

А.В. Глушков

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЫ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Представлены результаты расчета спектроскопических характеристик: вероятностей переходов, сил осцилляторов дипольных переходов в спектре молекулы формальдегида в области вакуумного ультрафиолета, уточняющие ранее полученные теоретически и экспериментально соответствующие данные. Расчет выполнен в рамках метода уравнений движения с учетом важнейших корреляционных эффектов по ранее предложенной и апробированной методике. Представленные данные (некоторые из них получены впервые) могут быть использованы в ряде приложений, включая оптику атмосферы,

**Введение.** Формальдегид входит в качестве примеси в состав земной атмосферы, а также атмосфер других планет. Значительный интерес к изучению его спектроскопических характеристик был стимулирован недавним обнаружением формальдегида в межзвездных пылевых скоплениях [1], а также некоторыми необычными особенностями спектра и его параметров в области вакуумного ультрафиолета [2–13]. Известно, что изучение фотохимических реакций и их механизмов карбонильных соединений имеет непосредственное отношение к задаче расчета и исследования природы возбужденных состояний органических молекул, в частности молекулы формальдегида [10]. Фактически формальдегид является важным прототипом органических молекул для изучения особенностей карбонильных соединений и многоатомных молекул вообще [10, 14]. Хотя молекула формальдегида уже рассматривалась в достаточно большом числе работ [1–14], однако и до сих пор некоторые значения спектроскопических параметров этой молекулы не являются надежно подтвержденными, а иные получены лишь теоретически и, к сожалению, экспериментально не проверены. Речь идет прежде всего о значениях сил осцилляторов целого ряда переходов. Для ридберговских серий очень необычным является распределение интенсивностей [12, 13]. Другая особенность спектра – отсутствие любой полосы, которую можно было бы связать с  $\pi \rightarrow \pi^*$  валентным переходом. Наши результаты показывают переход в  ${}^1A_1(\pi, \pi^*)$  состоянии с длиной волны 1265 Å и значением силы осциллятора  $f = 0,08$ . На это состояние сильное влияние оказывает взаимодействие между соседними  ${}^1A_1(2b_2npb_2)$  состояниями и валентным  $\pi^*$ -состоянием (см. более подробно [2]). Значительное внимание в настоящее время привлекают  ${}^1A_2$  и  ${}^3A_2$  непланарные возбужденные состояния формальдегида. К их интересным особенностям относится изменение в непланарной структуре при возбуждении в синглетное или триплетное  ${}^{1,3}A_2$  состояния [14]. Состояния  ${}^1A_2$  и  ${}^3A_2$  молекулы формальдегида ранее детально рассматривались в связи с важнейшим вопросом: действительно ли спин-поляризационные эффекты могут привести к возможному нарушению известного правила Гунда. Так, было показано, что спин-поляризационные эффекты почти идентичны для обоих состояний и, таким образом, практически не оказывают существенного влияния на энергию расщепления [10]. К одной из последних важных работ, посвященных  $H_2CO$ , относится работа [14], где в рамках приближения конфигурационного взаимодействия выполнен расчет ряда состояний, в частности  ${}^1A_2$  и  ${}^3A_2$ , возникающих при низколежащем возбуждении  $n-\pi^*$  в формальдегиде.

В настоящей статье приведены результаты расчета спектроскопических параметров: сил осцилляторов дипольных переходов в области вакуумного ультрафиолета спектра молекулы формальдегида, уточняющих ранее полученных теоретически и экспериментально данные; в частности, получены новые значения сил осцилляторов переходов в состояния  ${}^1A_1(\pi-\pi^*)_1B_1(\sigma-\pi^*)$ . Расчет выполнен в рамках метода уравнений движения [2, 15, 16] с эффективным учетом важнейших поляризационных эффектов, включая эффекты, определяемые так называемыми  $2p-2h$  (две частицы – две дырки) взаимодействиями, которые учтены в отличие, например, от работы [2] по предложенной и апробированной в [17–20] методике. Выбор метода расчета мотивирован ниже.

**Схема вычислений.** Задачи расчета различных спектроскопических характеристик молекул, в частности интенсивностей полюе в фотоэлектронных спектрах, определяемых, как известно, соответствующими сечениями фотоионизации, сил осцилляторов и интенсивностей переходов между состояниями различной мультиплетности, интеркомбинационных, ридберговских электронных переходов и т.д. относятся к числу актуальных и достаточно сложных задач [21]. До недавнего времени основная часть работ по электронным переходам в молекулах в основном посвящалась переходам в пределах валентной оболочки, в то время как ридберговские переходы по ряду известных причин достаточно полно не рассматривались. Эти переходы, происходящие, как правило, в вакуумно-ультрафиолетовой области спектра, не могут быть корректно описаны на основе расчетов в рамках традиционных априорных методов расчета с использованием практически возможных орбитальных базисов. В одной из первых работ по исследованию ридберговских переходов (рассматривались алифатические углеводо-

роды) приемлемые результаты расчета удалось получить за счет расширения орбитального базисного набора до оболочки с  $n = 2$  для водорода и с  $n = 3$  для углерода. При этом, однако, указанное расширение базиса привело к значительному увеличению трудоемкости расчета [21]. Между тем при исследовании все большего числа членов ридберговских серий расширение базисного набора должно учитывать все более и более высокие оболочки, в результате чего неэмпирические расчеты становятся чрезвычайно сложными, громоздкими, а используемая в полуэмпирических схемах эмпирическая оценка интегралов становится весьма сомнительной [3, 21]. Альтернативным в такой ситуации, по-видимому, следует считать предложенный в серии работ [2, 15, 16] метод уравнений движения, позволяющий непосредственно вычислять переходные моменты, вероятности и силы осцилляторов и т. д., избегая проблем, связанных с обычным вычислением (с необходимой точностью) волновых функций и полных энергий состояний молекул. В плане приложения метод с успехом использовался в расчетах различных спектроскопических характеристик неорганических (например,  $N_2$ , CO и т. д.) и органических ( $C_6H_6$  и т. д.) молекул [15, 16]. В последнее время, однако, его использование не было достаточно активным, что связано, вероятно, с некоторой ограниченностью свойств молекул, которые могут быть рассчитаны. Тем не менее интерес к нему недавно опять резко возрос в связи с успешным его применением в расчетах сил осцилляторов тяжелых атомов, а также в описании очень важного и тонкого эффекта несохранения четности в атомах [22]. Как показано ранее [15, 16], для достижения приемлемой точности расчета можно использовать достаточно ограниченные по объему базисы орбиталей, однако при этом требуется корректный учет таких важных корреляционных эффектов, как «давление континуума», энергетическая зависимость потенциала самосогласованного поля, эффекты, связанные с учетом так называемых  $2p-2h$  взаимодействий (2 частицы – 2 дырки) (см. [23–26]). Их учет по стандартной методике (в рамках теории возмущений) приводит к резкому усложнению вычислений [17, 27]. В [17–20] в рамках формализма функционала плотности была разработана эффективная процедура учета упомянутых эффектов путем использования соответствующих энергетически зависящих обменно-корреляционных псевдопотенциалов, применение которых в схеме метода уравнений движения позволяет адекватно учесть, например,  $2p-2h$  взаимодействия (см ниже) без увеличения объема вычислений и при сохранении приемлемой точности расчета. Такой модифицированный подход уже использовался в текстовом расчете спектра возбужденных состояний молекулы бензола, предварительном рассмотрении формальдегида и в ряде других задач и оказался достаточно эффективным [28] с точки зрения экономности и точности вычислений и сравнения с имеющимися надежными экспериментальными данными [13]. Остановимся кратко на некоторых существенных моментах метода. Согласно [2], оператор, генерирующий возбужденное состояние  $|\lambda\rangle$  молекулы из основного состояния  $|0\rangle$ , т.е.  $|\lambda\rangle = Q_\lambda^+ |0\rangle$ , является точным решением уравнения движения

$$\langle 0 | [\delta Q_\lambda, H, Q_\lambda^+] | 0 \rangle = \omega_\lambda \langle 0 | [\delta Q_\lambda, Q_\lambda^+] | 0 \rangle, \quad (1)$$

где  $\omega_\lambda$  – частота перехода; амплитуды  $Q_\lambda^+$  – элементы матрицы перехода для возбуждения  $|0\rangle \rightarrow |\lambda\rangle$ , двойной коммутатор определяется как  $2[A, H, B] = [A, [H, B]] + [[A, H], B]$ , с учетом в  $Q_\lambda^+$  возбуждений типа 1 частица – 1 дырка ( $1 p-1 h$ ), уравнение (1) можно свести к матричному уравнению для амплитуд  $\{Y_{m\gamma}\}, \{Z_{m\gamma}\}$ :

$$\begin{bmatrix} A & B \\ -B^* & A^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y(\lambda) \\ Z(\lambda) \end{bmatrix} = \omega_\lambda \begin{bmatrix} D & 0 \\ 0 & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y(\lambda) \\ Z(\lambda) \end{bmatrix}, \quad (2)$$

(элементы матриц  $A, B, D$  детально описаны в [2, 16]), которые определяют момент перехода  $M_{0\lambda}$ :

$$M_{0\lambda} = V \sqrt{2} \sum_{m\gamma} [Y_{m\gamma}^*(\lambda) M_{m\gamma} + Z_{m\gamma}^*(\lambda) M_{m\gamma}], \quad (3)$$

и силу осциллятора перехода  $|0\rangle - |\lambda\rangle$ :

$$f_{0\lambda} = \frac{2}{3} G \omega_\lambda M_{0\lambda}^2, \quad (4)$$

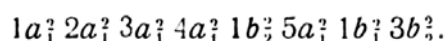
где  $G$  – фактор вырождения;  $M_{m\gamma}$  – частично-дырочный матричный элемент  $M$ . Приемлемая точность расчета в рамках метода достигается при ограниченном объеме орбитального базиса за счет корректного рассмотрения указанных выше корреляционных эффектов и, в частности,  $2p-2h$  взаимодействий. Учет  $2p-2h$  компонент в  $Q_\lambda^+$  эквивалентен перенормировке матриц в (2) в зависимости от  $\omega$ , и согласно [17–20] сводится к появлению в матричных элементах весового множителя  $a(r) = [1 - \Sigma(r)]^{-1}$ ,

где

$$\Sigma(r) = -0,254 [0,328\rho^{1/3}(r) + 0,204\rho^{1/3}(r)/(1 + 18,376\rho^{1/3}(r))] \quad (5)$$

( $\rho$  — электронная плотность). С целью упрощения расчета без потери точности  $a(r)$  можно заменить величиной  $a(0)$  в соответствии с хорошо известной и детально обоснованной в теории атомного фотоэффекта процедурой, базирующейся на приближении случайных фаз с обменом (см. [29]). Приведем результаты расчета сил осцилляторов важных дипольных электронных переходов в молекуле формальдегида.

**Результаты расчета.** Электронная конфигурация молекулы формальдегида в основном состоянии имеет вид



Выбранная для расчета геометрия молекулы соответствует общепринятой экспериментальной геометрии для основного состояния [12]. В расчете использовался  $[3s2p/1s]$  валентный базис гауссовских функций (контрактированных), к которым добавлялись диффузные гауссовские базисные функции (детали выбора и полное описание базиса см. в [2]). Отметим лишь, что искомый базис позволяет адекватно описывать переходы в валентной оболочке молекулы, а также переходы в первые члены ридберговских серий. Наличие в базисе ридберговских компонент определяется тем, что без них невозможно корректное описание валентных и ридберговских конфигураций, ответственных за некоторые особенности в спектре формальдегида.

Таблица 1

Силы осцилляторов дипольных переходов в молекуле формальдегида

Состояние	Переход	$f$ [2]	$f$ (наши результаты)	$f^{\text{эксп}}$ [2, 12, 13]
$^1A_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,10	0,08	—
$^1B_1$	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0,002	0,0016	—
$^1B_2$	$n \rightarrow 3s$	0,020	0,017	0,028
$^1B_1$	$\pi \rightarrow 3s$	0,060	0,046	—
$^1B_1$	$\pi \rightarrow 3pa_1$	0,020	0,017	—
$^1B_2$	$n \rightarrow 3pa_1$	0,040	0,034	0,032
$^1A_1$	$n \rightarrow 3pb_2$	0,050	0,038	0,017
$^1A_1$	$n \rightarrow 4pb_2$	0,004	0,003	—
$^1B_2$	$n \rightarrow 4pa_1$	0,040	0,034	0,032

В табл. 1 приведены рассчитанные значения сил осцилляторов рассмотренных дипольных переходов вместе с некоторыми аналогичными данными (с целью сравнения) из [2], а также рекомендованными экспериментальными значениями (см. [2, 12–14]). Вычисленное значение силы осциллятора для  $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$  ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ ) перехода согласуется с значением из [2] и соответствует слабому поглощению при 1340–1430 Å (8,7–9,4 эВ). Это — единственный переход в валентной оболочке отмеченный в наблюдаемом спектре ниже 2 000 Å. Наиболее необычной особенностью спектра формальдегида является переход в  $^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ , который экспериментально не наблюдался ни в спектре электронного рассеяния, ни в спектре поглощения. Рекомендуемое нами значение  $f$  для этого перехода несколько меньше, чем в [2]. Отметим, что указанное состояние относится к состояниям типа валентных с некоторой примесью ридберговских черт из-за взаимодействия с соседними ридберговскими состояниями. Среди ридберговских переходов отметим  $^1B_2(2b_23pa_1)$ ,  $^1B_2(2b_24pa_1)$  состояния, силы осцилляторов переходов в которые согласуются с экспериментальными значениями. Аналогично для  $^1A_1(n \rightarrow 3pb_2)$  эффективный учет взаимодействия с  $^1A_1(2b_2ndb_2)$  состояниями позволяет получить  $f = 0,038$  (экспериментальное значение  $f^{\text{эксп}} = 0,017$ ). Для перехода в  $^1A_1(2b_24pb_2)$  состояние  $f^{\text{эксп}}$  отсутствует, рекомендуемое нами значение  $f$  равно 0,003. Что касается переходов в ридберговские состояния, сходящиеся ко второму потенциалу ионизации, а именно состояния  $^1B_1(\pi \rightarrow 3s)$  и  $^1B_1(\pi \rightarrow 3pa_1)$ , то полученные для них значения сил осцилляторов несколько меньше, чем рекомендованные в [2], и, по-видимому, более точные. Табл. 2 содержит данные по энергиям возбуждения рассмотренных состояний, полученные на основе расчета различными методами: в многоконфигурационном приближении, в рамках настоящего подхода, методом уравнений движения [2, 4, 16] (с учетом электронно-дырочных эффектов согласно методике работы [2]), а также экспериментальные значения [7, 10–14].

Энергии возбуждений (вертикальные) в молекуле формальдегиде (см, текст)

Состояние	Переход	$\Delta E$ [2]	$\Delta E$ [4]	$\Delta E$ (наши результаты)	$\Delta E^{\text{эксп}}$ [7,10-14]
${}^1A_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	10,10	9,90	9,80	—
${}^1B_1$	$\sigma \rightarrow \pi^*$	9,19	9,03	9,01	9,00
${}^1B_2$	$n \rightarrow 3s$	7,28	7,38	7,13	7,08
${}^1B_1$	$\pi \rightarrow 3s$	11,20	—	10,98	—
${}^1B_1$	$\pi \rightarrow 3pa_1$	12,20	—	11,96	—
${}^1B_2$	$n \rightarrow 3pa_1$	8,12	8,39	7,96	8,14
${}^1A_1$	$n \rightarrow 3pb_2$	8,15	8,11	7,90	7,97
${}^1A_1$	$n \rightarrow 4pb_2$	9,40	—	9,21	9,58
${}^1B_2$	$n \rightarrow 4pa_1$	9,55	—	9,42	9,63

Как видно из табл. 2, значения длин волн рассмотренных переходов, полученные в данной статье, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Для первых пяти переходов значения энергии переходов являются более точными, чем аналогичные значения, полученные на основе расчетов [2, 4]. Заметим, что приведенные в табл. 2 энергии переходов, рассчитанные в многоконфигурационном приближении [4], несколько хуже согласуются с экспериментом, чем, скажем, настоящие значения, вследствие достаточно ограниченного учета дополнительных конфигураций. Недавно выполненный расчет методом наложения конфигураций [14] энергий расщепления состояния  ${}^{1/3}A_2(n-\pi^*)$  (синглет-триплетного расщепления) с достаточно корректным учетом конфигурационного взаимодействия позволил воспроизвести экспериментальное значение энергии с точностью  $\delta = 0,001$  а. е., а именно  $\Delta E = 0,012$  а. е. (экспериментальное значение  $\Delta E = 0,011$  а. е.). Для сравнения приведем также энергии расщепления, рассчитанные в [2]  $\Delta E = 0,021$  а. е. и в настоящей статье  $\Delta E = 0,019$  а. е. Одна из причин такой ситуации — различное воздействие корреляционных эффектов на синглетные и триплетные термы. Как показал настоящий расчет, учет корреляционных эффектов, в частности энергетической зависимости потенциала самосогласованного поля, связанных с так называемыми  $2p-2h$  (см. выше) взаимодействиями, оказывается чрезвычайно важным в смысле точности расчета длин волн переходов. Учет  $2p-2h$  эффектов на 15–30% улучшил согласие расчетных и экспериментальных значений энергий переходов. Поскольку сила осциллятора согласно (4) пропорциональна частоте перехода  $n$ , кроме того, эффекты, связанные с  $2p-2h$  взаимодействиями, приводят к перенормировке частично дырочного матричного элемента, то учет корреляционных эффектов (в схеме формализма метода уравнений движения речь идет о частично дырочных корреляциях) оказывается очень важным для получения значений сил осцилляторов переходов, находящихся в очень хорошем согласии с экспериментальными значениями. Учет искомым корреляционных эффектов улучшает согласие расчетных и экспериментальных значений сил осцилляторов на ~ 10–25% (в частности, для переходов, исследованных экспериментально). Хотя для некоторых переходов (в частности  ${}^1B_2n-3pa_1$ ,  ${}^1B_2n-4pa_1$ ) согласие силы осциллятора с соответствующим экспериментальным значением, получилось очень хорошее, для переходов, например,  ${}^1B_2n-3s$ ,  ${}^1A_1n-3pb_2$ , рассчитанные в настоящей статье значения  $f$  менее согласуются с экспериментальными. Одна из причин этого обстоятельства связана с процедурой учета  $2p-2h$  компонент в матрице перехода  $Q_{\lambda}^+$ . Дело в том, что в строгом расчете в матричных элементах должен присутствовать множитель  $a(r)$  (5), который в проведенном расчете заменялся величиной  $a(0)$  в соответствии с известной в теории атомного фотоэффекта процедурой (см. выше). В заключение отметим, что в [14] рассчитывались разности энергии  $\Delta E$  синглетного и триплетного  ${}^{1/3}A_2(n\pi^*)$  состояний  $H_2CO$  в приближении конфигурационного взаимодействия, а также различные вклады в  $\Delta E$  (энергия электрон-ядерного, электрон-электронного взаимодействия и т. д.) в зависимости от расстояния между ядрами C и O ( $R_{CO}$ ). Не вдаваясь в детали поведения искомым вкладов  $\Delta E$ , укажем лишь, что рассчитанная с помощью настоящего метода зависимость  $\Delta E(R_{CO})$  практически полностью аналогична  $\Delta E(R_{CO})$  [14] (см. также [30]), уступая последней только в точности (см. цифры для  $\Delta E$ , приведенные выше).

Автор выражает глубокую благодарность профессору Р.Дж. Бойду за присылку репринтов последних своих статей, в частности, [14, 30].

1. Snyder L.E., Buhl D., Zuckerman B., Palmer P. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. № 5. P. 679–682.
2. Yeager D.L., Mc Coy V. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 7. P. 2714–2716.

3. Флайгер У. Структура и динамика молекул. М.: Мир, 1982. Т. 2. 872 с.
4. Whitten J. L. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. № 10. P. 5438–5463.
5. Dunning T. H. Jr. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. № 7. P. 2823–2828.
6. Langhoff P. W., Langhoff S. R., Corcoran C. T. // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. № 5. P. 1722–1729.
7. Van Dijk J. M. F., Kemper M. I. H., Kerp J. H. M., Buck H. M. // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. № 7. P. 2453–2462.
8. Kollmar H., Staemmler V. // *Theoret. Chim. Acta.* 1978. V. 48. № 2. P. 223–228.
9. Bell S. // *Mol. Phys.* 1979. V. 37. № 1. P. 255–264.
10. Turro N. J., Farrington G. L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 12. P. 6051–6060.
11. Aclams G. F., Bent G. D., Bartlett R. J., Purvis G. D. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. № 2. P. 834–840.
12. Jensen P., Bonker P. R. // *J. Mol. Spectroscop.* 1982. V. 94. № 1. P. 114–121.
13. Clouthier D. J., Ramsay D. A. // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1983. V. 34. № 1. P. 31–63.
14. Darvesh K. V., Boyd R. J. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. № 10. P. 5638–5643.
15. Shibuya T., МсКой V. // *Phys. Rev.* 1970. V. A2. № 7. P. 2208–2214.
16. Rose J., Shibuya T., МсКой V. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58. № 1. P. 74–79.
17. Глушков А. В. // *Журн. структ. химии.* 1988. Т. 29. № 4. С. 3–10.
18. Глушков А. В. // *Оптика и спектроскопия.* 1989. Т. 66. № 6. С. 1298–1301.
19. Глушков А. В. // *Журн. физич. химии.* 1989. Т. 63. № 11. С. 3072–3074.
20. Глушков А. В. // *Журн. прикладн. спектроскопии.* 1990. Т. 52. № 2. С. 297–299.
21. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж. Сигала. М.: Мир, 1982. Т. 2. С. 320.
22. Botham C. P., Marlenesson A.-M., Sanders P. G. H. // *In: Relativistic effects in atoms, molecules and solids*/Ed. Malli E. Proc. NATO Adv. Study inst. Vancouver. 1981.
23. Иванов Л. Н., Lelockov V. S. // *Com. Mod. Phys. D.: At. Mol. Phys.* 1985. V. 4. P. 169–184.
24. Иванов Л. Н. // *Автореферат дис ... докт. физ.-мат. наук. М., 1985.*
25. Иванова Е. П., Иванов Л. Н., Kramida A. E., Glushkov A. V. // *Phys. Scripta.* 1985. V. 32. № 4. P. 513–524.
26. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. Н. Марча, В. Лундквиста. М.: Мир, 1987. С. 400.
27. Цюликке Л. Квантовая химия. М.: Мир, 1976. С. 512.
28. Глушков А. В. // *Журн. физич. химии.* 1990. Т. 64. № 12. С. 3100–3103.
29. Амусья М. Я. Атомный фотоэффект. М.: Наука, 1987. С. 272.
30. Darvesh K. V., Boyd R. J. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 9. P. 5329–5336.

Одесский гидрометеорологический институт

Поступила в редакцию  
11 декабря 1990 г.

**A. V. Glushkov. Theoretical Determination of Spectroscopic Parameters of the Formaldehyde Molecules.**

Calculational data on such spectroscopic parameters as the transition probability, oscillator strength of the dipole transitions in the vacuum UV spectrum of the formaldehyde molecule are presented. These results correct earlier obtained theoretical and experimental data. The calculations were made using motion equations and taking into account most important correlation effects following the earlier suggested and tested scheme. The data presented in the paper (some were obtained for the first time) can be useful for certain applications including the atmospheric optics.