



8. Высокочастотные пассивные элементы фирмы Murata. URL: <http://www.murata.com/products/microwave/index.html> (дата обращения: 09.04.2014).
9. Система проектирования электронных схем Advanced Design System. URL: <http://www.home.agilent.com/ru/pc-1297113/advanced-design-system-ads?&cc=RU&lc=rus> (дата обращения: 07.04.2014).
10. Spice-модель высокочастотного биполярного транзистора BFU730F фирмы NXP. URL: [http://www.nxp.com/documents/spice\\_model/spice\\_BFU730F.prm](http://www.nxp.com/documents/spice_model/spice_BFU730F.prm) (дата обращения: 07.04.2014).
11. S-параметры пассивных элементов фирмы Murata. URL: [http://www.murata.com/products/design\\_support/lib/index.html#tab](http://www.murata.com/products/design_support/lib/index.html#tab) (дата обращения: 07.04.2014).
12. Ollivier P. M. Microwave YIG-Tuned Transistor Oscillator Amplifier Design Application to C Band // IEEE Journal of Solid-State Circuits. 1972. Vol. SC-7, № 1. February. P. 54–60.

УДК 539.182/184, 519.677

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

М. К. Березин, М. Л. Чернавина,  
А. В. Новоселова, В. И. Березин

Саратовский государственный университет  
E-mail: nusena1975@mail.ru; berezin@sgu.ru



Описаны алгоритмы для колебательного анализа возбужденных электронных состояний молекул и вычисления изменения геометрии молекулы при электронном возбуждении. Алгоритмы реализованы в виде специальных программ. Описаны исходные данные программ. Все исходные данные для комплекса формируются на основе решения задач молекулярной динамики в рамках квантовых моделей. Разработаны алгоритмы решения обратной вибронной задачи, которые позволяют оценивать частоты нормальных колебаний, потенциальные функции в возбужденных электронных состояниях и вычислять изменение геометрии молекулы при электронном возбуждении. Представлена блок-схема программного комплекса и приведен численный пример.

**Ключевые слова:** колебательный анализ, электронное возбуждение, молекулярная динамика, квантовая модель, спектроскопия, поглощение, квантовомеханическое силовое поле.

### Numerical Simulation of Vibronic Spectra for Polyatomic Molecules

М. К. Berezin, М. L. Chernavina,  
А. V. Novoselova, V. I. Berezin

Algorithms for vibrational analysis of the excited electronic states of molecules and calculations of molecular structure at electronic excitation are described. Algorithms are realized in the form of special programs. Basic data of programs are described. All initial data for this complex are formed on the basis of the molecular dynamics and quantum models. Solution algorithms of the inverse vibronic task allowing to estimate frequencies of normal modes, force fields in the raised electronic conditions and to calculate molecular geometry changes at electronic excitation are developed. The flowchart of a program complex is submitted and the numerical example is given.

**Key words:** stable algorithm for calculation, normal mode analysis, electronic excited states, molecular dynamics, quantum model, vibronic spectroscopy, absorption spectra, quantum-mechanical force fields.

### Введение

Решение прямых и обратных вибронных задач проводится с целью получения информации о спектральных и структурных параметрах молекул непосредственно из экспериментальных вибронных спектров. К числу таких параметров относятся частоты нормальных колебаний и потенциальные функции в возбужденных электронных состояниях, изменение геометрии молекулы при электронном возбуждении, производные от момента перехода по нормальным координатам, характеризующие эффекты электронно-колебательного взаимодействия и элементы матрицы Душинского, оценивающие «перепутывание» нормальных координат при электронном возбуждении [1]. Все указанные параметры могут быть вычислены, как показано в [2], в рамках квантовых моделей при решении прямой вибронной задачи с помощью комплекса программ с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности (DFT-методов). Однако приближенность квантовых моделей не позволяет рассчитывать эти параметры с точностью, достаточной для удовлетворительной интерпретации экспериментальных вибронных спектров. В связи с этим в программном комплексе предусмотрен ряд процедур, с помощью которых в интерактивном режиме возможно уточнение параметров исходной модели с целью получения лучшего согласия с экспериментом. Описание этих процедур и является целью данной работы.



## 1. Частоты колебаний и силовые поля

Частоты нормальных колебаний в возбужденных электронных состояниях могут быть оценены с повышенной точностью теми же методами, что и для основных электронных состояний – методами переноса масштабирующих множителей [3], методом частотных сдвигов [4] или с помощью частотных масштабирующих функций [5]. Наличие таких уточненных частот колебаний позволяет провести масштабирование квантовомеханического силового поля исходной модели и оценить эффективное силовое поле молекулы [5] в возбужденном электронном состоянии в зависимых естественных координатах.

## 2. Изменение геометрии молекулы при электронном возбуждении

Наиболее важным параметром обратной вибронной задачи является изменение геометрии молекулы при электронном возбуждении  $\Delta S$ . От этого параметра, как показано в [6], зависят смещения нормальных координат  $d_i$ , приведенные смещения  $\Delta_i$  и, следовательно, интенсивности вибронных полос, т.е. вид самого спектра. Геометрия молекулы в возбужденном электронном состоянии может быть оценена из вращательной структуры вибронных полос. Однако число таких данных в настоящее время ограничено. Кроме этого, для расчета изменения геометрии нужно знать и геометрию молекулы в основном электронном состоянии. Но суть проблемы состоит в том, что интенсивности вибронных полос очень чувствительны к малейшим изменениям геометрии, и эти изменения могут лежать для длин связей в интервале сотых-тысячных долей ангстрема, а для углов – десятых долей градуса. Такую точность в оценке геометрии многоатомных молекул, лишь за некоторыми исключениями, не обеспечивает ни один из методов структурного анализа. Поэтому оценка изменения геометрии многоатомных молекул в возбужденных состояниях представляет собой самостоятельную задачу вибронной спектроскопии.

В рамках программного комплекса [6] эта задача может быть решена в три этапа. На первом этапе решается прямая вибронная задача – вычисляются  $d_i$ ,  $\Delta_i$  и интенсивности вибронных полос в спектре поглощения. Как показывает расчетная практика, вычисленный вибронный спектр согласуется с экспериментальным качественно. Однако такого согласия достаточно, чтобы установить знаки смещений нормальных координат  $d_i$ .

На втором этапе в матрицу частотных интервалов NU3 из [6] вводятся частоты основных прогрессий, комбинационных тонов и соответствующие относительные экспериментальные интенсивности. Затем проводится вариация смещений нормальных координат  $d_i$ , которые являются исходными параметрами задачи в программе ABSORP, с целью получения согласия вычисленных и опытных относительных интенсивностей.

На третьем этапе согласие с экспериментом оценивается количественно по минимальному средне-квадратичному отклонению вычисленных интенсивностей от опытных в прогрессиях. Отдельный анализ прогрессий обусловлен тем, что основная структура вибронного спектра формируется за счет прогрессий нормальных колебаний, имеющих наибольшие смещения нормальных координат  $d_i$ . Для этих целей создана специальная программа VIBROPROG автоматического расчета смещений нормальных координат по опытным интенсивностям полос в прогрессиях с последующим вычислением изменения геометрии молекулы  $\Delta S$  при электронном возбуждении

$$\Delta S = L'd, \quad (1)$$

где  $L'$  – форма колебаний в возбужденном электронном состоянии.

Основные исходные данные программы такие же, как в программном комплексе [6]. Дополнительно используются две матрицы:  $L'$  – матрица форм колебаний в возбужденном состоянии и матрица IEXPAВ – опытных интегральных интенсивностей линий в прогрессиях спектра поглощения. В верхней строке этой матрицы указываются номера колебаний из списка частот колебаний молекулы  $\omega_{02}$  или  $\omega_{01}$ , для которых ниже в матрице указываются интенсивности линий в прогрессиях. Номер колебания несет в себе еще и информацию о знаке смещения нормальной координаты для данного колебания, который устанавливается по результатам решения прямой вибронной задачи. Если в исходном расчете смещение  $d_i$  оказалось отрицательным, то в матрице IEXPAВ номер колебания должен быть отрицательным. Матрица  $L'$  вычисляется при масштабировании квантово-механического силового поля в возбужденном состоянии.

Автоматизированный расчет смещений нормальных координат основан на следующем алгоритме. Сначала по опытной интенсивности основного тона  $\omega$  вычисляется в приближении одномерного осциллятора начальное смещение



$d_0$ , затем создается с определенным шагом диапазон значений  $d_1, d_2 \dots$  больших и меньших  $d_0$ . Для всех значений  $d$  из диапазона проводится расчет интенсивностей линий в прогрессиях данного колебания, но уже с учетом эффекта Душинского. Лучшим выбирается то значение  $d_j$ , которое дает минимальное среднеквадратичное отклонение ( $\sigma$ ) вычисленных интенсивностей от опытных в прогрессии. Эти значения  $d_i$  выводятся на печать в матрице  $d01$  для исследуемых колебаний, а вычисленные интенсивности линий в прогрессиях при оптимальных  $d_i$  печатаются в матрице результатов RES, где сравниваются с опытными интенсивностями. Ниже представлен с целью иллюстрации фрагмент модельного расчета с числом колебаний, равным 6. Четыре колебания имеют нулевые смещения (1, 3, 4, 5), а для двух колебаний (2, 6) они заметно отличны от нуля. Поэтому колебания 2, 6 имеют достаточно длинные прогрессии. Заканчивается работа программы VIBROPROG расчетом матрицы  $\Delta S$ , которая содержит разность длин связей, валентных и двугранных углов для двух электронных состояний – основного и возбужденного.

*Блок-схема программы VIBROPROG автоматизированного расчета смещений нормальных координат по опытным интенсивностям полос в прогрессиях вибронного спектра поглощения с последующим вычислением изменения геометрии молекулы при электронном возбуждении*

**Исходные данные**

- $\omega_{02}$  – частоты нормальных колебаний в основном электронном состоянии,  $\text{см}^{-1}$ ,
- $\omega_{01}$  – частоты нормальных колебаний в возбужденном электронном состоянии,  $\text{см}^{-1}$ ,
- $Z$  – матрица Душинского,
- $S_{00}$  – интегральная интенсивность 0-0 перехода (1 или в произвольных единицах, например в пикселях),
- $\nu_{00}$  – частота 0-0 перехода,  $\text{см}^{-1}$ ,
- $L'$  – матрица форм колебаний в возбужденном состоянии,
- ИХРАВ – опытные интегральные интенсивности линий в прогрессиях спектра поглощения (в тех же единицах, что и  $S_{00}$ ),

$$ИХРАВ = \begin{pmatrix} 2 & -6 \\ 0,6 & 1,622 \\ 0,193 & 1,370 \\ 0,024 & 0,710 \\ 0,006 & 0,250 \\ 0 & 0,05 \\ 0 & 0,01 \end{pmatrix} N(\pm)$$

**Управляющие параметры**

- ND = 1 или 0 – расчет с учетом или без учета эффекта Душинского,
- PAВ = 1 или 0 – частоты выводятся в шкале колебательного сдвига  $\Delta\omega$  или в шкале вибронных частот  $\nu_{00} + \Delta\omega$ ,  $\text{см}^{-1}$ .

**Результаты расчета**

$\sigma$  – среднеквадратичные отклонения опытных и вычисленных интенсивностей в прогрессиях колебаний 2 и 6.

$$\sigma = (0,014; 0,064)$$

$d01$  – вычисленные смещения нормальных координат (в ед.  $A(\text{а.е.м.})^{1/2}$ ) для колебаний 2 и 6

$$d01 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0,273 & 2 \\ 0 & 3 \\ 0 & 4 \\ 0 & 5 \\ -0,399 & 6 \end{pmatrix}$$

**RES – частоты, опытные и вычисленные интенсивности линий в прогрессиях колебаний 2 и 6**

RES=

2	0	0	6	0	0
1012	1.214	1.190	613	1.622	1.769
2024	0.705	0.680	1226	1.370	1.398
3036	0.026	0.248	1839	0.710	0.644
4048	0.068	0.065	2452	0.250	0.189
5060	0.014	0.013	3065	0.050	0.036
6072	0	0.002	3678	0.010	0.004
$\Delta\Omega(\text{см}^{-1})$	$I_1^{оп}$	$I_1^{выч}$	$\Delta\Omega(\text{см}^{-1})$	$I_4^{оп}$	$I_4^{выч}$

**Вычисление изменения геометрии при электронном возбуждении**

$$\Delta S = L'd01$$

*Построение вычисленного вибронного спектра (прогрессий) с помощью программы моделирования и визуализации контуров спектральных линий IXCONTOUR.*

**3. Оценка эффекта Душинского**

Одним из факторов, приводящих к нарушению зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции, является эффект Душинского.

Влияние эффекта Душинского на интенсивности вибронных полос осуществляется через посредство двух групп матриц: A, C, B1 и E, D1 [7]. Первая группа связана с произведени-



ем матриц  $\beta\alpha^{-1}$  и  $\alpha^{-1}\beta$ , которые практически мало зависят от матрицы Душинского, так как представляют собой фактически произведения прямой матрицы на обратную.

Вторая группа матриц непосредственно зависит от матрицы  $\alpha^{-1}$  и, следовательно, от матрицы Душинского  $\zeta$ . К числу линий, зависящих от матрицы  $E = \alpha^{-1}$ , относятся «горячие» полосы в секвенции 1-1 в спектрах поглощения, а также любые линии в спектрах флуоресценции и SVL-флуоресценции, так как интенсивности этих полос определяются элементами матрицы  $D$ , зависящими от  $D1$  и, следовательно, от  $\alpha^{-1}$ . «Холодные» полосы в спектре поглощения слабо зависят от эффекта Душинского.

Чтобы по экспериментальным интенсивностям вибронных полос в спектре поглощения оценить эффект Душинского, следует прежде всего обратиться к секвенциям и кроссеквенциям 1-1, интенсивность которых зависит от ИФК вида

$$\frac{\langle 1(i) | 1(j) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} = E_{ji} + B_i D_j. \quad (2)$$

Для антисимметричных колебаний  $B_i = D_j = 0$ . Это позволяет найти отношение элементов матрицы Душинского по интенсивностям «горячих» полос в секвенции  $I_{ji}^{on}$  и кроссеквенции  $I_{ji}^{on}$  антисимметричных колебаний, принадлежащих к одному представлению

$$\frac{\zeta_{ij}}{\zeta_{jj}} = \left( \frac{\omega'_i + \omega''_i}{\omega'_j + \omega''_j} \right) \left( \frac{\omega'_j (v_{00} + \omega'_j - \omega''_j)}{\omega'_i (v_{00} + \omega'_i - \omega''_i)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{I_{ji}^{on}}{I_{jj}^{on}} \right)^{\frac{1}{2}} = c. \quad (3)$$

Чтобы интенсивность кроссеквенции была заметной, элемент матрицы Душинского  $\zeta_{ij}$ , как видно из (3), должен быть достаточно большим. Это позволяет перейти к двумерной задаче, в которой с учетом ортогональности матрицы Душинского имеем

$$\zeta_{ij}^2 + \zeta_{jj}^2 = 1. \quad (4)$$

Соотношение (4) позволяет найти раздельно элементы матрицы Душинского по интенсивностям вибронных полос

$$\zeta_{ij} = \frac{c}{\sqrt{1+c^2}}, \quad \zeta_{jj} = \frac{1}{\sqrt{1+c^2}}, \quad (5)$$

где  $c$  определено в (3).

Знак элементов  $\zeta_{ij}$  и  $\zeta_{jj}$  устанавливается при решении прямой вибронной задачи в нулевом приближении. В случае полносимметричных колебаний элементы матриц  $B_i$  и  $D_i$  в приближении одномерного осциллятора имеют противоположные знаки, а матрица  $E_{ji}$  становится **диагональной**:

$$B_i = \sqrt{2} \frac{\omega'_i}{\omega'_i + \omega''_i} \Delta'_i, \quad D_i = -B_i \sqrt{\frac{\omega'_i}{\omega''_i}}, \quad E_{ii} = \frac{2\sqrt{\omega'_i \omega''_i}}{\omega'_i + \omega''_i}. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (2), имеем:

$$\frac{\langle 1(i) | 1(i) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} = E_{ii} - \sqrt{\frac{\omega'_i}{\omega''_i}} B_i^2. \quad (7)$$

Из (7) видно, что с ростом  $B_i$  (интенсивности полносимметричного колебания) ИФК (7) и, следовательно, интенсивность соответствующей секвенции уменьшается. Секвенция исчезает полностью, когда

$$B_i^2 = \frac{2\omega''_i}{\omega'_i + \omega''_i}. \quad (8)$$

В приближении близких частот  $\omega'_i = \omega''_i$  соответствующее приведенное смещение в этом случае равно

$$\Delta'_i = \sqrt{2}. \quad (9)$$

Мы видим, что отсутствие секвенции 1-1 для полносимметричного колебания в спектре служит признаком большой величины приведенного смещения  $\sim \sqrt{2}$  для этого колебания. Указанный вывод оказывается очень полезным при анализе спектров SVL-флуоресценции с уровня основного тона фундаментального полносимметричного колебания.

Оценку элементов матрицы Душинского для полносимметричных колебаний можно также выполнять, используя (2) для частного случая, когда  $B_i$  мало настолько, что можно пренебречь вкладом произведения  $B_i D_j$  по сравнению с  $E_{ji}$  в (2). Это отвечает реальной ситуации, когда одно из полносимметричных колебаний на частоте  $\omega'_i$  имеет очень маленькое смещение нормальной координаты, а кроссеквенция этого колебания  $1(i) \leftarrow 1(j)$  проявляется в спектре за счет эффекта Душинского. В этом случае по интенсивности кроссеквенции  $I_{ji}^{on}$  можно оценить эффект Душинского, используя соотношение для относительной интенсивности в спектре поглощения:

$$I_{ji}^{on} = \frac{v_{00} + \omega'_i - \omega''_j}{v_{00}} E_{ji}^2. \quad (10)$$

Из (10) находим

$$E_{ji} = \sqrt{\frac{v_{00} I_{ji}^{on}}{v_{00} + \omega'_i - \omega''_j}} = K. \quad (11)$$

Если в рамках двумерной модели найти  $E_{ji}$  как элемент обратной матрицы  $\alpha^{-1}$ , и воспользоваться при этом (4), то в результате получается квадратное уравнение для недиагонального элемента матрицы Душинского  $\zeta_{ij}$ :

$$\zeta_{ij}^2 + \frac{d}{K(ab - cd)} \zeta_{ij} - \frac{ab}{ab - cd} = 0. \quad (12)$$





## Список литературы

1. Грибов Л. А., Баранов В. И., Зеленцов Д. Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1997. 476 с.
2. Baker J., Jarzecki A. A., Pulay P. Direct Scaling of Primitive Valence Force Constants: An Alternative Approach to Scaled Quantum Mechanical Force Fields. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102, № 8. P. 1412–1424.
3. Березин К. В., Нечаев В. В. Расчет частот колебаний и интенсивностей полос в ИК-спектре тетраазпорфина методом функционала плотности // Журн. прикл. спектр. 2003. Т. 70, № 2. С. 182–188.
4. Березин К. В., Нечаев В. В., Кривохижина Е. В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Оптика и спектр. 2003. Т. 94, № 3. С. 398–401.
5. Березин В. И., Богачев Н. В., Абахаева З. М. Применение ЭВМ в молекулярной спектроскопии: учеб. пособие. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1989. 92 с.
6. Березин М. К., Тен Г. Н., Березин К. В., Березин В. И. Моделирование спектров SVL-флуоресценции // Проблемы оптической физики и биофотоники: материалы 14-й междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике, Саратов, 5–8 октября 2010 г. / под ред. В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. Саратов: Изд-во «Новый ветер», 2010. С. 212–217.

УДК 539.182/184, 519.677

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТИ ВИБРОННЫХ ПОЛОС В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕЗОНАНСНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

М. К. Березин, М. Л. Чернавина,  
А. В. Новоселова, В. И. Березин

Саратовский государственный университет  
E-mail: nusena1975@mail.ru; berezin@sgu.ru

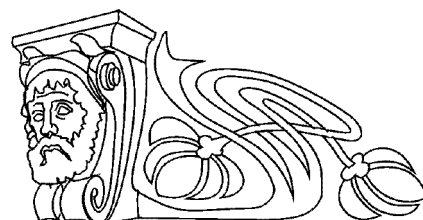
Описаны алгоритмы и программа для расчета электронно-колебательных (вибронных) спектров поглощения и флуоресценции молекул с учетом зависимости интенсивностей от температуры. Алгоритмы основаны на построении квантовых моделей молекул в основном и возбужденном электронных состояниях с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности (DFT-методов). Теоретическое изучение электронно-возбужденных состояний для многоатомных молекул. Предсказание электронных спектров поглощения и флуоресценции многоатомных молекул. Интенсивности полос в спектрах зависят от температуры. Все исходные данные для расчета формируются на основе решения задач молекулярной динамики в рамках квантовых моделей. Предложен параметрический метод учета эффекта Герцберга–Теллера для расчета интенсивностей вибронных полос.

**Ключевые слова:** эффект Герцберга–Теллера, интегралы Франка–Кондона, вибронное взаимодействие, SVL-флуоресценция, матрица Душинского, спектры поглощения.

### Temperature Effects in Vibronic Intensity of Absorption and Resonance Fluorescence Spectra

М. К. Berezine, M. L. Chernavina,  
A. V. Novoselova, V. I. Berezine

Algorithms and program for calculation of the vibronic absorption and fluorescence molecular spectra are described taking into account the dependence of intensities on temperature. The algorithms are based on the construction of molecule's quantum models in ground and excited electronic states with application of *ab initio* and density functional methods. The theoretic study of excited electronic states for polyatomic



molecules, prediction of electronic absorption and fluorescence spectra of polyatomic molecules, the temperature dependence of intensities are described. All the initial data for calculation are formed on the basis of molecular dynamics within the framework of quantum model. The parametric technique of accounting Herzberg–Teller effect for calculation vibronic intensities is offered.

**Key words:** Herzberg–Teller effect, Franck–Condon integrals, vibronic interaction, SVL-fluorescence, Duschinsky matrix, absorption spectra.

### Введение

В статье описаны алгоритмы и программа для расчета электронно-колебательных (вибронных) спектров поглощения и флуоресценции с учетом зависимости интенсивностей от температуры. Алгоритмы основаны на построении квантовых моделей молекул в основном и возбужденном электронных состояниях с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности (DFT-методов) [1–3] и современных методов решения задач молекулярной динамики, таких как масштабирование квантовомеханических силовых полей [4, 5], использование шкал для масштабирования частот [6, 7], вычисление эффективных силовых полей [8], оценка ангармонических эффектов [9] и других. Предложен параметрический метод учета эффекта Герцберга–Теллера для расчета интенсивностей вибронных полос.