

УДК 535.35

ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕРМЫ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАЛЕНТНО-СВЯЗАННОГО АНИОНА МОЛЕКУЛЫ CH_2CN^-

А. В. Мекшун, А. А. Наритц

Рассчитаны энергетические и спектральные характеристики валентно-связанного аниона CH_2CN^- . Представлены новые данные по зависимости энергии основного и первых возбужденных электронных состояний аниона от ключевых геометрических параметров. Продемонстрировано, что использование высокоточного квантово-химического подхода дает значительное снижение величины инверсионного барьера исследуемой системы.

Ключевые слова: молекулярные анионы, электронные термы, колебания.

Введение. Молекулярные анионы играют важную роль в физико-химических процессах, протекающих в межзвездном веществе [1], слабоионизованной плазме [2, 3], а также в биологии [4]. Наряду с традиционными отрицательными молекулярными ионами, в которых внешний электрон преимущественно удерживается валентным взаимодействием, большой интерес представляют дипольно-связанные молекулярные анионы [5] (ДСА). Такие ионы могут образовываться, если молекула обладает значительным дипольным моментом $D > 1.625$ Д без учета эффектов вращения молекулярного остова и $D \geq 2.5$ Д при учете этих эффектов [5]. Энергия связи электрона в большинстве ДСА крайне мала и составляет от десятков до единиц мэВ и менее. В последние годы активно исследуется роль слабосвязанных молекулярных анионов в молекулярных облаках и планетарных атмосферах (см. недавний обзор [1] и представленные там ссылки). Значительное количество работ посвящено образованию и динамике распада ДСА при столкновениях полярных молекул с ридберговскими атомами [6, 7].

Особое место среди отрицательных молекулярных ионов занимают системы, способные удерживать электрон как с помощью валентных связей, так и с помощью значительного дипольного момента [8–13]. Наличие двух возможных типов оболочек откры-

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: narits@sci.lebedev.ru.

вает дополнительные возможности для релаксации избыточной электронной энергии и стабилизации квазистационарных состояний таких анионов. Важно отметить, что геометрии валентно-связанных анионов (ВСА) и ДСА могут заметно отличаться как от геометрии нейтральной молекулы, так и друг от друга. Соответственно, как при переходе электрона с дипольно-связанной орбитали на валентную, так и в ходе процесса фотоотрыва, часто применяемого для исследования электронной структуры анионов, может происходить возбуждение различных колебательных мод. Таким образом, для корректного описания электронных переходов в подобных системах необходимо учитывать поведение поверхностей потенциальной энергии анионов при отклонении от положения равновесия.

В данной работе выполнены расчеты основного и первых возбужденных электронных термов ВСА CH_2CN^- . Дипольно-связанный анион молекулы CH_2CN играет важную роль в формировании диффузных межзвездных полос [11], а валентно-связанное состояние существенно влияет на его распад под действием электромагнитного поля [13]. Для широкого диапазона геометрических параметров проведены первопринципные расчеты электронных термов и уточнен ряд спектроскопических параметров ВСА CH_2CN^- .

Методика расчета. Поверхности потенциальной энергии основных состояний ВСА и нейтрального радикала CH_2CN определялись в рамках метода связанных кластеров (coupled cluster) с полным учетом одиночных и двойных возбуждений и описанием вклада тройных возбуждений в рамках теории возмущений (CCSD(T)). В расчетах использовался базис def2-QZVPPD [14]. Для описания возбужденных электронных состояний применялся формализм уравнений движения для теории связанных кластеров [15] с учетом одиночных и двойных возбуждений. Расчеты выполнялись в программном пакете Orca [16]. Оптимизация геометрии молекул проводилась в два этапа. На первом этапе в рамках теории функционала плотности (DFT) с функционалом mPW2PLYP [17] определялись примерные значения геометрических параметров. Полученные значения оптимизировались на втором этапе обширными расчетами методом CCSD(T). Дополнительно к этому, с использованием подхода, применявшегося в наших недавних работах [18, 19], определялся вклад спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия. Как показал расчет, указанные релятивистские поправки для изучаемых систем дают энергию стабилизации, не превышающую единиц cm^{-1} , что находится в пределах погрешности метода CCSD(T). Исходя из этого, вычисления проводились в пренебрежении релятивистскими эффектами.

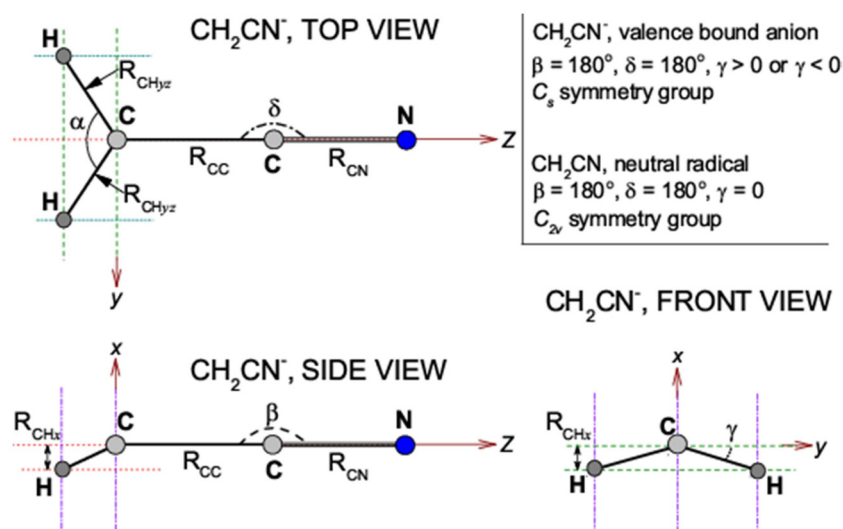


Рис. 1: Схематическое изображение структуры аниона CH_2CN^- и нейтрального радикала CH_2CN .

Результаты. Схематическое изображение геометрии валентного аниона CH_2CN^- вблизи положения равновесия представлено на рис. 1 в трех проекциях. Из рис. 1 хорошо видно отклонение системы от плоской геометрии радикала CH_2CN . Конкретные значения межъядерных расстояний и углов, соответствующих положениям равновесия аниона и радикала, приведены в табл. 1. Здесь важно отметить, что, если для нейтральной молекулы угол α равен углу $\angle HCN$, то для аниона α – это проекция угла $\angle HCN$ на плоскость нейтрального радикала. При этом величина угла $\angle HCN$ восстанавливается из α путем элементарных тригонометрических преобразований.

Т а б л и ц а 1

Параметры равновесной геометрии радикала CH_2CN и ВСА CH_2CN^-

Система	$R_{CC}, \text{Å}$	$R_{CN}, \text{Å}$	$R_{CH}, \text{Å}$	β , гр.	α , гр.	δ , гр.	γ , гр.	группа
CH_2CN	1.38	1.15	1.06851	180	123.023	180	0	C_{2v}
CH_2CN^-	1.3823	1.184	1.07985	180	119.7	180	10	C_s

Из табл. 1 следует, что, наряду с переходом к непланарной геометрии, в валентном анионе существенно возрастают длины $C\equiv N$ и $C-N$ связей. Напротив, длина $C-C$ связи и угол α меняются слабо. Это обстоятельство связано с тем, что избыточный отрицательный заряд в основном локализуется на CH_2 группе, и возникает дополнительное отталкивание между этой группой и атомом азота. Различие равновесных значений

длин связей и углов показывает, что при отрыве электрона от аниона и прилипанию электрона к радикалу произойдет возбуждение соответствующих колебательных степеней свободы молекул.

В полном согласии с существующими данными наши расчеты показывают, что основное состояние радикала – это 2B_2 , а основное состояние аниона – ${}^1A'$. Помимо энергий нами были рассчитаны величины дипольного момента D , вращательные константы (R_a, R_b, R_c), а также величины компонент тензора квадрупольного момента Q_{ij} . Соответствующие результаты, вычисленные в положениях равновесия радикала и отрицательного иона, представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, существует некоторое различие в энергиях обеих систем при двух конфигурациях, приводящее к различным значениям адиабатической энергии связи электрона в анионе $E_{\text{aff}} = 1.450$ эВ, вертикальной энергии прилипания электрона $E_{\text{VAE}} = 1.433$ эВ, равной разнице в энергии аниона и нейтрала, вычисленной при равновесной геометрии радикала, и вертикальной энергии отрыва электрона $E_{\text{VDE}} = 1.492$ эВ, равной аналогичной разнице, вычисленной в условиях равновесной геометрии аниона. Отметим, что полученная величина E_{aff} хорошо согласуется с результатами работы [11], но оказывается несколько меньше значения, полученного в [13]. Экспериментальное значение энергии связи составляет 1.543 ± 0.014 эВ [20].

Т а б л и ц а 2

Ключевые параметры радикала и валентного аниона молекулы CH_2CN ,
вычисленные в положениях равновесия

	Положение равновесия радикала		Положение равновесия аниона	
	CH_2CN	CH_2CN^-	CH_2CN	CH_2CN^-
E_{tot} , ат. ед.	-131.9778933	-132.0305766	-131.9762121	132.0310395
D , Д	3.54218	0.42432	3.52511	0.44239
R_a , cm^{-1}	9.585	9.585	9.644449	9.644449
R_b , cm^{-1}	0.3436	0.3436	0.339020	0.339020
R_c , cm^{-1}	0.3317	0.3317	0.328058	0.328058
Q_{xx} , ат. ед.	-13.62836	-18.35979	-18.31260	-17.56438
Q_{yy} , ат. ед.	-12.16504	-15.28418	-16.51632	-20.13380
Q_{zz} , ат. ед.	-13.67600	-24.21652	-18.37941	-27.57753

Наряду с различиями в энергии связи внешнего электрона, результаты наших расчетов также демонстрируют различие в геометрических параметрах равновесных конфи-

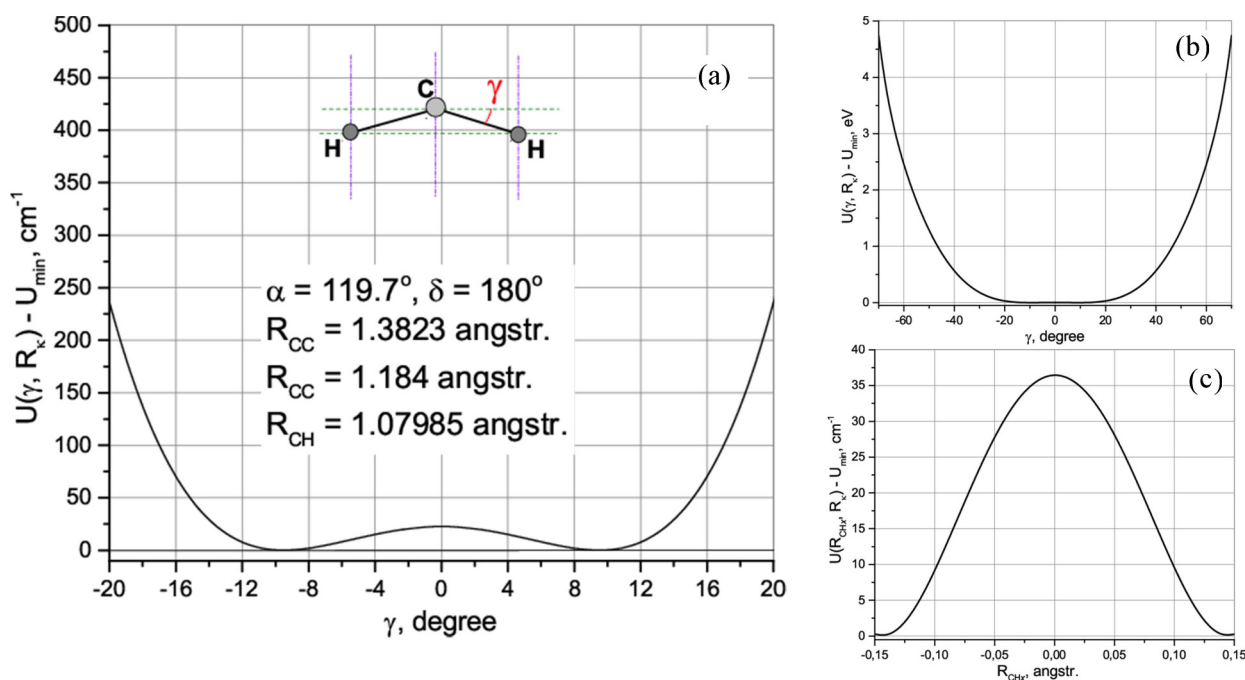


Рис. 2: (a) зависимость энергии основного электронного состояния аниона CH_2CN^- от угла γ , определяющего отклонение геометрии системы от планарной; (b) та же зависимость в большем масштабе; (c) инверсионный барьер по координате R_{CH_x} .

гураций CH_2CN и CH_2CN^- . Наиболее существенное отличие состоит в малой величине угла $\gamma = 10^\circ$ (см. рис. 1). В работах [11, 21, 22] предсказывались значительно большие значения этого угла – около 31° . В недавней работе [13] было получено значение $\gamma = 24^\circ$.

Вследствие малого равновесного значения угла γ значительно меньшей оказывается и величина потенциального барьера между двумя состояниями аниона, полученными отражением в плоскости yz (так называемого инверсионного барьера). На рис. 2(a),(b) представлена зависимость кривой потенциальной энергии CH_2CN^- от угла γ . В соответствии с нашими расчетами высота потенциального барьера при изменении угла γ составляет 24 см^{-1} . На рис. 2(c) также показан барьер, возникающий при варьировании величины R_{CH_x} (см. рис. 1), его высота составляет 37 см^{-1} . В работах [11, 21, 22] рассчитанные значения высоты инверсионного барьера были значительно выше – около 150 см^{-1} . Мы связываем различие в результатах с большим размером использованного нами базиса def2-QZVPPD, а также с различиями в реализациях вычислительного метода в применяемых при расчете программах. Следует также отметить, что экспериментальные данные [21] дают лишь ограничение на величину барьера сверху $\leq 150 \text{ см}^{-1}$.

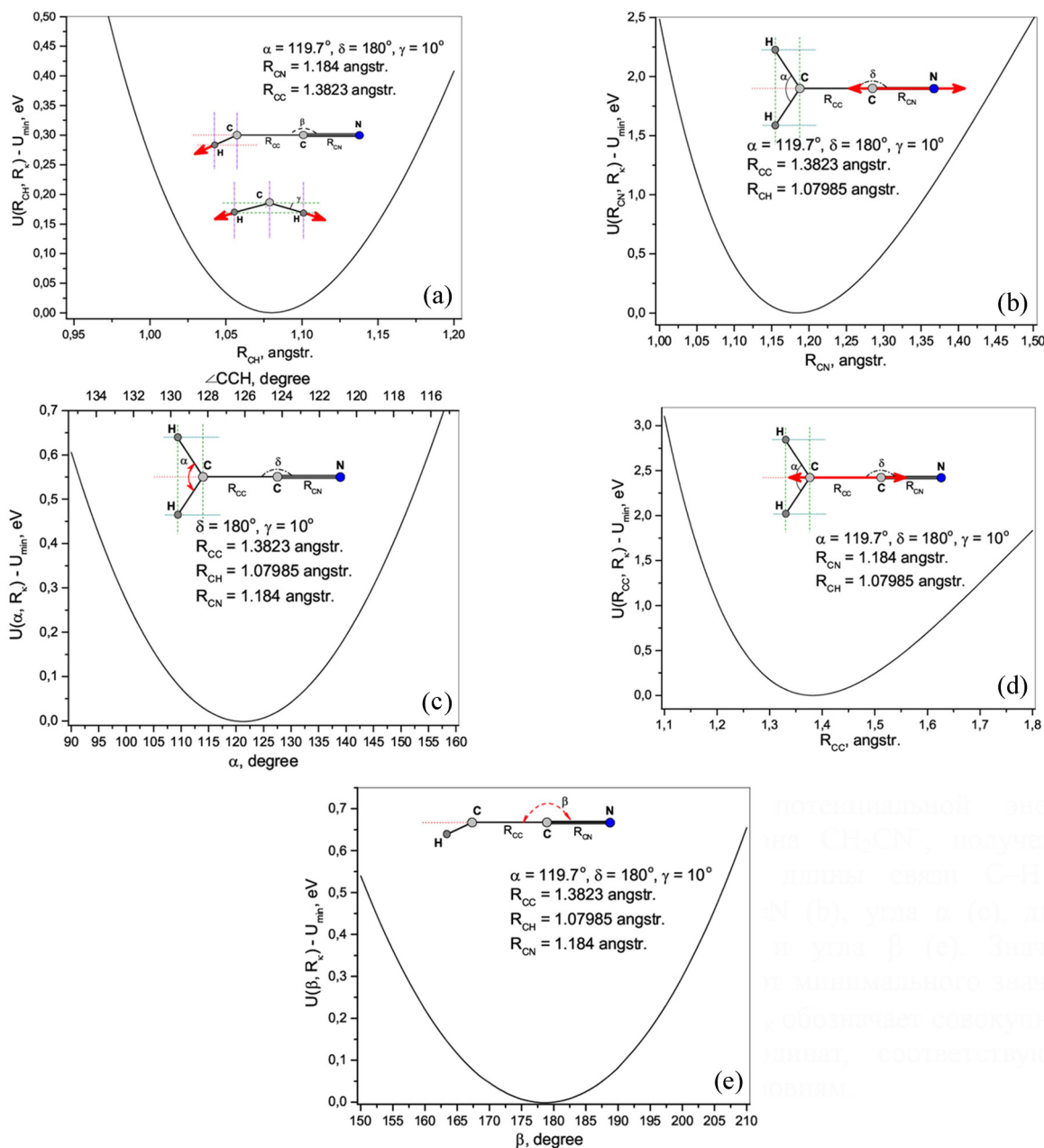


Рис. 3: Кривые потенциальной энергии валентного аниона CH_2CN^- , полученные при изменении длины связи C–H (a), длины связи $\text{C}\equiv\text{N}$ (b), угла α (c), длины связи C–C (d) и угла β (e). Значения отсчитываются от минимального значения энергии. Здесь R_k обозначает совокупность остальных координат, соответствующих равновесным условиям.

С учетом различий в равновесных геометриях валентного аниона CH_2CN^- и соответствующего нейтрального радикала, необходимыми для интерпретации экспериментальных данных по фотоотрыву электрона, являются не только равновесные величины энергии электронных термов, но также и ее значения, полученные при существенном отклонении от положения равновесия. В данной работе были проведены обширные расчеты поверхностей потенциальной энергии основного и первых двух возбужденных электронных состояний CH_2CN^- . На рис. 3 приведены кривые потенциальной энергии аниона, полученные при изменении выделенных длин связей и углов и фиксировании остальных геометрических параметров в значениях, приведенных в табл. 1. Важно отметить, что использованный теоретический подход CCSD(T) является одноэталонным (single reference), и не способен дать корректное описание поведению электронных термов в областях разрыва химических связей. Исходя из этого, на рис. 3 представлены результаты расчетов в диапазоне геометрических параметров, при котором применение одноэталонного подхода является оправданным.

Как видно из рис. 3, поведение электронных термов при изменении углов α и β можно неплохо описать в рамках приближения гармонического осциллятора, в то время как при изменении длин связей C–H, C≡N и C–C наблюдается существенный ангармонизм. Обращает на себя внимание то, что в соответствии с результатами, представленными на рис. 3(e), равновесная конфигурация атомов C, C и N не является линейной. Расчет показывает, что минимум энергии достигается при величине угла β , равной 178.5° . Проведенный анализ колебательных частот подтвердил, что при использовании метода CCSD(T) конфигурация с $\beta = 180^\circ$ соответствует локальному максимуму энергии. Данное обстоятельство также отмечалось в работе [11]. Вместе с тем, величина этого максимума, отсчитанная от минимальной энергии, составляет всего 1.2 мэВ, что находится в пределах характерной погрешности метода CCSD(T). Кроме того, разница в приведенных выше значениях углов мала по сравнению с областью локализации основной моды соответствующего колебания. Это указывает на то, что вследствие нулевых колебаний отмеченная разница вряд ли проявится в эксперименте.

На рис. 4 представлены результаты расчета энергии двух первых возбужденных электронных состояний валентного аниона CH_2CN^- , полученные при изменении величин R_{CH} , R_{CC} и γ . Отметим, что эти состояния энергетически отделены от основного терма на величину, превышающую E_{VDE} , и, соответственно, являются автоионизационными. Оба состояния являются синглетными и относятся к неприводимым представлениям A' и A'' группы C_s . Расчет показывает, что, как в случае $1^1A'$, так и в случае $1^1A''$

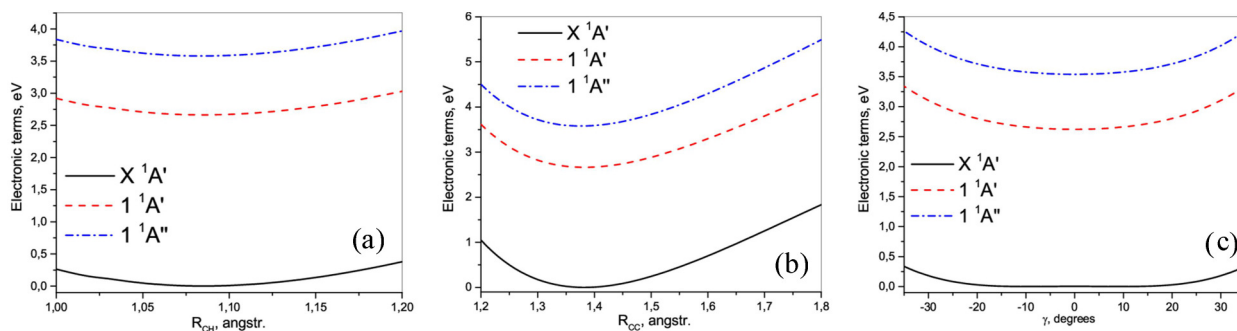


Рис. 4: Кривые потенциальной энергии основного и первых двух возбужденных электронных состояний валентного аниона CH_2CN^- , полученные при изменении длины связи C–H (a), длины связи C–C (b) и угла γ (c). Энергия отсчитывается от величины, соответствующей равновесной конфигурации основного электронного терма.

минимум энергии достигается при $\gamma = 0^\circ$, т. е. при планарной геометрии. Это указывает на высокую эффективность канала фотоотрыва электрона от валентного аниона, реализующегося через заселение автоионизационных состояний.

С учетом того, что равновесные конфигурации возбужденных состояний обладают планарной геометрией, эти состояния было бы более удобно описывать в рамках неприводимых представлений группы C_{2v} . Это, однако, привело бы к некоторой несогласованности результатов, полученных при отклонении от положения равновесия, что объясняет использование группы C_S .

Выводы. В работе проведены расчеты из первых принципов, позволившие существенно уточнить параметры равновесной геометрии, а также энергетические и спектральные характеристики валентного аниона CH_2CN^- , играющего принципиальную роль в процессах релаксации и отрыва электрона от дипольно-связанного аниона CH_2CN^- . По энергии связи электрона в анионе получено хорошее согласие с литературными данными. Рассчитанная величина инверсионного барьера в анионе оказалась существенно меньшей по сравнению с опубликованными ранее результатами теоретических расчетов. Впервые представлены данные по зависимости энергии основного и двух первых возбужденных электронных состояний аниона CH_2CN^- от геометрических параметров молекулы. Полученные результаты важны для проводимых в настоящее время экспериментов по исследованию динамики фотоотрыва электрона от аниона CH_2CN^- , а также для интерпретации астрофизических данных.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 19-79-30086).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] T. J. Millar, C. Walsh, T. A. Field, *Chem. Rev.* **117**, 1765 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00480>.
- [2] D. J. Pegg, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 857 (2004). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/6/R02>.
- [3] А. В. Бернацкий, В. Н. Очкин, И. В. Кочетов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **44**(5), 39 (2017). <https://doi.org/10.3103/S1068335617050062>.
- [4] P. Wardman, *Environ. Health Perspect.* **64**, 309 (1985). <https://doi.org/10.1289/ehp.8564309>.
- [5] K. D. Jordan, F. Wang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 367 (2003). <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.54.011002.103851>.
- [6] F. B. Dunning, S. Buathong, *Int. Rev. Phys. Chem.* **37**, 287 (2018). <https://doi.org/10.1080/0144235X.2018.1512201>.
- [7] A. A. Narits, E. S. Mironchuk, V. S. Lebedev, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 124001 (2016). <https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/12/124001>.
- [8] M. Kelley, S. Buathong, F. B. Dunning, *J. Chem. Phys.* **146**, 184307 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4982935>.
- [9] G. Liu, S. M. Ciborowski, J. D. Graham, et al., *J. Chem. Phys.* **153**, 044307 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0018346>.
- [10] M. Simpson, M. Nötzold, A. Schmidt-May, et al., *J. Chem. Phys.* **153**, 184309 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0029841>.
- [11] R. C. Fortenberry, T. D. Crawford, *J. Chem. Phys.* **134**, 154304 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3576053>.
- [12] B. A. Laws, Z. D. Levey, T. W. Schmidt, S. T. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 18684 (2021). <https://doi.org/10.1021/jacs.1c08762>.
- [13] J. Lyle, O. Wedig, S. Gulania, et al., *J. Chem. Phys.* **147**, 234309 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.5001475>.
- [14] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **133**, 134105 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3484283>.
- [15] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 7029 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.464746>.
- [16] F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci.* e1606 (2022). <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>.

- [17] T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4398 (2006).
<https://doi.org/10.1039/B608478H>.
- [18] А. А. Нарич, К. С. Кислов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **49**(11), 15 (2022).
<https://doi.org/10.3103/S1068335622110069>.
- [19] А. А. Нарич, К. С. Кислов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **49**(11), 24 (2022).
<https://doi.org/10.3103/S1068335622110070>.
- [20] K. R. Lykke, D. M. Neumark, T. Andersen, et al., *J. Chem. Phys.* **87**, 6842 (1987).
<https://doi.org/10.1063/1.453379>.
- [21] S. Moran, H. Benton Ellis, D. J. DeFrees, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6004 (1987).
<https://doi.org/10.1021/ja00254a019>.
- [22] G. L. Gutsev, L. Adamwicz, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 245 (1995).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)01097-S](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01097-S).

Поступила в редакцию 27 октября 2023 г.

После доработки 2 ноября 2023 г.

Принята к публикации 3 ноября 2023 г.