

ОПТИКА И ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 535.35

**ЭЛЕКТРОННЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
АНИОНА И РАДИКАЛА МОЛЕКУЛЫ CH_2CHO**

А. В. Мекшун, А. А. Наритц

Выполнены расчеты поверхностей потенциальной энергии нейтрального радикала и аниона молекулы CH_2CHO . Проанализировано влияние существования двух альтернативных электронных конфигураций нейтральной молекулы. Представлены новые данные по зависимости энергии основных состояний радикала и валентно-связанного аниона, а также дипольно-связанного отрицательного иона от ключевых геометрических параметров. Определены силы осцилляторов перехода между валентно- и дипольно-связанными состояниями аниона.

Ключевые слова: молекулярные анионы, электронные термы, колебания, дипольно-связанные анионы.

Введение. Отрицательные молекулярные ионы играют важную роль в физико-химических процессах, протекающих в межзвездном веществе [1], живых системах [2] и слабоионизованной плазме [3, 4]. Фотоэлектронная спектроскопия является одним из наиболее эффективных методов для экспериментального исследования электронных свойств молекулярных анионов, таких как энергия связи внешнего электрона, а также их колебательных и вращательных констант. Наряду с этим, данный метод часто применяется для определения спектральных свойств соответствующих нейтральных молекул. Отрыв электрона при этом позволяет избежать ряда ограничений, накладываемых симметрией системы на изучаемые колебательные состояния молекул. В случае, когда нейтральная молекула обладает достаточно большим дипольным моментом, вблизи порога в спектре фотоэлектронов молекулярных анионов могут возникать дополнительные резонансные пики, связанные с существованием электронно-возбужденных состояний, в которых внешний электрон прежде всего удерживается дипольным моментом

нейтрального остова. Такие состояния принято называть дипольно-связанными, а соответствующие анионы – дипольно-связанными анионами (ДСА). С учетом возможности слабого возбуждения вращения молекулы критическое значение дипольного момента нейтральной молекулы, при котором дипольно-связанное состояние становится стационарным с энергией связи не менее 1 см^{-1} , составляет $D \geq 2.5 \text{ Д}$ [5, 6].

Радикал CH_2CHO , называемый в литературе энولاتом ацетальдегида (acetaldehyde enolate) или винокси радикалом (vinox radical), является важным компонентом в реакциях горения [7], а также играет важную роль в химических процессах в планетарных атмосферах [8]. Соответствующий отрицательный ион CH_2CHO^- , часто называемый виноксидом (vinoxide), представляет интерес, наряду с вопросами астрофизики, еще и как простейший представитель энولاتов – класса молекулярных анионов, в которых были впервые обнаружены одновременно и валетно-, и дипольно-связанные состояния. В связи с относительной простотой аниона CH_2CHO^- его экспериментальному и теоретическому исследованию было посвящено значительное число работ (см., напр., [9–14]). При этом, в частности, была уточнена величина сродства к электрону молекулы CH_2CHO , составляющая 1.8252 эВ [9], а также было установлено, что энергия связи электрона в ДСА не превышает 5 см^{-1} [15]. В последние годы с использованием методики slow electron velocity-map imaging (SEVI) были получены новые спектральные данные по радикалу и аниону указанной молекулы [9–11], объяснение которых требует проведения более точных расчетов. В частности, остается невыясненной роль существования двух альтернативных электронных конфигураций радикала CH_2CHO (см. рис. 1). В работе [16] на основе расчета методом Multi-Reference Configuration Interaction с поправкой Дэвидсона (MRCI+Q) отмечается, что учет данного обстоятельства носит принципиальный характер. Напротив, в работах [9–11, 17] делается вывод о возможности описания спектров фотоотрыва электрона от аниона CH_2CHO^- в рамках одноэталонных подходов, основанных на теории функционала плотности (DFT) или теории связанных кластеров с неитерационным описанием тройных возбуждений (CCSD(T)).

В настоящей работе выполнен расчет электронных и спектральных характеристик аниона CH_2CHO^- и соответствующего радикала с использованием как одноэталонных, так и многоэталонных подходов. Применение существенно более широкого в сравнении с предыдущими работами базисного набора позволило уточнить параметры равновесной геометрии исследуемых систем, а также добиться отличного согласия с экспериментальными данными по величине сродства молекулы CH_2CHO к электрону. Проанализирована роль статической корреляции электронного движения. Вычислены силы

осцилляторов перехода между валентным и дипольно-связанным состояниями аниона CH_2CHO^- .

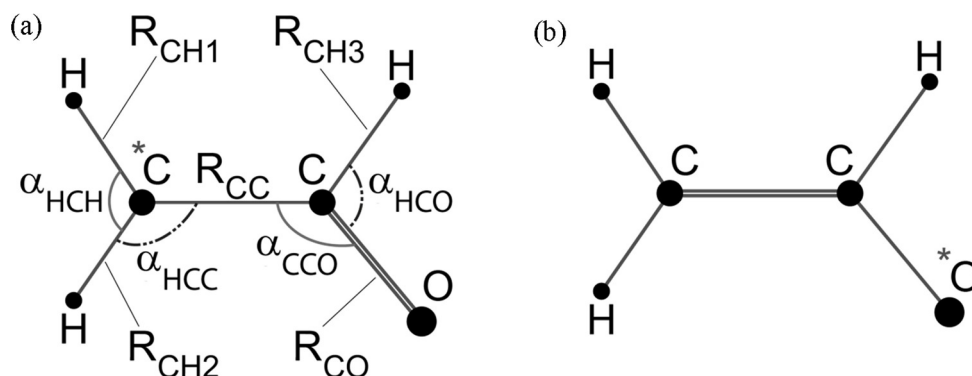


Рис. 1: Структурные формулы двух альтернативных конфигураций нейтрального радикала CH_2CHO . (a) конфигурация с меньшей полной энергией; (b) конфигурация с большей энергией. Звездой обозначено условное расположение вакансии, занимаемой внешним электроном в анионе.

Методика расчета. Основная часть расчета поверхности потенциальной энергии основных состояний аниона CH_2CHO^- и нейтрального радикала, а также соответствующих дипольных моментов была выполнена в рамках метода связанных кластеров с полным учетом одиночных и двойных возбуждений и описанием вклада тройных возбуждений в рамках теории возмущений (CCSD(T)). Вычисления проводились в программном пакете ORCA [18] версии 6.0.1. В расчетах использовался базис ma-def2-QZVPP [19] уровня 4 ζ , в который также включены диффузные функции для s - и p -оболочек. Для получения хорошего согласия с экспериментальными данными в базис потребовалось добавить дополнительные диффузные функции (две S-типа, две P-типа и одна D-типа для каждого из элементов), а также функции F-, G-, H- и I-типа. При одноэталонном описании энергии возбужденных состояний, а также дипольные моменты перехода определялись на основе метода уравнений движения для теории связанных кластеров [20] с учетом одиночных и двойных возбуждений (EOM-CCSD). Многоэталонное описание электронной структуры анионов является довольно сложной задачей вследствие того, что, наряду с оптимизацией состава эталонной волновой функции, требуется также с высокой точностью учесть динамическую корреляцию электронного движения. Для решения этой задачи в данной работе применялся многоэталонный метод связанных кластеров (multi-reference coupled cluster, MRCC), реализованный в пакете ORCA в рамках алгоритма ic-MRCCSD [21, 22]. Ввиду его чрезвычайно высокой вычислитель-

ной стоимости, в расчетах, проводимых с его помощью, мы ограничивались базисом ma-def2-QZVPP. Вычисления проводились в пренебрежении релятивистскими эффектами.

Результаты. Рассчитанные в рамках метода CCSD(T) параметры равновесной геометрии нейтрального радикала CH_2CHO и соответствующего валентного аниона CH_2CHO^- приведены в табл. 1. Используемые обозначения для длин связей и углов показаны на рис. 1(a).

Т а б л и ц а 1

Параметры равновесной геометрии радикала CH_2CHO и валентно-связанного аниона CH_2CHO^- . В скобках указаны известные из литературы данные расчетов, выполненные различными теоретическими методами

	CH_2CHO	CH_2CHO^-
R_{CC} , Å	1.423 (1.4291 ^a , 1.42686 ^b , 1.4284 ^c , 1.437 ^d , 1.433 ^f , 1.421 ^g)	1.379 (1.3816 ^c , 1.384 ^e , 1.387 ^f)
R_{CH1} , Å	1.079 (1.0792 ^a , 1.07835 ^b , 1.0793 ^c , 1.081 ^g)	1.0865 (1.0843 ^c , 1.080 ^e)
R_{CH2} , Å	1.0791 (1.0792 ^a , 1.07841 ^b , 1.0793 ^c , 1.081 ^g)	1.0805 (1.0830 ^c , 1.078 ^e)
R_{CH3} , Å	1.098 (1.1002 ^a , 1.09878 ^b , 1.1015 ^c , 1.103 ^g)	1.117 (1.1197 ^c , 1.109 ^e)
R_{CO} , Å	1.229 (1.2257 ^a , 1.22697 ^b , 1.2273 ^c , 1.236 ^d , 1.234 ^f , 1.224 ^g)	1.2675 (1.2702 ^c , 1.246 ^e , 1.274 ^f)
α_{HCH} , гр.	119.9 (120.05 ^a , 119.85 ^c , 119.684 ^g)	119.0 (118.9557 ^c , 118.7 ^e)
α_{HCC} , гр.	118.9 (119.03 ^a , 119.2076 ^c , 119.266 ^g)	121.5 (121.4272 ^c , 121.5 ^e)
α_{CCO} , гр.	122.6 (122.85 ^a , 123.1199 ^c , 122.8 ^d , 122.8 ^f , 122.993 ^g)	129.9 (130.0635 ^c , 130.4 ^e , 130.0 ^f)
α_{HCO} , гр.	119.8 (120.32 ^a , 120.23 ^c , 120.140 ^g)	117.0 (116.9241 ^c , 116.3 ^e)
группа	C_s	C_s

^a RCCSD(T)/cc-pCVQZ [23], ^b UHF-CCSD(T)/cc-pVQZ [13], ^c B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ [9], ^d MRCISD/cc-pVDZ [16], ^e CASSCF(4,4)/6-311++G** [24], ^f CCSD(T)/aug-cc-pVTZ [17], ^g ω B97XD/cc-pVQZ [11].

В соответствии с результатами расчетов как радикал, так и анион являются планарными. Как видно из табл. 1, захват дополнительного электрона приводит к некоторому удлинению связей в молекуле, за исключением связи между двумя атомами углерода, которая по своему характеру приближается к двойной. Также происходит некоторое

вытягивание системы вдоль оси, проходящей через два атома углерода. Сравнение с известными из литературы теоретическими данными [9, 11, 13, 16, 17, 23, 24], полученными в рамках различных подходов, показывает, что параметры равновесных конфигураций исследуемых систем оказываются слабо чувствительными к выбору вычислительного метода при условии, что метод является достаточно точным и учитывает значительную часть динамической корреляции электронного движения. Так, из представленных в табл. 1 данных существенное отличие демонстрируют лишь результаты расчета методом CASSCF(4,4) [24]. В рамках этого метода не учитывается динамическая корреляция, что принципиально важно при исследовании анионов. Некоторое различие между полученными нами данными и результатами работы [17], выполненной в рамках аналогичного подхода, связаны с тем, что в настоящей работе применялся существенно более обширный базис.

Т а б л и ц а 2

Значения поверхности потенциальной энергии в положении равновесия (E_{abs}), адиабатического сродства к электрону, многоэталонных поправок к энергии ($\Delta E_{MR} = E_{abs}(MRCCSD) - E_{abs}(CCSD)$), вертикальной энергии прилипания и вертикальной энергии отрыва для CH_2CHO и валентно-связанного аниона CH_2CHO^- . Результаты приведены без учета энергии нулевых колебаний

Величина, метод	CH_2CHO	CH_2CHO^-
E_{abs} , CCSD(T)	-153.05911465 ат. ед.	-153.125767516 ат. ед.
EA, CCSD(T)	1.81372 эВ (1.77 эВ ^a)	
E_{abs} , CCSD/ma-def2-QZVPP	-153.022850124 ат. ед.	-153.08186057 ат. ед.
EA, CCSD/ma-def2-QZVPP	1.60576 эВ	
E_{abs} , MRCCSD/ma-def2-QZVPP	-153.03016738 ат. ед.	-153.09333464 ат. ед.
EA, MRCCSD/ma-def2-QZVPP	1.71887 эВ	
ΔE_{MR} , MRCCSD/ma-def2-QZVPP	-0.199113 эВ (-0.00731726 ат. ед.)	-0.312225 эВ (-0.0114741 ат. ед.)
EA, CASSCF(6,4)-MP2	1.82 эВ ^b	
VAE, CCSD(T)	1.65633 эВ	
VDE, CCSD(T)	1.95542 эВ	
EA, эксперимент	1.8252(10) эВ ^c	

^a Ref. [17], ^b Ref. [24], ^c Ref. [9].

Следует отметить, что расчеты [16] для равновесной конфигурации радикала CH_2CHO , проведенные с использованием многоэталонного подхода MRCISD, в целом хорошо согласуются с результатами, полученными в рамках одноэталонных методов. Это подтверждает справедливость выбора метода для оптимизации геометрии, сделанного в настоящей работе.

В табл. 2 представлены результаты расчетов энергии изучаемой системы в равновесной геометрии аниона и радикала, полученные с использованием трех различных подходов: CCSD(T), CCSD (теория связанных кластеров с учетом одиночных и двойных возбуждений) и ic-MRCCSD (с активными пространствами, составленными из конфигураций семи электронов в семи орбиталях для радикала и восьми электронов в восьми орбиталях для аниона). Величина EA обозначает адиабатическое сродство молекулы к электрону, т. е. разницу между значениями поверхности потенциальной энергии (ППЭ) радикала и аниона в их равновесных геометриях. Кроме того, в табл. 2 также приведены значения вертикальной энергии прилипания электрона (VAE), определяемой разницей между значениями ППЭ радикала и аниона в равновесной геометрии радикала, а также вертикальной энергии отрыва электрона (VDE, разницы между значениями ППЭ радикала и аниона в равновесной геометрии аниона).

Также в табл. 2 приведены результаты недавних теоретических расчетов [17, 24] и экспериментальных измерений [9] адиабатической энергии связи валентного аниона. Представленные в табл. 2 данные показывают, что проведенные в настоящей работе расчеты методом CCSD(T) с расширенным базисом хорошо согласуются с экспериментом. Использование такого базиса приводит к уточнению энергии связи аниона на 40 мэВ. Хорошее согласие с экспериментом расчетов [24] является, по-видимому, случайным, т. к. использованное в этой работе активное пространство (6,4) сложно назвать исчерпывающим, а метод MP2 (second order Møller–Plesset perturbation theory) обычно не является достаточно точным для корректного описания электронной структуры анионов.

Сравнение значений энергии и сродства к электрону, полученных методами MRCCSD и CCSD, показывает, что многоэталонный метод дает заметное уточнение энергии (разница составляет около 200 мэВ для радикала и около 300 мэВ для аниона). Тем не менее, необходимо отметить, что данные величины достигаются только при использовании обширных активных пространств (CAS(7,7) и CAS(8,8), соответственно), в то время как для активных пространств CAS(5,5) и CAS(6,6), в которых уже должно проявляться влияние эффектов статической корреляции, разница в энергии не превы-

шает 100 мэВ. Таким образом, достаточно большое уточнение энергии связи аниона отражает включение в рассмотрение значительно большего числа электронных конфигураций, эффективно расширяющее набор состояний, по которому происходит разложение, нежели влияние многоэталонных эффектов, что находится в противоречии с выводами работ [16, 24]. Это также подтверждается характерными значениями спинового загрязнения UHF состояния при расчете электронной структуры радикала, определяемыми отличием среднего значения оператора $\langle \hat{S}^2 \rangle$ от $S(S+1) = 0.75$, которые вблизи положений равновесия нейтральной молекулы и иона находились в пределах от 0.1 до 0.3. Подобные отклонения характерны для случаев, когда, хотя многоэталонное рассмотрение и будет предпочтительным, одноэталонные подходы могут давать разумные результаты, особенно при учете значительной части динамической корреляции. Важно заметить, что при значительном отклонении от положений равновесия использование одноэталонного метода CCSD(T) часто приводило к медленной сходимости численных процедур.

Как было отмечено выше, анион CH_2CHO^- активно исследуется современными методами фотоэлектронной спектроскопии [9, 10]. При этом ключевым вопросом является возбуждение колебательных состояний аниона, т. к. оно определяет возможные колебательные состояния радикала после фотоотрыва и, соответственно, спектр энергии регистрируемых электронов. Высокая точность, характерная для методик типа SEVI (slow electron velocity-map imaging) и cryo-SEVI, позволяет [9] исследовать роль эффектов ангармонизма и связи между различными колебательными модами. В этом случае теоретическое описание поверхностей потенциальной энергии аниона и радикала, основанное на использовании гармонического потенциала или потенциала Морзе вблизи локальных минимумов оказывается недостаточным. Хотя параметризация поведения электронной энергии при изменении геометрии молекулы бывает очень удобна, она может приводить к существенным ошибкам, особенно при работе с возбужденными или слабосвязанными состояниями. В таких условиях предпочтительнее напрямую использовать результаты численных расчетов электронной структуры, выполненные при различных значениях длин связей и углов в молекуле.

На рис. 2 представлены разрезы поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) основных электронных состояний радикала и аниона молекулы CH_2CHO вдоль связей C–C, C–O, C–H3, C–H1 и C–H2. Все геометрические параметры, кроме длины конкретной варьируемой связи, были выбраны равными значениям, представленным в табл. 1 для равновесной конфигурации аниона. Такой выбор соответствует постановке задачи

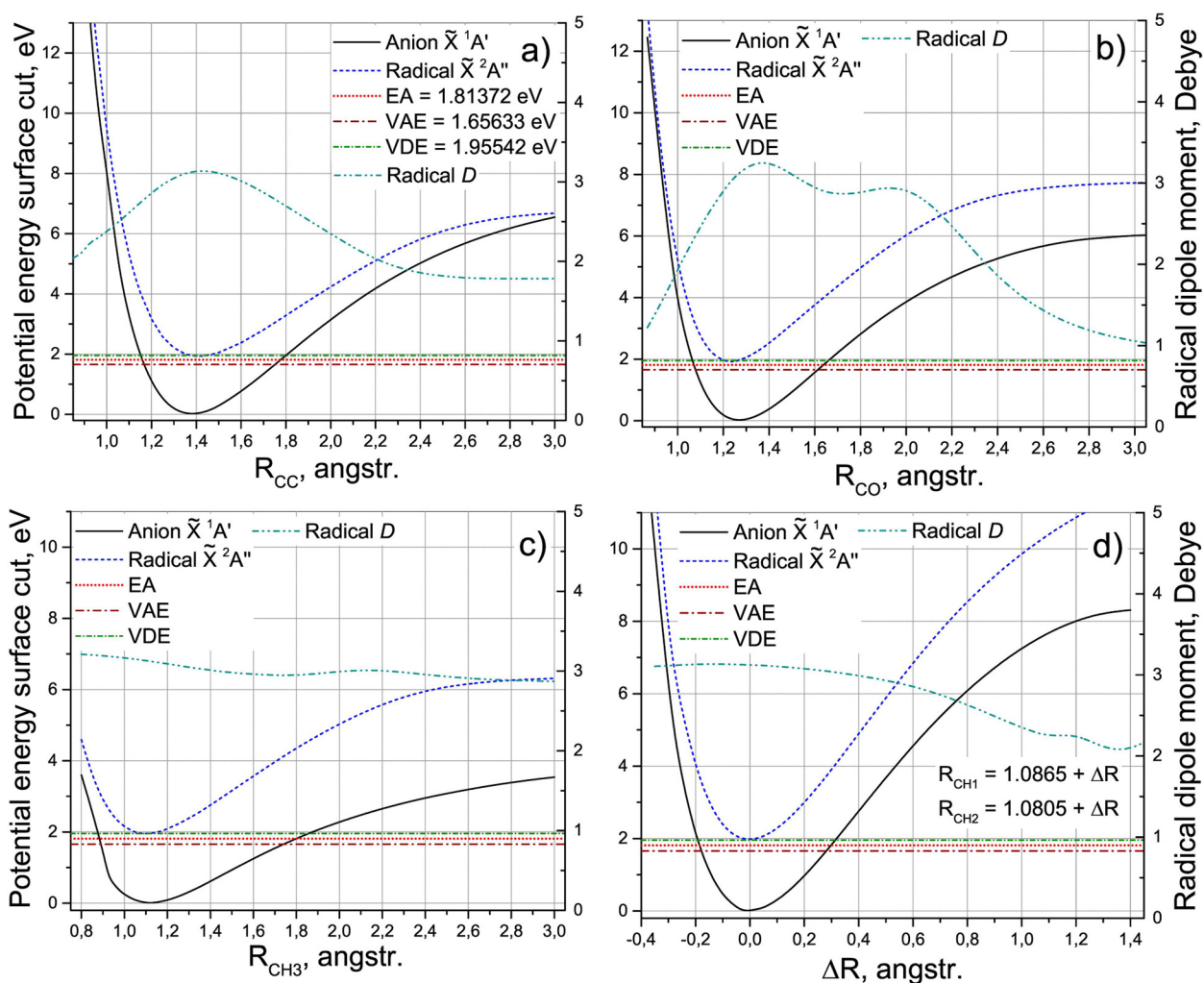


Рис. 2: Разрезы поверхностей потенциальной энергии основных электронных состояний аниона CH_2CHO^- ($\tilde{X}^1A'$, сплошная линия) и радикала CH_2CHO ($\tilde{X}^2A''$, короткие штрихи) вдоль связей (a) C-C, (b) C-O, (c) C-H3 и (d) C-H 1, 2. Остальные расстояния и углы соответствуют равновесной конфигурации аниона (см. табл. 1). Горизонтальными линиями обозначены величины адиабатического сродства к электрону (EA), вертикальной энергии прилипания электрона (VAE) и вертикальной энергии отрыва электрона (VDE) молекулы CH_2CHO . На правой оси указаны значения дипольного момента нейтральной молекулы (штрихпунктир-пунктирная линия).

фотоэлектронной спектроскопии, т. к. в процессе поглощения фотона анионом положения ядер изменяются слабо и фотоотрыв в основном происходит в рамках принципа Франка-Кондона. Горизонтальными линиями на рис. 2 показаны значения EA, VAE и

VDE молекулы CH_2CHO . Колебательные состояния отрицательного иона, расположенные выше уровня ЕА, являются автоионизационными.

Из рис. 2 видно, что в целом ППЭ нейтрального радикала и аниона ведут себя схожим образом. Это обстоятельство снижает степень перемешивания колебательных мод при фотоотрыве и должно облегчать анализ колебательных резонансов в спектрах. Захват дополнительного электрона делает связь $\text{C}-\text{C}$ более жесткой, что ожидаемо, т. к. эта связь приобретает характер двойной. Напротив, связь $\text{C}-\text{H3}$ оказывается более рыхлой. Вероятно, вследствие этого экспериментальное определение частоты последнего растяжения было до недавнего времени существенно осложнено (см. [9] и приведенные там ссылки). Как было продемонстрировано авторами работы [9], для корректной идентификации резонансных пиков, относящихся к растяжению $\text{C}-\text{H3}$ связи, необходимо выйти за пределы гармонического приближения, а также учесть вклады различных колебательных мод аниона в переход в состояние радикала с возбужденным колебанием этой связи. Насколько известно авторам, в литературе до настоящей работы отсутствовали данные высокоточных расчетов ППЭ молекулы CH_2CHO и ее аниона при отклонении от положения равновесия.

Следует отметить, что в случае, когда молекула находится достаточно далеко от равновесного состояния, точность расчета, выполняемого в рамках одноэталонного подхода CCSD(T), может снижаться. Это связано с двумя факторами: приближением к области разрыва химической связи и перестройкой электронной структуры молекулы вследствие наличия альтернативной конфигурации радикала (см. рис. 1(b)). Оба фактора делают реальную волновую функцию электронной подсистемы существенно многоконфигурационной, что, вообще говоря, не позволяет получить ее корректное описание в рамках одноэталонных методов. Это проявляется, в частности, в немонотонности поведения дипольного момента D радикала CH_2CHO , также изображенного на рис. 2. Как видно из рис. 2(b), (c), для связей $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{H3}$ величина D меняет знак первой и второй производной при растяжении относительно положения равновесия на 0.4 и 0.6 Å, соответственно. Напротив, для растяжения связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H1}$ и $\text{C}-\text{H2}$ это происходит существенно позже. Основанные на анализе поведения дипольного момента выводы хорошо согласуются с поведением величины T1-диагностики [25], часто используемой для оценки применимости одноэталонных методов связанных кластеров. Значение этого параметра достигает величины в 0.035 (при превышении данного значения в системах с незаполненными оболочками результаты считаются ненадежными) именно при указанных выше величинах растяжений. Заметим, что даже удлинение связи $\text{C}-\text{O}$ на 0.4 Å

отвечает переходу в автоионизационное состояние. Таким образом, в условиях, характерных для современных экспериментов типа SEVI, представленные данные являются надежными.

Существование у молекулы CH_2CHO не только валентно-связанного, но и дипольно-связанного состояния аниона оказывает кардинальное влияние на поведение спектров, регистрируемых в ходе спектроскопии фотоотрыва вблизи порога [9, 15]. В работе [17] было предсказано, что равновесная геометрия ДСА должна быть близка к геометрии нейтрального радикала. Здесь необходимо отметить, что исследование дипольно-связанного состояния молекулы CH_2CHO^- традиционными методами квантовой химии является, вообще говоря, некорректным. Это связано с тем, что энергия связи внешнего электрона в этом состоянии не превышает 5 см^{-1} , что значительно меньше характерных значений колебательных квантов радикала CH_2CHO . Соответственно, нарушаются условия применимости приближения Борна–Оппенгеймера, лежащего в основе большинства методов расчета электронной структуры молекул. Однако вследствие того, что ДСА по сути является возбужденным состоянием валентно-связанного аниона, *ab initio* расчеты некоторых свойств дипольно-связанного состояния можно выполнить в рамках стандартных подходов для исследования возбужденных электронных состояний. В данной работе для этого был выбран подход EOM-CCSD.

В рамках данного подхода слабосвязанное состояние проявляет себя в спектре электронных возбуждений в виде большого числа близких по энергии возбуждений, расположенных непосредственно над порогом автоионизации. Для появления таких возбуждений в спектре необходимо использовать базис со значительным количеством дополнительных диффузных функций. В отсутствие этих функций, как было показано, например, в [26], спектр электронных возбуждений аниона будет располагаться существенно выше порога и будет начинаться с автоионизационных состояний, заметно отличающихся по энергии. На рис. 3 представлены результаты расчета энергии первого возбужденного уровня аниона CH_2CHO^- , а также силы осциллятора дипольного перехода из основного состояния при изменении длин связей в системе. С учетом того, что дипольно-связанное состояние по геометрии близко к нейтральному радикалу, вычисления проводились при отклонениях от равновесной геометрии последнего. Важно заметить, что шкала энергий на рис. 3 отсчитывается от минимума энергии нейтральной молекулы, в отличие от рис. 2, где за начало отсчета был выбран минимум энергии аниона. Такой выбор определяется тем, что на рис. 2 были приведены значения EA, VDE и VAE, которые для устойчивого аниона должны быть положительными. Напро-

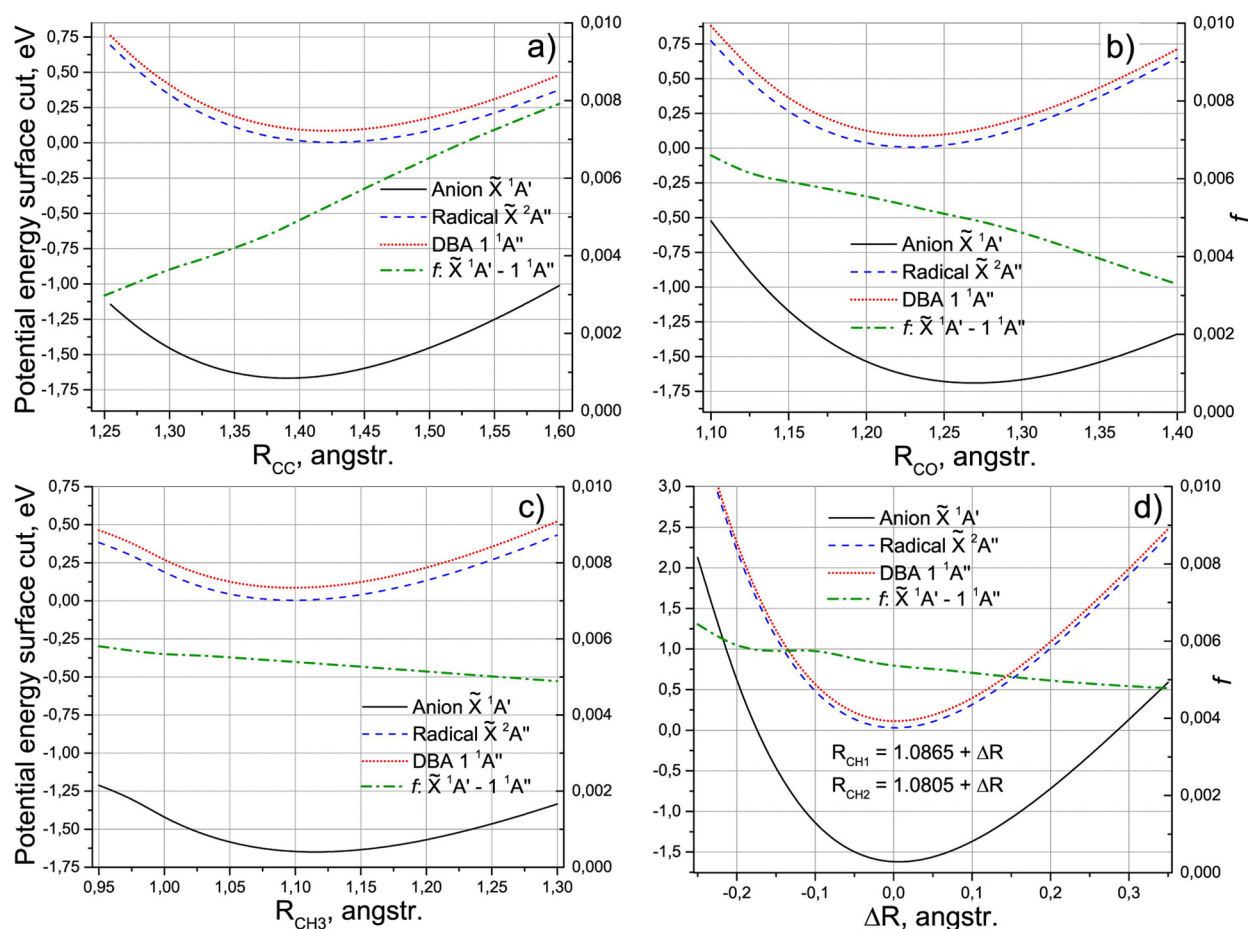


Рис. 3: Разрезы ППЭ основных состояний аниона CH_2CHO^- (сплошная линия), радикала CH_2CHO (штриховая линия), а также дипольно-связанного состояния аниона CH_2CHO^- (DBA, пунктирная линия) вдоль связей (a) C–C, (b) C–O, (c) C–H3 и (d) C–H1,2. Остальные расстояния и углы соответствуют равновесной конфигурации радикала (см. табл. 1). Штрихпунктирной кривой показана сила осциллятора f перехода из валентно- в дипольно-связанное состояние.

тив, на рис. 3 мы хотим продемонстрировать близость энергии связи ДСА к нулю, что проблематично при отсчете энергии от минимума ППЭ аниона. Как видно из рис. 3, геометрия ДСА действительно оказывается практически совпадающей с параметрами радикала CH_2CHO , представленными в табл. 1. Энергия дипольно-связанного состояния, полученная в результате расчета, примерно на 80 мэВ превышает порог автоионизации. Это отклонение можно считать хорошим для метода EOM-CCSD. Так, в работе [17] аналогичным образом с применением базиса уровня 3ζ получены энергии возбужде-

ния примерно на 200 мэВ выше порога. Отметим, в указанной работе с использованием базиса уровня 2ζ было достигнуто значение энергии возбуждения, равное пороговому. Такое согласие, очевидно, является случайным: при стабильности вычислительной процедуры увеличение качества базиса должно приближать результат к точному.

Поведение кривых потенциальной энергии ДСА повторяет поведение кривых потенциальной энергии радикала. Это также указывает на то, что рассчитанная энергия возбуждения аниона соответствует именно переходу на дипольно-связанное состояние, в котором внешний электрон связывается с радикалом CH_2CHO как целым.

Сила осциллятора перехода из состояния $\tilde{X}^1A'$ в состояние $1^1A''$ плавно меняется при изменении длины связей при не слишком большом отклонении от положения равновесия. Заметим, что ее величина, рассчитанная в равновесной геометрии радикала, составляет 0.0053, что почти в два раза ниже значения 0.009, приведенного в [17]. При этом в равновесной геометрии аниона она оказывается равной 0.0043, и плавно меняется между этими двумя значениями при переходе между указанными геометриями. Вероятно, отличие от результатов работы [17] связано с более корректным описанием дипольно-связанного состояния. Расчет показывает, что сила осциллятора f рассматриваемого перехода не сильно зависит от включения в базис примитивов с большим значением орбитального квантового числа, принципиально важного для достижения хорошего согласия с экспериментальным значением адиабатической энергии сродства к электрону молекулы CH_2CHO . В то же время f сильно меняется при добавлении в базис дополнительных диффузных s - и p -орбиталей с малой энергией связи, без которых метод EOM-CCSD либо вообще не обнаруживает дипольно-связанное состояние, либо дает значение энергии возбуждения, расположенное заметно выше порога автоионизации (на 200 мэВ и выше, что в целом согласуется с данными, представленными в [17]).

Важно отметить, что, хотя на рис. 3 представлены результаты, полученные в том числе при значительном отклонении от положения равновесия нейтральной молекулы, ДСА остается связанным только в основном колебательном состоянии. Вследствие малой энергии связи внешнего электрона возбуждение даже одного колебательного кванта любой из мод делает это состояние квазистационарным. Тем не менее, при не слишком сильном возбуждении колебательных степеней свободы дипольно-связанное состояние будет проявляться в спектрах фотоотрыва аниона CH_2CHO^- . Заметим, что при малых длинах связей сила осциллятора перехода демонстрирует более сложное поведение. Это обстоятельство определяется существенным изменением характера возбужденного со-

стояния, вызванным, в частности, заметным уменьшением дипольного момента радикала (см. рис. 2) и, соответственно, снижением его способности захватывать электрон на дипольно-связанное состояние.

Применение многоэталонного подхода MRCCSD не привело к обнаружению ДСА. Это связано с тем, что, в отличие от метода EOM-CCSD, рассматривающего дипольно-связанное состояние как возбуждение относительно валентно-связанного состояния, подход MRCCSD реализуется путем определения параметров каждого из состояний по отдельности. Нарушение приближения Борна–Оппенгеймера вследствие крайне малой энергии связи ДСА не позволяет добиться сходимости процедуры к данному состоянию.

Выводы. В работе из первых принципов рассчитаны поверхности потенциальной энергии валентно-связанного аниона CH_2CHO^- , нейтрального радикала CH_2CHO , а также возбужденного дипольно-связанного состояния аниона CH_2CHO^- . Уточнены параметры равновесной геометрии этих систем. Использование расширенного базиса с включением функций, описывающих орбитали с высоким значением орбитального квантового числа позволило получить отличное согласие с недавними экспериментальными данными по сродству к электрону молекулы CH_2CHO . Проанализировано влияние эффектов статической корреляции. Показано, что существующие литературные данные значительно завышают величину силы осциллятора перехода между валентно- и дипольно-связанными состояниями аниона. Результаты представлены как для равновесных геометрий аниона и нейтрального радикала, так и при значительном отклонении от положения равновесия, что важно для качественного и количественного объяснения активно проводящихся спектроскопических экспериментов по фотоотрыву электрона от аниона CH_2CHO^- с разрешением по скоростям вылетевшего электрона.

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] C. M. C. Andrés, J. M. Pérez de la Lastra, C. Andrés Juan, et al., Int. J. Mol. Sci. **24**, 1841 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijms24031841>.
- [3] D. J. Pegg, Rep. Prog. Phys. **67**, 857 (2004). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/6/R02>.

- [4] А. В. Бернацкий, В. Н. Очкин, И. В. Кочетов, Краткие сообщения по физике ФИАН **44**(5), 39 (2017). <https://doi.org/10.3103/S1068335617050062>.
- [5] K. D. Jordan, F. Wang, Annu. Rev. Phys. Chem. **54**, 367 (2003). <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.54.011002.103851>.
- [6] J. Simons, J. Phys. Chem. A **112**, 6401 (2008). <https://doi.org/10.1021/jp711490b>.
- [7] J. A. Miller, R. Sivaramakrishnan, Y. Tao, et al., Prog. Energy Combust. Sci. **83**, 100886 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100886>.
- [8] P. B. Rimmer, Ch. Helling, Astrophys. J. Suppl. Ser. **224**, 9 (2016). <https://doi.org/10.3847/0067-0049/224/1/9>.
- [9] J. A. Lau, M. DeWitt, M. A. Boyer, et al., J. Phys. Chem. A **127**, 3133 (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c00484>.
- [10] T. I. Yacovitch, E. Garand, D. M. Neumark, J. Chem. Phys. **130**, 244309 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3157208>.
- [11] R. Chahbazian, M.-A. Martin-Drumel, O. Pirali, J. Phys. Chem. A **128**, 370 (2024). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c06326>.
- [12] H. El Hadki, V. G. Gámez, S. Dalbouha, et al., Open Res. Eur. **1**, 116 (2022). <https://doi.org/10.12688/openreseurope.14073.2>.
- [13] D. P. Tabor, M. E. Harding, T. Ichino, J. F. Stanton, J. Phys. Chem. A **116**, 7668 (2012). <https://doi.org/10.1021/jp302527n>.
- [14] R. L. Jackson, P. C. Hiberty, J. I. Brauman, J. Chem. Phys. **74**, 3705 (1981). <https://doi.org/10.1063/1.441598>.
- [15] R. D. Mead, K. R. Lykke, W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. **81**, 4883 (1984). <http://dx.doi.org/10.1063/1.447515>.
- [16] M. Yamaguchi, S. Inomata, N. Washida, J. Phys. Chem. A **110**, 12419 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp0647840>.
- [17] R. C. Fortenberry, T. D. Crawford, J. Chem. Phys. **134**, 154304 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3576053>.
- [18] F. Neese, WIREs Comput. Mol. Sci. e1606 (2022). <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>.
- [19] F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3297 (2005). <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- [20] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **98**, 7029 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.464746>.
- [21] M. Hanauer, A. Köhn, J. Chem. Phys. **134**, 204111 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3592786>.

- [22] F. A. Evangelista, J. Gauss, J. Chem. Phys. **134**, 114102 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3559149>.
- [23] P. Botschwina, Mol. Phys. **103**, 1441 (2005). <https://doi.org/10.1080/00268970500070116>.
- [24] L. S. Alconcel, H.-J. Deyerl, V. Zengin, R. E. Continetti, J. Phys. Chem. A **103**, 9190 (1999). <https://doi.org/10.1021/jp992126s>.
- [25] T. J. Lee, P. R. Taylor, Int. J. Quantum Chem. **36**, 199 (1989). <https://doi.org/10.1002/qua.560360824>.
- [26] А. В. Мекшун, А. А. Нариц, Краткие сообщения по физике ФИАН **50**(12), 102 (2023). <https://doi.org/10.3103/S1068335623120096>.

Поступила в редакцию 13 апреля 2025 г.

После доработки 29 мая 2025 г.

Принята к публикации 29 мая 2025 г.