

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



*На правах рукописи*

**Бойченко Антон Николаевич**

**Развитие методов моделирования процессов электронной эмиссии  
при фотовозбуждении молекулярных анионов**

1.4.4 – Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Боченкова А. В.

Москва – 2023

# Оглавление

---

Введение .....	4
Глава 1. Литературный обзор .....	11
1.1. Общие сведения о молекулярных анионах в газовой фазе .....	11
1.2. Основы фотоэлектронной спектроскопии молекулярных анионов .....	12
1.3. Возбужденные состояния анионов .....	15
1.3.1. Невалентные состояния .....	16
1.3.2. Диполь-связанные состояния .....	16
1.3.3. Корреляционно - связанные состояния .....	18
1.3.4. Резонансы .....	18
1.3.5. Процессы, происходящие в возбужденных состояниях .....	19
1.4. 2 D фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопией характеристических потерь энергии электронами .....	21
1.5. Многофотонная ультрафиолетовая жидкостно-микроструйная фотоэлектронная спектроскопия.....	22
1.6. Теоретические методы .....	22
1.6.1. Общие проблемы моделирования возбужденных состояний в анионах .....	22
1.6.1.1. MRMP2.....	26
1.6.1.2. MCQDPT2 .....	28
1.6.1.3. XMCQDPT2 .....	30
1.6.2. Методы комплексного поглощающего потенциала и комплексного масштабирования.....	31
1.6.3. Учет окружения .....	33
Глава 2. Моделирование процессов электронной эмиссии из анионов в газовой фазе .....	37
2.1. Методология расчета энергий срыва электрона и энергий связи диполь-связанных состояний молекулярных анионов .....	37
2.2. Анализ и интерпретация 2D фотоэлектронного спектра анион-радикала нитробензола .....	43
2.3. Расчёт вклада статистического процесса электронной эмиссии в фотоэлектронный спектр анион-радикала нитробензола .....	46
2.4. Колебательная автоэмиссия электронов из диполь-связанного состояния.....	53
2.5. Заключение главы 2.....	56

Глава 3. Моделирование процессов электронной эмиссии из анионов в водном окружении.....	57
3.1. Методология .....	58
3.2. Расчет энергии вертикального срыва электрона фенолят-аниона в водном окружении .....	62
3.3. Расчет энергии вертикальной ионизации фенола в водном окружении.....	68
3.4. Расчет потенциалов ионизации хромофора желтого фотоактивного белка в водном окружении .....	69
3.5. Механизм фотоокисления фенолят-иона в водном растворе .....	72
3.6. Моделирование фотоэлектронных спектров фенолята в водном растворе при резонансной многофотонной ионизации .....	74
3.7. Многофотонная ионизация хромофора зеленого флуоресцентного белка в водном окружении .....	81
3.8. Заключение главы 3.....	88
Заключение .....	90
Список сокращений .....	93
Список литературы .....	95
Благодарности .....	105

# Введение

**Актуальность темы работы и степень ее проработанности.** Фотоиндуцированный перенос электрона играет ключевую роль в различных биологических процессах, таких как преобразование солнечной энергии, фотодеструкция ДНК, фотоактивация сенсорных белков. В связи с этим выяснение механизмов отрыва и переноса электрона в биохромофорах имеет ключевое значение для понимания фотоактивируемых биохимических процессов в целом. Экспериментальные подходы к исследованию ионизационных процессов основаны на различных методиках фотоэлектронной спектроскопии, позволяющих получать информацию об энергетическом спектре как исходной, так и ионизированной частиц, а также о временах релаксации возбужденных состояний исходной системы. Однако интерпретация фотоэлектронных спектров осложнена наличием большого числа конкурирующих каналов релаксации, особенно в случае сольватированных, а не изолированных частиц. Например, недавно было обнаружено, что в ряде случаев фотоэлектронный спектр молекулярных анионов не меняется в зависимости от длины волны облучения в широком диапазоне энергий и характеризуется наличием структурированных пиков в низкоэнергетической области спектра. Такое anomальное поведение может быть связано с процессом колебательной эмиссии из слабосвязанных состояний невалентного типа, таких как диполь-связанные состояния, которые могут образовываться в результате внутренней конверсии, конкурирующей с непосредственным ионизационным распадом при фотовозбуждении. В растворе дополнительно возникает канал резонансного переноса электрона на молекулы растворителя. Все это обуславливает исключительную важность и актуальность разработки надежных теоретических подходов к описанию всего разнообразия каналов электронной эмиссии из молекулярных анионов как в газовой, так и конденсированной фазе.

Для случая газовой фазы существуют достаточно надежные подходы к получению энергий вертикальной ионизации на основе формализма уравнений движения в рамках теории связанных кластеров (IP-EOM-CCSD) или пропагаторных подходов (IP-ADC(3)), однако часто оказываются необходимы недоступные для этих методов сбалансированные оценки спектра энергетических состояний и исходной, и ионизированной частиц одновременно. Для конденсированных фаз дополнительной проблемой оказывается учет влияния растворителя. Так, величины энергий вертикальной ионизации молекулярных анионов в водном растворе, рассчитываемые методом IP-EOM-CCSD с явным учетом влияния

растворителя по методу потенциалов эффективных фрагментов (EFP), часто оказываются заметно завышенными по сравнению с экспериментом.

Для преодоления этих трудностей в данной работе предложен подход к решению электронной задачи на основе многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений второго порядка ХМСQDPT2 с использованием специальным образом расширенных базисных наборов, позволяющих включать в непосредственное описание удаляемый электрон и осуществлять усреднение по рассматриваемым возбужденным и ионизированным состояниям. Такой подход обеспечивает одновременное описание всей совокупности исходного, промежуточных и конечных состояний, вовлеченных в различные механизмы электронной эмиссии. Особенно важным аспектом данной работы является адаптация предложенного расчетного подхода к случаю конденсированной фазы. Кроме того, данный подход может быть использован и для расчета положений резонансных состояний для нередкого в молекулярных анионах случая небольшой ширины резонансов. Стоит отдельно отметить предложенные в данной работе подходы к моделированию колебательной автоэмиссии электронов из слабосвязанных состояний и эмиссии электрона при многофотонной ионизации в растворе в зависимости от длины волны возбуждения с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней промежуточных электронных состояний, которые не были ранее описаны в литературе.

**Целью** данной работы является развитие и применение теоретических подходов для изучения механизмов и определения роли электронно-возбужденных состояний молекулярных анионов в фотоиндуцированных процессах электронной эмиссии и переноса электрона в газовой и конденсированной фазах.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1) Установление общих закономерностей процесса колебательной автоэмиссии электронов из диполь-связанных состояний молекулярных анионов и выявление особенностей структуры соответствующих фотоэлектронных спектров на примере анион-радикала нитробензола при возбуждении в широком диапазоне энергий.

2) Разработка методики количественной оценки энергий вертикальной ионизации хромофоров в растворе и ее апробирование для расчета низших потенциалов ионизации и величины сольватного сдвига ряда гидратированных хромофоров.

3) Разработка и реализация метода расчета фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в растворе при резонансном двухфотонном возбуждении.

4) Расчет энергетических спектров и потенциалов ионизации фенолят-аниона и депротонированного хромофора зеленого флуоресцентного белка в водном растворе, интерпретация фотоэлектронных спектров многофотонной ионизации при их возбуждении в УФ диапазоне и выяснение механизма фотоокисления в зависимости от длины волны возбуждения.

**Объектами исследования** выбраны анион-радикал нитробензола, фенолят-анион, анионные хромофоры зеленого флуоресцентного и желтого фотоактивного белков.

**Предметом исследования** являются процессы эмиссии электронов из молекулярных анионов в газовой фазе и растворе, а именно:

1. Автоэмиссия электронов из резонансов формы и резонансов Фешбаха;
2. Колебательная автоэмиссия из слабосвязанных состояний невалентного типа (диполь-связанные состояния);
3. Термоэлектронная эмиссия из колебательно-возбужденного основного электронного состояния;
4. Резонансно усиленная многофотонная ионизация анионных хромофоров в растворе;
5. Фотоиндуцированный перенос электрона на растворитель.

**Научная новизна работы:**

- 1) Впервые проведена интерпретация фотоэлектронных спектров анион-радикала нитробензола при возбуждении в широком диапазоне энергий и установлены общие закономерности процессов колебательной автоэмиссии электронов из диполь-связанных состояний.
- 2) Предложена новая методика количественной оценки низших потенциалов ионизации гидратированных хромофоров в водном окружении на основе квазивырожденной теории возмущений ХМСQDPT2 с применением специальным образом расширенных базисных наборов и многоуровневого описания окружения.
- 3) Впервые получены оценки первых трех потенциалов ионизации анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка в водном растворе, позволяющие интерпретировать его поведение в условиях многофотонной ионизации при возбуждении в УФ диапазоне.
- 4) Предложен новый подход к расчету фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в растворе при резонансном многофотонном возбуждении, позволивший впервые интерпретировать спектры двухфотонной ионизации гидратированного фенолят-аниона.
- 5) Впервые показано, что высоколежащие электронно-возбужденные состояния молекулярных анионов, являющиеся резонансами формы по отношению к квазиконтинууму

сольватированного электрона, играют ключевую роль в переносе электрона на растворитель.

б) Впервые показано, что механизм фотоокисления фенолят-аниона в водном растворе зависит от длины волны возбуждения, что может приводить к образованию фенокисильного радикала как в основном, так и электронно-возбужденном состоянии.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Предложенные в работе теоретические подходы позволяют получать количественные оценки первого и последующих потенциалов ионизации молекулярных анионов как в газовой, так и конденсированной фазе, а также описывать различные каналы электронной эмиссии в этих системах в терминах природы и механизмов релаксации участвующих в этих процессах электронно-возбужденных состояний. В частности, это дает возможность полной и детальной интерпретации фотоэлектронных спектров в газовой и конденсированной фазах для случаев как однофотонного, так и резонансного многофотонного возбуждения. Разработанные подходы и методы являются универсальными и могут быть применены к широкому классу органических и биологических хромофоров в различном окружении. Их применение к различным практически значимым системам может способствовать решению задач рационального дизайна фотосенсоров с заданными свойствами.

**Методология и методы исследования.** В работе применялся широкий арсенал современных методов теоретической химии. Методы молекулярной динамики с параметрами силового поля CHARMM и гибридный подход на основе молекулярной динамики и теории функционала электронной плотности в варианте PBE0/(aug)-cc-pVDZ/EFP использовались для получения модельных систем в основном электронном состоянии, представляющих из себя хромофор в водной сфере. Для расчета энергий вертикального возбуждения, потенциалов ионизации анионов в газовой фазе и растворе, энергий диполь-связанных состояний и оптимизации геометрических параметров молекул в электронно-возбужденных состояниях использовался метод многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений второго порядка в варианте XMCQDPT2. Многоконфигурационный метод самосогласованного поля в полном активном пространстве CASSCF применялся для построения референсных волновых функций метода XMCQDPT2. В расчетах использовались специальным образом расширенные базисные наборы, позволяющие одновременно моделировать электронные состояния молекулярных анионов валентного, невалентного и ионизационного типов. Для учета водного окружения использовался метод потенциалов эффективных фрагментов EFP,

позволяющий учесть поляризацию электронной плотности основного и возбужденного состояний под действием электростатического поля, создаваемого окружением. Фотоэлектронные спектры гидратированных анионных хромофоров при резонансном двухфотонном возбуждении были рассчитаны в рамках модели смещенных многомерных гармонических поверхностей с параллельными нормальными модами (модель линейной связи) с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней в промежуточном состоянии в зависимости от длины волны возбуждения.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Структурированные низкоэнергетические сигналы в фотоэлектронных спектрах анион-радикала нитробензола в широком интервале энергий возбуждения обусловлены колебательной автоэмиссией из диполь-связанного состояния с потерей одного колебательного кванта. Колебания, активные в этом канале, могут быть идентифицированы по ИК-спектрам нейтрального молекулярного остова.
2. Разработанная методика расчета энергий вертикальной ионизации хромофоров в растворе на основе многоконфигурационной теории возмущений ХМСQDPT2 в сочетании с методом потенциалов эффективных фрагментов обеспечивает надежные количественные оценки низших потенциалов ионизации гидратированных органических и биологических хромофоров, при этом многоуровневое описание окружения и учет поляризационного вклада растворителя являются важными.
3. Предложенный подход к расчету фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в растворе при резонансном двухфотонном возбуждении с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней в промежуточном электронно-возбужденном состоянии позволяет предсказывать положение и ширину спектральных полос в зависимости от энергии возбуждения.
4. В водном растворе преобладает резонансно усиленная многофотонная ионизация анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка, при этом ключевым является одноэлектронный канал распада из промежуточных электронно-возбужденных состояний аниона.
5. Фотоокисление фенолят-аниона в водном растворе с переносом электрона на растворитель приводит к образованию феноксильных радикалов как в основном, так и в возбужденном состояниях в зависимости от длины волны возбуждения.



**Степень достоверности результатов.** Достоверность разработанных в диссертационной работе подходов и надежность полученных с их помощью данных могут быть обоснованы хорошим согласием рассчитанных и экспериментальных результатов.

**Апробация результатов.** Результаты работы представлены на 10 международных и все-российских конференциях: международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва 2019, 2020, 2021, 2022), VII и IX научной молодежной школе-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (Москва 2019 и 2022), The CataLight Young Scientist Symposium (Германия 2020), ACS Spring Meeting (США 2021), 64-й и 65-й Всероссийской научной конференции МФТИ (Москва 2021 и 2023).

**Личный вклад автора** состоит в изучении и систематизации литературных данных, разработке стратегии решения поставленных задач, развитии подходов и методов для моделирования процессов фотоиндуцированной электронной эмиссии, осуществлении соответствующих расчетов различными методами квантовой химии, анализе полученных данных, а также в подготовке статей и докладов по теме диссертационной работы. Все приведенные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад Бойченко А.Н. является основополагающим.

**Публикации.** Основные идеи и положения работы изложены в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (физико-математические науки).

1. C.S. Anstöter, G. Mensa-Bonsu, P. Nag, M. Ranković, R. Kumar T.P., A.N. Boichenko, A.V. Bochenkova, F. Juraj, J.R.R. Verlet. Mode-Specific Vibrational Autodetachment Following Excitation of Electronic Resonances by Electrons and Photons // Physical Review Letters – 2020. – V. 124. – P. 203401-1. (JIF WoS 8.6).
2. O.Tau, A. Henley, A.N. Boichenko, N.N. Kleshchina, R. Riley, B. Wang, D. Winning, R. Lewin, I.P. Parkin, J. M. Ward, H.C. Hailes, A.V. Bochenkova, H.H. Fielding. Liquid-microjet photoelectron spectroscopy of the green fluorescent protein chromophore // Nature Communication – 2022. – V.13, № 1 P. 507. (JIF WoS 16.6).
3. K. Robertson, W.G. Fortune, J. A. Davies, A. N. Boichenko, M.S. Scholz, O. Tau, A. V. Bochenkova, H. H. Fielding. Wavelength dependent mechanism of phenolate photooxidation in aqueous solution // Chemical Science – 2023. – V. 14. – P. 3257. (JIF WoS 8.4).
4. A.N. Boichenko, A.V. Bochenkova. Accurate Vertical Electron Detachment Energies and

Multiphoton Resonant Photoelectron Spectra of Biochromophore Anions in Aqueous Solution // Journal of Chemical Theory and Computation – 2023. – V.19. – P. 4088–4099. (JIF WoS 5.5).

5. А.Н. Бойченко, А.В. Боченкова. Расчет энергии вертикальной ионизации биологических хромофоров в водном окружении на основе многоконфигурационной теории возмущений // Журнал физической химии – 2023. – Т. 97, С. 559–564. (Импакт-фактор РИНЦ 0.740).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы из 104 наименований. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста и включает 37 рисунков и 8 таблиц.

**Финансовая поддержка работы.** Работа поддержана грантом РФФИ «Аспиранты» №20-33-90183.

# Глава 1. Литературный обзор

---

## *1.1. Общие сведения о молекулярных анионах в газовой фазе*

Достаточно точное экспериментальное определение величины сродства к электрону стало возможно с развитием лазерной техники, что позволило изучить большое количество анионных систем. Определение сродства к электрону наиболее эффективно при использовании методов, в основе которых лежит явление фотоэффекта, теория которого была разработана А. Эйнштейном [1]. Если падающий фотон имеет энергию  $h\nu$  равную или превышающую сродство к электрону аниона, тогда происходит отрыв электрона. Как правило, анионы легче подвержены фотоотрыву электрона, чем нейтральные молекулы.

Валентные электроны в анионах обладают очень разными потенциальными энергиями по сравнению с нейтральной молекулой и катионом (рис. 1). В частности, в области, где расстояние  $r$  между электроном и ядерным остовом велико, электроны в валентных областях анионов не испытывают кулоновского притяжения. Однако соответствующие электроны нейтральной молекулы или катиона испытывают кулоновское притяжение —  $Ze^2/r$ . Для однозарядных анионов наиболее дальнедействующие потенциалы притяжения возникают из-за заряд-дипольного, заряд-квадрупольного и заряд-индуцированный диполь взаимодействий. Наиболее важным следствием этого является то, что потенциал притяжения при больших  $r$  спадает как  $-Ze^2/r$  для нейтральных молекул и катионов, тогда как для анионов он спадает как  $1/r^2$ . Именно эти различия ответственны за основные отличия в энергии связи электрона и характере связанных электронных состояний аниона по сравнению с нейтральными частицами и катионами.

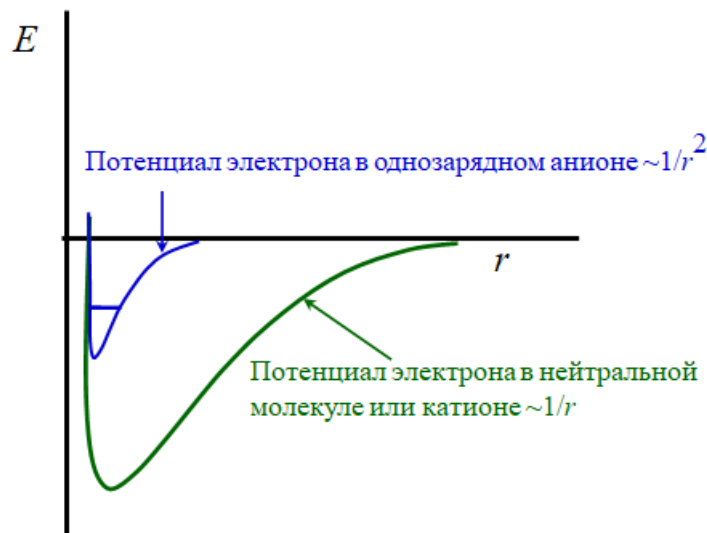


Рисунок 1. Эффективные потенциалы валентных электронов в нейтральной молекуле или катионе (зеленая кривая) и в однозарядном анионе (синяя кривая).

Одним из мощных и универсальных методов изучения фотофизических свойств анионов является фотоэлектронная спектроскопия анионов в газовой и конденсированной фазах. С помощью этого метода могут быть получены точные значения сродства к электрону, изучены электронная структура и динамика анионов.

## 1.2. Основы фотоэлектронной спектроскопии молекулярных анионов

В основе метода фотоэлектронной спектроскопии анионов лежит уже упоминавшееся явление фотоэффекта. Вылетевшие фотоэлектроны собираются и регистрируются в соответствии с их кинетической энергией. При этом сродство к электрону ЕА определяется как разница между энергией  $h\nu$  возбуждающих фотонов и кинетической энергией  $eKE$  вылетевшего фотоэлектрона из аниона в основном колебательном состоянии с образованием нейтральной молекулы также в основном колебательном состоянии. Эмиссия электрона из исходного аниона вызывает изменение электронной плотности, что требует изменения геометрии нейтрального остова, как показано смещенными по горизонтали кривыми потенциальной энергии на рис. 2.

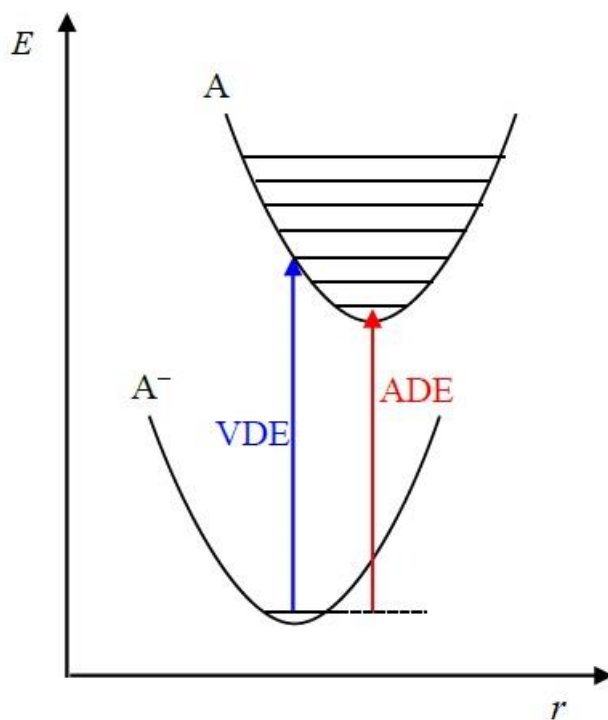


Рисунок 2. Потенциальные кривые аниона  $A^-$  и нейтрального молекулярного остова  $A$ . Указанные переходы соответствуют VDE и ADE.

Энергия вертикального отрыва электрона (VDE) — это разница между энергией аниона и нейтральным молекулярным остовом при равновесной геометрии аниона. VDE определяется экспериментально, путем определения пика с наибольшей интенсивностью. Энергия адиабатического срыва электрона (ADE) — это разница между энергией аниона и нейтральным молекулярным остовом в его равновесной геометрии. В системах с существенным изменением геометрии между анионом и нейтральным молекулярным остовом, может не быть перекрытия колебательных волновых функций и ADE нельзя наблюдать в спектре [2]. И, наоборот, геометрии аниона и остова отличаются не сильно, то VDE и ADE приблизительно равны.

Существуют несколько каналов электронной эмиссии: прямые (рис. 3) и резонансные (рис. 4), а также канал термоэлектронной эмиссии (подробнее в разд. 1.3.5). В прямом канале кинетическая энергия вылетающего электрона определяется энергией возбуждающего фотона и потенциалом ионизации, а также перекрытием колебательных волновых функций основного электронного состояния аниона и электронных состояний нейтрального остова. В резонансном канале эмиссия электронов происходит из электронно-возбужденных состояний аниона, лежащих в электронном континууме (выше энергии срыва

электрона), которые заселяются при определенных длинах волн возбуждения, отвечающих энергии соответствующих электронных переходов в молекулярном анионе. Такие резонансные состояния имеют конечное время жизни и распадаются самопроизвольно. Распределение электронов по кинетической энергии определяется разницей энергии между возбужденным состоянием аниона и нейтрального остова, а также соответствующими интегралами перекрытия колебательных волновых функций, и не зависит от энергии возбуждающего кванта света (в пределах энергий соответствующего перехода в молекулярном анионе).

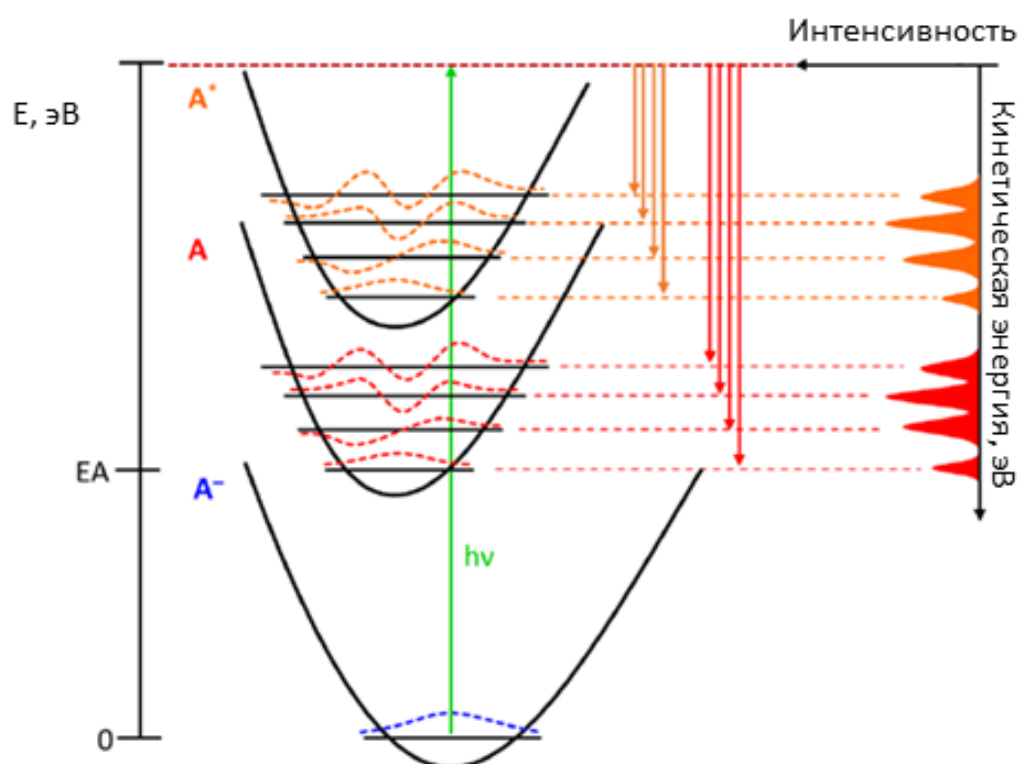


Рисунок 3. Прямые каналы электронной эмиссии. Показано два канала, приводящих к образованию нейтрального остова в основном и электронно-возбужденном состоянии.

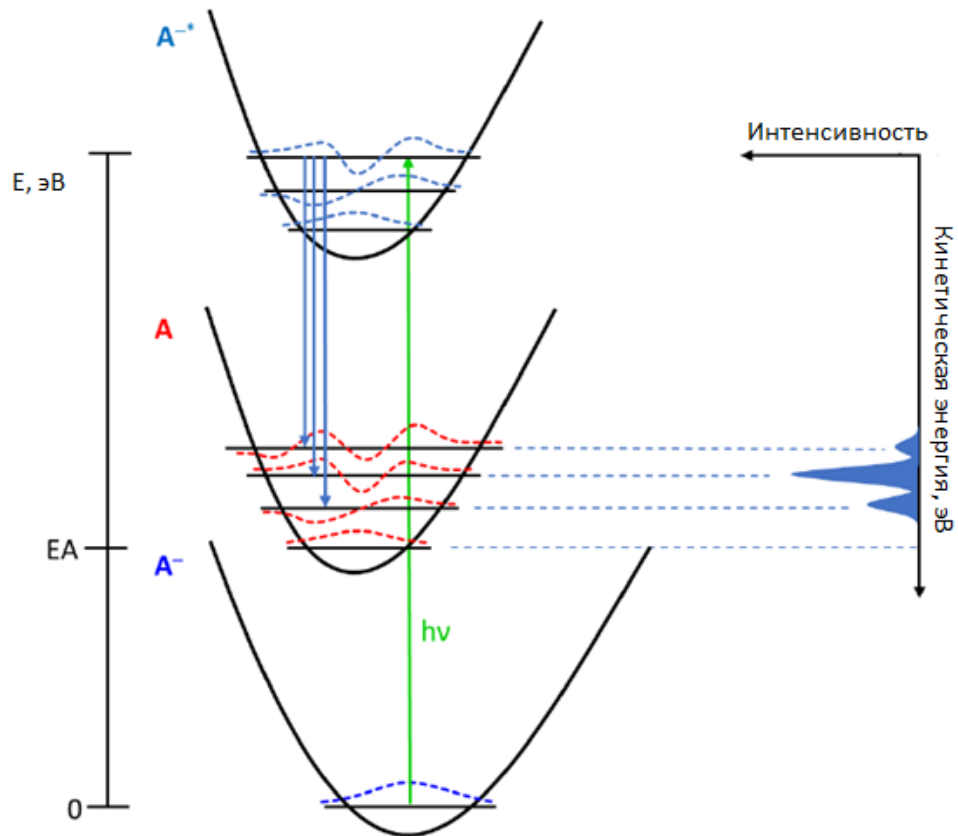


Рисунок 4. Резонансный канал электронной эмиссии. Эмиссия электронов происходит из промежуточного метастабильного электронно-возбужденного состояния аниона.

В фотоэлектронных спектрах также могут возникать пики, связанные с колебательной автоэмиссией электрона из возбужденных состояний аниона [3,4]. Если геометрии исходного аниона и конечного нейтрального остова отличаются, то в фотоэлектронном спектре будет заметна колебательная прогрессия (рис.3), которая представляет из себя серию пиков с дискретным  $eKE$  и интенсивностью, которая определяется франк-кондоновским перекрытием для конкретного перехода. Таким образом, значения  $eKE$ , вид спектра, а также интенсивности пиков несут ценную информацию об электронной и колебательной структуре как исходного аниона, так и нейтрального остова [5-8].

### 1.3. Возбужденные состояния анионов

Анионы обладают достаточно богатой палитрой возбужденных состояний. Это могут быть валентные возбужденные состояния, которые лежат ниже порога ионизации. А также это могут быть слабосвязанные валентные и невалентные состояния, лежащие у порога ионизации. Кроме того, если состояние аниона лежит выше основного состояния

нейтрального остова (состояние находится в электронном континууме), то такое состояние известно как метастабильное или резонансное. Данное состояние подвержено к спонтанному распаду на нейтральную молекулу и электрон.

### ***1.3.1. Невалентные состояния***

Существуют электронные состояния анионов, которые возникают только в результате дальнедействующих взаимодействий. Для нейтральных атомов и молекул – это ридберговские состояния, связанные с кулоновским взаимодействием между электроном и катионом. В анионах же дальнедействующие потенциалы притяжения (заряд-дипольный, заряд-квадрупольный и заряд-индуцированный диполь) могут связывать электрон, если они достаточно велики. Таким образом невалентные состояния обеспечивают один из путей образования аниона из нейтральной молекулы, когда электрон может быть связан в результате дальнедействующих взаимодействий между свободным электроном и нейтральной молекулой [9-11].

### ***1.3.2. Диполь-связанные состояния***

Наиболее сильное дальнедействующее взаимодействие между электроном и нейтральным остовом осуществляется через дипольный момент нейтрального остова. В таком состоянии, называемом диполь-связанным (DBS), электрон находится на очень диффузной орбитали со стороны положительного конца вектора дипольного момента [12]. Ферми и Теллер [13] впервые оценили минимальное значение дипольного момента (1.625 Д), необходимое для образования диполь-связанного состояния. Следует отметить, что данная оценка получена в приближении Борна – Оппенгеймера. Если же учитывать еще электронно-вращательное взаимодействие, то минимальное значение дипольного момента будет равно 2.5 Д [14-16]. Также можно показать, что частица в поле диполя  $\mu$  не может иметь дискретного спектра, если  $|\mu|$  мал [17]. Гамильтониан в атомной системе единиц для частицы в поле диполя имеет вид:

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + \frac{L(L+1)}{2r^2} - \frac{\mu \cos \theta}{r^2}.$$

$N$ -электронная молекула имеет только непрерывный спектр и может распадаться самопроизвольно на электрон и ион, если [17]:



$$E_N = E_{N-1}$$

Тогда можно записать, что

$$\langle \psi_N | H | \psi_N \rangle = \langle \psi_{N-1} | H | \psi_{N-1} \rangle;$$

где  $\psi_N$  - волновая функция  $N$ - электронной системы, а  $\psi_{N-1}$  - волновая функция системы ионизированная частица + электрон:  $A^+ + e$ .

Подставляя сюда выражение для гамильтониана частицы в поле диполя имеем:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \langle \psi_{N-1} | \nabla^2 | \psi_{N-1} \rangle - \langle \psi_N | \nabla^2 | \psi_N \rangle + \frac{L(L+1)}{2} \left( \langle \psi_N | \frac{1}{r^2} | \psi_N \rangle - \langle \psi_{N-1} | \frac{1}{r^2} | \psi_{N-1} \rangle \right) + \\ & + \mu \left( \langle \psi_{N-1} | \frac{\cos \theta}{r^2} | \psi_{N-1} \rangle - \langle \psi_N | \frac{\cos \theta}{r^2} | \psi_N \rangle \right) = 0 \end{aligned}$$

Можно показать, что для функций  $\varphi(r)$  из трехмерного пространства, которые являются бесконечно дифференцируемыми и отличными от нуля лишь во внутренности некоторого шара конечного радиуса справедливо неравенство:

$$\int \frac{1}{r^2} |\varphi(r)|^2 dr \leq 4 \int |\varphi(r)|^2 dr$$

Используя это неравенство, получаем следующую цепочку соотношений:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left( \langle \psi_{N-1} | \nabla^2 | \psi_{N-1} \rangle - \langle \psi_N | \nabla^2 | \psi_N \rangle \right) + \left( \mu \cos \theta - \frac{L(L+1)}{2} \right) \left( \langle \psi_{N-1} | \frac{1}{r^2} | \psi_{N-1} \rangle - \langle \psi_N | \frac{1}{r^2} | \psi_N \rangle \right) \geq \\ & \geq \frac{1}{8} \left( \langle \psi_{N-1} | \frac{1}{r^2} | \psi_{N-1} \rangle - \langle \psi_N | \frac{1}{r^2} | \psi_N \rangle \right) + \left( \mu \cos \theta - \frac{L(L+1)}{2} \right) \left( \langle \psi_{N-1} | \frac{1}{r^2} | \psi_{N-1} \rangle - \langle \psi_N | \frac{1}{r^2} | \psi_N \rangle \right) = \\ & = \left( \langle \psi_{N-1} | \frac{1}{r^2} | \psi_{N-1} \rangle - \langle \psi_N | \frac{1}{r^2} | \psi_N \rangle \right) \left( \frac{1}{8} + \mu \cos \theta - \frac{L(L+1)}{2} \right) \leq 0 \end{aligned}$$

Отсюда получаем, что  $\frac{1}{8} + \mu \cos \theta - \frac{L(L+1)}{2} \leq 0$ . Преобразуя это, выражение полу-

чаем искомый результат:

$$\mu \leq \frac{4L(L+1)-1}{8 \cos \theta}.$$

Следовательно, при значениях дипольного момента  $\mu \geq \frac{4L(L+1)-1}{8 \cos \theta}$  у частицы в поле диполя будет существовать дискретный спектр.

Следует отметить, что слабосвязанные состояния невалентного типа могут наблюдаться и у молекул с нулевым дипольным моментом (связывание происходит за счет существования квадрупольного, октупольного моментов). Полученные оценки для зарядово-точечных систем критического значения квадрупольного (октупольного) моментов составили 1.65 (1.72) а.е. соответственно [18]. Полученные значения не слишком чувствительны ни к изменению геометрии, ни к воздействию окружения. Конечно, такие точечно-зарядовые модели менее пригодны для молекулярных систем, когда нельзя игнорировать поляризационные эффекты, но полученные оценки могут быть применены к анализу проблемы связывания электрона для ионных систем.

### ***1.3.3. Корреляционно - связанные состояния***

Если же молекула не обладает достаточным постоянным мультипольным моментом, она все еще может захватить избыточный электрон. Такое связанное состояние называется корреляционно - связанным состоянием. В этом состоянии энергия связи избыточного электрона определяется поляризуемостью и динамической корреляцией молекулы. Как и в случае диполь-связанного состояния электрон находится на очень диффузной орбитали, однако плотность ее более однородна, и она (орбиталь) охватывает всю молекулу. Корреляционно связанные состояния наблюдались экспериментально для анионов и кластеров, не имеющих постоянного мультипольного момента [2, 19, 20]. Так, анион параклоранилина является одним из первых анионов с наблюдаемым экспериментально корреляционно-связанным состоянием. Связывание электрона в этом анионе почти полностью обусловлено эффектами электронной корреляции с лишь небольшим вкладом дальнедействующего дипольного взаимодействия [19].

### ***1.3.4. Резонансы***

Как уже отмечалось в разделе 1.2 резонансы представляют собой электронно-возбужденные состояния аниона, лежащие в электронном континууме (выше энергии срыва

электрона). Такие состояния могут быть заселены при определенных длинах волн возбуждения, отвечающих энергии соответствующих электронных переходов в молекулярном анионе. Время жизни резонансов обычно находится в диапазоне от фемтосекунд до пикосекунд в зависимости от степени взаимодействия резонанса с электронным континуумом, а также от природы резонанса. Резонансы разделяют на два вида – резонансы формы и резонансы Фешбаха. Отличие между ними схематично показано на рис.5.

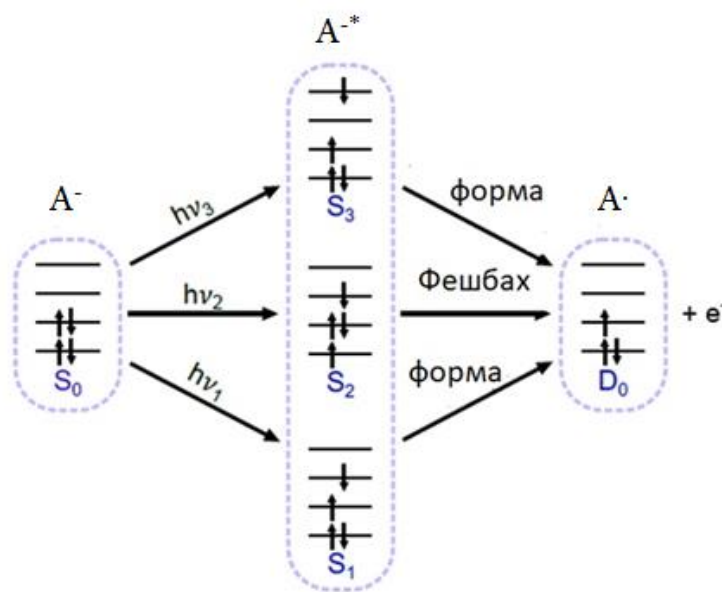


Рисунок 5. Электронные конфигурации основных состояний аниона и нейтрального остова, возбужденных состояний аниона и возможные типы резонансов: формы и Фешбаха

В случае резонанса формы для образования конфигурации нейтрального остова требуется потеря только одного электрона, тогда как резонанс Фешбаха требует согласованной реконфигурации и потери электрона, что является двухэлектронным процессом. Поэтому эмиссия электрона из резонанса формы, как правило, происходит быстрее, чем из резонанса Фешбаха.

### 1.3.5. Процессы, происходящие в возбужденных состояниях

Резонансы облегчают присоединение электронов к нейтральной молекуле. Если электрон обладает необходимой кинетической энергией, то он может быть связан в резонансное состояние и динамика такого состояния определяет всю дальнейшую судьбу молекулярной системы. При фотовозбуждении молекулярного аниона эмиссия электрона

может происходить непосредственно из резонансного состояния (такой процесс называется резонансной автоэмиссией). Помимо автоэмиссии существуют и другие конкурирующие механизмы потери электрона. Также может происходить диссоциативное присоединение электрона, при котором первоначальный захват электрона приводит к фрагментации молекулы с образованием нейтрального и анионного фрагментов. В этом случае фотоэлектронный спектр анионного фрагмента также может быть зарегистрирован. Наконец, может происходить внутренняя конверсия и без участия конического пересечения между электронными состояниями. Это обычно имеет место для больших сопряженных молекул, которые имеют высокую плотность колебательных состояний. Тогда перераспределение внутренней колебательной энергии приведет к запаздывающей статистической эмиссии электронов из колебательно-возбужденного основного состояния аниона. Это так называемая термоэлектронная эмиссия (рис.6). Она приводит к образованию электронов с очень низкой кинетической энергией [21–24]. Распределение вылетающих электронов по энергии в этом случае описывается так называемой формулой Клотца [25,26]:

$$P(\varepsilon) = c\sqrt{\varepsilon}e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T_{M^{\cdot-}}}},$$

где  $T_{M^{\cdot-}}$  – температура радикала,  $c$  – константа.  $T_{M^{\cdot-}} = T_{M^-} + (h\nu - ADE) / C_{vib}$ .  $T_{M^-}$  и  $C_{vib}$  – микроканонические температуры аниона после фотовозбуждения и колебательная теплоемкость соответственно.

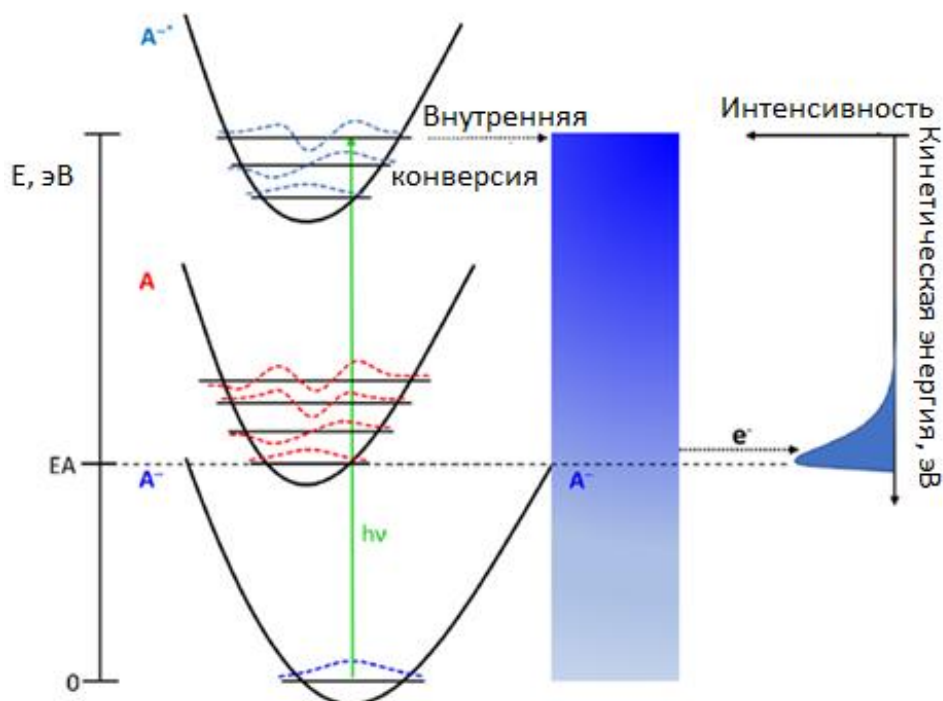
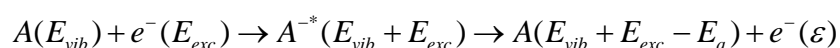


Рисунок 6. Статистический процесс электронной эмиссии из колебательно-возбужденного основного электронного состояния молекулярного аниона

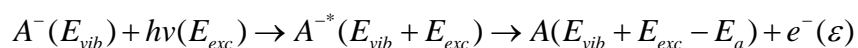
#### 1.4. 2D фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопией характеристических потерь энергии электронами

Как уже упоминалось в разделе 1.2 в прямом канале эмиссии электронов распределение кинетическая энергия зависит от энергии возбуждающего фотона  $h\nu$ . Измерение фотоэлектронных спектров в зависимости от  $h\nu$ , построенных в виде двумерной карты, позволяет наглядно отразить, как распределение вылетевших электронов по кинетической энергии меняется с увеличением  $h\nu$ . Если  $h\nu$  достаточно для достижения резонанса  $A^{-*}$ , последующая динамика этого состояния может оказать сильное влияние на фотоэлектронные спектры. В результате динамики резонансов в фотоэлектронных спектрах могут появиться особенности в области низких кинетических энергий. Увеличивая  $h\nu$  и получая фотоэлектронные спектры при различных энергиях возбуждающего фотона, можно отслеживать признаки резонансов и их динамику. 2D фотоэлектронную спектроскопию используют совместно со спектроскопией характеристических потерь энергии электронами (2D EEL спектроскопией). Оба вида спектроскопии исследуют интенсивность сигнала от энергии вылетающих электронов, но несколько с разных позиций, тем самым

дополняя друг друга [27-29]. В случае EEL спектроскопии имеют дело с нейтральной молекулой. При присоединении электрона с энергией  $E_{exc}$  образуется возбуждённое состояние аниона, которое релаксирует в основное состояние  $S_0$ , вместе с этим происходит и релаксация геометрии аниона, из которого может наблюдаться электронная эмиссия электронов. При этом предполагается, что внутренняя энергия статистически распределена по всем степеням свободы, которые доступны:



В случае фотоэлектронной спектроскопии, имеют дело с анионом: его облучают фотонами с определённой энергией, переводя в некоторое разрешённое возбуждённое состояние, которое релаксирует в основное состояние  $D_0$ , причём геометрия аниона в основном состоянии в обеих спектроскопиях совпадает:



### **1.5. Многофотонная ультрафиолетовая жидкостно-микроструйная фотоэлектронная спектроскопия**

Многофотонная ультрафиолетовая жидкостно-микроструйная фотоэлектронная спектроскопия (liquid-microjet PE) – достаточно новый экспериментальный метод, который активно развивается в научной группе профессора Х. Филдинг (Университетский колледж Лондона, Великобритания). Данный метод очень удобен для изучения образцов, доступных лишь в небольших количествах (белки, наночастицы) [30]. Сконструированный в группе прибор включает в себя узел рециркуляционный жидкостной струи и фотоэлектронный спектрометр с магнитной колбой. Жидкость вводится в область источника спектрометра с помощью специального капилляра с использованием насоса для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Образцы исследуются с помощью фемтосекундных импульсов УФ – излучения. С помощью этого метода исследованы различные биологически важные хромофоры [30,31], часть этих результатов будет обсуждаться в данной работе.

### **1.6. Теоретические методы**

#### **1.6.1. Общие проблемы моделирования возбужденных состояний в анионах**

Для изучения электронно-возбужденных состояний анионов, а также анализа их

фотоэлектронных спектров необходимо знать электронную структуру анионных хромофоров до и после эмиссии электрона. Крайне важную информацию несут в себе величины VD и VEE (энергия вертикального возбуждения). Анионы и их возбужденные состояния представляют достаточно сложную задачу для квантовой химии. Так, в процессах электронной эмиссии всегда необходимо рассматривать системы с открытыми оболочками, расчеты VDE и VEE требуют использования многоконфигурационных, а иногда и много-референсных подходов квантовой химии. Следует отметить, что для расчета метастабильных состояний (резонансов) необходимо применение специальных методов. Одним из таких методов является комбинация расширенной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений ХМСQDPT2 и комплексного поглощающего потенциала (САР – ХМСQDPT2) [32] (более развернутый обзор метода САР представлен в разделе 1.6.3). Теория способна описать положение и ширину резонанса формы и резонанса Фешбаха с достаточно высокой точностью и низкими вычислительными затратами. Рассчитанные положения и ширины резонансов формы и молекулярных резонансов Фешбаха достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными и предыдущими теоретическими оценками.

При моделировании невалентных слабосвязанных состояний необходимо проявлять особую осторожность. Кроме того, диффузный характер невалентной орбитали требует тщательного выбора базиса специального вида (в базис должны быть включены орбитальные функции с маленькими показателями экспоненты) [33]. Из-за того, что исследуемым объектом является анион необходимо использование расширенных базисных наборов, содержащих диффузные функции. Также необходимо позаботиться о том, чтобы свести к минимуму линейную зависимость в базисном наборе, который используется для описания валентных состояний. Эффекты электронной корреляции резко меняют свойства диполь – связанных состояний анионов [34-37]. Основной вклад в корреляцию вносит дисперсионное взаимодействие между избыточным электроном и валентными электронами в молекуле [38]. Эффекты электронной корреляции играют важную роль при расчете энергии связи электрона в слабосвязанном состоянии. Работы по расчету энергии связи электрона в диполь-связанном состоянии были выполнены Саймонсом, Джорданом, Скурски, Гутовски [33, 35, 36]. Корреляционно-связанные состояния в анионах и кластерах были охарактеризованы рядом теоретических групп [39-41]. Исследования

группы Джордана [42] продемонстрировали эффективность методов EOM-EA-CCSD и EOM-MP2 в расчетах невалентных состояний анионов.

Для правильного расчета слабосвязанных состояний метод должен учитывать эффекты электронной корреляции. Кроме того, для получения количественных оценок VDE и VEE необходимо использовать многоконфигурационные. В связи с большим размером исследуемых систем в обзоре проводится краткий анализ многоконфигурационных методов CASSCF, MRMP2, MCQDPT2, XMCQDPT2, которые являются наиболее подходящими для исследования анионных хромофоров.

В основе обсуждаемых методов лежит метод Хартри – Фока (ХФ). В рамках метода ХФ волновая функция аппроксимируется одним детерминантом Слейтера. При этом кулоновская корреляция не учитывается, что приводит к тому, что получаемая полная электронная энергия отличается от точного решения нерелятивистского уравнения Шредингера. Следует отметить, что движение электронов с одинаковыми спинами в методе ХФ скоррелировано, но движение электронов с разными спинами не является скоррелированным. Неспособность модели ХФ правильно воспроизвести такое движение электронов является первым источником ошибок в определении корреляционной энергии. Такой тип корреляции называется динамическим, так как он напрямую связан с динамикой электронов. Статическая (нединамическая или структурная) электронная корреляция учитывается в тех случаях, когда электронная структура молекулы такова, что ее волновая функция принципиально не может быть описана одним детерминантом. При статической корреляции всегда несколько детерминантов вносят существенный, близкий по значению вклад в разложение многоэлектронной волновой функции. Статическая корреляция обусловлена определенными качественными аспектами строения многоэлектронной системы, такими как наличие вырожденных молекулярных орбиталей.

Обобщением метода ХФ для описания систем с несколькими ведущими электронными конфигурациями является многоконфигурационный метод самосогласованного поля (MCSCF). Метод предназначен для учета, в первую очередь, статической электронной корреляции. Метод МКССП является вариационным, одновременно оптимизируются как коэффициенты разложения волновой функции по детерминантам Слейтера (или конфигурационным функциям состояния (КФС), которые являются собственными для



оператора квадрата спина, в связи с чем они являются “чистыми” по спину), так и коэффициенты разложения молекулярных орбиталей по базисному атомному набору.

При решении задачи методом MCSCF неизбежно встает вопрос о выборе конфигурационного (активного) пространства. Обычно это решается разделением молекулярных орбиталей на внутренние (неактивные), активные и внешние (виртуальные) (рис.7). Неактивные орбитали всегда дважды заняты и входят во все детерминанты конфигурационного базиса. Активные орбитали являются занятыми и могут иметь нецелочисленную заселенность, которая меняется в пределах от 0 до 2. Часто активные орбитали выбираются на основе канонических орбиталей, полученных в расчете методом Хартри-Фока. Внешние орбитали остаются незанятыми и не входят ни в один детерминант конфигурационного базиса. Выбор активных орбиталей полностью определяет волновую функцию MCSCF. Если берутся все конфигурации, которые можно получить при распределении  $n_a = n - n_c$  электронов (где  $n_a$  – число электронов в активном пространстве,  $n$  – общее число электронов в системе,  $n_c$  – число электронов на неактивных дважды занятых орбиталях) по  $N$  активным орбиталям всеми возможными способами, то данный вариант метода MCSCF называется многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве CASSCF. Также можно ограничиться лишь конфигурациями, которые отличаются не более, чем  $m$ -кратными возбуждениями от изначально заданной (референсной) конфигурации внутри активного пространства.

В методе CASSCF волновая функция формируется линейной комбинацией всех возможных конфигураций, которые могут быть построены путем распределения активных электронов по активным орбиталям и согласуются с заданной пространственной и спиновой симметрией. Энергия CASSCF инвариантна относительно ортогональных преобразований активных орбиталей. Движение электронов, находящихся на активных орбиталях, происходит в поле, порождаемом электронами как на неактивных, так и на активных орбиталях. Если возникает необходимость в сбалансированном описании энергий нескольких состояний в рамках одного расчета, то используется процедура усреднения матриц электронной плотности нескольких состояний (SA), где минимизируемый функционал энергии определяется как средневзвешенная энергия нескольких состояний. В рамках такого расчета получается единый набор молекулярных орбиталей, который используется для построения детерминантов в разложении многоконфигурационных волновых

функций интересующих нас электронных состояний. Для данной пространственной и спиновой симметрии расчет энергий возбужденных состояний и энергий электронных переходов между ними предпочтительно выполняется с использованием метода SA-CASSCF. Метод MCSCF и его вариант CASSCF не вполне учитывает динамическую электронную корреляцию. Для получения количественных результатов можно использовать различные варианты многоконфигурационной теории возмущений MRPT. Данные методы позволяют также учесть взаимодействие конфигураций, которые порождаются возбуждениями электронов из активного пространства на виртуальные орбитали, а также возбуждениями из неактивных орбиталей на орбитали активного пространства и виртуальные орбитали.



Рисунок 7. Классификация орбиталей в методе CASSCF. Синим прямоугольником выделено активное пространство.

### 1.6.1.1. MRMP2

Многореферентный метод Меллера – Плессета (MRMP2) представляет собой обобщение хорошо известной однореферентной теории возмущений Меллера – Плессета второго порядка MP2 на случай, когда референтная волновая функция является решением

CASSCF.

В частично-сконтрактированном подходе многоконфигурационной теории возмущений MRMP2 осуществляется диагонализация гамильтониана в базисе референсных конфигурационных функций состояния (КФС) с дальнейшим расчетом поправок по теории возмущений только для диагональных матричных элементов. Статическая корреляция описывается в рамках теории CASSCF, в рамках же MRMP2 учитывается динамическая корреляция. Возможно рассмотрение нескольких состояний, при этом поправки по теории возмущений считаются отдельно для каждого состояния.

Полный гамильтониан системы разбивается на невозмущенный гамильтониан  $H_0$  (решение уравнения Шредингера с таким гамильтонианом известно) и малое возмущение  $V$ :

$$H = H_0 + V$$

Невозмущенный гамильтониан  $H_0$  записывается в виде суммы одноэлектронных операторов. В качестве одноэлектронного оператора рассматривается аналог оператора Фока  $F$ :

$$F = h + \sum_j f_j (2J_j - K_j)$$

где,  $h$  – одноэлектронный гамильтониан,  $J_j$  и  $K_j$  – кулоновский и обменный операторы соответственно,  $f_j = \frac{1}{2} D_{jj}$ ,  $D_{jj}$  - диагональные элементы одноэлектронной матрицы плотности метода CASSCF.

Если  $f_j = 1$ , то оператор  $F$  превращается в стандартный оператор Фока и теория MRMP2 сводится к MP2. В рамках одного расчета можно рассматривать несколько состояний сразу, однако поправки к энергии по теории возмущений для каждого состояния рассчитываются независимо. Поправки к энергии в низших порядках теории возмущений для  $n$ -го состояния записываются следующим образом:

$$E_n^0 = \langle \Psi_n^{CAS} | H_0 | \Psi_n^{CAS} \rangle$$

$$E_n^0 + E_n^1 = E_n^{CAS}$$

$$E_n^2 = \sum_j \frac{\langle \Psi_n^{CAS} | V | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | V | \Psi_n^{CAS} \rangle}{E_n^0 - E_j^0}$$

где  $\Phi_j$  - КФС,  $E_j^0 = \langle \Phi_j | H_0 | \Phi_j \rangle$ .

Следует отметить, что в поправки первого порядка к волновой функции и второго порядка к энергии вносят вклад только двукратно возбужденные КФС относительно референсных КФС [43]. Такое положение дел существенно уменьшает число рассматриваемых конфигураций и облегчает расчет.

### 1.6.1.2. MCQDPT2

Разделим пространство базисных функций для построения волновых функций системы на референсные  $\mathbf{P}$  функции, которые определяют  $\mathbf{P}$  пространство и представляют собой средневзвешенные волновые функции CASSCF в активном пространстве интересующих состояний, ортогональные подпространству  $\mathbf{P}$  собственные функции гамильтониана CASCI, определяющие подпространство  $\mathbf{O}$ , и подпространство  $\mathbf{S}$ , ортогональное подпространствам  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{O}$  и состоящее из КФС, генерируемых возбуждением электронов из КФС в активном пространстве, (рис.8). Введем обозначения:  $\mathbf{R} = \mathbf{P} \oplus \mathbf{O}$  и  $\mathbf{Q} = \mathbf{O} \oplus \mathbf{S}$ .

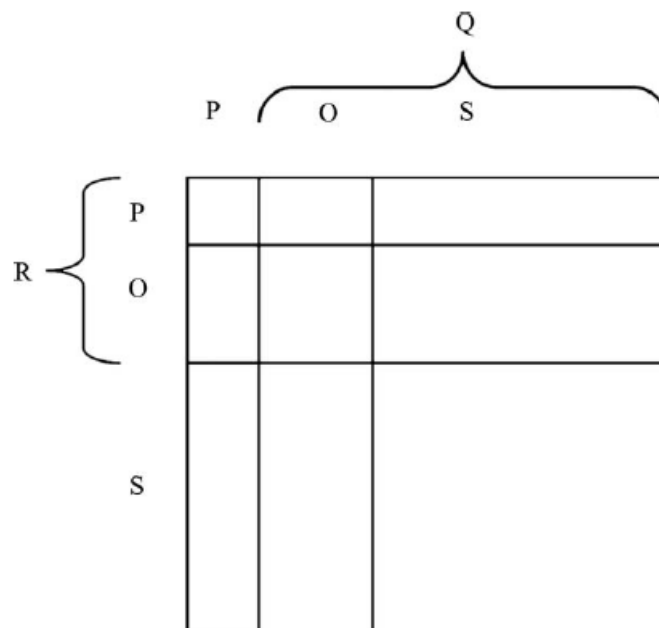


Рисунок 8. Схема подпространств и разбиений базисных функций для построения волновой функции системы [45].

Метод MCQDPT2 используют, когда необходимо учитывать взаимодействие электронных уровней. Он является обобщением подхода MRMP2 на случай квазивырождения. Метод основан на квазивырожденной теории возмущений Ван-Флека [44]. Референсные состояния - решения CASSCF. Выполняется преобразование подобия исходного гамильтониана  $H$ , который диагонален в  $\mathbf{R}$ :

$$H = U^{-1}HU$$

В результате этого преобразования оператор  $H$  имеет блочно – диагональный вид относительно модельного пространства  $\mathbf{P}$  и его ортогонального дополнения  $\mathbf{Q}$ . Эффективный гамильтониан  $H_{eff}$  действует в пространстве  $\mathbf{P}$  (его задает блок  $H$ , отвечающей модельному пространству). Собственные значения эффективного и полного гамильтониана совпадают. Собственные функции эффективного гамильтониана являются линейной комбинацией начальных CASSCF функций. Полученные функции модифицированы оператором возмущения и, следовательно, подход MCQDPT2 помимо поправок к энергиям состояний, позволяет качественно менять волновые функции CASSCF под действием динамической корреляции. Невозмущенный гамильтониан  $H_0$  задается так же, как и в подходе MRMP2. Выражения для матричных элементов эффективного гамильтониана в низших порядках теории возмущений выглядят следующим образом [46]:

$$\langle \alpha | H_{eff}^{(0-1)} | \beta \rangle = E_{\beta}^{MCSCF} \delta_{\alpha\beta}$$

$$\langle \alpha | H_{eff}^{(2)} | \beta \rangle = \frac{1}{2} \sum_j \left[ \frac{\langle \alpha | V | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | V | \beta \rangle}{E_{\beta}^{(0)} - E_j^{(0)}} + \frac{\langle \beta | V | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | V | \alpha \rangle}{E_{\alpha}^{(0)} - E_j^{(0)}} \right]$$

$\alpha, \beta$  - CASCI векторы модельного пространства,  $|\Phi_j\rangle$  - КФС из **S** подпространства.

Следует отметить, что матрица  $H_0$  полностью в блоках **PP** и **SS** определена как диагональная:

$$H_{PP}^0 = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | F | \alpha \rangle \langle \alpha |$$

$$H_{OO}^0 = \sum_{\alpha'} |\alpha'\rangle \langle \alpha' | F | \alpha' \rangle \langle \alpha' |$$

$\alpha, \alpha'$  - векторы в пространстве **P** и **O** соответственно. В недиагональных блоках **PO** и **OP** полагают, что матричные элементы равны нулю.

Недостатки теории - ее неинвариантность относительно ортогональных преобразований векторов модельного пространства, отсутствие явной зависимости  $H_{eff}$  от размерности модельного пространства, завышение недиагональных матричных элементов  $H_{eff}$ .

### 1.6.1.3. XMCQDPT2

Многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущений в варианте XMCQDPT2 предложена А.А. Грановским [45] и в отличие от MCQDPT2 учитывает, что матрица  $H_0$  в базисе векторов  $\{|\alpha\rangle\}$  в блоке **PP** не является диагональной. Для двух произвольных нормированных векторов  $\alpha$  и  $\beta$  ( $\alpha, \beta \in \mathbf{P}$ ), выражение для матричных элементов оператора  $H_0$  имеет вид:

$$H_{0,\alpha\beta} = \langle \alpha | H_0 | \beta \rangle = \langle \alpha | F | \beta \rangle = \sum_B C_B^{\alpha+} C_B^{\beta} E_B^0.$$

Чтобы однозначно определить  $H_0$  необходимо задать её в блоках **OP**, **PO**, **OO**. Это можно сделать двумя способами. Способ первый: можно положить, что в блоках **OP** и **PO** все матричные элементы оператора  $H_0$  равны нулю, а матрица  $H_0$  формируется в блоке **OO** как диагональная со спектральным разложением в нем:  $H_{OO}^0 = \sum_{\alpha'} |\alpha'\rangle \langle \alpha' | F | \alpha' \rangle \langle \alpha' |$

. Такой вариант задания  $H_0$  называется ХМСQDPT-I. Способ второй (вариант ХМСQDPT-II): матричные элементы  $H_0$  в блоке **OO** имеют вид:  $H_{0,\alpha\beta} = \langle \alpha | H_0 | \beta \rangle = \langle \alpha | F | \beta \rangle = \sum_B C_B^{\alpha+} C_B^\beta E_B^0$ . Определённые таким образом свойства матрицы  $H_0$  в блоках **OO**, **PO**, **OP** не влияют на собственные значения  $H_{eff}$  во втором порядке теории возмущений, так как матричные элементы  $H_0$  в этих блоках не входят в выражение для матрицы эффективного гамильтониана в базисе КФС в этом приближении. Поэтому оба варианта приводят к одному и тому же результату.

Недиагональность матрицы  $H_0$  в блоке **PP** приводит к тому, что уравнения, определяющие вид матричных элементов  $H_{eff}$ , имеют более сложный вид по сравнению с МСQDPT2 даже во втором порядке теории возмущений.

Одним из главных достоинств метода ХМСQDPT2 является возможность сбалансированного описания больших областей поверхностей потенциальной энергии, в том числе как энергий вертикальных электронных переходов между хорошо отделенными невырожденными состояниями, так и состояний вблизи и в точках конических пересечений. Получаемые результаты инвариантны относительно широкого класса разрешенных преобразований векторов модельного пространства, что особенно становится важным в случае квазивырождения электронных состояний на уровне CASSCF.

### **1.6.2. Методы комплексного поглощающего потенциала и комплексного масштабирования**

Как уже упоминалось ранее, резонансы лежат в континууме. Резонансы могут быть описаны как 1) нестационарные решения временного уравнения Шредингера [47,48] и 2) стационарные экспоненциально расходящиеся решения стационарного уравнения Шредингера [49-51], а также могут быть описаны в рамках неэрмитовой квантовой механики как отдельные состояния без явного рассмотрения континуума. Метод комплексного абсорбирующего потенциала (САР) [52-54] позволяет в рамках стандартной квантовохимической методологии для интегрируемых с квадратом волновых функций ( $L_2$ -интегрируемых волновых функций) рассчитывать энергии  $E_R$  и ширины  $\Gamma$  резонансных состояний. Зная ширину резонанса  $\Gamma$ , можно найти его время жизни. Причем, в этом методе ключевым параметром является энергия  $E$  (комплексная величина), которая является

собственным значением для соответствующего молекулярного гамильтониана:

$$E = E_R - i \frac{\Gamma}{2}$$

В методе CAP гамильтониан  $H$  модифицируется следующим образом:

$$H' = H - i\eta W$$

Здесь  $\eta$  - положительный параметр. Часто потенциал  $W$  выбирается таким образом, чтобы он был равен нулю в области молекулярного остова, но возрастал квадратично, начиная с некоторого расстояния  $r$  за пределами этой области [55-61]:

$$W = \sum_{\alpha=x,y,z} W_{\alpha}, \quad W_{\alpha} = \begin{cases} W_{\alpha} = 0, & |r_{\alpha}| < d_{\alpha} \\ (|r_{\alpha}| - d_{\alpha})^2, & |r_{\alpha}| \geq d_{\alpha} \end{cases}$$

При  $\eta \rightarrow 0$  получается  $E = E_R$  - энергия резонансного состояния. Однако на практике поступают следующим образом: ищут минимум величины  $\nu(\eta) = \left| \frac{\eta dE}{d\eta} \right|$ , искомое значение  $E$  соответствует минимуму этой величины, которая по своему физическому смыслу равна логарифмической скорости движения по траектории.

Метод CAP может комбинироваться и реализовываться с различными методами квантовой химии, такими как XMCQDPT2 [32], EOM-EA-CC [57-59], пропагаторными подходами (ADC)[60]. Подходы в рамках ADC активно развиваются в научной группе А.Б. Трофимова в ИГУ. В частности, там недавно была произведена программная реализация методов IP/EA-ADC( $n$ )/ISR( $m$ ) для электронного пропагатора. Изучение точности методов IP/EA-ADC/ISR было проведено для различных типов начальных и конечных состояний различных молекул и радикалов. В рамках разработанного подхода был проведен расчет спектра ионизации гальвиноксильного радикала [61]. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют провести отнесение наблюдаемых полос. В рамках этого же подхода было исследовано электронное строение комплекса с присоединенным электроном в реакции ферментативной репарации фотоповреждений ДНК [62]. Кроме того, в этой же группе изучали метастабильные состояния,



образующиеся в результате присоединения электрона, в рамках разработанного подхода CAP/EA-ADC в сочетании с комплексным поглощающим потенциалом. Достигнуто хорошее согласие с экспериментальными значениями энергий и времен жизни метастабильных состояний, что подтверждает, возможности метода при изучении реакций с участием короткоживущих анион-радикальных частиц.

Формализм комплексного масштабирования [55] является математически строгим способом описания резонансов. Масштабируя все координаты в гамильтониане  $H$  экспонентой  $e^{i\theta}$ , можно получить неэрмитов оператор  $H^\theta$ , дискретные комплексные собственные значения которого можно связать с резонансами. При этом энергия ионизации и энергии связанных состояний  $H$  инвариантны относительно комплексного масштабирования.

Формализм комплексного масштабирования может быть применим как к атомарным, так и к молекулярным системам. В случае молекулярных систем появляются некоторые особенности применения комплексного масштабирования, связанные с тем, что расчет электронной структуры молекул обычно выполняются в рамках приближения Борна–Оппенгеймера. Если масштабируются и электронные, и ядерные координаты, то рассчитанные поверхности потенциальной энергии не являются физическими [55], поскольку нет связи между комплексными ядерными координатами и молекулярными структурами. Чтобы преодолеть проблемы комплексного масштабирования для молекулярных систем, было предложено несколько подходов, например, внешнее масштабирование [63], гладкое внешнее масштабирование [64] и использование сложных базисных функций [65].

### 1.6.3. Учет окружения

Выполнение точных расчетов *ab initio* для хромофоров в растворе гораздо сложнее, чем для изолированных хромофоров в газовой фазе. Однако существует множество подходов, предназначенных для моделирования эффектов сольватации. Такие методы различаются по сложности, вычислительным затратам и точности. Было бы невозможно смоделировать всю систему хромофор - раствор в явном виде с помощью квантовой химии.

Одним из наиболее эффективных методов учета окружения является метод эффективных потенциалов фрагментов (EFP). Метод EFP - довольно точный и недорогой в вычислительном отношении способ описания взаимодействия растворенного вещества с

растворителем в рамках гибридного квантово-механического QM/EFP-подхода [66,67] Согласно этому методу, растворенное вещество описывается на квантово-механическом уровне, а молекулы растворителя представляются как фрагменты в фиксированной геометрии с набором параметров, полученным в результате предварительных *ab initio* расчетов. Изначально взаимодействие растворенного вещества с растворителем описывалось вкладами одночастичных операторов межмолекулярного взаимодействия в невозмущенный гамильтониан растворенного вещества (EFP1):

$$V(r) = \sum_{k=1}^K V_k^{Elec}(r) + \sum_{l=1}^L V_l^{Pol}(r) + \sum_{m=1}^M V_m^{Rep}(r)$$

Из-за сложностей задания аналитического выражения для потенциала отталкивания чаще всего его представляют в виде линейной комбинации гауссовых функции, локализованных на каждом атоме фрагментов:

$$V^{Rep} = \sum_i^J \beta_{mj} e^{-a_{mj} r_m^2}$$

Позже метод EFP был модифицирован и расширен для учета точных обменного и дисперсионного взаимодействий и переноса заряда без обширного учета параметров отталкивающего потенциала. (EFP2) [67,68] В обоих подходах поляризационный член, обусловленный поляризуемостями фрагментов, зависит от матрицы плотности первого порядка КМ-части, и поэтому его необходимо вычислять итерационно вместе с волновой функцией. Сходящаяся итерационная процедура дает самосогласованные индуцированные диполи на фрагментах и соответствующую волновую функцию КМ части. Для SCF методов как метод ХФ или DFT, это легко реализуется, поскольку самосогласованность уже подразумевается. Однако требуются дополнительные усилия для получения самосогласованного решения с использованием пост-SCF методов. Поэтому поляризационный член обычно рассматривается неитерационным пертурбативным образом [69,70]. В качестве альтернативы поляризационный член можно отбросить и тем самым избежать несогласованности, например, при расчете VEE.

Подход EFP в сочетании с теорией электронной структуры EOM-IP-CCSD недавно был использован для анализа влияния гидратации на вертикальную энергию ионизации (VIE) тимина [69] и фенола [70], а также VDE фенолята [70] в водном окружении.

Показано, что полученная оценка первой VIE фенола, возмущенного электростатическим полем сферы из молекул воды радиуса 35 Å хорошо согласуется с соответствующим экспериментальным значением; однако рассчитанная первая VDE фенолят-аниона отличается от экспериментальной на 0.6 эВ. Расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями связывают с ошибками, связанными с пертурбативной трактовкой вклада поляризации растворителя в EFP. Гибридный подход DFT(B3LYP)/EFP для расчета первой VDE фенола также использовался в сочетании с обширной выборкой MD [71]. Вертикальная энергия ионизации рассчитанная как разница в энергии между фенолом и его катионом, также хорошо согласуется с экспериментальными данными. Оба подхода хорошо работают для нейтральных молекул; однако демонстрируют расхождение с экспериментом для анионов.

Относительно недавно был предложен [72] QM/QM подход, в котором изучаемая большая система разбита на большое число фрагментов, аналогично подходу EFP. После того как система разбита на фрагменты, вычисляется электронная энергия фрагментов на уровне DFT. Электростатический потенциал остальных фрагментов учитывается заменой атомов вне данного фрагмента точечными зарядами. Так как атомные заряды рассчитываемого фрагмента зависят от зарядов среды, заряды корректируются после расчета фрагмента. Это приводит к самосогласованному итерационному процессу. Точечные заряды генерируются подгонкой электростатического потенциала по схеме Мерца–Сингха–Коллмана. [73] На каждом шаге итерации полная энергия рассчитывается как сумма энергий фрагментов:

$$E = \sum_m^M E_m - \sum_A \sum_{A<B} \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}}$$

$m$  - индекс конкретного фрагмента,  $M$  - суммарное число фрагментов,  $Q_A, Q_B$  – точечные заряды атомов  $A$  и  $B$ ,  $R_{AB}$  – межатомное расстояние.

Описанный подход использовался для расчета энергий ионизации цитозина и катиона натрия в воде.

\*\*\*

Анализ литературных данных свидетельствует об исключительной важности и актуальности разработки надежных теоретических подходов к описанию всего разнообразия каналов электронной эмиссии из молекулярных анионов и электронных состояний анионов как в газовой, так и в конденсированной фазе. Для конденсированных фаз дополнительной проблемой оказывается учет влияния окружения. Целью настоящего диссертационного исследования стало развитие единых теоретических подходов для описания процессов электронной эмиссии как в газовой фазе, так и в конденсированной среде на основе расширенной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка ХМСQDPT2 с явным построением волновых функций различных электронных состояний в нулевом приближении на основе многоконфигурационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве CASSCF. Особенно важным аспектом данной работы является адаптация предложенного расчетного подхода к случаю конденсированной фазы. В наших расчетах мы не учитываем эффекты континуума так как ожидается, что эти эффекты будут на уровне  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$  (0.025 эВ), как и в случае резонанса формы  ${}^2A_u$  пара-бензохинона (pBQ). Положение этого резонанса, рассчитанное с помощью ХМСQDPT2, составляет 2.55 эВ [74] относительно стабильного состояния  ${}^2B_{2g}$  анион-радикала pBQ. Это значение согласуется с экспериментальным значением 2.5 эВ [75]. Следовательно, использование обычного метода ХМСQDPT2 для расчета положений резонансов оправдано для молекул среднего размера с относительно небольшой шириной резонансов. Стоит отдельно отметить, что способы моделирования фотоэлектронных спектров молекулярных анионов при колебательной автоэмиссии электронов из диполь-связанного состояния и при многофотонной ионизации в растворе в литературе не были описаны. В данной работе предложены и реализованы подходы к моделированию фотоэлектронных спектров при эмиссии электронов из различных промежуточных состояний молекулярных анионов с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней в зависимости от длины волны возбуждения.

# Глава 2. Моделирование процессов электронной эмиссии из анионов в газовой фазе

*Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работе [76]<sup>1</sup>*

---

## 2.1. Методология расчета энергий срыва электрона и энергий связи диполь-связанных состояний молекулярных анионов

Анион-радикал нитробензола – относительно небольшая молекула с богатой палитрой электронно-возбужденных состояний. Дипольный момент нейтральной молекулы равен 4.2 D, что превышает критическое значение  $\mu \approx 2.5$  D [14-16], необходимое для экспериментального наблюдения таких состояний и таким образом можно надеяться на обнаружение такого состояния, что вызывает интерес к экспериментальному и теоретическому исследованию данной молекулы.

Все расчеты основного состояния нитробензола (NB) и его анион-радикала были произведены в программном пакете Gaussian 16 [77]. Оптимизация геометрических параметров выполнялась на уровне теории MP2/aug-cc-pVDZ, колебательный анализ показал, что найденная геометрия соответствует минимуму функционала энергии. И анион-радикал и нейтральная имеют симметрию  $C_{2v}$ , основное состояние анион-радикала представляет собой состояние  ${}^2B_1$  ( $D_0$ ), основное состояние нейтральной молекулы  ${}^1A_1$  ( $S_0$ ).

Энергии вертикального срыва электрона с анион-радикала NB в геометрии аниона или в геометрии нейтрального молекулярного остова рассчитаны с использованием базисных наборов, дополненных очень диффузной функцией  $p$ -типа с показателем степени  $10^{-10}$ . Соответствующие три молекулярные орбитали обозначаются IP, именно на эти орбитали переносится уходящий электрон. Диполь-связанное состояние  ${}^2A_1$  описывалось одной молекулярной орбиталью симметрии  $A_1$  с наименьшей энергией (обозначается DBS). Данная молекулярная орбиталь представляет из себя линейную комбинацию

---

<sup>1</sup> При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Anstöter Cate S., Mensa-Bonsu Golda, Nag Pamir, Ranković Miloš, Ragesh Kumar T.P., Boichenko Anton N., Bochenkova Anastasia V., Fedor Juraj, Verlet Jan. Mode-Specific Vibrational Autodetachment Following Excitation of Electronic Resonances by Electrons and Photons // Phys. Rev. Lett. 2020. Vol. 124, № 20. P. 203401-1. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Бойченко А.Н. составляет 50%.

диффузных  $bspbd$  атомных базисных функций с убывающими показателями экспоненты, которые дополнительно добавлялись в валентный базисный набор. При выборе именно  $p$ -орбиталей для формирования молекулярных орбиталей, имитирующих электронный континуум мы руководствовались упрощенной  $s\&p$ -моделью, которая используется для описания электронной эмиссии из молекулярных анионов. В этой модели волновая функция уходящего электрона может быть представлена в виде одноцентровых волн с определенными значениями орбитального углового момента [78]. Рассматриваются только  $s$ - и  $p$ -волны, волны высших порядков предполагаются эффективно подавленными. Можно показать, что для молекулы с симметрией  $C_{2v}$  волны уходящих электронов, испускаемые с молекулярной орбитали типа  $b_1$  в канале  $D_0$ , могут преобразовываться как  $a_1$ ,  $b_1$  и  $a_2$ . Для волн  $a_1$  разрешены  $s$  и  $p$  компоненты, для волн  $b_1$  разрешены только  $p$  компоненты, волны  $a_2$  не учитываются в этой модели, поскольку их наименьшие компоненты соответствуют  $d$ -волнам. Во всех случаях  $p$  компоненты ориентированы перпендикулярно направлению поляризации лазера, что приводит к общему отрицательному значению параметра анизотропии в угловом распределении фотоэлектронов. Это наблюдается, например для фенолят-иона (симметрия  $C_{2v}$ ) в газовой фазе [79]. Таким образом уходящая волна имеет  $sp$  характер. Именно поэтому в своих расчетах вертикальной энергии ионизации как в газе, так и в растворе (глава 3) мы используем для моделирования континуума  $s$  и  $p$  функции.

Дополнительные базисные функции строились с помощью стабилизационной техники, которая хорошо себя показала при расчете величин VEE анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка в газовой фазе [80]. Первоначально была проведена серия расчетов энергии связи в диполь-связанном состоянии  $E_{DBS}$  с увеличивающимся от  $3s3p$  до  $10s10p$  набором базисных функций (таблица 1). Базис  $bsp$  оказался оптимальным, и был дополнен  $bd$ -функциями.

Таблица 1. Стабилизационная техника; зависимость  $E_{DBS}$  от состава базисного набора.

Базисный набор	$E_{DBS}$ , мэВ
3s3p	-17.4899
4s4p	-2.9044
5s5p	5.0408
<b>6s6p</b>	<b>4.6042</b>
7s7p	4.4168
10s10p	4.4150

Базисные функции, используемые для описания состояний DBS и дискретного континуума располагались в центре масс молекулы. Далее эти дополнительные [6s6p6d+1p] базисные функции обозначаются символом “+” в аббревиатуре базисного набора.

Энергия вертикального срыва электрона VDE и энергия связи электрона в диполь-связанном состоянии  $E_{DBS}$  рассчитывались с использованием различных базисных наборов: (aug)-сс-pVTZ+ (здесь и далее (aug) обозначает, что диффузные функции помещены только на атомы кислорода), aug-сс-pVTZ+ (диффузные функции на всех атомах) и (aug)-сс-pVQZ+ в рамках многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений ХМС-QDPT2. В качестве волновых функций нулевого приближения использовали волновые функции, полученные с помощью метода CASSCF. В активное пространство метода CASSCF включались все валентные  $\pi$ -орбитали нитробензола, а также орбитали моделирующие невалентные состояния (IP и DBS). Такой выбор активного пространства позволяет сбалансированно описать как состояния валентного типа, так и состояния континуума. Орбитали, включаемые в активное пространство представлены на рисунке 9. Отметим, что состояния анион-радикала NB можно идентифицировать по орбиталям, на которых находится неспаренный электрон: ОЗМО -основное состояние  ${}^2B_1$  ( $D_0$ ), НЗМО -

первое возбужденное  $\pi^*$  состояние  ${}^2B_1(D_1)$ , НЗМО+1 - второе возбужденное  $\pi^*$  состояние  ${}^2B_2(D_2)$ , DBS – диполь-связанное состояние  ${}^2A_1$ .

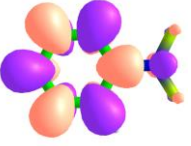
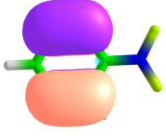
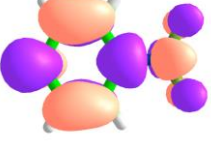
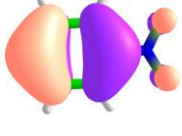
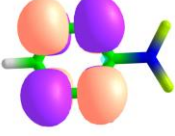
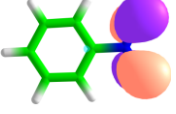
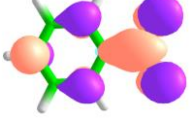
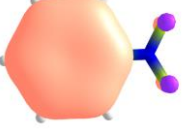

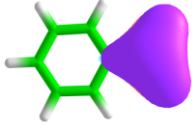
	$b_1$ $\pi^*$		$a_2$ $\pi$
	$b_1$ $\pi^*$ <i>НЗМО+1</i>		$b_1$ $\pi$
	$a_2$ $\pi^*$ <i>НЗМО</i>		$a_2$ $\pi$
	$b_1$ $\pi^*$ <i>ОЗМО</i>		$b_1$ $\pi$
	$a_1$ <i>DBS</i>		$b_1$ $\pi$

Рисунок 9. Орбитали, включаемые в активное пространство метода CASSCF. ОЗМО-однократно занятая орбиталь; НЗМО - нижняя незанятая орбиталь. IP-орбитали на рисунке не показаны.

Искомые величины VDE и  $E_{DBS}$  получаются в рамках одного расчета. Расчеты производились в программном пакете Firefly [81]. Полученные результаты расчета  $E_{DBS}$  и VDE представлены в таблицах 2 и 3 соответственно.



Таблица 2. Рассчитанные значения  $E_{DBS}$  в зависимости от размера активного пространства и базисного набора нейтрального остова. Усреднение волновой функции CASSCF велось  $n$ -о основному, диполь-связанному и ионизационным состояниям. В квадратных скобках указана размерность модельного пространства, в котором строится эффективный гамильтониан теории возмущений

Метод	Активные $\pi$ орбитали + 3IP + 1DBS	Активные $\pi$ орбитали + 3IP + 2DBS	$E_{DBS}$ , мэВ
Базисный набор	XMCQDPT2/ SA(5)-CASSCF(11,13)	XMCQDPT2/ SA(6)-CASSCF(11,14)	
(aug)-cc-pVTZ+	7	-	27 [82]
aug-cc-pVTZ+	8	8	
(aug)-cc-pVQZ+	8	9	

Из таблицы 2 видно, что рассчитанное значение энергии связи в диполь-связанном состоянии устойчиво относительно выбора базиса и размера активного пространства и достигает значения 7-9 мэВ в зависимости от выбора расчетной схемы, что удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением  $E_{DBS}$ . Расхождение рассчитанного и экспериментального значений может быть связано с недоучетом электронной корреляции в диполь-связанном состоянии анион-радикала нитробензола в рамках теории возмущений.

Таблица 3. Рассчитанные значения в зависимости от размера активного пространства и базисного набора нейтрального остова. Усреднение волновой функции CASSCF велось по основному, диполь-связанному и ионизационным состояниям. В квадратных скобках указана размерность модельного пространства, в котором строится эффективный гамильтониан теории возмущений.

Метод	Активные $\pi$ орбитали + 3IP + 1DBS	Активные $\pi$ орбитали + 3IP + 2DBS	VDE, эВ (эксп.)
Базисный набор	XMCQDPT2/ SA(5)-CASSCF(11,13)	XMCQDPT2/ SA(6)-CASSCF(11,14)	
<b>геометрия анион-радикала</b>			
(aug)-cc-pVTZ+	0.9	-	1.14 [76]
aug-cc-pVTZ+	1.2	1.2	
(aug)-cc-pVQZ+	1.2	1.1	
<b>геометрия нейтрального остова</b>			
aug-cc-pVTZ+	0.67	0.59	-

Рассчитанное значение VDE также как и  $E_{DBS}$  устойчиво относительно выбора базиса и размера активного пространства и составляет  $\sim 1.2$  эВ, что прекрасно согласуется с экспериментальным значением.

Резюмируя, можно отметить, что предложенная методика позволяет с хорошей точностью получить значение VDE и на качественном уровне значение  $E_{DBS}$  для анион-радикала нитробензола в рамках одного расчета. Причем для небольших молекул можно рекомендовать включение в активное пространство всех трех IP орбиталей, а также двух DBS орбиталей, включение второй DBS орбитали улучшает описание электронного континуума. Однако включение в активное пространство еще одной DBS орбитали ( $\pi$  орбитали + 3IP + 3DBS) не приводит к улучшению результатов расчета VDE и  $E_{DBS}$  по сравнению с предыдущим случаем, но существенно увеличивает время расчета и затраты памяти из-за большого размера активного пространства и соответственно большого числа рассматриваемых конфигураций.

Для верификации разработанной методики она была применена для расчета энергии связи в диполь-связанном состоянии пара-хлоранилина. Молекула пара-хлоранилина, интересна тем, что при присоединении к ней электрона образуется несвязанное состояние так как основное электронное состояние анион-радикала пара-хлоранилина не

существует. В литературе [19] утверждается, что связывание избыточного электрона происходит за счет образования корреляционно-связанного состояния. Однако значение дипольного момента нейтрального остова пара-хлоранилина (3.3 D) указывает на возможность образования диполь-связанного состояния на ряду с корреляционно-связанным состоянием. Экспериментальное значение энергии связи по данным [19] составляет 6.6 мэВ. Значение, рассчитанное на основе метода связанных кластеров CCSD(T)/aug-cc-pVDZ+5s4p3d [19] составляет 10 мэВ. Рассчитанное значение энергии связи на уровне теории XMCQDPT2/SA(5)-CASSCF(13,11)/ aug)-cc-pVTZ+ (в активном пространстве:  $\pi$  орбитали пара-хлоранилина + 3IP орбитали + 2DBS-подобные орбитали) составляет 2.3 мэВ, что по порядку величины согласуется с экспериментальным значением и значением полученным в рамках метода CCSD(T) и позволяет сделать вывод о существовании диполь-связанного состояния у данной молекулы. Однако, так же, как и в случае с анион-радикалом NB из-за недоучета электронной корреляции рассчитанное значение  $E_{DBS}$  расходится с экспериментальным значением, в тоже самое время значение  $E_{DBS}$ , рассчитанное в рамках метода связанных кластеров оказывается завышенным. Таким образом, на примере анион-радикала NB и пара-хлоранилина показано, что предложенная методология расчета энергии диполь-связанного состояния может быть использована для качественной оценки наличия диполь-связанного состояния у молекулы.

Значение VDE для анион-радикала NB, полученное на уровне XMCQDPT2/SA(6)-CASSCF(11,14)/aug-cc-pVTZ+ далее используется для интерпретации экспериментальных результатов, в частности, при оценке положения резонансов.

## 2.2. Анализ и интерпретация 2D фотоэлектронного спектра анион-радикала нитробензола

В фотоэлектронном спектре<sup>2</sup> анион-радикала нитробензола (NB) присутствует несколько характерных особенностей (рис.10).

---

<sup>2</sup> 2 D фотоэлектронные спектры анион-радикала нитробензола получены в научной группе проф. Я. Верле (Даремский университет, Великобритания).

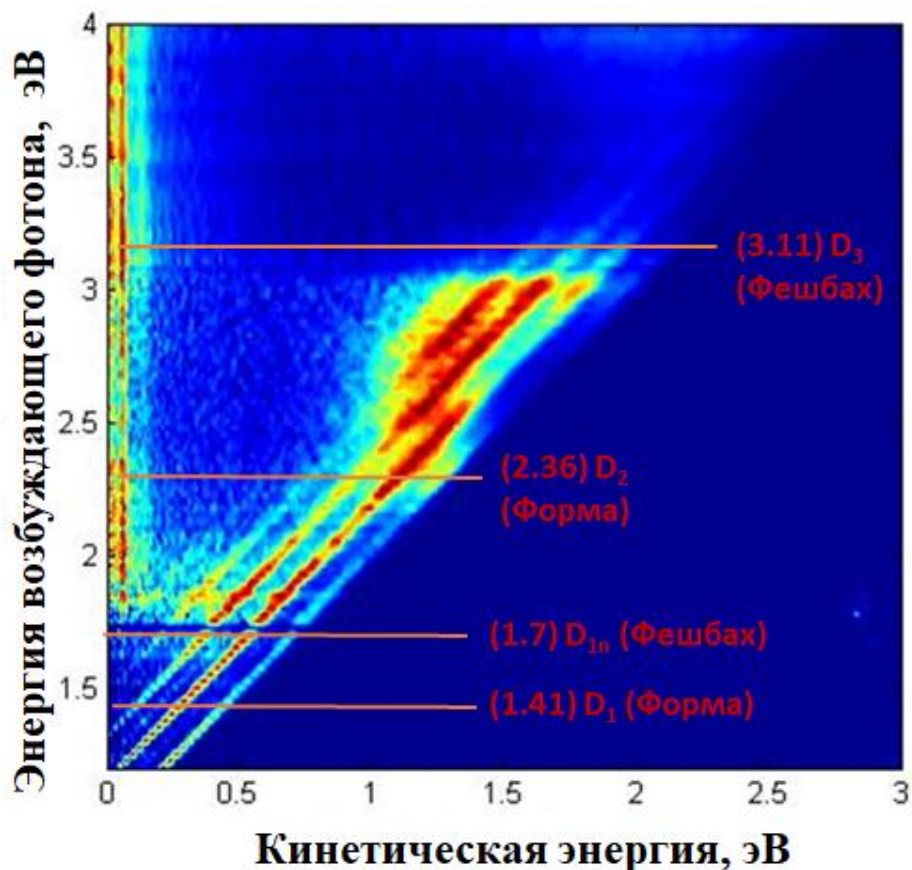


Рисунок 10. 2 D фотоэлектронный спектр анион-радикала нитробензола. Красные линии и цифры рассчитанные на уровне теории XMCQDPT2 положения резонансов.

Сначала в спектрах наблюдаются колебательно-разрешенные полосы, относящиеся к прямому каналу электронной эмиссии. При этом, с ростом энергии возбуждающего излучения кинетическая энергия вылетевших фотоэлектронов, согласно закону Эйнштейна, увеличивается. При дальнейшем увеличении энергии возбуждающего излучения могут быть заселены высоколежащие электроно-возбужденные состояния и тогда, эмиссия электрона будет происходить из этого состояния (резонансный канал). При этом распределение электронов по кинетической энергии определяется разницей энергии между возбужденным состоянием аниона и нейтрального остова, а также соответствующими интегралами перекрытия колебательных волновых функций, и не зависит от энергии возбуждающего кванта света. Конкуренция между прямым и резонансным каналом приводит к расплыванию фотоэлектронного спектра. Наконец, в экспериментальных спектрах могут наблюдаться электроны с низкой кинетической энергией. Это может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, может быть заселено возбужденное состояние, которое является резонансом Фешбаха. В силу того, что среднее время жизни резонанса

Фешбаха на несколько порядков больше, чем время жизни резонанса формы может оказаться так, что за время жизни резонанса успеет произойти внутренняя конверсия. Тогда перераспределение внутренней колебательной энергии приведет к запаздывающей статистической эмиссии электронов из колебательно-возбужденного основного состояния аниона. Во-вторых, может быть заселено слабосвязанное состояние (такое как диполь-связанное), и эмиссия электронов будет происходить из него. В больших органических молекулах присутствуют оба этих канала.

Вертикальные энергии возбуждения анион-радикала NB в геометрии аниона и в геометрии нейтральной молекулы были рассчитаны с помощью расширенной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений XMCQDPT2. Использовались варианты XMCQDPT2/SA(9)-CASSCF(11,9)/(aug)-cc-pVTZ для расчета  $\pi\pi^*$  возбуждений и XMCQDPT2/SA(2)-CASSCF(13,10)/(aug)-cc-pVTZ для  $\pi\pi^*$  возбуждений. В последнем случае в процедуру усреднения включались только основное и первое  $\pi\pi^*$  состояния. В результате рассчитано положение резонансов;  $D_1 - 1.41$  эВ,  $D_{1n} - 1.7$  эВ,  $D_2 - 2.36$  эВ,  $D_3 - 3.11$  эВ (энергии отсчитаны относительно  $D_0$  в равновесной геометрии анион-радикала). Типы рассчитанных резонансных состояний отвечают как резонансам формы, так и резонансам Фешбаха (рис. 11), что согласуется с их различным проявлением в фотоэлектронных спектрах, приводя к уширению прямого канала электронной эмиссии ( $D_0 \rightarrow S_0$ ) в случае короткоживущего резонанса формы ( $D_0 \rightarrow D_2 \rightarrow S_0$ ) и появлению низкоэнергетической области в случае долгоживущего резонанса Фешбаха ( $D_0 \rightarrow D_{1n} \rightarrow D_0^* \rightarrow S_0$ ), внутренняя конверсия из которого приводит к заселению более низколежащих электронных состояний, в частности, колебательно-возбужденного основного электронного состояния и слабосвязанных состояний невалентного типа. Резонанс  $D_1$  в спектрах не проявляется, так как возбуждение  $D_0 \rightarrow D_1$  характеризуется малым дипольным моментом перехода.

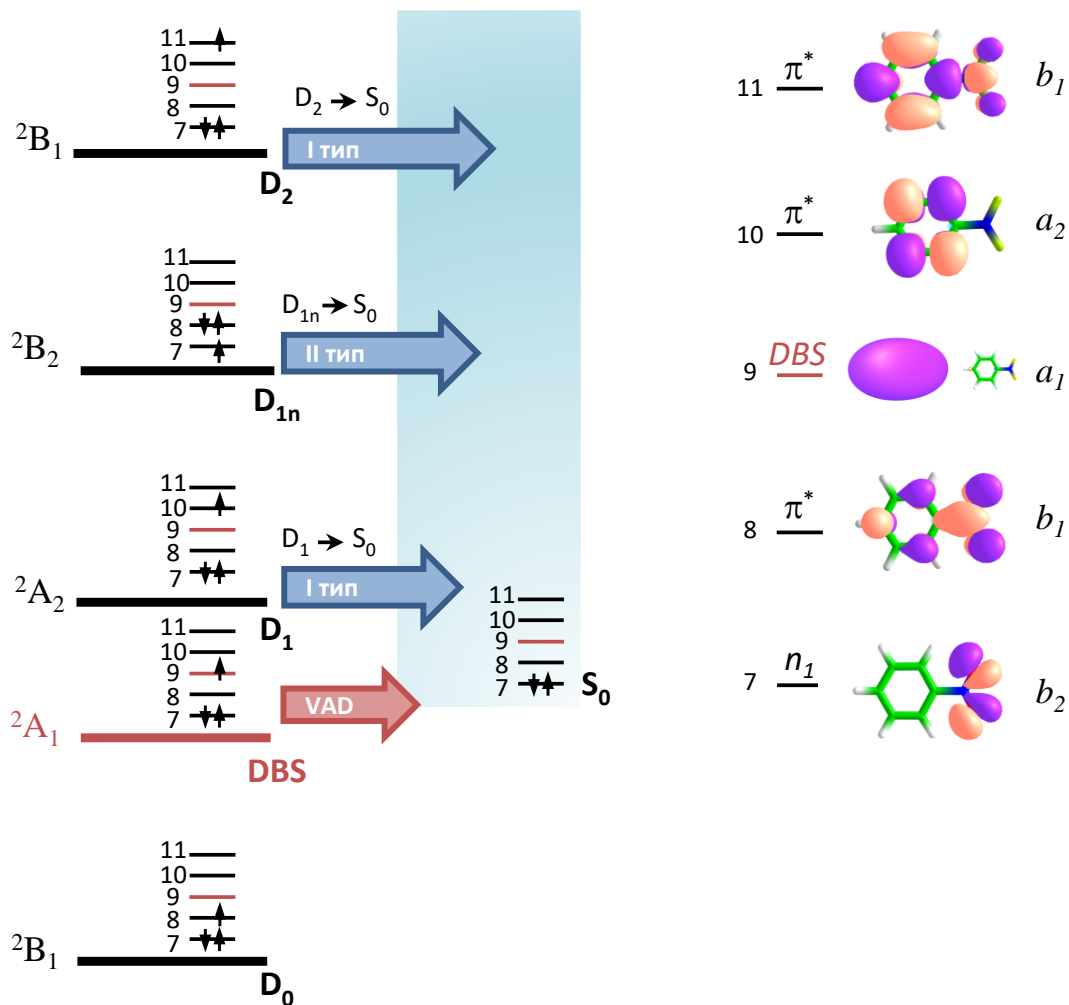


Рисунок 11. Характер электронных состояний в анион-радикале нитробензола с симметрией  $C_{2v}$ . Показаны ведущие конфигурации, натуральные молекулярные орбитали метода CASSCF и резонансы I (резонанс формы) и II (резонанс Фешбаха) типов.  $DBS$  – диполь-связанное состояние,  $VAD$  – колебательная автоэмиссия.

### 2.3. Расчёт вклада статистического процесса электронной эмиссии в фотоэлектронный спектр анион-радикала нитробензола

Для расчёта константы скорости необходимо вычислить плотности колебательных уровней, для этого используют алгоритм Байера-Швайнхарта [83]. При этом полагается, что гармонические осцилляторы независимы, а энергия может быть записана как сумма энергий по отдельным осцилляторам. Так как с помощью этого метода напрямую подсчитывается количество способов распределения определённой энергии на заданное количество осцилляторов с указанными частотами это гарантирует его точность. Алгоритм был

реализован был реализован на языке Python.<sup>3</sup>

Сначала необходимо рассчитать плотность колебательных уровней. Для этого необходимы гармонические частоты. Численный расчёт гармонических частот колебаний анион-радикала и нейтральной молекулы нитробензола выполнялись в программном пакете GAMESS-US [82] в базисном наборе (aug)-сс-pVTZ. С помощью программы рассчитывалась плотность колебательных уровней в молекуле нитробензола в интервале 0.4 – 3.0 эВ с шагом 0.05 эВ. Зависимость плотности колебательных уровней от внутренней энергии молекулы нитробензола представлена на рис.12.

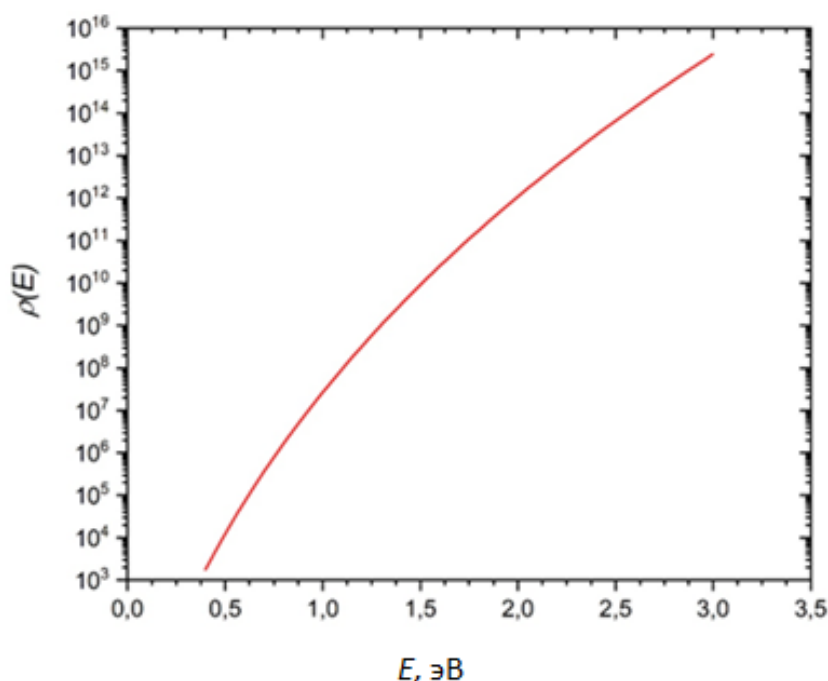


Рисунок 12. Плотность колебательных уровней от внутренней энергии молекулы нитробензола

Для расчёта плотности колебательных уровней анион-радикала нитробензола к общей энергии молекулы нитробензола надо добавить  $E_a$  – энергию ионизации, экспериментальное значение которой для анион-радикала нитробензола составляет 0.95 эВ. Строится зависимость плотности колебательных уровней от внутренней энергии анион-радикала нитробензола (рисунок 13).

<sup>3</sup> Программа написана Белецаном О.Б.

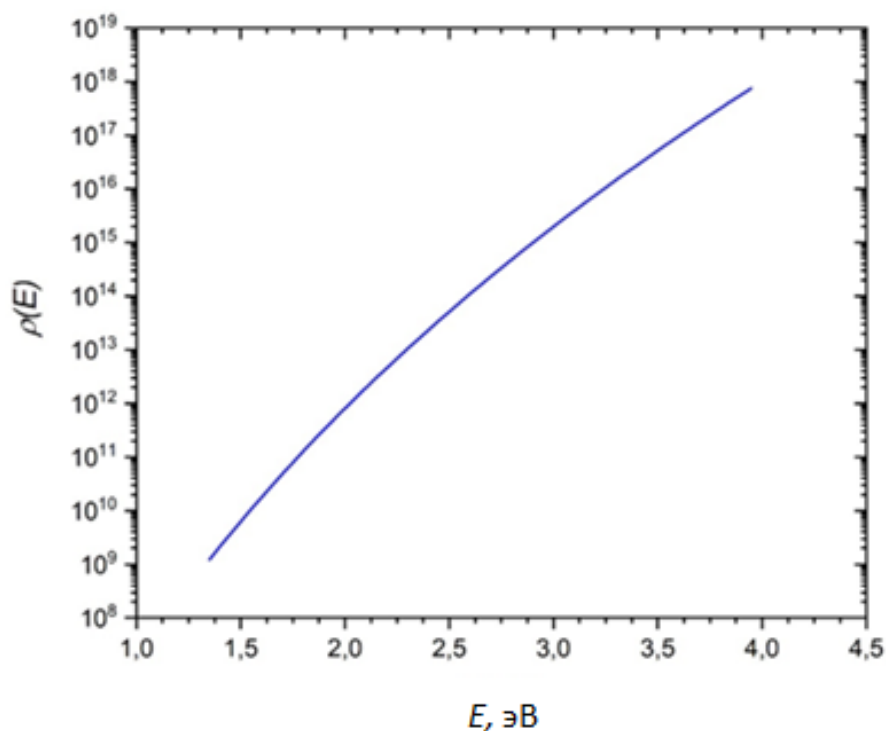


Рисунок 13. Плотности колебательных уровней от внутренней энергии анион-радикала нитробензола

Зная плотность колебательных уровней, можно вычислить микроканоническую температуру электронной эмиссии, проводя численное дифференцирование логарифма плотности колебательных уровней. Зависимость микроканонической температуры электронной эмиссии от внутренней энергии молекулы нитробензола представлена на рис. 14.



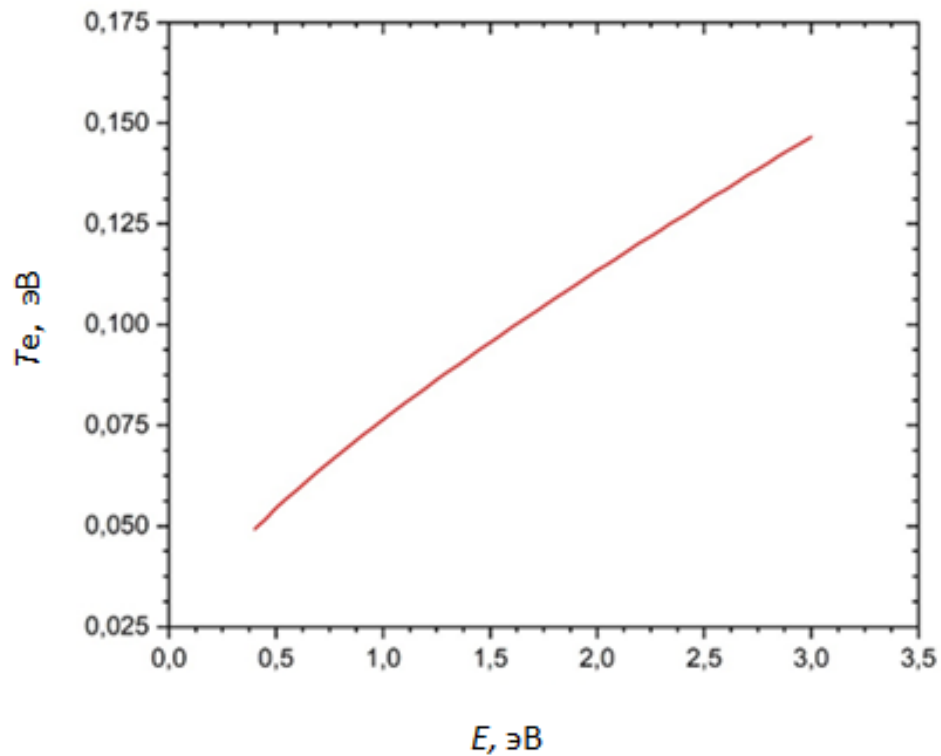


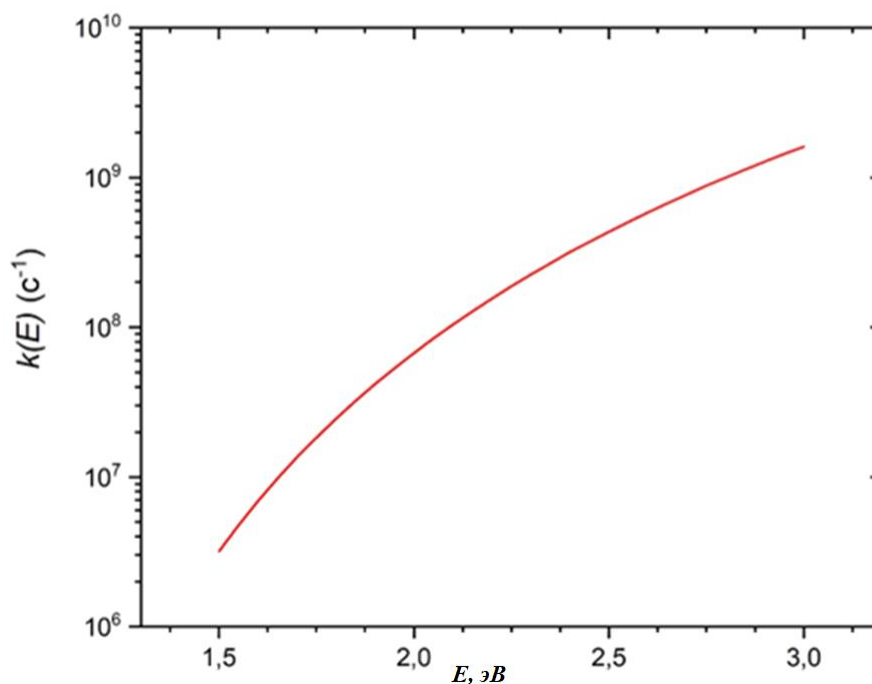
Рисунок 14. Микроканоническая температура электронной эмиссии от внутренней энергии молекулы нитробензола

Константу скорости термоионной эмиссии можно рассчитать, зная рассчитанные плотности колебательных уровней для нейтральной молекулы и анион-радикала нитробензола, микроканоническую температуру электронной эмиссии по формуле:

$$k(E) = \frac{m_e}{\pi^2 \hbar^3} c_\sigma \sqrt{\pi T_e} \frac{\rho_{NB}(E - E_a)}{\rho_{NB^-}(E)};$$

где  $c_\sigma = 0.017 c_\sigma(SF_6) = 80 \text{ A} \sqrt{\text{эВ}}^2$  [84].

В работе [84] также была экспериментально установлена такая же зависимость поперечного сечения захвата электрона молекулой нитробензола, как для неполярных молекул. Полученная зависимость константы скорости электронной эмиссии от внутренней энергии анион-радикала NB представлена на рис.15.



*Рисунок 15. Зависимость константы скорости электронной эмиссии от внутренней энергии анион-радикала*

Далее рассчитываются распределения при энергии вылетающих электронов в интервале 0.0 – 1.0 эВ с шагом 0.02 эВ при трёх разных температурах электронной эмиссии: 0.07, 0.10 и 0.13 эВ. Распределение вылетающих электронов по кинетической энергии  $\varepsilon$  имеет экспоненциальный вид:  $\sim\sqrt{\varepsilon}e^{-\varepsilon/k_B T_e}$ .

Полученные результаты представлены на рис. 16.

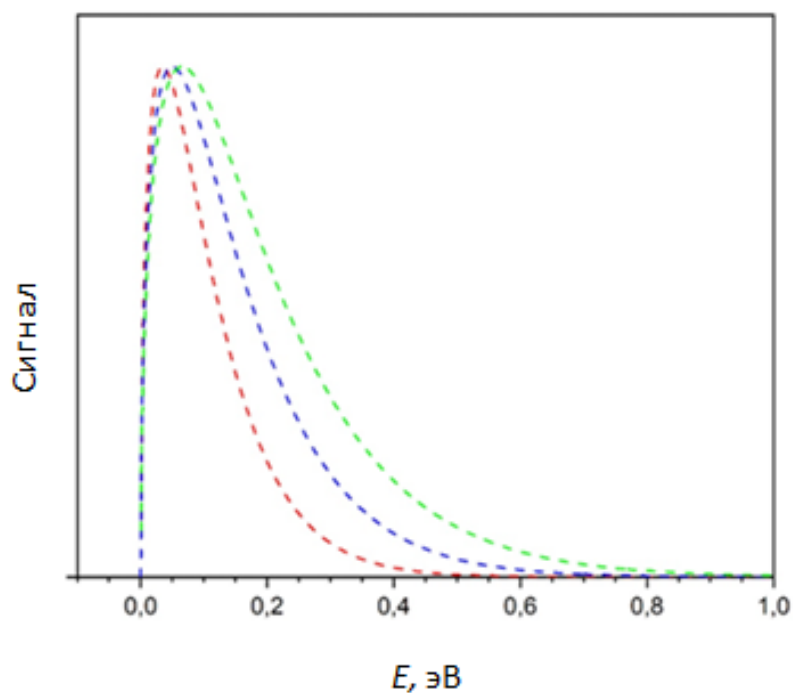


Рисунок 16. Зависимость распределений от температуры эмиссии. Красным цветом обозначен спектр, соответствующий  $T_e = 0.07$  эВ, синим  $T_e = 0.10$  эВ, зеленым  $T_e = 0.13$  эВ

Теперь можно рассчитать вклад процесса электронной эмиссии в фотоэлектронный спектр анион-радикала NB. Эксперимент проводился при 10 К, а следовательно колебания заморожены и слагаемым  $E_{vib}$  можно пренебречь. При маленьких энергиях вылетающих электронов в фотоэлектронных наблюдениях наблюдаются сильные шумы, поэтому используем усреднённые данные в интервале  $E_{exc}=1.7 - 4.0$  эВ, чтобы снизить уровень шума. На этот спектр накладывается усреднённое распределение энергий вылетающих электронов в интервал  $E_{exc}=1.7 - 4.0$  эВ с шагом 0.1 эВ (рис. 17).

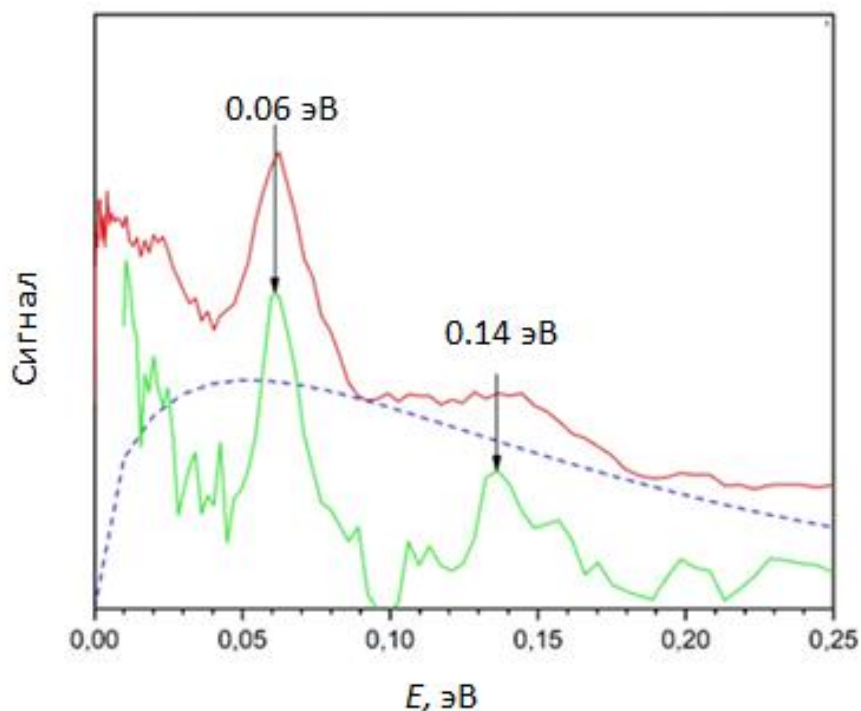
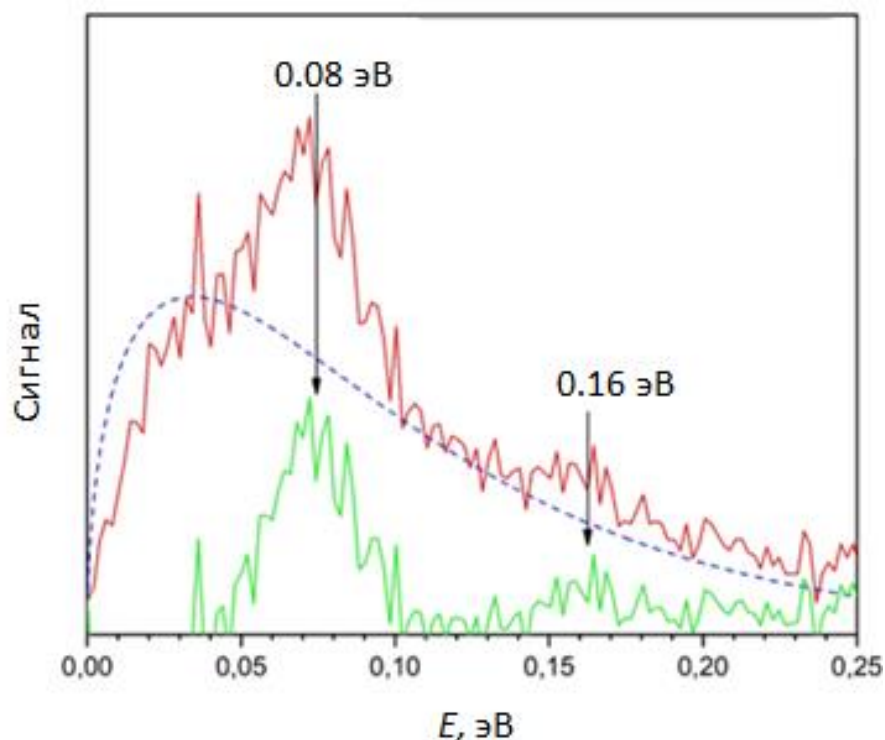


Рисунок 17. Фотоэлектронный спектр. Красным цветом отмечены экспериментальные данные, синим пунктиром – теория, зелёным – разность эксперимента и теории

ЕЕЛ спектроскопия проводилась при температуре 300 К, и в данном случае, в отличие от рассмотренного выше, колебания у исходной молекулы разморожены и необходимо вычисление  $E_{vib}$ , что можно сделать по известной из статистической термодинамики формуле:

$$E_{vib} = \sum_{i=1}^N \frac{T_i}{\exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) - 1}$$

здесь  $T_i = 1.44\omega_i$ , где  $\omega_i$  частота нормального колебания молекулы нитробензола. Расчёт проводился в Python. По данным расчёта  $E_{vib} = 0.11$  эВ. Наложим наше распределение при энергии налетающих электронов  $E_{exc} = 0.49 + 0.95$  эВ, что соответствует в пересчёте на микроканоническую температуру электронной эмиссии  $T_e = 0.06805$ , тогда наложение распределения на ЕЕЛ спектр будет выглядеть следующим образом (рис. 18). У детектора в ЕЕЛ спектроскопии слабая чувствительность при низкой энергии вылетающих электронов, и как следствие, экспериментальные данные смещены немного вправо.



*Рисунок 18. EEL спектр. Красным цветом отмечены экспериментальные данные, синим пунктиром – теория, зелёным – разность эксперимента и теории*

Видно, что в EEL и фотоэлектронных спектрах нитробензола. могут наблюдаться пики, которые не относятся к статистической электронной эмиссии, что говорит о существовании конкурирующего канала, а именно, колебательной автоэмиссии из диполь-связанного состояния, который не зависит от энергии возбуждения и наблюдается только в области низких энергий вылетающих электронов.

#### **2.4 Колебательная автоэмиссия электронов из диполь-связанного состояния**

Поскольку наличие или отсутствие DBS связано с дипольным моментом нейтрального молекулярного остова, то разумно предположить, что именно моды тех колебаний, при которых дипольный остова меняется наиболее сильно, могут привести к эмиссии электронов. Как известно, эти же моды активны в ИК спектрах. Более точно, это неадиабатическое взаимодействие между DBS и электронным континуумом, которое приводит к колебательной автоэмиссии [3]. Поскольку DBS полностью симметрично, ненулевая связь возникает для колебательных мод симметрии  $A_1$ , и изменение дипольного момента должно быть параллельно молекулярной оси нитробензола. Исходя из этого можно утверждать, что наибольший вклад в колебательную автоэмиссию анион-радикала нитробензола вносит симметричное колебание  $C-NO_2$  ( $1387\text{ см}^{-1}$ ).

В упрощенной модели (рис.19), где и DBS, и нейтральный молекулярный остов описываются несмещенными относительно друг друга гармоническими потенциалами вдоль всех нормальных мод, можно показать [3], что колебательная автоэмиссия из DBS происходит при потере одного кванта колебательной энергии  $\Delta\nu = -1$ . В этих приближениях для анализа колебательной автоэмиссии необходимо знать квадраты неадиабатических матричных элементов связи (NACME)  $h_q$ :

$$\begin{aligned} |W_{i \rightarrow f}|^2 &= \left| \langle \psi_f^{(N,e)} | \nabla_q | \psi_i^{(N+1)} \rangle_r \right|^2 \left| \langle \chi_f^{(N,e)} | \nabla_q | \chi_i^{(N+1)} \rangle_q \right|^2 \stackrel{\{f=i-1\}}{=} \\ &= \left| \langle \psi_f^{(N,e)} | \nabla_q | \psi_i^{(N+1)} \rangle_r \right|^2 \equiv |h_q|^2. \end{aligned}$$

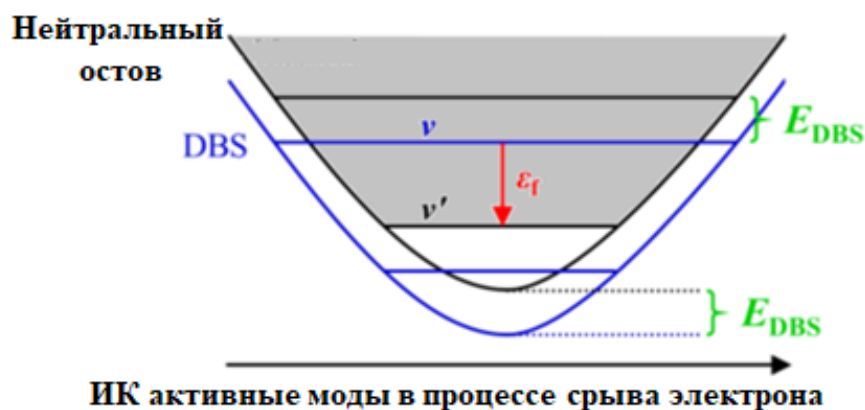


Рисунок. 19. Схема колебательной автоэмиссии из DBS аниона. Эмиссия  $\epsilon_f$  происходит с помощью ИК активной колебательной моды  $\nu$  DBS, за счет потери одного кванта колебательной энергии. Поверхности DBS (синяя) и нейтрального остова (черная) смещены, по энергии связи в DBS  $E_{DBS}$ .

Были рассчитаны матричные элементы неадиабатической связи (NACME)  $h_q$  между функцией DBS типа  $(\psi_{N+1})$  и функцией, которая имитирует континуум  $(\psi_{N,\epsilon})$ , которые были получены в рамках метода CASSCF:

$$h_q = \langle \psi_{N,\epsilon} | \nabla_q | \psi_{N+1} \rangle_r$$

Расчет производился в равновесной геометрии DBS на уровне теории SA(2)-CASSCF(11,11)/(aug)-cc-pVDZ+ в программном пакете GAMESS US [85]. Для моделирования континуума в активное  $\pi$  пространство (11,9) помимо основной DBS-подобные функции была включена DBS-подобная функция возбужденного состояния в результате

чего было получено активное пространство (11,11). В свою очередь, равновесные геометрические параметры анион-радикала NB в диполь-связанном состоянии были получены методом XMCQDPT2/SA(4)-CASSCF(11,13)/(aug)-cc-pVTZ+, где в активное пространство (11,9) были дополнительно включены 3 IP орбитали и одна DBS-подобная орбиталь, усреднение велось по трем ионизационным состояниям и диполь-связанному состоянию, модельное пространство натягивалось на вектора этих четырех состояний. Расчет геометрических параметров производился в программном пакете Firefly [81].

Квадраты  $h_q$  вместе с экспериментальным спектром показаны на рис.20. Экспериментальный спектр имеет термоэлектронную составляющую. Эта составляющая была вычтена из исходного спектра, в результате чего был получен разностный спектр, который содержал только автоионизационную составляющую, что позволяет провести детальный анализ канала колебательной автоэмиссии электронов из диполь-связанного состояния.

Чтобы скоррелировать между собой квадраты  $h_q$  все рассчитанные частоты были смещены на величину  $\sim -27$  мэВ.

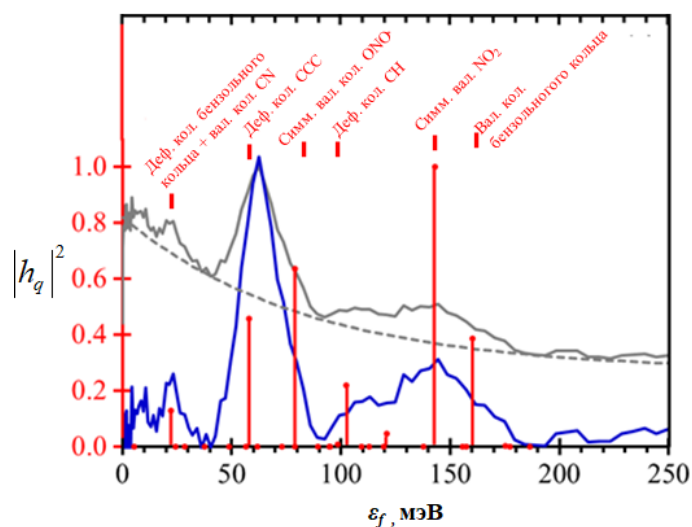


Рисунок. 20. Сравнение экспериментального фотоэлектронного спектра [2] анион-радикала нитробензола в низкоэнергетической области с рассчитанными квадратами матричных элементов неадиабатического взаимодействия  $h_q$  (красные вертикальные линии). Кинетическая энергия вылетающих электронов  $\varepsilon_f$  связана с энергией колебательного кванта активных мод и энергией связи электрона в состоянии DBS:  $\varepsilon_f = hv_e - E_{DBS}$ . Спектр построен со сдвигом рассчитанных колебательных частот на 27 мэВ. Серая сплошная линия – экспериментальный спектр. Серая пунктирная линия – рассчитанный спектр термоэлектронной эмиссии. Синяя линия – разностный спектр.

Энергия вылетевшего электрона может быть найдена по формуле  $\varepsilon_f = hv_e - E_{DBS}$ , где  $hv_e$  - энергия данной моды. Таким образом, получается, что смещение — это не что иное как энергия связи в диполь-связанном состоянии, то есть  $E_{DBS} = 27$  мэВ. Это значение прекрасно согласуется с оценкой 28 мэВ [82]. Из рис. 20 видно, что симметричное колебание C-NO<sub>2</sub> с частотой 1367 см<sup>-1</sup> приводит к наибольшей неадиабатической связи между диполь-связанным состоянием и электронным континуумом. Это же колебание является наиболее активным в ИК-спектре нитробензола, что связано со значительным изменением постоянного дипольного момента молекулы при этом колебании. Симметрия рассматриваемых электронных состояний и анализ матричных элементов неадиабатического взаимодействия также приводят к тому, что активные колебания должны быть полносимметричными. Необходимо отметить, что наиболее активная мода может проявляться в спектрах не только как наиболее интенсивный пик, но и как самый широкий пик, так как взаимодействие с континуумом уменьшает время жизни возбужденного состояния. Расчеты ИК-спектров концептуально значительно проще расчета матричных элементов неадиабатического взаимодействия между диполь-связанным состоянием и электронным континуумом. Интенсивность колебательных мод в рассчитанном ИК-спектре может служить хорошим критерием адекватности рассчитанных матричных элементов  $h_q$ . Учитывая все это, можно сделать вывод, что наиболее вероятный канал, ведущий к образованию низкоэнергетических электронов – это колебательная автоэмиссия из диполь-связанного состояния.

## 2.5. Заключение главы 2

Разработана методика расчета энергии связи в диполь-связанном состоянии, стабильная к изменению различных параметров расчета. Идентифицированы каналы статистической электронной эмиссии и колебательной автоэмиссии из диполь-связанного состояния в спектрах характеристических потерь энергии электронами и фотоэлектронных спектрах анион-радикала нитробензола в газовой фазе. Показано, что структурированные низкоэнергетические сигналы в этих спектрах, не зависящие от длины волны в широком интервале энергий возбуждения, обусловлены колебательной автоэмиссией из диполь-связанного состояния с потерей одного колебательного кванта. Колебания, активные в этом канале, могут быть идентифицированы по ИК-спектрам нейтрального молекулярного остова.



# Глава 3. Моделирование процессов электронной эмиссии из анионов в водном окружении

*Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работах [86], [87], [88],[89]<sup>4</sup>*

---

Данная глава посвящена описанию нового метода расчета VDE анионных биохромофоров в водном растворе. Разработанный метод представляет из себя гибридный подход, который позволяет учесть эффекты специфической сольватации ближайших молекул воды, связанных сильными водородными связями с анионами хромофоров, эффекты микросольватации и макросольватации на разных уровнях теории. Параметры равновесных геометрических конфигураций исследуемых систем большого размера ищутся в рамках нескольких этапов, которые включают в себя молекулярно-динамическое моделирование с использованием классических молекулярно-динамических силовых полей, оптимизацию микросольватированной системы на основе теории функционала электронной плотности в комбинации с методом потенциалов эффективных фрагментов DFT/EFP и последующее увеличение системы до макросольватированной системы в рамках классических подходов с фиксированной геометрией микросольватной оболочки. Энергии вертикальной ионизации в зависимости от размера системы рассчитываются с помощью разностной схемы на уровне DFT/EFP, а также в рамках расширенного варианта многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений XMCQDPT2/EFP. Преимущество метода XMCQDPT2/EFP заключается в возможности получения сбалансированной оценки для

---

<sup>4</sup>При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

O. Tau, A. Henley, A.N. Boichenko, N.N. Kleshchina, R. Riley, B. Wang, D. Winning, R. Lewin, I.P. Parkin, J. M. Ward, H.C. Hailes, A.V. Bochenkova, H.H. Fielding. Liquid-microjet photoelectron spectroscopy of the green fluorescent protein chromophore // *Nature Communication* – 2022. – V.13.– P. 507-514.

K. Robertson, W.G. Fortune, J.A. Davies, A.N. Boichenko, M.S. Scholz, O. Tau, A.V. Bochenkova, H.H. Fielding. Wavelength dependent mechanism of phenolate photooxidation in aqueous solution // *Chem. Sc.* – 2023. – V. 14. – P. 3257-3264.

A.N. Boichenko, A.V. Bochenkova. Accurate Vertical Electron Detachment Energies and Multiphoton Resonant Photoelectron Spectra of Biochromophore Anions in Aqueous Solution // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2023. – V.19. – P. 4088–4099.

Бойченко А.Н., Боченкова А.В. Расчет энергии вертикальной ионизации биологических хромофоров в водном окружении на основе многоконфигурационной теории возмущений // *Журнал физической химии* 2023. – Т. 97. – С. 559-564.

Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Бойченко А.Н. в первых двух из указанных работ составляет 50%, в остальных составляет 80%.

энергий нескольких порогов ионизации, а также для энергий вертикального возбуждения анионов в рамках одного расчета. В качестве объектов исследования были выбраны гидратированные фенолят-анион – типичный модельный фрагмент наиболее важных биологических хромофоров, а также анионные хромофоры желтого фотоактивного (RYP) и зеленого флуоресцентного (GFP) белков. (рис.21) В заключительном разделе описывается применение разработанного подхода к моделированию спектров многофотонной ионизации анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка (GFP).

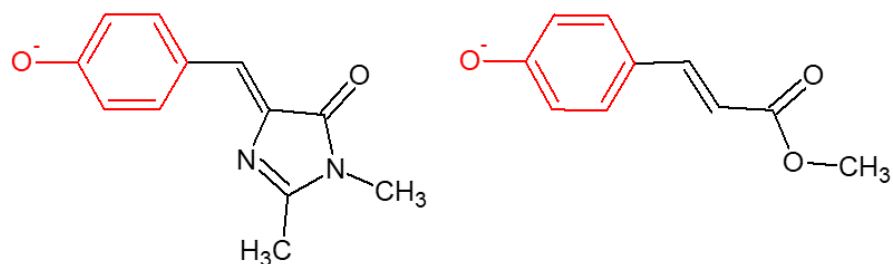


Рисунок 21. Анионные хромофоры зеленого флуоресцентного белка (слева) и желтого фотоактивного белка (справа). Красным выделен модельный фрагмент хромофоров – фенолят-анион.

### 3.1. Методология

Предлагаемая методология включает следующие этапы: (1) построение полной атомистической модели, состоящей из большой сферы из молекул воды (40 Å) и молекулы растворенного вещества, помещенной в центр сферы, с использованием крупномасштабного DFT/EFP/MD подхода; (2) расчет VDE как функции размера водной сферы для получения предельного значения на уровне DFT/EFP; и (3) расчет VDE на уровне XMCQDPT2/EFP.

Исходная система для MD моделирования представляет из себя молекулу растворенного вещества, помещенную в центр большого куба из молекул воды длиной 100 Å (рис. 19). чтобы исключить электростатическое взаимодействие между ионами соседних ячеек при использовании периодических граничных условий. Размер ячейки не должен быть слишком мал, чтобы исключить электростатическое взаимодействие между ионами соседних ячеек при использовании периодических граничных условий. Молекулярно-динамическое моделирование выполнялось с помощью программы NAMD [90]. Для описания хромофора использовались параметры силового поля CHARMM [91]. Молекулы воды

описывались с помощью параметров TIP3P [92]. Система изначально была оптимизирована за 5000 шагов. Использовались периодические граничные условия, NVT ансамбль, температура 300 К. Моделирование проводится с шагом интегрирования 1 фс в течении 2 пс. Затем система постепенно охлаждается до 20 К с шагом 1 К в течение 560 пс. После оптимизации полученной структуры за 10000 шагов была получена окончательная MD структура.

Из окончательной MD структуры вырезали сферу радиусом 17 Å с 1000 молекулами воды для последующей оптимизации геометрии QM/EFP (рис. 22). Квантовая часть включает анион хромофора и ближайшие к нему молекулы воды. Все остальные молекулы воды рассматриваются на уровне EFP. Эта структура оптимизирована с использованием PBE0/(aug)-cc-pVDZ с диффузными функциями на атомах кислорода.

Решение электронной задачи выполнялось в программном пакете Firefly [81]. Полученная оптимизированная QM/EFP структура использовалась далее в расчетах QM/EFP/MD для исследования сходимости рассчитанного VDE в зависимости от размера системы. Для этого QM/EFP система с 1000 молекулами воды была помещена в центр куба из молекул воды со стороной 100 Å. Молекулярно-динамическое моделирование с периодическими граничными условиями выполнялось с замороженной сольватной оболочкой QM/EFP. Использовался тот же протокол моделирования, что использовался для получения первоначальной MD структуры. После уравнивания система медленно охлаждалась. Геометрия молекул внешней оболочки оптимизирована с помощью параметров силового поля TIP3P. Из полученной гибридной структуры QM/EFP/MD генерировались сферы меньшего размера с радиусом (расстоянием от молекул воды до хромофора) от 10 до 40 Å (рис.22).

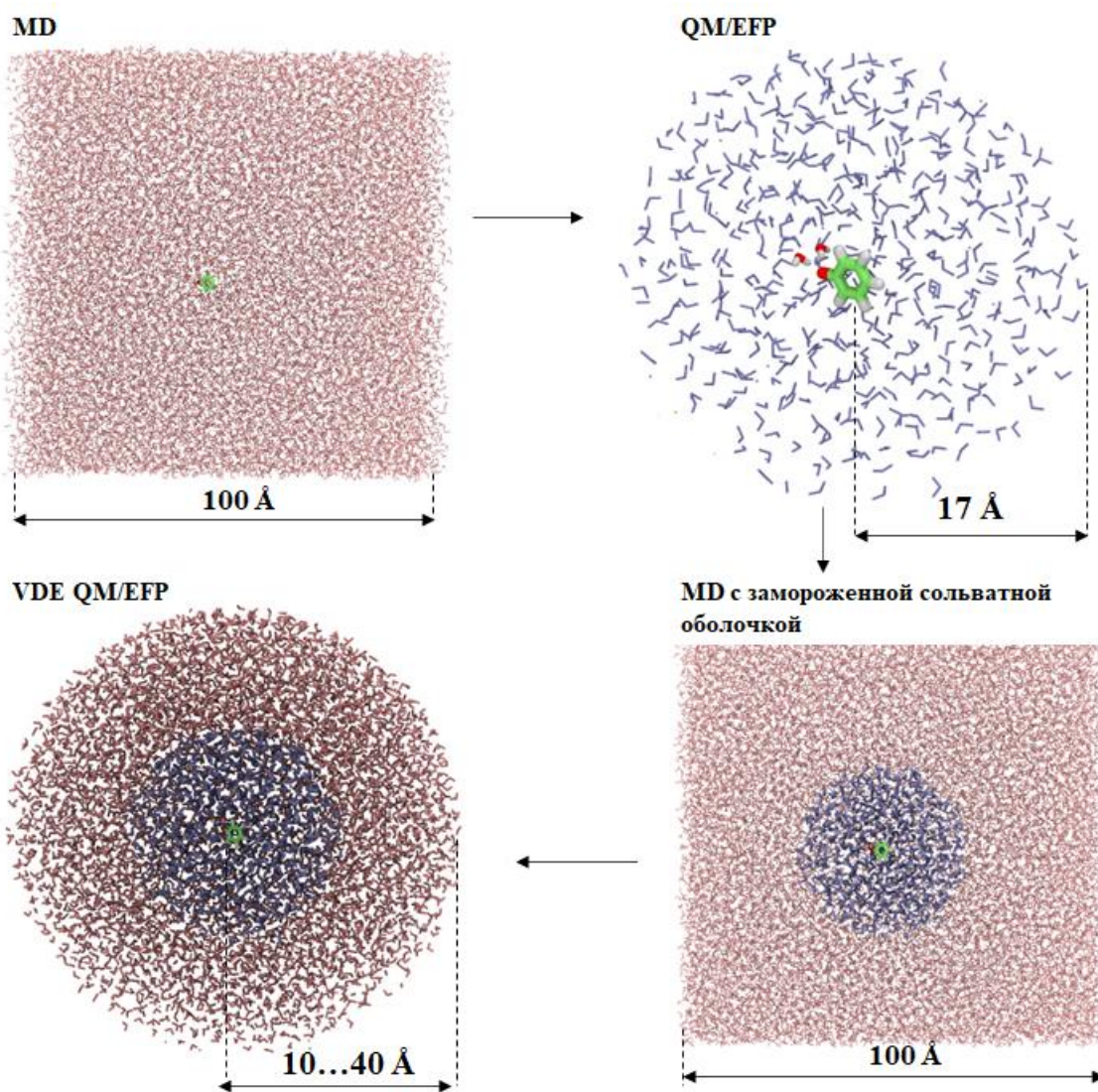


Рисунок 22. Модельные системы: (1) исходная MD структура с более чем 100 000 молекул воды, (2) оптимизированная структура DFT/EFP с 1000 молекулами воды, далее рассматриваемая как сольватная оболочка с радиусом 17 Å, (3) MD структура с фиксированной сольватной оболочкой DFT/EFP и (4) конечные структуры DFT/EFP/MD с радиусом 10-40 Å, используемые для расчетов VDE на уровне теории DFT/EFP. Окончательная структура с радиусом 40 Å, используемая для расчетов XMCQDPT2/EFP, состоит из QM-части (фенолят и две ближайшие молекулы воды), расположенной в центре, внутренней оболочки оптимизированных молекул воды EFP, показанной синим цветом, и внешней оболочки молекул отождествленной воды MD, которая рассматривается на уровне EFP и показана красным цветом.

Серия полученных сферических структур используется для расчета VDE в зависимости от размера системы. VDE сначала рассчитываются на уровне теории PBE0/(aug)-

сс-рVDZ/EFP как разница в энергии между анионом и его нейтральным радикалом в геометрии аниона. Структура с 11250 молекулами воды ( $R = 40 \text{ \AA}$ ), которая соответствует предельному значению VDE, используется для последующих расчетов XMCQDPT2/EFP.

Также как и в случае расчетов в газовой фазе, вертикальная энергия ионизации получается в рамках одного расчета. Использовался базис (aug)-сс-рVDZ+, дополненный диффузными функциями  $p$ - или  $s$ -типа с очень малым показателем степени  $10^{-10}$  с центром вне сольватной оболочки (IP). Добавление диффузных функций в базисный набор необходимо для концентрирования отрицательного заряда на атоме кислорода без существенного расширения базисного набора и увеличения ресурсоемкости расчета.

Функции IP типа явным образом включались в активное пространство метода CASSCF, используемого для получения волновых функций нулевого приближения для теории возмущений XMCQDPT2. IP функции центрировались на расстоянии 40, 30, 20 или 10  $\text{\AA}$  от края водной сферы как вдоль, так и против направления дипольного момента нейтральной молекулы (рис. 22).

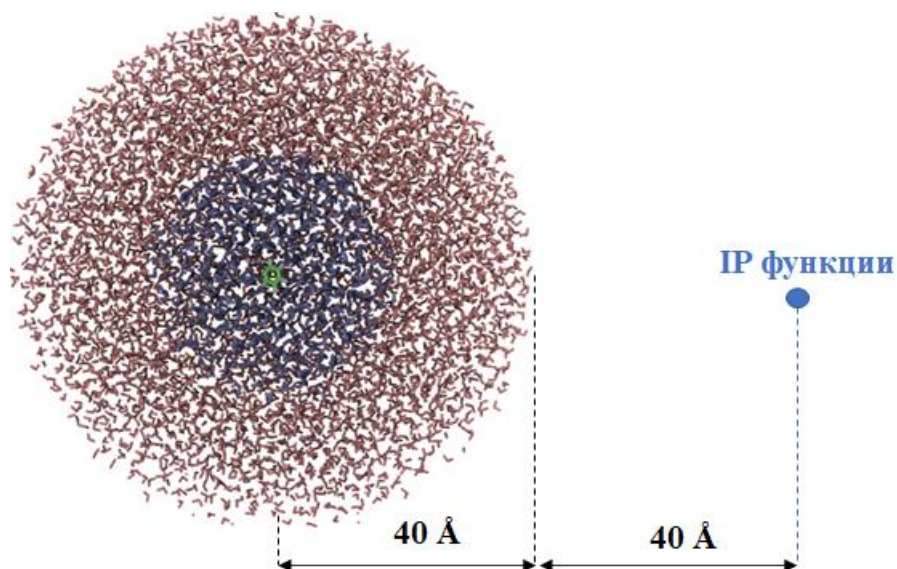


Рисунок 22. Модельная система, используемая для расчета VDE на уровне теории XMCQDPT2/EFP с IP функциями, центрированными за пределами водной сферы.

В активное пространство включались одна, две или три функции IP типа в дополнение ко всем  $\pi$ -орбиталям хромофора (пространства CASSCF(8,8), CASSCF(8,9), CASSCF(8,10) соответственно). С использованием процедуры усреднения электронной плотности по состояниям (основное, валентные возбужденные, первое и второе ионизационные) SA-CASSCF одновременно описываются как ионизационные, так и валентные

состояния аниона. Для получения энергий всех полуканонических орбиталей CASSCF, используемых в рядах теории возмущений, использовался эффективный одноэлектронный оператор аналогичный оператору, используемому в теории DFT с функционалом PBE0.

Все расчеты XMCQDPT2/EFP выполнялись без учета поляризации фрагментов, что позволило поляризовать электронную плотность QM части как в основном, так и в возбужденном состояниях только в поле, создаваемом эффективными фрагментами. Поляризационный вклад растворителя оценивался в рамках самосогласованной модели на уровне DFT/EFP и использовался в качестве поправки к рассчитанным энергиям VDE.

### **3.2. Расчет энергии вертикального срыва электрона фенолят-аниона в водном окружении**

Вертикальная энергия ионизации фенолят-аниона в водном растворе сначала рассчитывалось с использованием разностной схемы на уровне теории DFT/EFP. Обнаружено, что рассчитанные значение VDE сильно зависят от размера моделируемой системы, достигая предельного значения 7.3 эВ для системы с радиусом сольватной оболочки 36 Å (рис. 23). Это связано с тем, что результаты расчетов VDE зависят от точности оценки абсолютной энергии дальнедействующих взаимодействий между отрицательно заряженным хромофором и полярными молекулами воды.



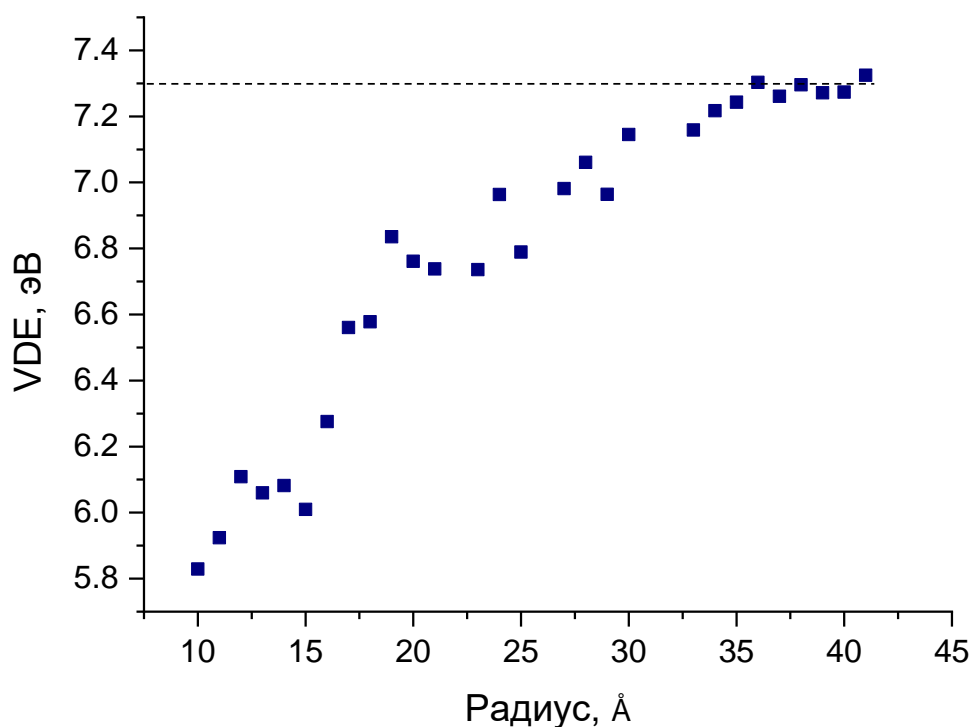


Рисунок 23. Рассчитанные значения первого потенциала ионизации гидратированного фенолят-аниона в зависимости от радиуса сольватной оболочки.

Так как фенолят-анион достаточно жесткая молекула, то логично предположить, что именно геометрия водного окружения, а не геометрия растворенного вещества будет играть ключевую роль в высокоточной оценке значения  $D_0$  VDE. Если в описанной в разд. 3.1. методологии пропустить два первых шага, а именно оптимизацию внутренней и внешней гидратной оболочки вокруг молекулы хромофора и использовать структуры, напрямую полученные из молекулярной динамики, то значение VDE достигает 7.7 эВ (рис. 24). Это значение на 0.4 эВ выше, чем полученное при использовании подхода DFT/EFP/MD. Геометрии внутренней водной оболочки MM (TIP3P) и DFT/EFP существенно различаются (рис. 25). Модифицированная версия параметров TIP3P (*m*TIP3P), реализованная в CHARMM36, включает потенциалы Леннарда-Джонса на атомах водорода молекул воды. Эта модификация улучшает описание макроскопических свойств воды таких как плотность, коэффициент диффузии, энтальпия испарения, но переоценивает эффекты локальной сольватации [93]. В результате в силовом поле TIP3P вокруг хромофора образуется водную оболочку более высокой плотности, завышая энергию сольватации аниона. Таким образом, использование в расчете VDE геометрии, полученной напрямую из молекулярной динамики, приводит к более высокому VDE по сравнению

значением VDE полученным с помощью DFT/EFP геометрии. Таким образом шаги оптимизации на уровне DFT/EFP необходимы так как улучшают описание внутренней гидратной оболочки. Кроме того, следует отметить ещё два важных обстоятельства: 1) как видно из врезки на рисунке 23 структура, полученная по методологии из разд. 3.1. соответствует максимуму распределения VDE по структурам вдоль молекулярно-динамической траектории (распределение рассчитано для 100 структур с радиусом сольватной оболочки 20 Å). Использование структуры после отжига необходимо для того, чтобы иметь возможность выполнять высокоуровневый XMCQDPT2/EFP расчет VDE высоколежащих возбужденных и ионизационных состояний, что принципиально невозможно выполнить на уровне DFT/EFP, 2) распределение VDE по структурам вдоль траектории может быть использована для оценки параметра неоднородного уширения и моделирования фотоэлектронных спектров (см. раздел 3.6).

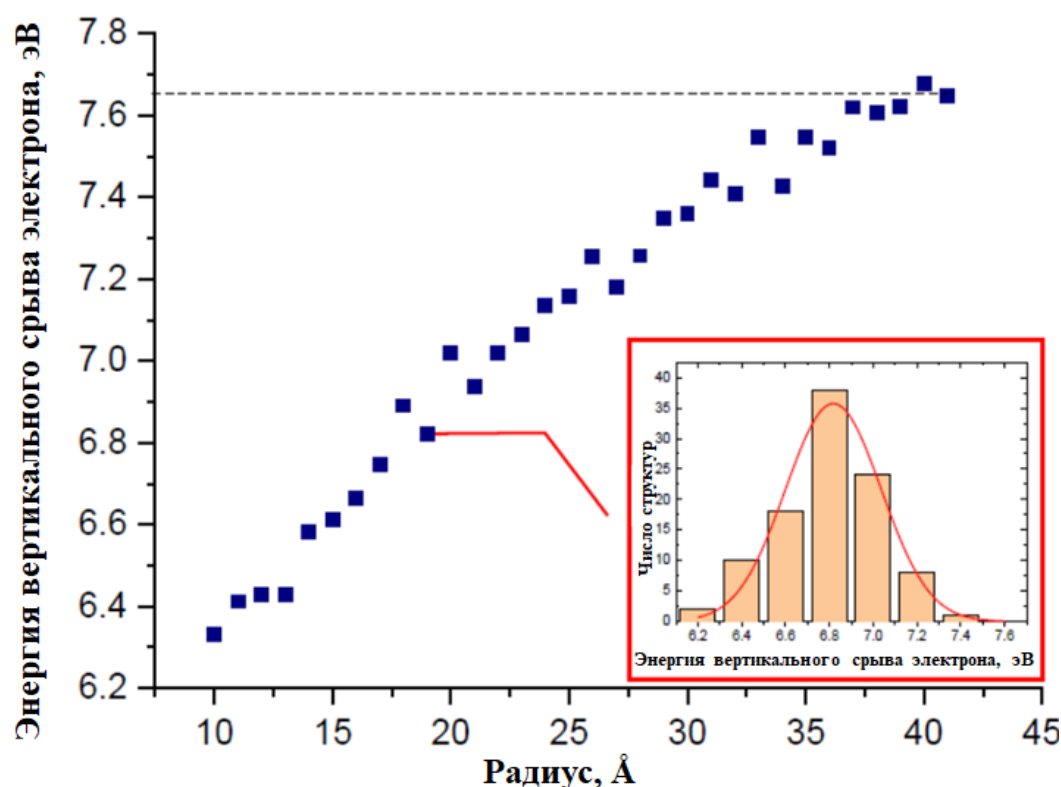


Рисунок 24. Рассчитанные на уровне теории DFT/EFP VDE водного фенолята в зависимости от радиуса гидратной оболочки вокруг хромофора, полученные с использованием геометрии, полученной непосредственно из молекулярной динамики.



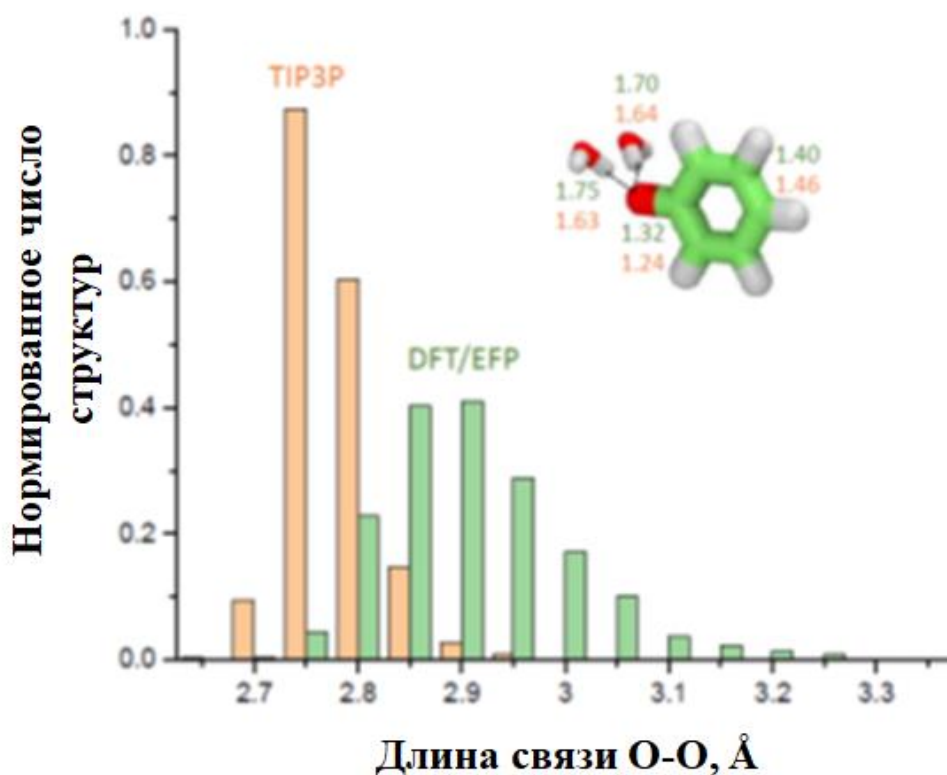


Рисунок 25. Нормированные распределения водородных связей в оптимизированных TIP3P (оранжевое) и DFT/EFP (зеленое) структурах внутренней гидратной оболочки. Также показаны геометрические параметры фенолята и двух молекул воды, связанных водородной связью с хромофором.

Система с 11250 молекулами воды ( $R = 40 \text{ \AA}$ ) далее используется в расчете первого потенциала ионизации фенолята ( $D_0 \text{ VDE}$ ) в воде на уровне теории XMCQDPT2/EFP с активными пространствами различного размера. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Рассчитанные значения VDE гидратированного фенолят-аниона в рамках метода XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF/(aug)-cc-pVDZ+/EFP с использованием различных вариантов активного пространства. Скорректированные значения включают в себя поляризационный вклад растворителя, равный 0.43 эВ.

Активное пространство метода CASSCF	VDE (эВ)	Скорректированное значение VDE (эВ)
(8,8) 1 IP <i>s</i> -типа	6.74	7.17
(8,8) 1 IP <i>p</i> -типа	6.80	7.23
(8,9) 2 IP <i>p</i> -типа	6.77	7.20
(8,10) 3 IP <i>p</i> -типа	7.00	7.43
Эксперимент [70]	7.1 ± 0.1	
Эксперимент [94]	7.02 ± 0.09 [7.3 <sup>5</sup> ]	
EOM-IP-CCSD/EFP [70]	7.7	

Изучено влияние на рассчитанные значения VDE различных факторов. Сначала изучалось влияние различных вариантов IP функций, которые имитируют отрыв электрона (*s* или *p* функции). Вычисленные значения VDE оказались нечувствительными к положению IP орбиталей за пределами водной сферы на расстояния более 10 Å, а также к направлению, вдоль которого они расположены (вдоль или против направления дипольного момента нейтрального молекулярного остова). Три IP-орбитали *p*-типа, которые входят в активное пространство, дают трехкратно вырожденный энергетический уровень. Это свидетельствует о том, что полученные результаты не зависят от ориентации IP-орбитали *p*-типа относительно молекулярного остова, как это и ожидалось. Точное вырождение гарантирует, что IP-орбитали, оптимизированные с помощью процедуры SA-CASSCF, не смешиваются с другими типами орбиталей, что в противном случае означало бы, что образуются некоторые слабосвязанные невалентные состояния, которые неизбежно бы занизили расчетное значение вертикальной энергии возбуждения в эти состояния. При изменении числа явно рассматриваемых состояний ионизационного типа в рамках

<sup>5</sup> С учетом резонансного канала  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow D_0$ , рассмотренного в данной работе (см. раздел 3.6)

различных активных пространств при фиксированном общем количестве состояний, включенных в усреднение электронной плотности, число рассматриваемых валентных состояний аниона также меняется. Характер состояний, включенных в процедуру усреднения в методе SA-CASSCF и на которые натянуто модельное пространство метода XMCQDPT2, влияет на взаимодействие и замешивание волновых функций нулевого приближения после учета поправок по теории возмущений и диагонализации эффективного гамильтониана метода XMCQDPT2. Это может приводить к изменению энергии перехода между основным состоянием аниона валентного типа и первым состоянием ионизационного типа. Действительно, полученные результаты выявляют тенденцию к снижению VDE на 0.2 эВ при увеличении числа состояний валентного типа, включенных в модельное пространство метода XMCQDPT2. Наконец, конкретный выбор IP-орбитали *s*-типа или *p*-типа не сильно влияет на результаты. Меньшие модельные пространства, натянутые на три состояниями  $S_0$ ,  $S_1$  и  $D_0$  (SA(3)-CASSCF(8,8)), дают одинаковое значение VDE 6.75 эВ для обоих типов IP-функций.

Расчеты  $D_0$  VDE на уровне теории XMCQDPT2/EFP дают значение 6.8–7.0 эВ (табл.4), что оказывается ниже значения  $D_0$  VDE, полученной на уровне теории DFT/EFP (7.3 эВ). Одной из очевидных причин этого являются поляризационные эффекты растворителя, которыми мы полностью пренебрегли на уровне теории XMCQDPT2/EFP. Мы оцениваем вклад поляризации полностью самосогласованным образом на уровне DFT/EFP, выполняя расчеты с учетом и без учета поляризационного члена для самой большой системы, используемой в настоящем исследовании ( $R = 40 \text{ \AA}$ ).

С учетом поляризационного вклада растворителя, значения VDE равны 7.2–7.4 эВ, что согласуется с предельным значением первого потенциала ионизации метода PBE0/(aug)-cc-pVDZ/EFP (7.3 эВ). Рассчитанное значение ( $7.3 \pm 0.1$  эВ) находится в согласии с экспериментальными данными, полученными с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии ( $7.1 \pm 0.1$ ) [70]. Необходимо отметить, что энергия срыва электрона с гидратированного фенолят-аниона на ~5 эВ выше потенциала ионизации аниона в газовой фазе за счет электростатического взаимодействия с растворителем, при этом поляризационный вклад растворителя в энергию стабилизации молекулярного аниона в растворе является существенным и достигает 8% от общего сольватного сдвига. Полученное в данной работе значение первого потенциала ионизации гидратированного фенолят-аниона является наилучшей оценкой на сегодняшний день.

### 3.3. Расчет энергии вертикальной ионизации фенола в водном окружении

Описанная выше в разделе 3.1. методология была применена для расчета энергии вертикальной ионизации (VIE) фенола. Зависимость рассчитанных энергий вертикальной ионизации от размера сольватной оболочки для молекулы фенола представлена на рис. 26. Предельное значение VIE составило  $\sim 8.0$  эВ при радиусе сольватной оболочки 36 Å. При этом следует отметить, что рассчитанная энергия ионизации фенола слабее зависит от размера сольватной оболочки по сравнению с энергией срыва электрона с фенолята, что связано с тем, что энергия вертикального срыва электрона сильнее зависит от точности оценки абсолютной энергии дальнедействующих взаимодействий между отрицательно заряженным фенолят-ионом и полярными молекулами воды, чем энергия вертикальной ионизации нейтральной молекулы.

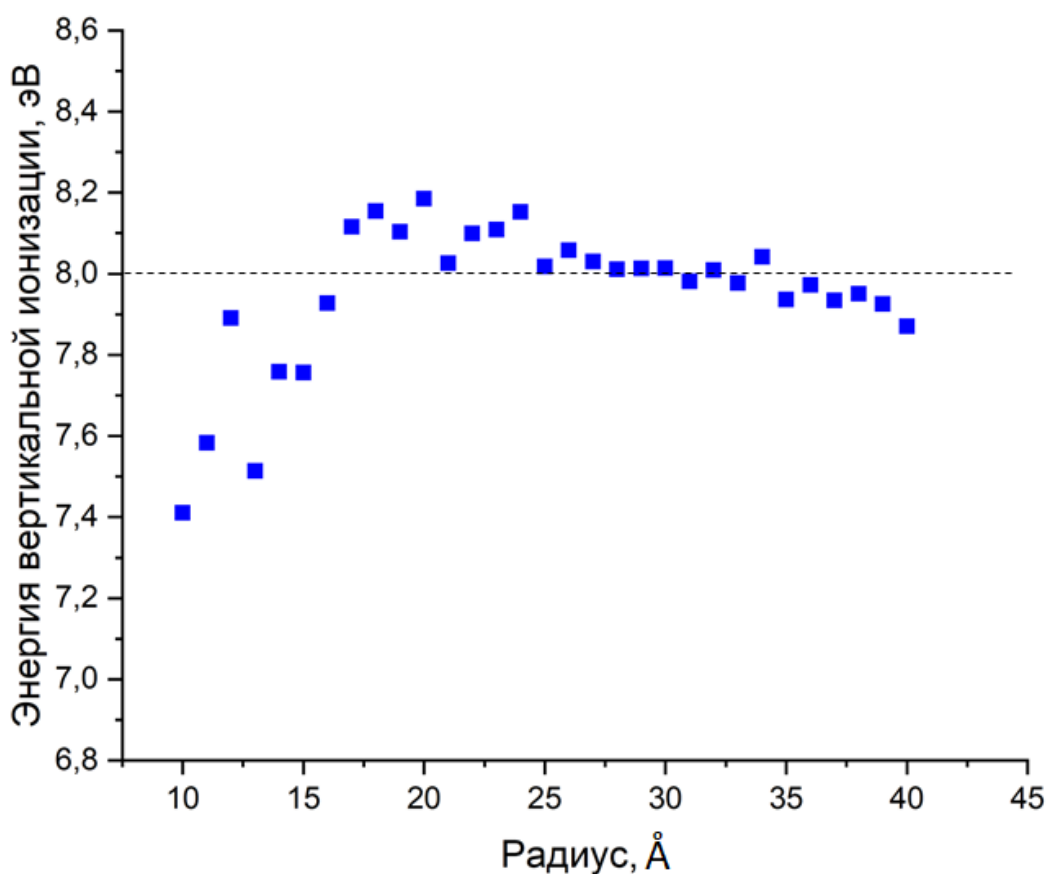


Рисунок 26. Рассчитанные значения первого потенциала ионизации (VIE) гидратированной молекулы фенола как функция радиуса сольватной оболочки модельной системы.

Для расчетов энергии вертикальной ионизации фенола на уровне теории

ХМСQDPT2/EFP также, как и в случае фенолята, была выбрана структура, соответствующая сфере с радиусом 40 Å. При расчете использовалось активное пространство (8,10). Рассчитанное значение VIE с учетом поляризационной поправки (-0.39 эВ) составило 7.9 эВ, что хорошо согласуется со значением, полученным в рамках метода DFT/EFP (8.0 эВ), а также с экспериментальными данными, полученными с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии ( $7.8 \pm 0.1$ ) [70] и с помощью многофотонной фотоэлектронной УФ-спектроскопии ( $7.76 \pm 0.09$ ) [94]. Энергия вертикальной ионизации фенола в растворе лежит на 0.6 эВ ниже по сравнению с газовой фазой. При этом поляризационный вклад растворителя в энергию стабилизации катиона в растворе составляет ~60 % от сольватного сдвига. Таким образом, разработанная методика может быть использована как для анионных, так и для нейтральных хромофоров и позволяет получить количественные оценки энергий вертикальной ионизации и срыва электрона с биологических хромофоров в водном растворе. Важно отметить, что поляризационный вклад растворителя является существенным и должен быть учтен для получения таких оценок.

#### **3.4. Расчет потенциалов ионизации хромофора желтого фотоактивного белка в водном окружении**

Используя новую методологию и следуя разработанному протоколу вычислений, мы рассчитали первые VDE анионного хромофора PYP в водном растворе. QM/EFP структуры были получены точно таким же образом как и для фенолята и фенола. Как и в этих двух случаях рассчитанные значение VDE сильно зависят от размера моделируемой системы, достигая предельного значения 6.8 эВ для системы с радиусом сольватной оболочки 34 Å (рис.27).

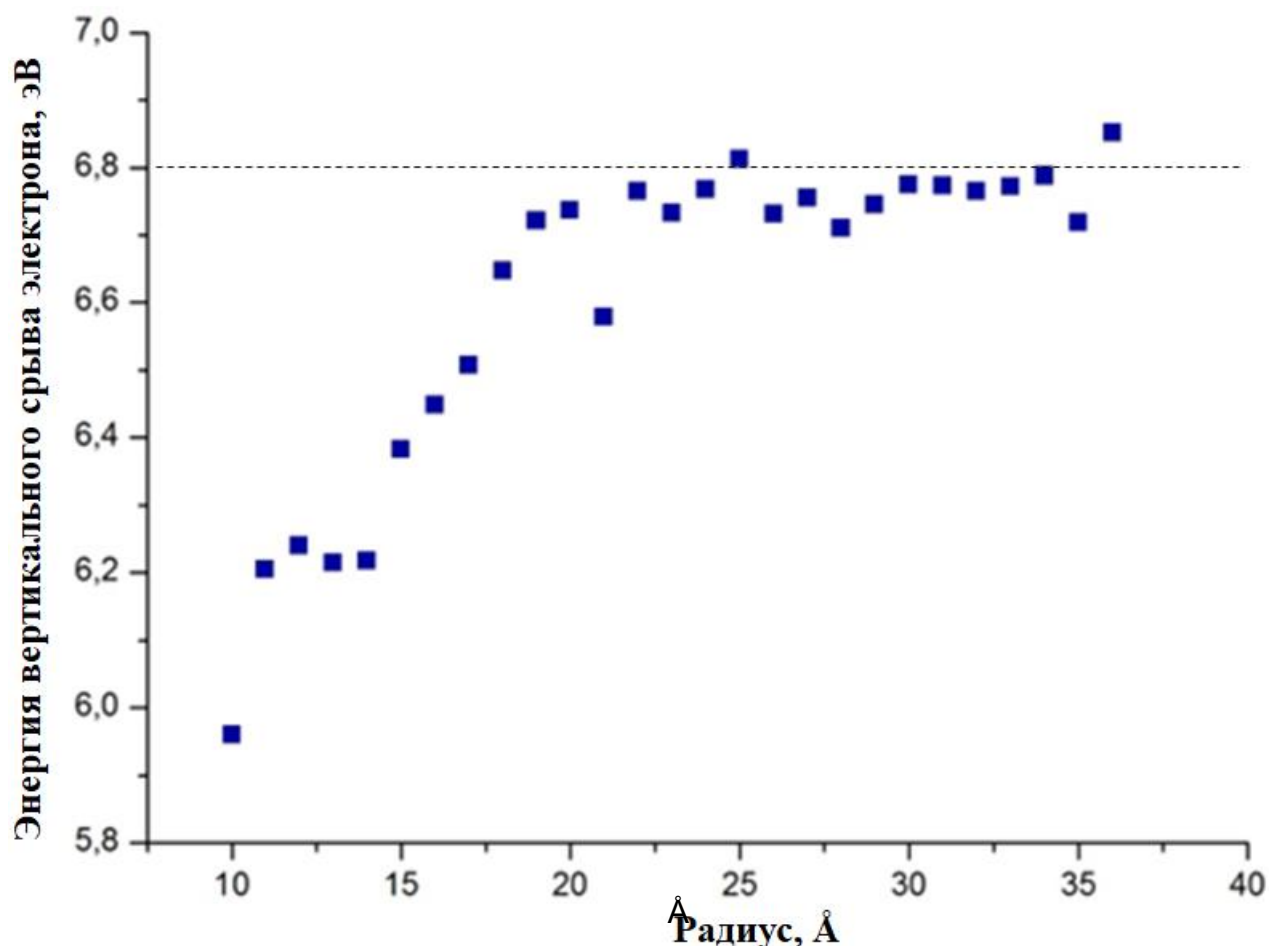


Рисунок 27. Рассчитанные VDE хромофора PYP в воде в рамках DFT/EFP/MD подхода как функция от радиуса гидратной оболочки вокруг аниона.

Система с радиусом сольватной оболочки 34 Å (10600 молекул воды) была использована для расчета первых потенциалов ионизации на уровне XMCQDPT2/EFP с базисным набором (aug)-сс-pVDZ+. С добавлением в активное  $\pi$  пространство хромофора только одной IP-функции  $p$ -типа. Вертикальные энергии возбуждения в гидратированном нейтральном радикале также были рассчитаны с использованием теории XMCQDPT/EFP для системы с  $\sim 1000$  молекул воды. Для расчета  $n - \pi$  перехода в активное пространство добавляли  $n -$  орбитали фенолятного фрагмента. Энергия перехода  $S_0-D_{1n}$  рассчитывалась как сумма энергий переходов  $S_0-D_0$  и  $D_0-D_{1n}$ . Результаты расчетов VDE  $D_0, D_1, D_{1n}$  представлены в таблице 5. Орбитали и электронные конфигурации состояний, участвующих в процессе срыва электрона с хромофора PYP представлены на рисунке 28.

Таблица 5. Рассчитанные VDE  $D_0$ ,  $D_1$  и  $D_{1n}$  (эВ) гидратированного анионного хромофора PYP с учетом поляризационного вклада растворителя (0.38 эВ). VDE  $D_0$  и  $D_1$  получены в рамках одного расчета XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(12,12)/(aug)-cc-pVDZ+/EFP. VDE  $D_{1n}$  рассчитан относительно  $D_0$  в геометрии аниона на уровне XMCQDPT2/SA(7)-CASSCF(13,12)/(aug)-cc-pVDZ/EFP. Экспериментальные данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получены в научной группе проф. Х. Филдинг (Университетский колледж Лондона, Великобритания).

	$D_0$	$D_{1n}$	$D_1$
Теория	6.7	7.8	8.5
Эксперимент	$6.9 \pm 0.2$	$7.6 \pm 0.3$	$8.5 \pm 0.2$

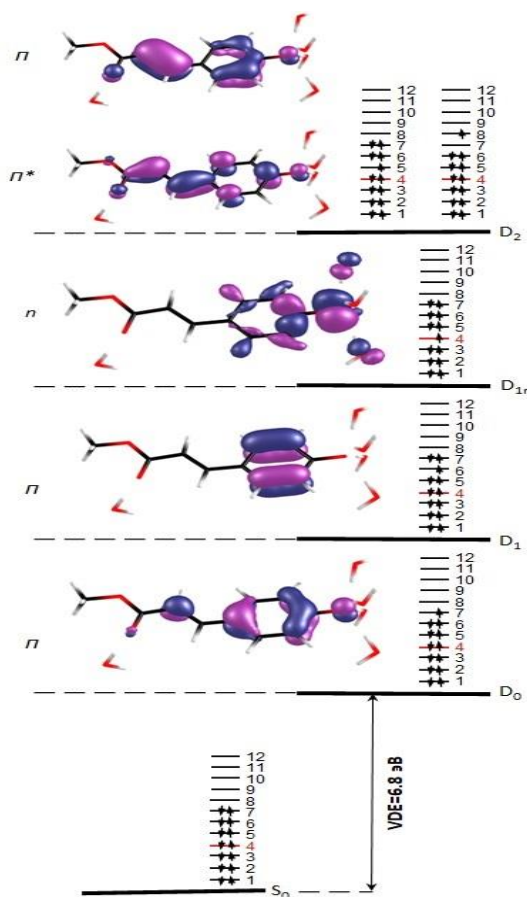


Рисунок 28. Орбитали и электронные конфигурации состояний, участвующих в процессе срыва электрона в хромофоре PYP в водном окружении

Рассчитанные значения VDE прекрасно согласуются с экспериментальными результатами. Это показывает, что разработанный подход может быть использован для

моделирования процессов эмиссии электронов на высоком уровне точности из сложных биологических хромофоров (таких как РҮР) в растворе. Анализ электронных конфигураций состояний позволяет понять какие состояния участвуют в процессе срыва электрона, что необходимо в интерпретации процессов многофотонной ионизации хромофоров в водном окружении. Полученные значения VDE (первого и последующих) неоценимы при интерпретации фотоэлектронных спектров хромофоров. Подчеркнем, что большое достоинство подхода ХМСQDPT2/EFP заключается в возможности расчета интересующих потенциалов ионизации в рамках одного расчета. Альтернативная схема включает в себя расчет энергий вертикального возбуждения относительно основного состояния радикала  $D_0 \rightarrow D_n$  в геометрии аниона и независимый расчет первого потенциала ионизации  $S_0 \rightarrow D_0$ . В рамках этих двух схем рассчитанные значения VDE  $D_1$  равны 8.5 и 8.7 эВ. Разница между рассчитанными значениями не превышает погрешность эксперимента.

### 3.5. Механизм фотоокисления фенолят-иона в водном растворе

Для интерпретации экспериментальных спектров<sup>6</sup> фенолят-иона в водном растворе и понимания механизма его фотоокисления был проведен расчет электронной структуры фенолят-иона и соответствующего ему радикала (рис. 29) на уровне теории ХМСQDPT2[7]/SA(7)-CASSCF(10,8)/(aug)-cc-pVDZ/EFP в случае аниона и на уровне ХМСQDPT2[7]/SA(7)-CASSCF(9,8)/(aug)-cc-pVDZ/EFP в случае радикала. В расчетах использовалась структура с радиусом гидратной оболочки 17 Å.

---

<sup>6</sup> Фотоэлектронные спектры многофотонной ионизации и спектры УФ поглощения фенолята и хромофора GFP получены и обработаны в научной группе проф. Х. Филдинг (Университетский колледж Лондона, Великобритания)



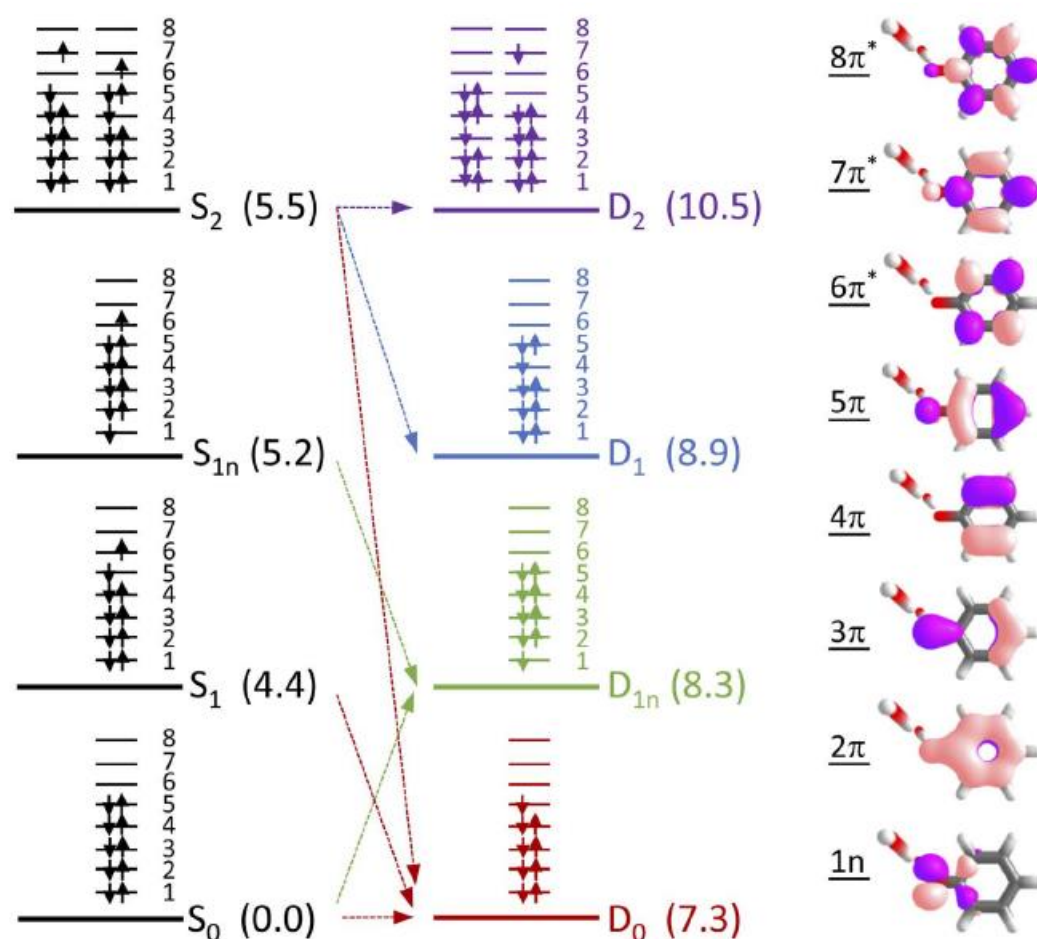


Рисунок 29. Электронные конфигурации первых четырех низших электронных состояний фенолята и первых четырех низших дублетных электронных состояний соответствующего радикала в водном растворе. Значения VDE (7.3) и VEE (остальные числа в скобках) даны относительно  $S_0$  в эВ. Стрелками отмечены вероятные процессы отрыва электрона. Справа показаны натуральные орбитали SA(7)-CASSCF(10,8).

Анализируя электронные конфигурации можно сделать вывод, что при соответствующей энергии возбуждения наиболее вероятными будут одноэлектронные процессы срыва электрона:  $S_0 \rightarrow D_0$ ;  $S_0 \rightarrow D_{1n}$ ;  $S_1 \rightarrow D_0$ ;  $S_{1n} \rightarrow D_{1n}$ ;  $S_2 \rightarrow D_0$ ;  $S_2 \rightarrow D_1$ ;  $S_2 \rightarrow D_2$ . Сопоставляя расчетные данные и экспериментальные спектры многофотонной ионизации при различных энергиях возбуждения можно сделать следующие выводы: пики в фотоэлектронных спектрах при длинах возбуждающего света 285 и 266 нм хорошо описываемые одной гауссианой соответствуют отрыву  $S_1 \rightarrow D_0$ . Несколько более сложная ситуация наблюдается для фотоэлектронных спектров при длинах волн возбуждающего света 236 и 257 нм, их форма удовлетворительно описывается только линейной комбинацией гауссиан. Спектр при длине волны возбуждающего света 236 нм, вероятно, имеет вклад

резонансного срыва электрона через состояние  $S_2$  ( $S_2 \rightarrow D_1$ ;  $S_2 \rightarrow D_2$ .) хотя в этом случае нельзя исключать сверхбыструю внутреннюю конверсию в  $S_2 \rightarrow S_1$  с последующим отрывом  $S_1 \rightarrow D_0$ . В фотоэлектронный спектр при длине волны возбуждающего света 257 нм, вероятно, вносят вклад возбуждения как в  $S_1$ , так и  $S_2$ , как обсуждалось выше с последующим отрывом электрона.

Изучив возможные каналы отрыва электрона, и зная, что энергия связи сольватированного электрона находится между  $\sim 3.8$  эВ [95, 96] мы можем исследовать, вероятные каналы фотоокисления фенолят-иона в воде. Состояние  $S_1$  предположительно связано континуумом сольватированного электрона, связанным с радикалом  $\text{PhO}\cdot$  в состоянии  $D_0$ , а состояние  $S_2$ , вероятно, связано с континуумами, связанными с радикалом  $\text{PhO}\cdot$  в состояниях  $D_0$  и  $D_1$ . Основываясь на наших расчетах и экспериментально определенной энергии  $D_1$  VDE фенолят-аниона ( $8.5 \pm 0.1$  эВ), приведенной в [70], или используя значение  $D_1$  VDE равное 8.35 эВ рассчитанное нами на уровне XMCQDPT2/SA(13) CASSCF(12,14)/(aug)-cc-pVDZ//EFP мы устанавливаем, что возможен срыв электрона  $S_2 \rightarrow D_1$  после фотовозбуждения 257 нм. Таким образом, мы делаем вывод, что в процессе срыва электрона после фотовозбуждения 257 нм образуются радикалы как в основном, так и в электронно-возбужденном состоянии, что связано с преобладанием каналов одноэлектронного распада из состояний аниона  $S_1$  и  $S_2$  с образованием состояний радикала  $D_0$  и  $D_1$  соответственно. Это также подтверждается спектрами нестационарного поглощения фенолята в диапазоне 350-450 нм после фотовозбуждения при 235 нм, а также нашими расчетами энергии вертикального возбуждения в радикале на уровне XMCQDPT2/SA(15)-CASSCF(9,8)/(aug)-cc-pVDZ//EFP, которые показывают, что в этой области наиболее яркий вертикальный переход  $D_1 \rightarrow D_3$  411 нм с силой осциллятора 0.06, смещен в длинноволновую область относительно самого яркого перехода  $D_1 \rightarrow D_2$  386 нм с силой осциллятора 0.1.

### 3.6. Моделирование фотоэлектронных спектров фенолята в водном растворе при резонансной многофотонной ионизации

Фотоэлектронные спектры фенолят-иона в водном растворе при возбуждении, резонансном с переходом  $S_0 \rightarrow S_1$ , были рассчитаны как спектры при ионизации из промежуточного электронно-возбужденного состояния  $S_1$ . Спектры  $S_1 \rightarrow D_0$  получены в рамках модели смещенных многомерных гармонических поверхностей с параллельными

нормальными модами (модель линейной связи). Метод основан на расчете перекрытия колебательных волновых функций определенного электронного состояния аниона и нейтрального остова с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней в промежуточном состоянии  $S_1$  в зависимости от длины волны возбуждения. Неравновесная заселенность  $S_1$  была рассчитана с использованием факторов Франк-Кондона  $S_0 \rightarrow S_1$  в зависимости от энергии возбуждения и с учетом заселенности колебательных уровней  $S_0$  при температуре 300 К в рамках той же модели.

Параметры модели линейной связи при расчете фотоэлектронных спектров были получены с помощью методов квантовой химии. Модельная система хромофора в водном окружении включала квантовую часть (хромофор и две ближайшие молекулы воды) и 275 молекул воды, рассматриваемых в рамках метода EFP. Градиент энергии основного состояния радикала  $D_0$  в геометрии  $S_0$  получен на уровне PBE0/(aug)-cc-pVDZ/EFP. Градиент энергии возбужденного состояния  $S_1$  в точке Франка-Кондона рассчитывался на уровне теории XMCQDPT2/SA(2)-CASSCF(8,7)/(aug)-cc-pVDZ/EFP. Градиент энергии  $S_1$  состояния корректировался путем вычитания градиента основного состояния, который был рассчитан на том же уровне теории. Энергия вертикального срыва электрона  $S_0 \rightarrow D_0$  получена на уровне XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(8,10)/(aug)-cc-pVDZ+/EFP, а энергия вертикального возбуждения  $S_0 \rightarrow S_1$  на уровне XMCQDPT2/SA(7)-CASSCF(10,8)/(aug)-cc-pVDZ/EFP. Колебательный анализ квантовой части проводился в основном состоянии аниона с использованием метода PBE0/(aug)-cc-pVDZ/EFP.

Для моделирования формы фотоэлектронных спектров при резонансном двухфотонном возбуждении использовалась оригинальная программа VibroniX. Максимальная энергия колебательного возбуждения/девозбуждения была равной  $10000 \text{ см}^{-1}$ . В основном электронном состоянии для каждой колебательной моды рассматривалось максимум 50 колебательных уровней, заселенные в соответствии с распределением Больцмана или неравновесной заселенностью для промежуточных электронно-возбужденных состояний аниона, а уровень возбуждения для каждой моды в конечном электронном состоянии не превышал 11. Эти параметры обеспечивали учет всех соответствующих вибронных возбуждений, так что сумма вероятностей переходов для каждой моды равнялась единице. Линейчатый вибронный спектр уширялся функциями гауссова типа с полушириной на полувывоте, равной 0.32 эВ. Параметр уширения выбирался таким образом, чтобы

максимально воспроизвести экспериментальный спектр при длине волны возбуждения 320 нм. Данный феноменологический параметр обусловлен неоднородным уширением и хорошо согласуется с оценкой распределения энергий вертикального срыва электрона для различных структур хромофора в водном растворе вдоль молекулярно-динамической траектории.

Распределения  $eKE$  электронов по их кинетическим энергиям получаются как  $eKE = AEE + hv - eBE$ , где  $AEE$  — адиабатическая энергия возбуждения  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $hv$  - энергия фотонов,  $eBE$  - энергия связи электронов.  $S_0 \rightarrow S_1$  VEE рассчитывается на уровне теории XMCQDPT2/SA(7)-CASSCF(10,8)/(aug)-cc-pVDZ/EFP.  $S_0 \rightarrow S_1$  VEE водного фенолята равна 4.4 эВ.  $S_0 \rightarrow S_1$  AEE оценивается как  $AEE = VEE - E_{\text{реорг}}$ . Энергия реорганизации  $E_{\text{реорг}}$  рассчитывается из модели линейной связи и составляет 0.21 эВ, таким образом VEE равна 4.19 эВ. Ранее данная методика применялась для расчета формы вибронных полос в спектрах поглощения биологических хромофоров в различных средах [97-100].

Как уже упоминалось, по данным многофотонной УФ фотоэлектронной спектроскопии значение  $D_0$  VDE для гидратированного фенолят-иона составляет  $7.02 \pm 0.09$  эВ, что на 0.3 эВ больше значения полученного в рамках XMCQDPT2/EFP подхода. Однако необходимо отметить, что резонансное многофотонное возбуждение может существенно искажать распределение  $eKE$ , что затрудняет интерпретацию экспериментальных фотоэлектронных спектров. Резонансно-усиленные многофотонные фотоэлектронные спектры фенолят-иона в водном окружении при длинах волн, резонансных с  $S_0 \rightarrow S_1$  переходом, демонстрируют систематический сдвиг энергии связи электрона, которая рассчитана как  $2hv - eKE$  [94]. Кажущаяся энергия связи электрона монотонно возрастает по мере увеличения энергии фотона, так как энергия перехода может быть частично получена из колебаний, в результате заселения после поглощения первого фотона промежуточного состояния  $S_1$  (рис. 30). Возбуждение при более высоких энергиях, резонансных с  $S_0 \rightarrow S_1$  переходом, дает значения энергии связи  $2hv - eKE$ , которые систематически превышают истинное значение VDE. Значение VDE с поправкой на резонансное возбуждение в  $S_1$  можно оценить как  $AEE + hv - eKE$ . Это приводит к более согласованным значениям VDE при различных длинах волн возбуждающего света (таблица 6).

Таблица 6. Расчетные и экспериментальные максимумы в распределениях кинетической энергии электронов ( $eKE$ ), кажущаяся энергия связи ( $2h\nu - eKE$ ) и скорректированные энергии связи ( $AEE+h\nu - eKE$ ) при резонансном двухфотонном возбуждении гидратированного фенолят-иона.

$\lambda$ , нм (эВ)	Теория			Эксперимент		
	$eKE$	$2h\nu - eKE$	$AEE+h\nu - eKE$	$eKE$ [94]	$2h\nu - eKE$ [94]	$AEE+h\nu - eKE$
320.0 (3.875)	1.10	7.03	7.34	$0.73 \pm 0.07$	$7.02 \pm 0.09$	7.34
298.7 (4.15)	1.00	7.30	7.34	$0.98 \pm 0.07$	$7.32 \pm 0.09$	7.36
291.7 (4.25)	1.10	7.40	7.34	$1.01 \pm 0.07$	$7.49 \pm 0.09$	7.43
285 (4.35)	1.20	7.50	7.34	$1.06 \pm 0.07$	$7.64 \pm 0.09$	7.49

Возбуждение при 320 нм оказывается на 0.315 эВ ниже рассчитанного значения AEE. Ранее считалось [94], что такая длина волны возбуждающего света является нерезонансной, однако возбуждение в состояние  $S_1$  также может происходить за счет горячих переходов, при этом избыточная энергия может быть заимствована у колебаний в состоянии  $S_0$ . Для гидратированного фенолят-иона нормированная вероятность наличия избыточной энергии 0.315 эВ равна  $1.5 \cdot 10^{-4}$ , что на два порядка ниже вероятности ( $1.5 \cdot 10^{-2}$ ) при 0 эВ и температуре 300 К (рис. 30). При увеличении температуры вероятность становится значительно больше и приближается к максимуму. Стоит отметить, что при оценке нормированных распределений полной колебательной энергии учитываются только колебания фенолят-иона и двух ближайших к нему молекул воды, что позволяет получить оценку снизу. Несмотря на низкую вероятность резонансных 1+1 горячих переходов при 320 нм, вероятность нерезонансного нелинейного двухфотонного возбуждения, как ожидается, будет на порядки ниже. В этом случае вклад фотоиндуцированного срыва электрона за счет резонансно усиленного многофотонного поглощения посредством горячих переходов может превзойти нерезонансный многофотонный вклад, и тогда на основе экспериментальных данных получается значение VDE 7.3 эВ. Это полностью согласуется с

нашими теоретическими оценками и экспериментальными значениями VDE, полученными при более высоких длинах волн возбуждения.

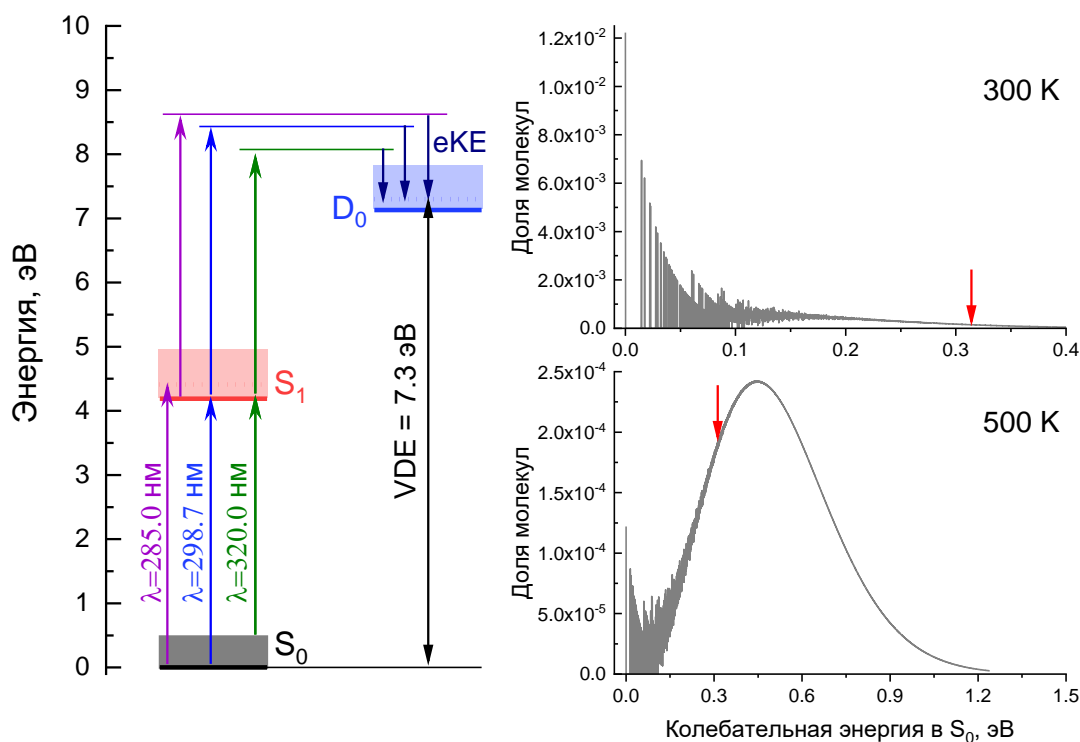


Рисунок 30. Энергетическая схема процесса ионизации фенолята при резонансном двухфотонном возбуждении (слева) и распределение молекул по полной колебательной энергии в состоянии  $S_0$  при температурах 300 и 500 K (справа). Рассчитанная энергия адиабатического возбуждения  $S_0 \rightarrow S_1$  равна 4.2 эВ, переходы в состояние  $S_1$  при  $\lambda=320$  нм (3.9 эВ) происходят из колебательно-возбужденных состояний аниона. Красными стрелками отмечена доля молекул с колебательной энергией 0.3 эВ.

Рассчитанные и экспериментальные [94] фотоэлектронные спектры гидратированного фенолят-иона при длинах волн возбуждения 320, 298.7, 291.7 и 285 нм показаны на рис. 31.

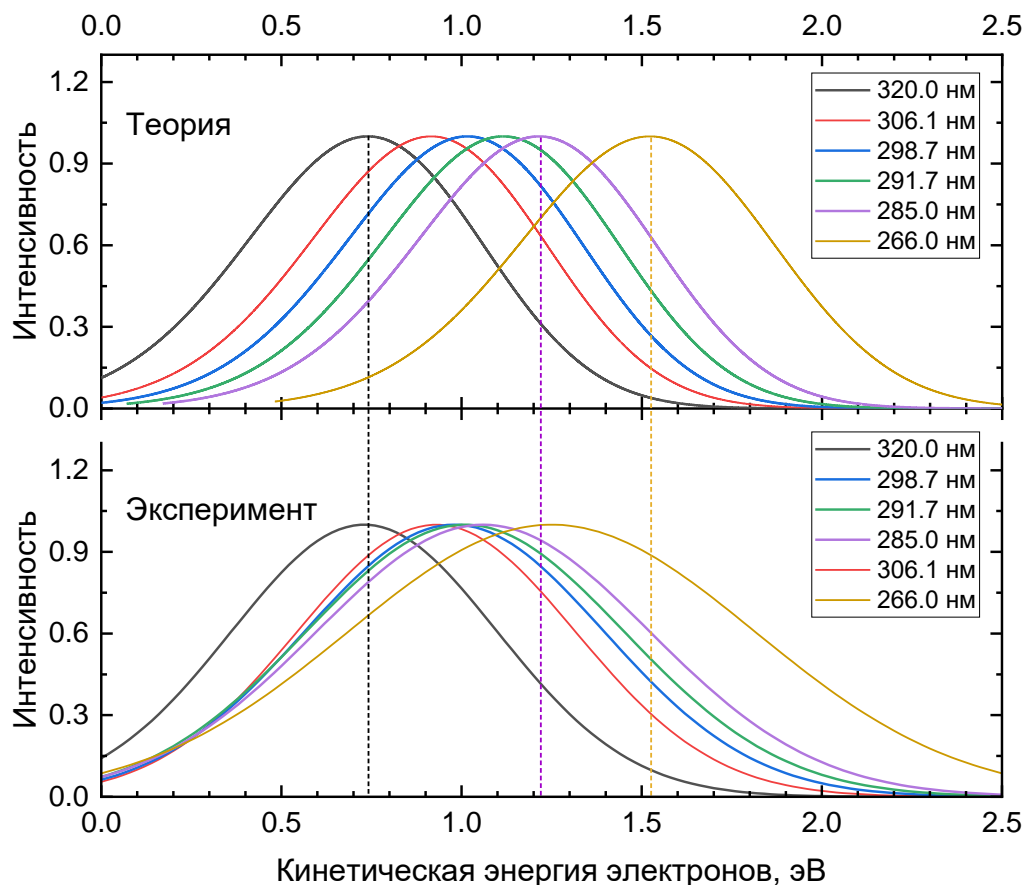


Рисунок 31. Сравнение экспериментальных [94] и рассчитанных фотоэлектронных спектров фенолята в водном растворе при ионизации из промежуточного электронно-возбужденного состояния  $S_1$ .

Рассчитанные распределения кинетической энергии вылетевших электронов  $eKE$  определяются факторами Франка-Кондона между состояниями  $S_1$  и  $D_0$ . Заселенность колебательных уровней не является статистической в состоянии  $S_1$  и рассчитывается как функция энергии возбуждения на основе факторов Франка-Кондона между состояниями  $S_0$  и  $S_1$ . Наиболее интенсивны 0-0 переходы, а с учетом того, что наиболее активные колебательные моды при переходах  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_1 \rightarrow D_0$  различны (рис. 32), то при резонансном двухфотонном отрыве электрона избыток колебательной энергии остается в молекуле.

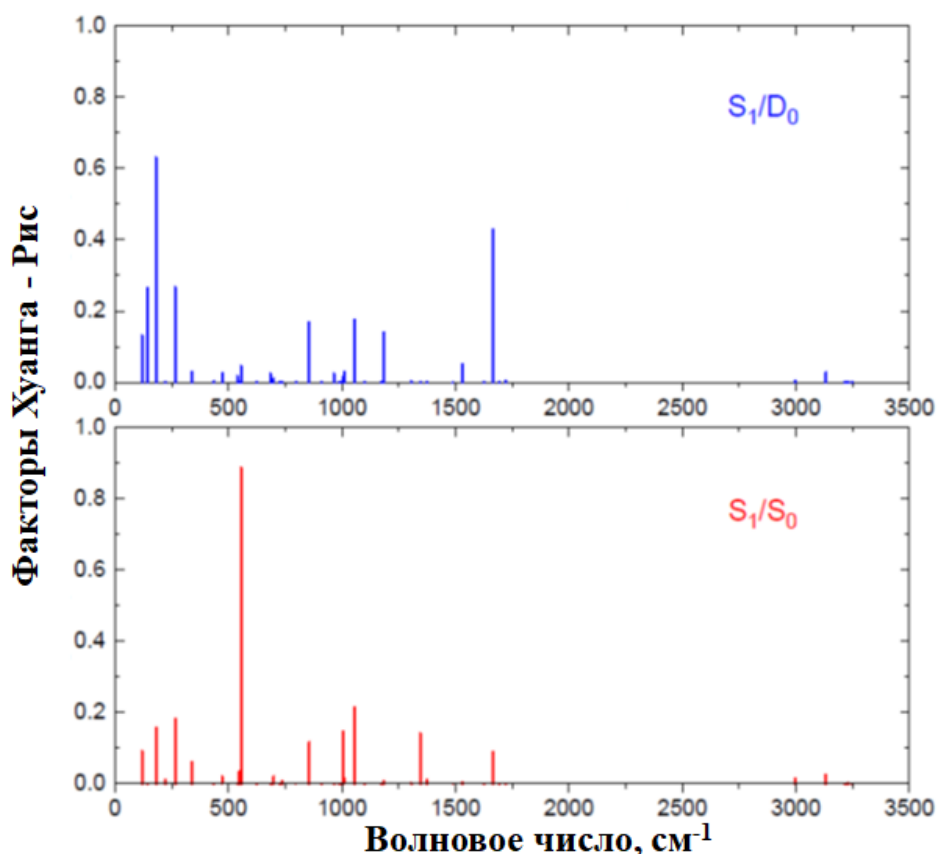


Рисунок 32. Факторы Хуанга-Рис для  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_1 \rightarrow D_0$  переходы фенолята в воде. Эти факторы определяют активность нормальных мод при вибронных переходах.

При 320 и 298.7 нм экспериментальный и расчетный спектр очень похожи. При более высоких длинах волн возбуждения 291.7 и 285 нм спектры сдвигаются в сторону больших значений  $eKE$ , что согласуется с законом Эйнштейна и относится к нормальному фотоэффекту при однофотонном отрыве электрона от промежуточного состояния  $S_1$ . При дальнейшем увеличении энергии возбуждения экспериментальные спектры значительно уширяются, что отчетливо видно при сравнении фотоэлектронных спектров, полученных при самой маленькой и самой большой энергии возбуждения (рис.33).



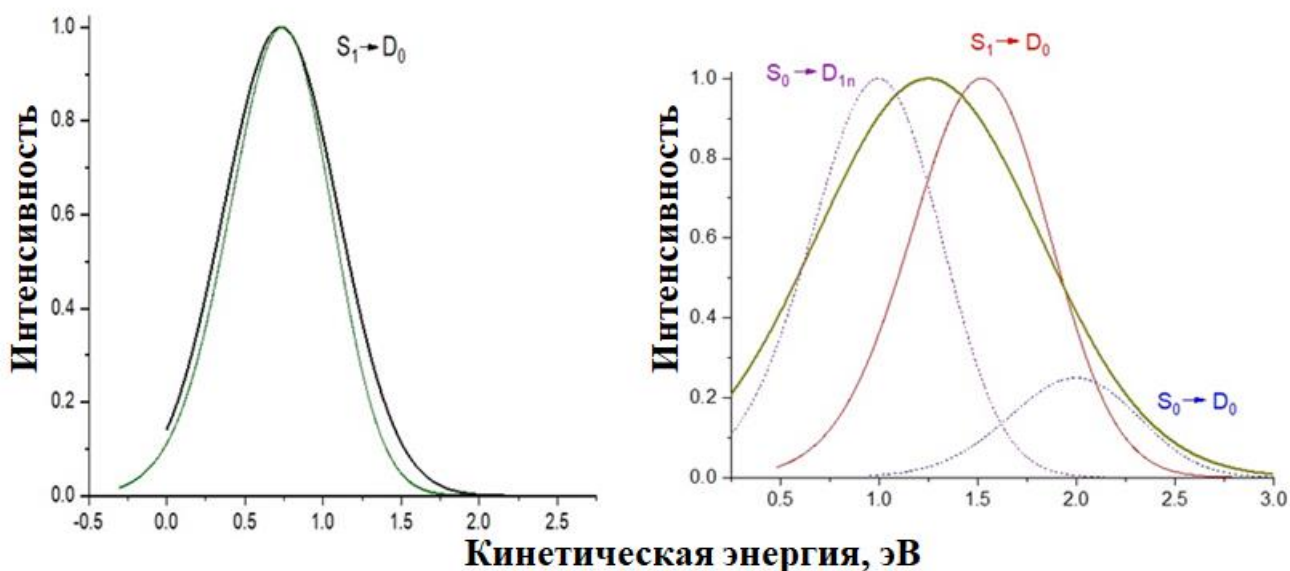


Рисунок 33. Сравнение экспериментальных [94] и расчетных фотоэлектронных спектров при 320 и 266 нм. Слева черным цветом обозначен экспериментальный спектр, зеленым – расчетный; справа – экспериментальный спектр обозначен зеленым цветом.

Это может указывать на то, при более низких длинах волн возбуждения открываются дополнительные каналы срыва электрона. В частности, при высоких энергиях возбуждения становится возможным прямой двухфотонный срыв электрона  $S_0 \rightarrow D_0$ ;  $S_0 \rightarrow D_{1n}$  с участием возбужденных состояний радикала. Так, экспериментальное значение VDE  $D_1$  равно  $8.5 \pm 0.1$  эВ [70], и двухфотонная ионизация фенолята с образованием электронно-возбужденных состояний феноксильного радикала становится возможной при  $\lambda \leq 291.7$  нм.

### 3.7. Многофотонная ионизация хромофора зеленого флуоресцентного белка в водном окружении

Для понимания механизмов многофотонной ионизации и интерпретации экспериментальных спектров многофотонной ионизации анионных хромофоров в водном растворе необходимо знание электронной структуры хромофора GFP и соответствующего нейтрального радикала.

Вертикальные энергии возбуждения были рассчитаны для оптимизированной на уровне теории PBE0/(aug)-cc-pVDZ//EFP системы с 253 молекулами воды (рис. 34). В квантовую часть включались хромофор и шесть ближайших к хромофору молекул воды.

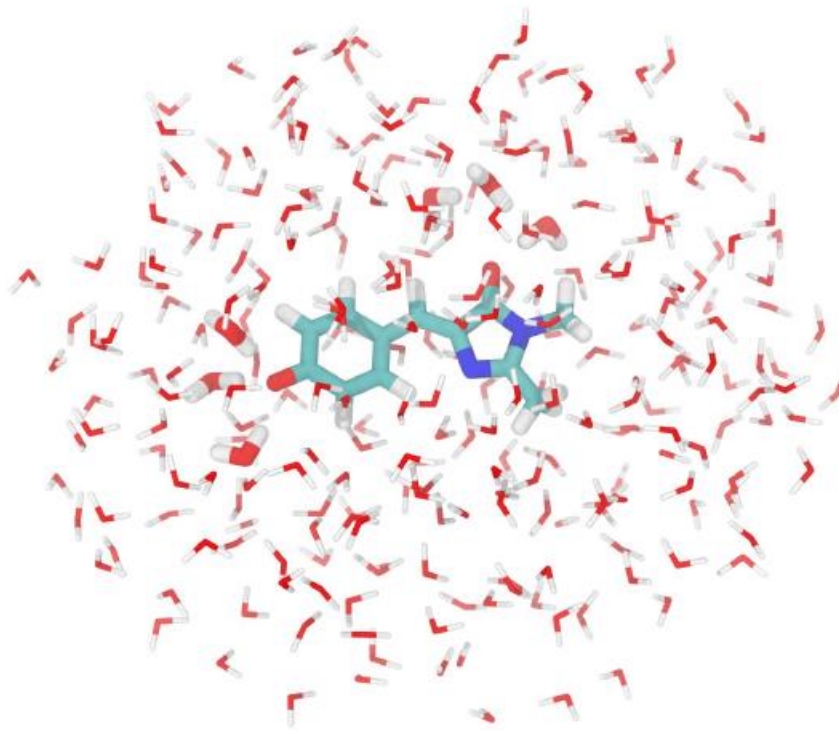


Рисунок 34. Оптимизированная QM/EFP структура для расчетов VEE. Выделена квантовая часть, включающая хромофор и шесть молекул воды.

Оценки величины VEE хромофора GFP в водном растворе были получены на уровне теории XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(16,14)/(aug)-cc-pVDZ/EFP. Полученные результаты представлены в таблице 6. Энергия вертикального срыва электрона была рассчитана с использованием гибридного подхода DFT/EFP, который был описан в разделе 3.2. Также как и в случае с фенолятом и хромофором PYP, значение VDE сильно зависит от размера системы и сходится к значению 6.84 эВ для системы с ~ 12500 молекулами воды ( $R = 40 \text{ \AA}$ ). Эта структура использовалась для расчета VDE  $D_0$  и  $D_1$  на уровне теории XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(14,14)/(aug)-cc-pVDZ//EFP. Полученные значения составили 6.7 и 7.7 эВ соответственно.

Таблица 7. VEE и сила осциллятора ( $f$ ) хромофора GFP в рамках теории XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(16,14)/(aug)-cc-pVDZ/EFP

Возбужденное состояние	$S_1/1\pi\pi^*$	$S_2/2\pi\pi^*$	$S_3/1\pi\pi^*$	$S_4/3\pi\pi^*$	$S_5/4\pi\pi^*$	$S_6/5\pi\pi^*$	$S_7/6\pi\pi^*$
VEE, эВ	2.79	3.84	4.04	4.26	4.51	4.79	5.32
$f$	1.133	0.003	0.000	0.025	0.0048	0.063	0.039

Размер системы не оказывает сильного влияния на рассчитанные VEE, поскольку после фотовозбуждения система все еще остается отрицательно заряженной. Также на уровне XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(15,14)/(aug)-cc-pVDZ//EFP были рассчитаны VEE в нейтральном радикале в геометрии минимума аниона, которые затем были использованы для расчета более высоколежащих потенциалов ионизации (относительно  $D_0$ ). Все рассчитанные VDE представлены в таблице 8.

*Таблица 8. Рассчитанные VDE  $D_0$ ,  $D_1$  и  $D_{1n}$  (эВ) гидратированного анионного хромофора GFP с учетом поляризационного вклада растворителя (0.2 эВ). VDE  $D_0$  и  $D_1$  получены в рамках одного расчета XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(14,14)/(aug)-cc-pVDZ+/EFP. VDE  $D_{1n}$  рассчитан относительно  $D_0$  в геометрии аниона на уровне XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(15,14)/(aug)-cc-pVDZ/EFP.*

	$D_0$	$D_1$	$D_{1n}$
Теория	6.9	7.9	8.8
Эксперимент [86]	$6.8 \pm 0.2$	$7.8 \pm 0.2$	$8.6 \pm 0.2$

Поскольку сечение УФ-поглощения при 300 нм очень маленькое (рис. 35), мы ожидаем, что эмиссия электрона из основного электронного состояния будет вносить значительный вклад в фотоэлектронный спектр. Спектр при 300 нм лучше всего описывается двумя гауссианами с максимальным значением  $eKE$  равным  $1.3 \pm 0.2$  эВ (темно-серый) и  $0.8 \pm 0.2$  эВ (пунктирная линия). Соответствующие двухфотонные VDE из основного состояния  $S_0$  составляют  $7.0 \pm 0.2$  эВ и  $7.5 \pm 0.2$  эВ соответственно. Пик  $7.0 \pm 0.2$  эВ связан с  $S_0$ - $D_0$  VDE. Эта энергия примерно на 4 эВ выше, чем у хромофора в газовой фазе (2.73 эВ) [101], и более чем на 3 эВ выше, чем энергия чем у хромофора, микросольватированного одной или двумя молекулами воды (3.15 и 3.50 эВ соответственно). Измеренное значение VDE хорошо согласуется с полученным нами рассчитанным на уровне XMCQDPT2/EFP значением 6.7 эВ и очень близко к более раннему значению 6.6 эВ, полученному в рамках подхода EOM-CCSD/EFP [102]. Стоит отметить, что возбужденное состояние  $S_4$ , расположенное в районе 4.26 эВ (табл. 7), потенциально может участвовать в 1+1 отрыве электрона (резонансный канал) при этой энергии фотона (4.13 эВ). Однако вклад

в полосу  $7.5 \pm 0.2$  эВ может также вносить двухфотонный отрыв  $S_0-D_1$  через прямой канал как нелинейный процесс второго порядка. В то же время не исключено, что состояние  $S_4$  участвует в отрыве электрона через резонансный канал за счет образования сольватированного электрона, что более подробно будет обсуждаться ниже.

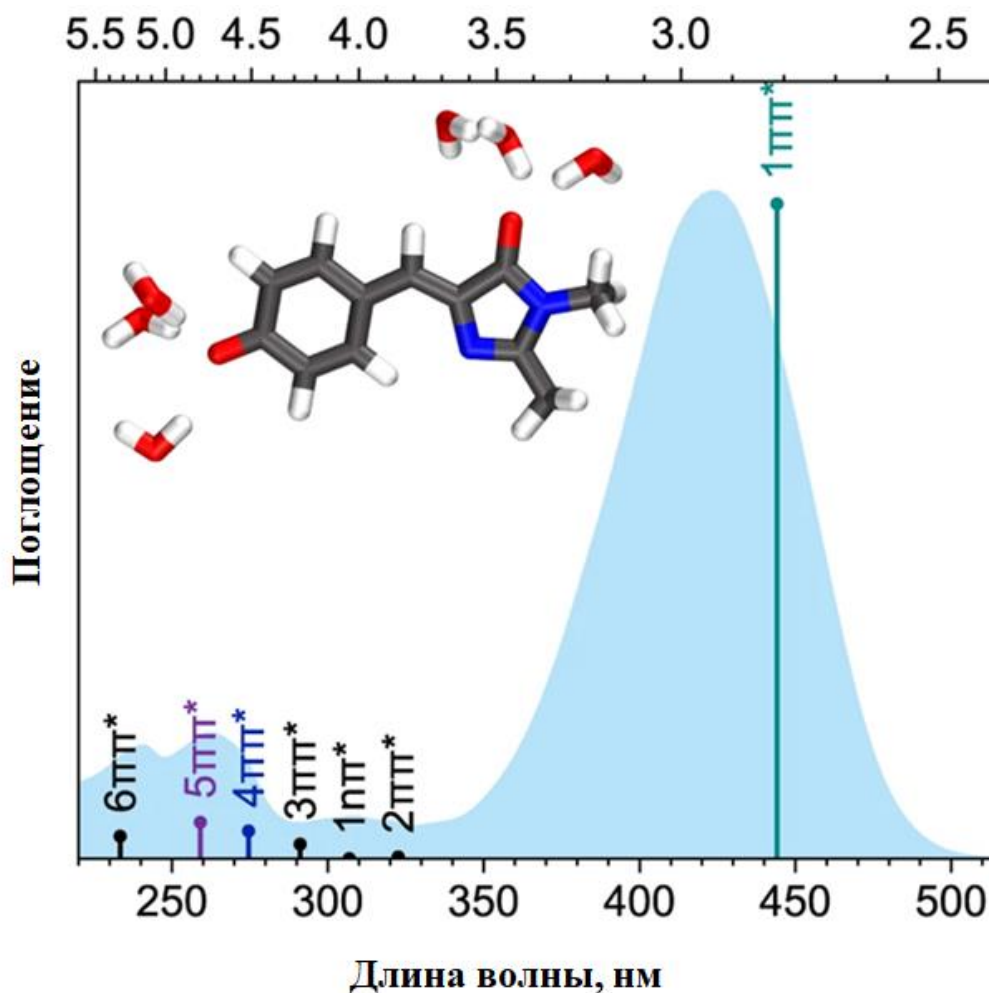


Рисунок 35. УФ-вид. спектр поглощения водного раствора хромофора GFP [86]. Вертикальные линии относятся к рассчитанным на уровне XMCQDPT2/SA(10)-CASSCF(16,14)/(aug)-cc-pVDZ//EFP VEE с высотами, пропорциональными силам осцилляторов. Вставка: КМ часть, здесь атомы углерода показаны черным цветом, атомы кислорода — красным, атомы азота — синим, а атомы водорода — белым.

Фотоэлектронные спектры при 440 нм, 422 нм и 403 нм регистрировали после фотовозбуждения состояния  $S_1(1\pi\pi^*)$ . Все три спектра имеют схожий вид и лучше всего описываются двумя гауссианами. Зная значение  $S_0-D_0$  VDE, мы можем сделать вывод, что эти спектры возникают в результате  $1 + 2$  отрыва электрона через резонансный канал. Для

фотоэлектронного спектра при 440 нм гауссиана с  $eKE = 1.6 \pm 0.2$  эВ (темно-зеленая) соответствует двухфотонной VDE  $4.0 \pm 0.2$  эВ, а гауссиана с  $eKE = 0.8 \pm 0.2$  эВ (светло-зеленая) соответствует двухфотонной VDE  $4.8 \pm 0.2$  эВ. Чтобы проанализировать особенности в этих фотоэлектронных спектрах, мы предположили, что реорганизация растворителя пренебрежимо мала в масштабе времени ионизации, и колебательная энергия сохраняется во время ионизации, далее оцениваем  $S_0-D_i$  VDE, по формуле

$$VDE(S_0 - D_i) \approx m h\nu - (h\nu - AEE) - eKE$$

где  $h\nu$  — энергия фотонов,  $m$  — общее число фотонов, участвующих в процессе отрыва ( $m = 3$  для фотоэлектронных спектров при 440 нм, 422 нм и 403 нм), AEE — энергия адиабатического возбуждения (в данном случае это  $S_0-S_1$  AEE). Рассчитанная энергия реорганизации в  $S_1$  составляет всего 0.1 эВ, поэтому можно предположить, что VEE и AEE равны в пределах ошибки эксперимента. Для полосы с  $eKE = 1.6 \pm 0.2$  эВ (темно-зеленая)  $S_0-D_n$  VDE составляет  $6.8 \pm 0.2$  эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным значением  $S_0-D_0$  VDE, полученным из фотоэлектронного спектра при 300 нм ( $7.0 \pm 0.2$  эВ) и прекрасно согласуется с нашим рассчитанным значением. Для полосы с  $eKE = 0.8 \pm 0.2$  эВ (светло-зеленая)  $S_0-D_i$  VDE составляет  $7.6 \pm 0.2$  эВ; что можно отнести к  $S_0-D_1$  VDE. Наше рассчитанное значение  $S_0-D_1$  VDE (7.7 эВ) согласуется с этим отнесением. Для спектра при 422 нм аналогично получаем,  $S_0-D_0$  и  $S_0-D_1$  VDE  $7.2 \pm 0.2$  эВ и  $7.9 \pm 0.2$  эВ. Для спектра при 403 нм: VDE  $S_0-D_0$  и  $S_0-D_1$   $7.3 \pm 0.2$  эВ и  $8.1 \pm 0.2$  эВ.

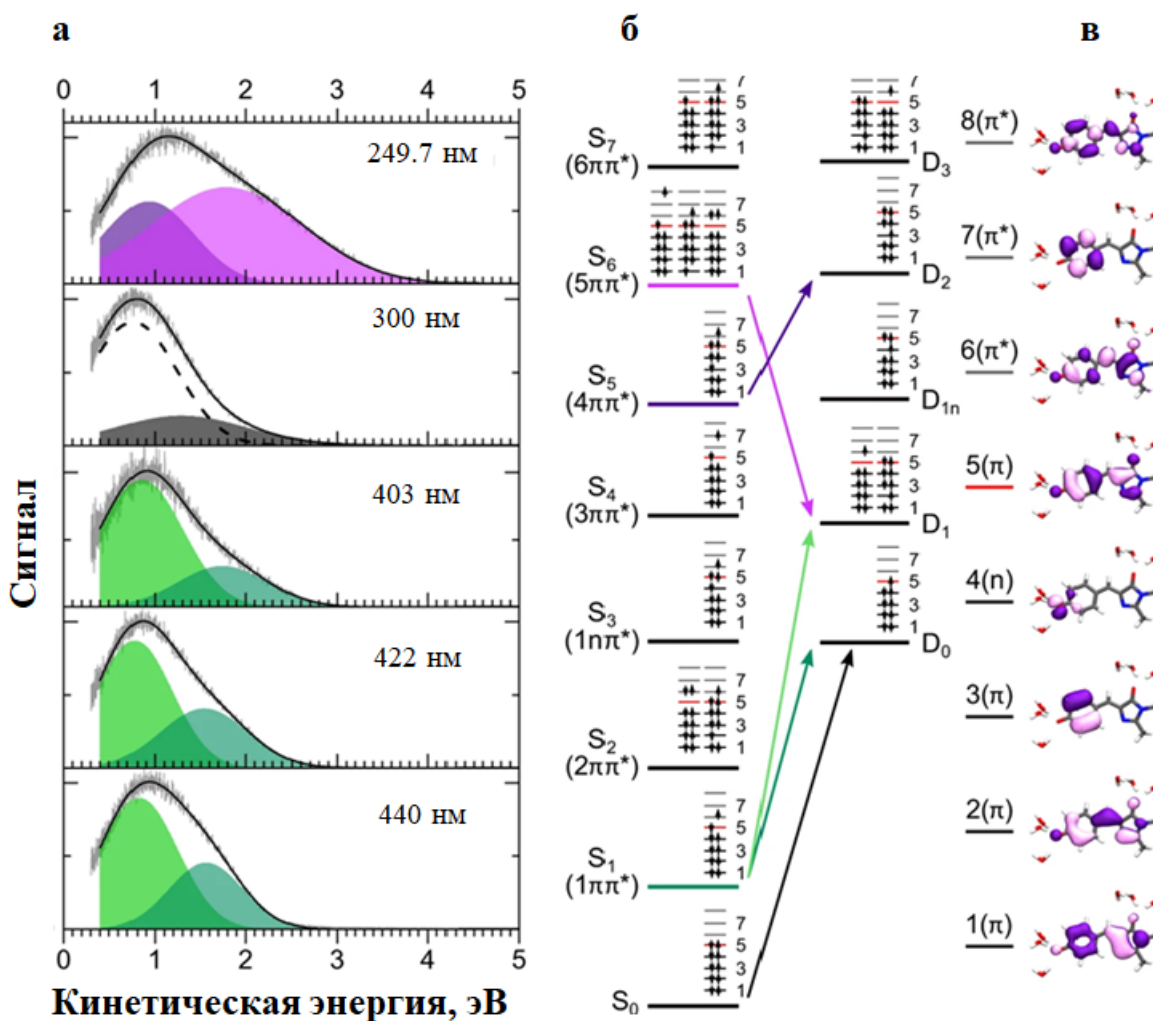


Рисунок 36. Фотоэлектронные спектры (а), электронные конфигурации (б), характер электронно-возбужденных состояний и наиболее вероятные каналы ионизации гидратированного хромофора зеленого флуоресцентного белка (в).

Фотоэлектронный спектр с длиной волны возбуждающего излучения 249.7 нм был зарегистрирован после фотовозбуждения высоколежащих электронно-возбужденных состояний и лучше всего описывается двумя гауссианами. Максимумы гауссиан приходятся на  $eKE$  при  $1.8 \pm 0.2$  эВ (розовый) и  $0.9 \pm 0.2$  эВ (фиолетовый), что соответствует однофотонной VDE  $3.2 \pm 0.2$  эВ и  $4.1 \pm 0.2$  эВ соответственно. Для полосы с  $eKE = 1.8 \pm 0.2$  эВ оцененное значение по формуле  $VDE(S_0 - D_i) \approx mh\nu - (h\nu - AEE) - eKE$  ( $m=2$ )  $S_0$ - $D_i$  VDEs составило  $8.0 \pm 0.2$  для 1 + 1 эмиссии через электронно-возбужденное состояние  $S_6$ , расположенное при 4.8 эВ и имеющее заметную силу осциллятора (табл. 7). Для полосы с  $eKE = 0.9 \pm 0.2$  эВ оцененное значение  $S_0$ - $D_i$  VDE составляет  $8.6 \pm 0.2$  эВ для 1 + 1 эмиссии

электрона через состояние  $S_5$ , которое коррелирует с состоянием  $D_5$ . Наше рассчитанное значение VDE  $S_0$ - $D_2$  (8.8 эВ) уровне XMCQDPT2/EFP прекрасно согласуется с этим соотношением.

Ранее было высказано предположение, что одно из высоколежащих  $\pi\pi^*$ -состояний может являться “шлюзом” для резонансного переноса электрона на растворитель [103]. Так, в частности, состояние  $S_4$  (резонанс формы) может подвергнуться автоионизации  $S_4$ - $D_0$ . Вертикальные энергии возбуждения и первый потенциал ионизации хромофора GFP в воде, газовой фазе и в белке S65T-GFP [104] показаны на рис.37. Хотя VEE  $S_1$  состояния очень схожи в газовой фазе и в белке, VDE же очень схожи в воде и в белковом окружении. Было определено, что VDE (в воде) полностью сольватированного электрона,  $e^-(aq) \rightarrow e^-(g)$ , равна 3.76 эВ [104]. Следовательно, более высокие электронно-возбужденные состояния хромофора GFP в воде (или в белке) находятся в квазиконтинууме сольватированного электрона. Дипольный переход в это состояние разрешен при однофотонном возбуждении в УФ диапазоне и способствует резонансному переносу электрона на растворитель, так как является одноэлектронным каналом распада. Таким образом, фотоокислительные свойства хромофора в белке и растворе схожи, а эффективность переноса электрона на растворитель зависит от длины волны возбуждения.

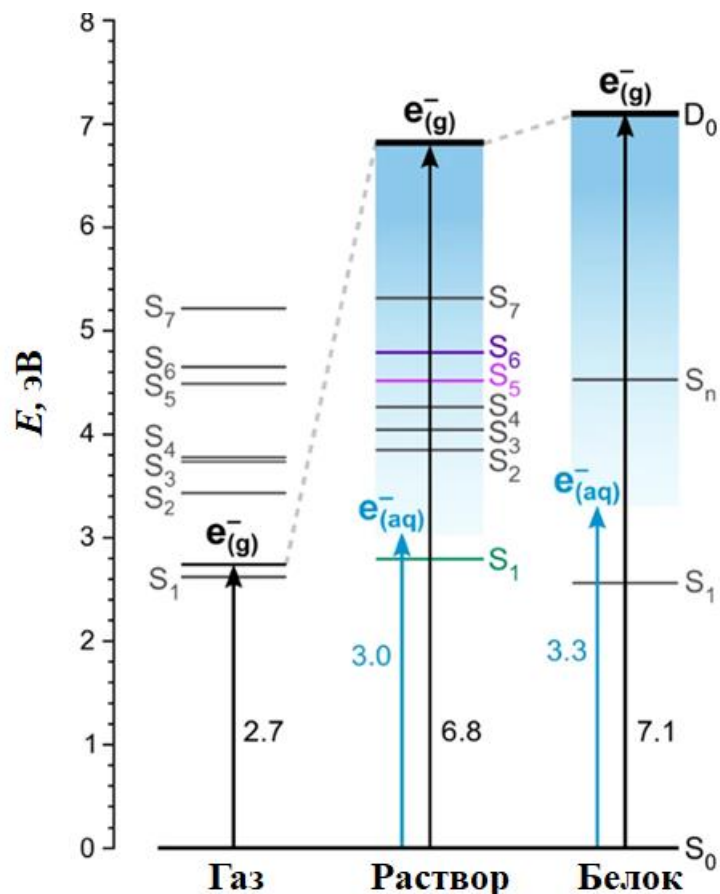


Рисунок 37. Диаграмма энергетических уровней [86], демонстрирующая электронную структуру хромофора GFP в газовой фазе (слева), в водном растворе (в центре) и в белке S65T-GFP (справа).

### 3.8. Заключение главы 3

Разработана методика расчета энергий вертикальной ионизации хромофоров в растворе на основе многоуровневого описания окружения и многоконфигурационной теории возмущений XMCQDPT2 в сочетании с методом потенциалов эффективных фрагментов. Предложенный метод обеспечивает надежные количественные оценки низших потенциалов ионизации гидратированных органических и биологических хромофоров, при этом показано, что учет поляризационного вклада растворителя является важным. Разработанная методика апробирована на фенолят-анионе и анионных хромофорах зеленого флуоресцентного и фотоактивного желтого белков. Рассчитанные значения энергий вертикальной ионизации (первой и последующих) находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. В случае анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка впервые получены оценки первых трех потенциалов ионизации в водном растворе,



позволяющие интерпретировать его поведение в условиях многофотонной ионизации при возбуждении в УФ диапазоне. Показано, что ключевым является одноэлектронный канал распада из промежуточных электронно-возбужденных состояний аниона.

Предложенный подход к расчету фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в растворе при резонансном двухфотонном возбуждении с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней в промежуточном электронно-возбужденном состоянии позволяет предсказывать положение и ширину спектральных полос в зависимости от энергии возбуждения. В случае гидратированного фенолят-аниона данный метод позволил провести интерпретацию фотоэлектронных спектров при возбуждении в диапазоне 320-285 нм и установить, что основным каналом является резонансный канал распада  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow D_0$ . Данные результаты позволили уточнить экспериментальное значение энергии вертикального срыва электрона. Показано, что фотоокисление фенолят-аниона в водном растворе с переносом электрона на растворитель приводит к образованию феноксильных радикалов как в основном, так и в возбужденных состояниях в зависимости от длины волны возбуждения.

## Заключение

---

**Итоги выполненного исследования.** В данном исследовании решены все поставленные задачи, и основная цель исследования достигнута. На основании проведенного исследования сформулированы следующие **основные результаты и выводы:**

1. Установлены общие закономерности процесса колебательной автоэмиссии электронов из диполь-связанных состояний молекулярных анионов и выявлены особенности структуры соответствующих фотоэлектронных спектров. Впервые проведена интерпретация фотоэлектронных спектров анион-радикала нитробензола при возбуждении в широком диапазоне энергий и идентифицированы каналы статистической электронной эмиссии и колебательной автоэмиссии из диполь-связанного состояния.
2. Предложена новая методика количественной оценки низших потенциалов ионизации гидратированных хромофоров в водном окружении на основе квазивырожденной теории возмущений ХМСQDPT2 с применением специальным образом расширенных базисных наборов и многоуровневого описания окружения. Показано, что сольватный сдвиг энергии вертикальной ионизации преимущественно определяется электростатическим вкладом, при этом поляризационный вклад растворителя является существенным для количественных оценок.
3. Предложен новый подход к расчету фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в растворе при резонансном многофотонном возбуждении, позволивший впервые интерпретировать спектры двухфотонной ионизации гидратированного фенолят-аниона. Показано, что в механизме фотоионизации фенолят-аниона в водном растворе преобладает резонансный канал распада  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow D_0$  при возбуждении в диапазоне 320–285 нм.
4. Впервые получены оценки первых трех потенциалов ионизации анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка в водном растворе, позволяющие интерпретировать его поведение в условиях многофотонной ионизации при возбуждении в УФ диапазоне.
5. Показано, что высоколежащие электронно-возбужденные состояния молекулярных анионов, являющиеся резонансами формы по отношению к квазиконтинууму сольватированного электрона, играют ключевую роль в переносе электрона на растворитель.

б. Впервые показано, что механизм фотоокисления фенолят-аниона в водном растворе зависит от длины волны возбуждения, что может приводить к образованию феноксильного радикала как в основном, так и электронно-возбужденном состоянии.

**Рекомендации.** В диссертационной работе разработан общий теоретический подход к моделированию фотоэлектронных спектров анионных хромофоров как в газовой, так и конденсированной фазе, основанный на многоконфигурационной теории возмущений ХМСQDPT2 с использованием специальным образом расширенных базисных наборов, позволяющих включать в непосредственное описание удаляемый электрон и осуществлять усреднение по рассматриваемым возбужденным и ионизированным состояниям, что обеспечивает одновременное описание всей совокупности исходного, промежуточных и конечных состояний, вовлеченных в различные механизмы электронной эмиссии. Установлены общие закономерности процесса колебательной автоэмиссии электронов из диполь-связанных состояний молекулярных анионов и выявлены особенности структуры соответствующих фотоэлектронных спектров на примере анион-радикала нитробензола при возбуждении в широком диапазоне энергий. В случае конденсированной фазы предложен многоуровневый способ описания окружения. Разработанный метод представляет из себя гибридный подход, который позволяет учесть эффекты специфической сольватации ближайших молекул воды, связанных водородными связями с анионами хромофоров, на квантовом уровне, эффектов микросольватации с помощью метода потенциалов эффективных фрагментов (EFP) и макросольватации при использовании эмпирических молекулярно-механических полей и методов молекулярной динамики. Преимущество метода ХМСQDPT2/EFP заключается в возможности получения высокоточных оценок как низших, так и высших порогов ионизации, а также в возможности описания электронно-возбужденных и ионизационных состояний анионов сбалансированным образом в рамках одного расчета. Это оказывает неоценимую помощь в интерпретации экспериментальных рентгеновских и многофотонных УФ фотоэлектронных спектров биохромофоров в водном окружении. Полученные значения потенциалов ионизации с поправкой на поляризацию растворителя для хромофоров белков GFP и RYP, а также фенолят-иона находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и являются наиболее точными оценками на сегодняшний день. Разработанный подход также позволил рассчитать энергии вертикального возбуждения в анионном хромофоре GFP и фенолят-анионе в водном окружении и проанализировать характер их электронно-возбужденных состояний.

Полученные значения позволяют интерпретировать экспериментальные спектры многофотонной ионизации данных хромофоров. Также с помощью разработанного оригинального подхода на основе расчета перекрывания колебательных волновых функций определенного электронного состояния аниона и нейтральной системы с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней в возбужденном состоянии аниона в зависимости от длины волны возбуждения, были смоделированы фотоэлектронные спектры гидратированного фенолят-аниона при резонансной двухфотонной ионизации в растворе при возбуждении в диапазоне 320 – 285 нм. Данные результаты позволили уточнить экспериментальные оценки энергии вертикального срыва электрона с учетом резонансного канала распада  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow D_0$ . Показано, что высоколежащие электронно-возбужденные состояний молекулярных анионов, являющиеся резонансами формы по отношению к квазиконтинууму сольватированного электрона, являются ключевыми в процессе переноса электрона на растворитель. Кроме того, впервые показано, что механизм фотоокисления фенолят-аниона в водном растворе зависит от длины волны возбуждения, что может приводить к образованию феноксильных радикалов как в основном, так и электронно-возбужденном состоянии. Таким образом, разработанные подходы и методы являются универсальными и могут быть применены к широкому классу органических и биологических хромофоров в различном окружении.

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Полученные в данной работе результаты и рекомендации позволяют более эффективно изучать фотофизические свойства широкого класса хромофоров, что может способствовать решению задач рационального дизайна фотосенсоров с заданными свойствами.

## Список сокращений

---

ADC – Algebraic Diagrammatic Construction – пропагаторный метод алгебраического диаграммного построения

ADC ( $n$ ) – приближенная схема  $n$ -го порядка в методе ADC

ADE – Adiabatic Detachment Energy – энергия адиабатического срыва электрона

AEE – Adiabatic Excitation Energy – энергия адиабатического возбуждения

CASSCF – Complete Active Space Self-Consistent Field – многоконфигурационный метод самосогласованного поля в полном активном пространстве

CAP – Complex Absorbing Potential – комплексный поглощающий потенциал

DBS – Dipole-Bound State – диполь-связанное состояние

DFT – Density Functional Theory – теория функционала электронной плотности

$D_n$  – возбужденные дублетные синглетные состояния

EFP – Effective Fragment Potential – метод потенциалов эффективных фрагментов

GFP – Green Fluorescent Protein – зеленый флуоресцентный белок

IP/EA-EOM-CCSD – формализм уравнений движения в рамках теории связанных кластеров

MCSCF – Multiconfigurational Self-Consistent Field – многоконфигурационный метод самоогласованного поля

MCQDPT2 – Multi-Configuration Quasi-Degenerate Perturbation Theory – многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущений 2-го порядка

MRMP2 – Multi-Reference Møller-Plesset Perturbation Theory – многоопереференсная теория возмущений Меллера-Плессета 2-го порядка

MD – молекулярная динамика

NB – нитробензол

$S_n$  – возбужденные синглетные состояния

PYP – Photoactive Yellow Protein – фотоактивный желтый белок

SA-CASSCF – многоконфигурационный метод самосогласованного поля в полном пространстве активных орбиталей с усреднением электронной плотности по нескольким

состояниям

SCF – Self-Consistent Field – самосогласованное поле

QM/MM – Quantum Mechanics/Molecular Mechanics - комбинированный метод квантовой механики/молекулярной механики

QM часть – квантовая часть

ХМCQDPT2 – Extended Multiconfiguration Quasidegenerate Perturbation Theory– расширенная квазивырожденная теория возмущений второго порядка

ХФ – метод Хартри-Фока

## Список литературы

---

1. A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt // *Ann. Phys.* – 1905. – V.17. – P. 132–148.
2. J. P. Rogers, C. S. Anstöter and J. R. R. Verlet. Ultrafast dynamics of low-energy electron attachment via a non-valence correlation-bound state // *Nat. Chem.* – 2018. – V.10. – P. 341–346.
3. J. Simons. Propensity rules for vibration-induced electron detachment of anions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V.103. – P. 3971–3976.
4. A. Weaver, D. W. Arnold, S. E. Bradforth and D. M. Neumark. Examination of the  ${}^2A'_2$  and  ${}^2E'$  states of  $\text{NO}_3^-$  by ultraviolet photoelectron spectroscopy of  $\text{NO}_3^-$  // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94. – P. 1740–1751.
5. R. F. Gunion, M. K. Gilles, M. L. Polak and W. C. Lineberger. Ultraviolet photoelectron spectroscopy of the phenide, benzyl and phenoxide anions, with ab initio calculations // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* – 1992. – V. 117. – P. 601–620.
6. L.-S. Wang, J. Perspective: Electrospray photoelectron spectroscopy: From multiply-charged anions to ultracold anions // *Chem. Phys.* – 2015. – V.143. – P. 040901.
7. D. M. Neumark, J. Phys. Slow Electron Velocity-Map Imaging of Negative Ions: Applications to Spectroscopy and Dynamics // *Chem. A.* – 2008. – V.112. – P. 13287–13301.
8. P. G. Wenthold, W. C. Lineberger. Photoelectron Spectroscopy of m-Xylylene Anion // *Acc. Chem. Res.* – 1999. – V. 32. – P. 597–604.
9. J. H. Hendricks, S. A. Lyapustina, H. L. de Clercq, J. T. Snodgrass and K. H. Bowen. Dipole bound, nucleic acid base anions studied via negative ion photoelectron spectroscopy // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V.104. – P. 7788–7791.
10. R. N. Compton, H. S. Carman, C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, J. P. Schermann, J. H. Hendricks, S. A. Lyapustina and K. H. Bowen. On the binding of electrons to nitromethane: Dipole and valence bound anions // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V.105. – P. 3472–3478.
11. J. H. Hendricks, S. A. Lyapustina, H. L. de Clercq, K. H. Bowen. The dipole bound-to-covalent anion transformation in uracil // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108. – P. 8–11.
12. K. D. Jordan, W. Luken. Theoretical study of the binding of an electron to a molecular dipole:  $\text{LiCl}^-$  // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. 64. – P. 2760–2766.

13. E. Fermi, E. Teller. The Capture of Negative Mesotrons in Matter // *Phys. Rev.* – 1947. – V. 72. – P. 399–408.
14. W. R. Garrett. Critical Binding of an Electron to a Rotationally Excited Dipolar System // *Phys. Rev. A.* – 1971. – V. 3. – P. 961–972.
15. W. R. Garrett. Critical binding of an electron to a non-stationary electric dipole // *Chem. Phys. Lett.* – 1970. – V. 5. – P. 393–397.
16. O. H. Crawford and W. R. Garrett. Electron affinities of polar molecules // *J. Chem. Phys.* – 1977. – V. 66. – P. 4968–4970.
17. Н.Ф. Степанов, В.И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. Москва. Издательство МГУ. – 1991. – 384 с.
18. V.I. Pupyshev, A.Y. Ermilov, Bond states of multipoles // *Int J Quantum Chem.* – 2004. – V. 96. – P. 185–192.
19. S. M. Ciborowski, R. M. Harris, G. Liu, C. J. Martinez-Martinez, P. Skurski, K. H. Bowen. The correlation-bound anion of p-chloroaniline // *J. Chem. Phys.* – 2019. – V.150. – P. 161103.
20. J. N. Bull, J. R. R. Verlet. Observation and ultrafast dynamics of a nonvalence correlation-bound state of an anion // *Sci. Adv.* – 2017. – V.3. – P. e1603106.
21. A. Amrein, R. Simpson, P. Hackett. Delayed electron emission from photoexcited C60 // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95. – P. 1781–1800.
22. A. Amrein, R. Simpson, P. Hackett. Delayed ionization following photoexcitation of small clusters of refractory elements // *Nanofilaments J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94. – P. 4663–4664.
23. B. Baguenard, J. C. Pinaré, C. Bordas, M. Broyer. Photoelectron imaging spectroscopy of small tungsten clusters. Direct observation of thermionic emission // *Phys. Rev. A.* – 2001. – V. 63. – P. 023204.
24. J. U. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen. Thermionic emission from clusters // *J. Phys B Mol Opt. Phys.* – 2002. – V.35. – P. R1–R30.
25. C. E. Klots. Unimolecular decomposition in a spherically symmetric potential // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 1110-1115.
26. C. E. Klots. Unimolecular reactions in a spherically symmetric potential. II. Some tractable potentials // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 100. – P. 1035-1039.



27. K. Regeta, M. Allan. Autodetachment Dynamics of Acrylonitrile Anion Revealed by Two-Dimensional Electron Impact Spectra // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V.110. – P. 203201.
28. F. Currell, J. Comer. Observation of Friction in the Nuclear Dynamics of  $\text{CO}_2^-$  near the Equilibrium Geometry of the Negative Ion. // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 74. – P. 1319.
29. T. Reddish, F. Currell, J. Comer. Studies of the 2 eV shape resonance in  $\text{N}_2$  using two-dimensional scanning technique // *J. Phys. E.* – 1988. – V. 21. – P.203-207.
30. J. W. Riley, B. Wang, M. A. Parkes, H. H. Fielding. Design and characterization of a recirculating liquid-microjet photoelectron spectrometer for multiphoton ultraviolet photoelectron spectroscopy // *Rev. Sci. Instrum.* – 2019. –V. 90. –P. 083104.
31. A. Henley, J.W. Riley, B. Wang, H.H. Fielding. An experimental and computational study of the effect of aqueous solution on the multiphoton ionisation photoelectron spectrum of phenol // *Faraday Discussions.* – 2020. –V.221. –P. 202-218.
32. A. A. Kunitsa, A. A. Granovsky, K. B. Bravaya. CAP-XMCQDPT2 method for molecular electronic resonances // *J. Chem. Phys.* – 2017. – V.146. – P.184107.
33. P. Skurski, M. Gutowski, J. Simons. How to Choose a One-Electron Basis Set to Reliably Describe a Dipole-Bound Anion // *Int. J. Quantum Chem.* – 2000. –V. 80. –P. 1024–1038.
34. K. D. Jordan, F. Wang. Theory of Dipole-Bound Anions // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2003. – V.54. – P.367–396.
35. M. Gutowski, P. Skurski, K. D. Jordan, J. Simons. Energies of dipole-bound anionic states // *Int. J. Quantum Chem.* – 1997. – V. 64. – P. 183–191.
36. M. Gutowski, P. Skurski, A. I. Boldyrev, J. Simons, K. D. Jordan. Contribution of electron correlation to the stability of dipole-bound anionic states // *Phys. Rev. A.* –1996. –V. 54. –P. 1906–1909.
37. L. Adamowicz. Dipole-bound anionic state of nitromethane. Ab initio coupled cluster study with first-order correlation orbitals // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V.91. – P.7787–7790.
38. M. Gutowski, P. Skurski. Electron binding energies in linear dipole-bound  $(\text{HCN})_n^-$  ( $n=2-5$ ) anions // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V.300. – P.331–338.
39. V. K. Voora, K. D. Jordan. Nonvalence Correlation-Bound Anion State of  $\text{C}_6\text{F}_6$ : Doorway to Low-Energy Electron Capture // *J. Phys. Chem. A.* – 2014. – V.118. – P.7201–7205.
40. T. Sommerfeld, B. Bhattarai, V. P. Vysotskiy, L. S. Cederbaum. Correlation-bound anions of

NaCl clusters // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 133. – P.11430.

41. V. G. Bezchastnov, V. P. Vysotskiy and L. S. Cederbaum. Anions of Xenon Clusters Bound by Long-Range Electron Correlations // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V.107. – P.133401.

42. V. K. Voora, A. Kairalapova, T. Sommerfeld and K. D. Jordan. Theoretical approaches for treating non-valence correlation-bound anions // *J. Chem. Phys.* – 2017. – V. 147. – P.214114.

43. K. Hirao Multireference Möller-Plesset method // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V.190. – P.374-380.

44. I. Shavitt, L.T. Redmon. Quasidegenerate perturbation theories. A canonical van Vleck formalism and its relationship to other approaches // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V.73. – P.5711-5717.

45. A.A. Granovsky. Extended multiconfiguration quasidegenerate perturbation theory: The new approach to multistate multireference perturbation theory // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V.134. – P. 214113.

46. H. Nakano. Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational selfconsistent-field reference functions // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V.99. – P.7983-7992.

47. D. Neuhauser. Time-dependent reactive scattering in the presence of narrow resonances: avoiding long propagation times *J. Chem. Phys.* – 1991. – V.95. – P. 4927–32.

48. F. Grossmann. Time-dependent semiclassical calculation of resonance lifetimes // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V.262. – P. 470–476.

49. N. Moiseyev. *Non-Hermitian Quantum Mechanics*. Cambridge, UK, Cambridge Univ. Press. – 2011.

50. S. Klaiman, I. Gilary. On resonance: a first glance into the behavior of unstable states // *Adv. Quantum Chem.* – 2012. – V. 63. – P. 1–31.

51. H.D. Meyer, O. Walter. On the calculation of S-matrix poles using the Siegert method. // *J. Phys. B* – 1982. – V.15. – P. 3647–3668.

52. U. V. Riss, H.-D. Meyer. Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method // *J. Phys. B.*– 1993.– V. 26.– P. 4503-4536.

53. R. Santra, L. S. Cederbaum. Non-Hermitian electronic theory and applications to clusters // *Phys. Rep.*– 2002. – V.368. – P.1-117.

54. N. Moiseyev. Quantum theory of resonances: calculating energies, widths and crosssections by complex scaling // *Phys. Rep.* – 1998.– V. 302. – P. 212-293.

55. T.C. Jagau, K.B. Bravaya, A.I. Krylov. Extending Quantum Chemistry of Bound States to Electronic Resonances // *Annu Rev Phys Chem.* – 2017. – V. 68. P. 525-553.
56. A. Ghosh, N. Vaval, S. Pal. Equation-of-motion coupled-cluster method for the study of shape resonances // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136. – P. 234110.
57. D. Zuev, T.C. Jagau, K.B. Bravaya, E. Epifanovsky, Y. Shao, E. Sundstrom, M. H. Gordon, A. I. Krylov. Complex absorbing potentials within EOM-CC family of methods: theory, implementation, and benchmarks // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V.141. – P. 024102.
58. T.C. Jagau, D. Zue, K.B. Bravaya, E. Epifanovsky, A.I. Krylov. A fresh look at resonances and complex absorbing potentials: density matrix based approach. // *J. Phys. Chem. Lett.* –2014. – V.5. – P.310–315.
59. M. Ehara, T. Sommerfeld. CAP/SAC-CI method for calculating resonance states of metastable anions. // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – V.537. – P.107–112.
60. R. Santra, L.S. Cederbaum. Complex absorbing potentials in the framework of electron propagator theory. I. General formalism // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P.5511–5521.
61. A. L. Dempwolff, A. C. Paul, A. M. Belogolova, A. B. Trofimov, A. Dreuw. Intermediate state representation approach to physical properties of molecular electron-detached states. I. Theory and implementation // *J. Chem. Phys.*– 2020.– V.152.– P. 024113.
62. A. L. Dempwolff, A. M. Belogolova, A. B. Trofimov, A. Dreuw. Intermediate state representation approach to physical properties of molecular electron-attached states: Theory, implementation, and benchmarking // *J. Chem. Phys.*– 2021.– V. 154.– P. 104117.
63. B. Simon. The definition of molecular resonance curves by the method of exterior complex scaling. // *Phys. Lett. A.* – 1979. – V.71. – P. 211–214.
64. N. Rom, E. Engdahl, N. Moiseyev. Tunneling rates in bound systems using smooth exterior complex scaling within framework of the finite basis set approximation. // *J. Chem. Phys.* –1990. – V. 93. – P. 3413–3419.
65. N. Moiseyev, C. Corcoran. Autoionizing states of  $H_2$  and  $H_2^-$  using the complex-scaling method. // *Phys. Rev. A* – 1979. – V.20. – P. 814–817.
66. M.S. Gordon, M.A. Freitag, P. Bandyopadhyay, J.H. Jensen, V. Kairys, W.J. Stevens. The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V.105. – P.293-307.

67. M.S. Gordon, D.G. Fedorov, S.R. Pruitt, L.V. Slipchenko. Fragmentation Methods: A Route to Accurate Calculations on Large Systems // *Chem. Rev.* – 2012. – V.112. – P. 632-672.
68. D. Ghosh, D. Kosenkov, V. Vanovschi, C.F. Williams, J.M. Herbert, M.S. Gordon, M.W. Schmidt, L.V. Slipchenko, A.I. Krylov. Noncovalent Interactions in Extended Systems Described by the Effective Fragment Potential Method: Theory and Application to Nucleobase Oligomers // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V.114. – P. 12739-12754.
69. D. Ghosh, O. Isayev, L.V. Slipchenko, A.I. Krylov. Effect of Solvation on the Vertical Ionization Energy of Thymine: From Microhydration to Bulk // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V.115. – P. 6028-6038.
70. D. Ghosh, A. Roy, R. Seidel, B. Winter, S. Bradforth, A.I. Krylov. First-Principle Protocol for Calculating Ionization Energies and Redox Potentials of Solvated Molecules and Ions: Theory and Application to Aqueous Phenol and Phenolate // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V.116. – P.7269-7280.
71. A. Henley, J.W. Riley, B. Wang, H.H. Fielding, An experimental and computational study of the effect of aqueous solution on the multiphoton ionisation photoelectron spectrum of phenol // *Faraday Discuss.* – 2020. – V. 221. – P. 202-218.
72. Z. Tóth, J. Kubečka, E. Muchová, P. Slavíček. Ionization energies in solution with the QM:QM approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V. 22. – P.10550-10560.
73. U. C. Singh, P. A. Kollman. An approach to computing electrostatic charges for molecules // *J. Comput. Chem.* – 1984. – V.5. – P. 129–145.
74. A.A. Kunitsa, K.B. Bravaya. First-Principles Calculations of the Energy and Width of the  $^2A_u$  Shape Resonance in p-Benzoquinone: A Gateway State for Electron Transfer // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – V. 6. – P. 1053–1058.
75. J. Schiedt, R. Weinkauff. Resonant photodetachment via shape and Feshbach resonances: p-benzoquinone anions as a model system // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V.110. – P. 304-314.
76. C.S. Anstöter, G. Mensa-Bonsu, Pamir N., M. Ranković, T.P. Ragesh Kumar, A.N. Boichenko, A.V. Bochenkova, F. Juraj, J. Verlet. Mode-Specific Vibrational Autodetachment Following Excitation of Electronic Resonances by Electrons and Photons // *Phys. Rev. Lett.* –

2020. – V. 124. – P. 203401-1-203401-6.

77. Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

78. A. Sanov, R. Mabbs. Photoelectron imaging of negative ions // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 2008. – V.27, –P. 53–85.

79. J. L. Woodhouse, A. Henley, M.A. Parkes, H.H. Fielding. Photoelectron Imaging and Quantum Chemistry Study of Phenolate, Difluorophenolate and Dimethoxyphenolate Anions // *J. Phys. Chem. A* – 2019. –V. 123. – P. 2709–2718.

80. E. Epifanovsky, I. Polyakov, B. Grigorenko, A. Nemukhin, A. Krylov. Quantum Chemical Benchmark Studies of the Electronic Properties of the Green Fluorescent Protein Chromophore. 1. Electronically Excited and Ionized States of the Anionic Chromophore in the Gas Phase // *J. Chem. Theory Comput.* – 2009. – V.5 (7). – P. 1895-1906.

81. A.A. Granovsky. Firefly, version 8.2.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly> (accessed 2023-05-02).

82. C. Desfrancois, V. P'eriquet, S. A. Lyapustina, T. P. Lippa, D.W. Robinson, K. H. Bowen, H.

- Nonaka, and R. N. Compton. Electron binding to valence and multipole states of molecules: Nitrobenzene, para- and meta-dinitrobenzenes // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V.111. – P. 4569–4576.
83. S. E. Steint, B. S. Rabinovitch. Accurate evaluation of internal energy level sums and densities including anharmonic oscillators and hindered rotors // *J. Chem. Phys.* – 1973. – V.58. – P.2438–2445.
84. R. N. Compton, L. G. Christophorou, G. S. Hurst, и P. W. Reinhardt. Nondissociative electron capture in complex molecules and negative-ion lifetimes // *J. Chem. Phys.* – 1966. – V. 45. – P. 4634–4639.
85. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V.14. – P. 1347–1363.
86. O.Tau, A. Henley, A.N. Boichenko, N.N. Kleshchina, R. Riley, B. Wang, D. Winning, R. Lewin, I.P. Parkin, J. M. Ward, H.C. Hailes, A.V. Bochenkova, H.H. Fielding. Liquid-microjet photoelectron spectroscopy of the green fluorescent protein chromophore // *Nat. Commun.* – 2022. – V.13. – P. 507-514.
87. K. Robertson, W.G. Fortune, J.A. Davies, A.N. Boichenko, M.S. Scholz, O. Tau, A.V. Bochenkova, H.H. Fielding. Wavelength dependent mechanism of phenolate photooxidation in aqueous solution // *Chem. Sc.* – 2023. – V. 14. – P. 3257-3264.
88. A.N. Boichenko, A.V. Bochenkova. Accurate Vertical Electron Detachment Energies and Multiphoton Resonant Photoelectron Spectra of Biochromophore Anions in Aqueous Solution // *J. Chem. Theory Comput.* – 2023. – V.19. – P. 4088–4099.
89. А.Н. Бойченко, А.В. Боченкова. Расчет энергии вертикальной ионизации биологических хромофоров в водном окружении на основе многоконфигурационной теории возмущений // *ЖФХ* – 2023. – Т. 97, С. 559-564.
90. J.C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R.D. Skeel, L. Kale, R.Schulten, K. Scalable molecular dynamics with NAMD // *J. Comp. Chem.* 2005, 26, 1781- 1802.
91. N. Reuter, H. Lin, W. Thiel. Green Fluorescent Proteins: Empirical Force Field for the Neutral and Deprotonated Forms of the Chromophore. *Molecular Dynamics Simulations*

- of the Wild Type and S65T Mutant // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 6310-6321.
92. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 79. – P. 926-935.
93. S. Boonstra, P.R. Onck, E. van der Giessen. CHARMM TIP3P Water Model Suppresses Peptide Folding by Solvating the Unfolded State // *J. Phys. Chem. B* – 2016. – V.120, – P. 3692-3698.
94. M.S. Scholz, W.G. Fortune, O. Tau, H.H. Fielding. Accurate Vertical Ionization Energy of Water and Retrieval of True Ultraviolet Photoelectron Spectra of Aqueous Solutions // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2022. – V. 13. – P. 6889–6895.
95. D. Luckhaus, Y.-i. Yamamoto, T. Suzuki, R. Signorell. Genuine binding energy of the hydrated electron // *Sci. Adv.* – 2017. – V. 3. – P. e1603224.
96. T. Suzuki. Ultrafast photoelectron spectroscopy of aqueous solutions // *Chem. Phys.* – 2019. – V. 151. –P. 090901.
97. H.V. Kiefer, E. Lattouf, N.W. Persen, A.V. Bochenkova, L.H. Andersen. How far can a single hydrogen bond tune the spectral properties of the GFP chromophore? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2015. — Vol. 17. — P. 20056–20060.
98. A.V. Bochenkova, L.H. Andersen. Ultrafast dual photoresponse of isolated biological chromophores: link to the photoinduced mode-specific non-adiabatic dynamics in proteins // *Faraday Discuss.* — 2013. — Vol. 163. — P. 297-319.
99. A.V. Bochenkova , L.H. Andersen. Photo-initiated Dynamics and Spectroscopy of the Deprotonated Green Fluorescent Protein Chromophore // *Photophysics of Ionic Biochromophores. Physical Chemistry in Action.* — Springer, 2013. — P. 67–103.
100. P.A. Kusocek, A.V. Scherbinin, A.V. Bochenkova. Insights into the Early-Time Excited-State Dynamics of Structurally Inhomogeneous Rhodopsin KR2 // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* — 2021. — Vol. 12. — P. 8664–8671.
101. S.H. M. Deng, X.Y. Kong, G. Zhang, Y. Yang, W. Zheng, Z. Sun, D. Zhang, X-B. Wang. Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of the model GFP chromophore anion revealing the photoexcited  $S_1$  state being both vertically and adiabatically bound against the photodetached  $D_0$  continuum // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2014. —V. 5. — P. 2155–2159 .

102. K. Bhaskaran-Nair, M. Valiev, S. H. M. Deng, W. A. Shelton, K. Kowalski; X-B. Wang. Probing microhydration effect on the electronic structure of the GFP chromophore anion: photoelectron spectroscopy and theoretical investigations // *J. Chem. Phys.* — 2015. — V. 143. — P. 224301.
103. A.V. Bochenkova, Mooney, R.S. Ciarán, A.Parkes, A. Michael, J.L. Woodhouse, L. Zhang, R. Lewin, J. M. Ward, H.C. Hailes, L.H. Andersen, H.H. Fielding. Mechanism of resonant electron emission from the deprotonated GFP chromophore and its biomimetics // *Chem. Sci.* — 2017. — V.8. — P. 3154–3163.
104. J. Nishitani, Y. -I. Yamamoto, C.W. West, S. Karashima, T. Suzuki. Binding energy of solvated electrons and retrieval of true UV photoelectron spectra of liquids // *Sci. Adv.* —2019. — V. 5. — P. eaaw6896



## Благодарности

Автор выражает огромную благодарность и особенную признательность своему научному руководителю, зав. лаб. квантовой фотодинамики, доценту, к.ф.-м.н. Боченковой Анастасии Владимировне за неоценимую помощь, и всестороннюю поддержку при выполнении исследования, а также за бесценные опыт и знания, переданные автору в процессе работы.

Автор выражает благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы (грант №20-33-90183, «Аспиранты»).