Life and Evolution of the Biosphere.– 2002.– Vol. 32, Iss. 3.– P. 209-218.
58. Stoks P. G. Basic nitrogen-heterocyclic compounds in the Murchison meteorite / P. G. Stoks, A. W. Schwartz // Geochimica et Cosmochimica Acta.– 1982.– Vol. 46, Iss. 3.– P. 309-315.

59. Biaggioni S. Caffeine and theophylline as adenosine receptor antagonists in humans / S. Biaggioni, P. A. Puckett, C. Arzubiaga // *J. Pharmacol. Exp. Ther.*– 1991.– Vol. 258, No. 2.– P. 588-593.
60. de Vries M. S. Gas-Phase Spectroscopy of Biomolecular Building Blocks / M. S. de Vries, P. Hobza // *Ann. Rev. Phys. Chem.*– 2007.– Vol. 58, No. 2.– P. 585-612.
61. Hush N. S. Ionization potentials and donor properties of nucleic acid bases and related compounds / N. S. Hush, A. S. Cheung // *Chem. Phys. Lett.*– 1975.– Vol. 34, Iss. 11.– P. 11-13.
62. Dougherty D. Photoelectron spectroscopy of some biological molecules / D. Dougherty, E. S. Younathan, R. Voll, et al. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*– 1978.– Vol. 13, Iss. 3.– P. 379-393.
63. Alò D. Electronic structure of xanthine and its biological methyl derivatives by u.v. photoelectron spectroscopy / D. Alò, I. Fragala, G. Granozzi, E. Tondello // *Spectrochim. Acta.*– 1978.– Vol. 34A, Iss. 12.– P. 1235-1238.
64. Lin J. Ultraviolet photoelectron studies of the ground-state electronic structure and gas-phase tautomerism of hypoxanthine and guanine / J. Lin, C. Yu, S. Peng, et al. // *J. Phys. Chem.*– 1980.– Vol. 84, Iss. 9.– P. 1006-1012.
65. Peeling J. ESCA spectra and molecular charge distributions for some pyrimidine and purine bases / J. Peeling, F. E. Hruska, N. S. McIntyre // *Can. J. Chem.*– 1978.– Vol. 56, No. 11.– P. 1555-1561.
66. Edwards H.G.M. Raman spectroscopic characterisations and analytical discrimination between caffeine and demethylated analogues of pharmaceutical relevance / H.G.M. Edwards, T. Munshi, M. Anstis // *Spectrochim. Acta.*– 2005.– Vol. 61A, Iss. 7.– P. 1453-1459.

67. Gunasekaran S. Vibrational spectral investigation on xanthine and its derivatives—theophylline, caffeine and theobromine / S. Gunasekaran, G. Sankari, S. Ponnusamy // *Spectrochim. Acta.*— 2005.— Vol. 61A, Iss. 1-2.— P. 117-127.
68. Fernández-Quejo M. Theoretical calculations and vibrational study of hypoxanthine in aqueous solution / M. Fernández-Quejo, M. de la Fuente, R. Navarro // *J. Molec. Struct.*— 2005.— Vol. 744–747.— P. 749-757.
69. Uzun F. Molecular structures and vibrational frequencies of xanthine and its methyl derivatives (caffeine and theobromine) by ab initio Hartree–Fock and density functional theory calculations / F. Uzun, A. Sağlam, V. Güçlü // *Spectrochimica Acta.*— 2007.— Vol. 67A, Iss. 2.— P. 342-349.
70. Feyer V. Photoion mass spectroscopy and valence photoionization of hypoxanthine, xanthine and caffeine / V. Feyer, O. Plekan, R. Richter, M. Coreno, K. C. Prince // *Chem. Phys.*— 2009.— Vol. 358, Iss. 1-2.— P. 33-38.
71. Farrokhpour H. Theoretical study of valence photoelectron spectra of hypoxanthine, xanthine, and caffeine using direct symmetry-adapted cluster/configuration interaction methodology / H. Farrokhpour, F. Fathi // *J. Comput. Chem.*— 2011.— Vol. 32, Iss. 11.— P. 2479-2491.
72. Ramaekers R. Matrix-Isolation FT-IR Study and Theoretical Calculations of the Hydrogen-Bond Interaction of Hypoxanthine with H₂O / R. Ramaekers, A. Dkhissi, L. Adamowicz, G. Maes // *J. Phys. Chem. A.*— 2002.— Vol. 106, Iss. 18.— P. 4502-4512.
73. Kondratyuk I.V. Prototropic molecular–zwitterionic tautomerism of xanthine and hypoxanthine / I.V. Kondratyuk, S. P. Samijlenko, I. M. Kolomiets, D. M. Hovorun // *J. Molec. Struct.*— 2000.— Vol. 523, Iss. 1–3.— P. 109-118.

74. Hernández B. Tautomerism of Xanthine Oxidase Substrates Hypoxanthine and Allopurinol / B. Hernández, F. J. Luque, M. Orozco // J. Org. Chem.—1996.— Vol. 61, Iss. 17.— P. 5964-5971.
75. Shukla M. K. Theoretical Study of Proton Transfer in Hypoxanthine Tautomers: Effects of Hydration / M. K. Shukla, J. Leszczynski // J. Phys. Chem. A.—2000.— Vol. 104, Iss. 13.— P. 3021-3027.
76. Civcir P. U. AM1 and PM3 study of tautomerism of xanthine in the gas and aqueous phases / P. U. Civcir // J. Molec. Struct.:THEOCHEM.—2001.— Vol. 545, Iss. 1–3.— P. 7-15.
77. Costas M. E. Density Functional Study of the Neutral Hypoxanthine Tautomeric Forms / M. E. Costas, R. Acevedo-Chávez // J. Phys. Chem. A.—1997.— Vol. 101, Iss. 44.— P. 8309-8318.
78. Gerega A. UV-Induced Oxo \rightarrow Hydroxy Unimolecular Proton-Transfer Reactions in Hypoxanthine / A. Gerega, L. Lapinski, M. J. Nowak, H. Rostkowska // J. Phys. Chem. A.—2006.— Vol. 110, Iss. 34.— P. 10236-10244.
79. Shukla M. K. Electronic Spectra, Excited-State Geometries, and Molecular Electrostatic Potentials of Hypoxanthine: A Theoretical Investigation / M. K. Shukla, J. Leszczynski // J. Phys. Chem. A.—2003.— Vol. 107, Iss. 29.— P. 5538-5543.
80. Core relaxation effects in molecular photoionization / J. Schirmer, M. Braunstein, M.-T. Lee, V. McKoy // VUV and soft X-ray photoionization / Becker, U., Shirley, D. A., Eds.; Plenum: New York, 1996; pp 105–133.

Учебное пособие
Трофимов Александр Борисович
Сошников Дмитрий Юльевич

**Квантовохимические расчеты спектров биомолекул.
Часть I. Фотоэлектронные спектры валентного и остовного
диапазонов**

Учебное пособие
Направления 04.04.01 – Химия (магистратура)
03.04.02 – Физика (магистратура)

Компьютерный набор Трофимов А. Б., Сошников Д. Ю.

Подписано в печать 24 декабря 2015 г.

Отпечатано ООО «Издательство «Аспринт»
664003, ул. Сухэ-Батора, 18, оф. 67

Бумага офсетная, формат 60 x 90 1/16
Печать трафаретная, усл. печ. л. 8,25
тираж 100 экз. Заказ № 1028