

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК


На правах рукописи

БЕЛОГОЛОВА Александра Максимовна

**МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПРОПАГАТОРА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОСТОЯНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОТРЫВЕ И
ПРИСОЕДИНЕНИИ ЭЛЕКТРОНА**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор РАН
А.Б. Трофимов

Иркутск – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ СОСТОЯНИЙ	13
1.1. Основные направления	13
1.2. Пропагаторные методы в приближении ADC и ISR	16
1.3. Перспективы развития методов на базе теории ADC	21
1.4. Метастабильные анионные состояния (резонансы)	23
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ADC	27
2.1. Методы IP-ADC и EA-ADC	27
2.2. Методы IP/EA-ADC/ISR	30
2.3. Метод CAP/EA-ADC	33
2.4. Релятивистская теория ADC	35
ГЛАВА 3. РАСЧЕТЫ ПО МЕТОДАМ IP/EA-ADC/ISR: АПРОБИРОВАНИЕ И КАЛИБРОВКА	37
3.1. Программная реализация	37
3.2. Детали расчетов	38
3.3. Результаты расчетов	40
3.3.1. Изучение зависимости от базисного набора	40
3.3.2. Создание калибровочного набора данных по методу FCI	42
3.3.3. Результаты калибровки схем IP/EA-ADC/ISR	44
ГЛАВА 4. РАСЧЕТЫ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПО МЕТОДУ CAP/ADC	57
4.1. Программная реализация	57
4.2. Детали расчетов	58
4.3. Расчет характеристик N ₂ и CO	60
4.4. Расчет потенциальных кривых C ₂ H ₂	71
4.5. Резюме и заключение	76

ГЛАВА 5. РАСЧЕТ СПЕКТРА ИОНИЗАЦИИ И ПАРАМЕТРОВ СТРОЕНИЯ ГАЛЬВИНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА	78
5.1. Детали расчетов	78
5.2. Результаты расчета	79
ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА В РЕАКЦИИ РЕПАРАЦИИ ТИМИН-ТИМИН (6–4) ФОТОПОВРЕЖДЕНИЯ ДНК	85
6.1. Детали расчетов	86
6.2. Результаты расчета	88
ГЛАВА 7. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ	91
7.1. Спектр C 1s ионизации CH ₃ I	91
7.1.1. Методика проведения расчета	92
7.1.2. Результаты расчета	94
7.2. Влияние релятивистских эффектов на интенсивности фотоэлектронных сателлитов	104
7.2.1. Методика проведения расчета	104
7.2.2. Спектры валентной ионизации CH ₃ X, X = Cl, I	105
7.3. Релятивистские эффекты в спектрах C 1s ионизации CH ₃ I и CH ₃ Cl	109
ВЫВОДЫ	114
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	116
ПРИЛОЖЕНИЕ	149

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ADC	<u>A</u> lgebraic <u>D</u> iagrammatic <u>C</u> onstruction метод (подход) алгебраического диаграммного построения
ADC(<i>n</i>)	приближенная схема <i>n</i> -го порядка в методе ADC
CAP	<u>C</u> omplex <u>A</u> bsorbing <u>P</u> otential комплексный абсорбирующий потенциал
CC	<u>C</u> oupled <u>C</u> lusters метод (подход) связанных кластеров
CC[S][D][T]	приближенные схемы в методе <u>CC</u> , учитывающие однократные (<u>S</u>), двукратные (<u>D</u>), трехкратные (<u>T</u>) возбуждения.
CI	<u>C</u> onfiguration <u>I</u> nteraction метод конфигурационного взаимодействия
CISDTQ	приближенные схемы в методе <u>CI</u> , учитывающие однократные (<u>S</u>), двукратные (<u>D</u>), трехкратные (<u>T</u>) возбуждения
CVS	<u>C</u> ore- <u>V</u> alence <u>S</u> eparation приближение разделения остовных и валентных взаимодействий
DC	<u>D</u> irac- <u>C</u> oulomb Hamiltonian гамильтониан Дирака-Кулона
DFT	<u>D</u> ensity <u>F</u> unctional <u>T</u> heory теория функционала плотности
DFT-D	<u>D</u> ispersion-corrected <u>D</u> ensity <u>F</u> unctional <u>T</u> heory теория функционала плотности с поправкой на дисперсию
EA	<u>E</u> lectron <u>A</u> ffinity сродство к электрону
EA-EOM-CC	вариант метода EOM-CC для расчета энергий присоединения электрона
EA-ADC(3)	<u>E</u> lectron <u>A</u> ffinity ADC(3) недайсоновский метод ADC(3) для энергий присоединения электрона

EOM	<u>E</u> quation- <u>O</u> f- <u>M</u> otion метод (подход) уравнений движения
EOM-CC	метод связанных кластеров для возбужденных и ионных состояний в формализме уравнений движения
ICD	<u>I</u> nteratomic (or intermolecular) <u>C</u> oulombic <u>D</u> ecay межатомный (межмолекулярный) кулоновский распад
ISR	<u>I</u> ntermediate <u>S</u> tate <u>R</u> epresentation представление в базисе промежуточных состояний
IP	<u>I</u> onization <u>P</u> otential потенциал ионизации
IP-EOM-CC	вариант метода EOM-CC для расчета энергий ионизации
IP-ADC(3)	<u>I</u> onization <u>P</u> otentials ADC(3) недайсоновский метод ADC(3) для энергий ионизации
FCI	<u>F</u> ull <u>C</u> onfiguration <u>I</u> nteraction метод полного конфигурационного взаимодействия
GFR	<u>G</u> alvinoxyl <u>F</u> ree <u>R</u> adical свободный радикал гальвиноксила
HF	<u>H</u> artree- <u>F</u> ock метод Хартри-Фока
KS-DFT	<u>K</u> ohn- <u>S</u> ham <u>D</u> ensity <u>F</u> unctional <u>T</u> heory теория функционала плотности Кона-Шэма
LP	<u>L</u> one <u>P</u> air неподеленная пара
LR	<u>L</u> inear <u>R</u> esponse линейный отклик
LR-CC (CCLR)	метод связанных кластеров для возбужденных и ионных состояний (формулировка на основе теории линейного отклика)
MBPT	<u>M</u> any- <u>B</u> ody <u>P</u> erturbation <u>T</u> heory теория возмущений многих тел
MP2	<u>M</u> øller- <u>P</u> lesset 2-d order perturbation theory

теория возмущений Меллера-Плессета 2-го порядка

MR-IP-ADC	<u>M</u> ultireference formulation of IP-ADC метод ADC с несколькими исходными конфигурациями для расчета энергий ионизации
nD-ADC	<u>n</u> on- <u>D</u> yson ADC недайсоновский метод ADC
ORMAS	<u>O</u> ccupation <u>R</u> estricted <u>M</u> ultiple <u>A</u> ctive <u>S</u> paces алгоритм ограниченных по заселенности множественных активных пространств
OVSF	<u>O</u> uter- <u>V</u> alence <u>G</u> reen's <u>F</u> unction метод внешневалентных функций Грина
P3	<u>P</u> artial <u>3</u> -d order (Green's function method) метод функций Грина неполного 3-го порядка
RHF	<u>R</u> estricted <u>H</u> artree- <u>F</u> ock Ограниченный метод Хартри-Фока
SAC-CI	<u>S</u> ymmetry <u>A</u> dapted <u>C</u> luster <u>C</u> onfiguration <u>I</u> nteraction метод конфигурационного взаимодействия приведенных по симметрии кластеров
SCF	<u>S</u> elf <u>C</u> onsistent <u>F</u> ield метод самосогласованного поля
SOMO	<u>S</u> emi <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital однократно заполненная (полузаселенная) молекулярная орбиталь
UHF	<u>U</u> nrestricted <u>H</u> artree- <u>F</u> ock неограниченный метод Хартри-Фока
X2C	<u>E</u> xact <u>2</u> - <u>C</u> omponent Hamiltonian точный двухкомпонентный гамильтониан
АО	<u>А</u> томная <u>О</u> рбиталь
ВЗМО	<u>В</u> ышая <u>З</u> анятая <u>М</u> олекулярная <u>О</u> рбиталь
ДГ	<u>Д</u> иаграмма <u>Г</u> олдстоуна

ДНК	Дезоксирибонуклеиновые Кислоты
ДФ	Диаграмма Фейнмана
ФГ	Функция Грина
КВ	Конфигурационное Взаимодействие
МО	Молекулярная Орбиталь
НВМО	Низшая Вакантная Молекулярная Орбиталь
СЗ	Собственные Значения
СВ	Собственные Векторы
ССП	Самосогласованное Поле
ТВ	Теория Возмущений
ФЭС	Фотоэлектронная Спектроскопия
ХФ	Харти-Фок
ЭПР	Электронный Парамагнитный Резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Расчеты характеристик процессов отрыва и присоединения электрона к молекулам и образующихся при этом состояний важны для многих областей химии, биологии и науки о материалах. Электронное строение и свойства получаемых молекулярных систем (ионов, ион-радикалов и нейтральных радикалов) представляют интерес в связи с изучением реакционной способности соединений, реакциями с участием активных частиц, исследованиями различных биохимических процессов, включая радиационное повреждение ДНК, а также новыми технологиями на базе фотовольтаики и органической микроэлектроники.

В то время как энергии отрыва и присоединения электрона, а также соответствующие вероятности, уже давно успешно рассчитываются в квантовой химии с использованием теории одночастичной функции Грина (электронного пропагатора) [1, 2], изучение свойств конечных состояний, в которых оказывается система в результате этих процессов, оставалось до сих пор за границами возможностей этого важного в практическом плане подхода.

Пути преодоления данного ограничения были найдены в работах Ширмера [3-5], дающих общую трактовку хорошо известных приближений алгебраического диаграммного построения (ADC) для функций Грина [6, 7] в терминах т. н. "промежуточных" состояний [4]. Представление операторов физических величин в базе последних (ISR) в контексте методологии ADC для электронного пропагатора [7, 8] открывает целый ряд новых перспектив. Наиболее важные среди них – расчет различных характеристик состояний с присоединенным и оторванным электроном (электрических дипольных и мультипольных моментов, констант сверхтонкого взаимодействия ЭПР, диамагнитного экранирования и других параметров строения молекул, определяющих межмолекулярные взаимодействия и физико-химические свойства систем при воздействии с внешними полями), анализ распределения электронной плотности, а также возможность легкого введения в гамильтониан различных одноэлектронных операторов, например, для описания взаимодействия с окружением или комплексного абсорбирующего потенциала

(CAP) для изучения метастабильных состояний по отношению к распаду с выбросом электрона [9, 10].

Более конкретно, речь идет о возможности построения на базе расчетных схем для изучения процессов отрыва (IP) и присоединения (EA) электрона IP/EA-ADC(n) [7, 8] расширенных схем IP/EA-ADC(n)/ISR(m), позволяющих находить ожидаемые значения и матричные элементы переходов операторов свойств, а в более общем случае – одноэлектронную матрицу плотности для соответствующих конечных состояний. Наивысшие доступные в данный момент уровни теории $n = 3$ и $m = 2$ [7, 8] обеспечивают последовательное описание характеристик переходов и свойств конечных состояний в 3-м и 2-м порядке многочастичной теории возмущений (ТВ), соответственно, при вычислительных затратах, масштабирующихся в зависимости от реализации как $\sim n^5 - n^6$ с количеством молекулярных орбиталей (МО) n . Такое соотношение точности и вычислительных затрат является на сегодня наилучшим среди методов аналогичной направленности и превосходит, в частности, показатели ближайшего конкурента – метода связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений в рамках подхода уравнений движения (IP/EA-EOM-CCSD), который при тех же вычислительных затратах описывает энергии и вероятности переходов лишь во 2-м порядке ТВ [7, 11]. Другим важным преимуществом методов ADC/ISR является отсутствие присущей схемам EOM-CCSD неэрмитовой проблемы собственных значений, допускающей появление комплексных решений и приводящей к двум наборам собственных векторов, усложняющим вычисление и интерпретацию амплитуд переходов. Несмотря на то, что схемы IP/EA-ADC(n) для $n = 2, 3$ ранее неоднократно реализовывались [8, 12-14], а основные уравнения методов ISR(m) для $m = 0, 2$ были известны [8], реализация расширенных методов IP/EA-ADC/ISR к моменту начала работы отсутствовала.

Целью работы являлась программная реализация методов IP/EA-ADC/ISR для электронного пропагатора, определение их точности и выяснение перспектив использования в приложениях, связанных с изучением свойств молекулярных состояний, образующихся при отрыве и присоединении электрона.

При этом решались следующие задачи:

– Программная реализация схем IP/EA-ADC(n)/ISR(m) для $n = 2, 3$ и $m = 0, 2$ и оценка их точности относительно данных метода полного конфигурационного взаимодействия (FCI), дающего точное для используемого базиса решение электронной задачи (включая создание массива необходимых реперных данных по методу FCI).

– Реализация и опробование метода CAP/EA-ADC(3) для изучения метастабильных анионных состояний.

– Расчет и отнесение спектра ионизации гальвиноксильного радикала с изучением электронного строения низших катионных состояний.

– Расчет электронного строения ключевой активной частицы с присоединенным электроном в реакции ферментативной репарации повреждений ДНК, вызванных образованием (6-4) тимин-тиминовых димеров.

– Изучение влияния релятивистских эффектов на интенсивность фотоэлектронных сателлитов на примере галогенопроизводных метана (CH_3Cl и CH_3I). Расчет и отнесение спектра $S\ 1s$ ионизации молекулы CH_3I .

Научная новизна и практическая значимость работы. Разработана группа новых пропагаторных методов расчета свойств и параметров строения молекул в состояниях, образующихся в результате отрыва и присоединения электрона. Выполнена программная реализация схем IP/EA-ADC(n)/ISR(m) вплоть до $n = 3$ и $m = 2$. Разработано соответствующее программное обеспечение с интерфейсом к пакету программ Gamess [15], а также версия метода, вошедшая в программный комплекс Q-Chem 5.4 [16] (совместно с группой А. Дройва, Институт научных вычислений Гейдельбергского университета, Германия) [17-19]. Посредством калибровки относительно данных метода FCI изучена точность новых методов. Таким образом, создан новый теоретический инструмент с точно определенными характеристиками, который уже сегодня может быть широко использован для проведения неэмпирических квантовохимических расчетов.

По методу FCI наработан массив данных, включающий энергии переходов в состояния с оторванным и присоединенным электроном, а также дипольные мо-

менты в них, для набора из 13 молекул и радикалов (BeH^\bullet , CH^\bullet , CH_2 , CN^\bullet , CO , HCN , HF , H_2O , LiH , NH_2^\bullet , NH_3 , NO_2^\bullet , OH^\bullet), который может быть использован для установления точности других квантовохимических подходов.

Разработанные методы использованы для расчета спектра ионизации галвиноксильного радикала [17] с отнесением экспериментальных полос и интерпретацией электронного строения низших катионных состояний, а также расчета электронного строения ключевой активной частицы – молекулярного комплекса с присоединенным электроном в реакции ферментативной репарации фотоповреждений ДНК, связанных с формированием (6-4) тимин-тиминовых димеров [19].

Проведен расчет и выполнено отнесение спектра $\text{C } 1s$ ионизации CH_3I [20, 21]. На примере галогенопроизводных метана впервые рассмотрен вопрос о влиянии релятивистских эффектов на интенсивность фотоэлектронных сателлитов [22], а также продемонстрирована перспективность релятивистских пропагаторных методов для решения подобных задач.

Реализованный формализм $\text{ISR}(2)$ закладывает основу для построения новых методов на основе введения в гамильтониан различных дополнительных операторов. Данная возможность опробована посредством формулировки и программной реализации метода CAP/EA-ADC , дополненного комплексным абсорбирующим потенциалом для расчета характеристики метастабильных (резонансных) состояний с присоединенным электроном [23, 24]. Разработанный метод может быть использован в исследованиях образующихся в результате захвата электрона короткоживущих активных частиц, которые играют важную роль при инициализации многих химических реакций, а также элементарных актов химических превращений с участием таких частиц.

Отдельные части работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 19-33-90213.

Достоверность и надежность результатов разработанных методов IP/EA-ADC/ISR обеспечена взаимным тестированием программных реализаций этих методов, выполненных независимо друг от друга в данной работе и Институте научных вычислений Гейдельбергского университета, показавшим полное совпа-

дение получаемых в расчетах данных. Достоверность оценок точности разработанных методов обеспечена сравнением результатов расчетов с данными метода FCI, которые представляют собой точное для используемого базиса решение электронной задачи. Надежность предложенных отнесений и интерпретации экспериментальных данных может быть обоснована согласием рассчитанных и наблюдаемых результатов, а также высоким теоретическим уровнем используемых теоретических подходов.

Личный вклад автора состоит в разработке программ, реализующих методы ISR(2) для схем IP/EA-ADC и метод CAP/EA-ADC на базе интерфейса к программе Gamess, выполнении большинства расчетов по ним, наработке массива реперных данных по методу FCI, изучении спектров галогенопроизводных метана, обработке и интерпретации полученных результатов, участии в формулировке выводов и подготовке публикаций.

Апробация работы и публикации. Результаты настоящей работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: 16-ой Конференции по квантовой и вычислительной химии им. В. А. Фока (Сочи, 2018), XXXI Симпозиуме "Современная химическая физика" (Туапсе, 2019), VI Научных чтениях, посвященных памяти академика А. Е. Фаворского (Иркутск, 2020) и международной конференции "Динамические системы и компьютерные науки: теория и приложения (DYSC 2020)" (Иркутск, 2020). По материалам диссертации опубликовано 5 статей и тезисы 3 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка использованных литературных источников и приложения. Работа изложена на 174 страницах, содержит 21 рисунок и 27 таблиц. Список цитируемой литературы включает 318 наименований.

ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ СОСТОЯНИЙ

1.1. Основные направления

За время развития квантовой химии сформулировано достаточно большое количество подходов и теорий для описания молекулярных систем. Такие подходы существуют параллельно, каждый имея свои преимущества и недостатки по отношению к рассматриваемым задачам [25-27]. Одной из областей, где развитие расчетных методов еще далеко от своего завершения являются исследования, относящиеся к возбужденным и ионным состояниям молекул. Существенным обстоятельством здесь является то, что используемые методы должны позволять с достаточной степенью надежности рассчитывать как начальное, так и конечное состояния процессов, приводящих к формированию рассматриваемых состояний.

Все существующие на данный момент подходы, способные осуществлять такие расчеты, можно разделить на две группы. В первую группу входят методы, основанные на формализме волновой функции. Их отличительной чертой является то, что обычно необходимо делать отдельный расчет волновых функций основного и конечного состояний, после чего находятся параметры перехода между этими состояниями. Ко второй группе относятся методы, основанные на формализме многочастичной функции Грина (ФГ), с помощью которых характеристики переходов вычисляются напрямую, минуя отдельные расчеты основного и конечного состояний.

Наиболее простой способ теоретической оценки энергии переходов в состояния с присоединенным (EA) или оторванным (IP) электроном состоит в использовании теоремы Купманса из теории Хартри-Фока (ХФ) или теоремы Янака из теории функционала плотности (DFT), которые работают в рамках одночастичной картины [28, 29]. В случае внешневалентных орбиталей, теорема Купманса часто является довольно точным первым приближением, хотя в нем и не учитываются такие два важных эффекта как орбитальная релаксация и электронная корреляция. Типичная ошибка составляет здесь порядка 1-2 эВ.

Возможный способ улучшения результатов состоит в проведении двух отдельных ХФ-расчетов для основного и конечного состояний и нахождении разности полученных абсолютных энергий. Этот подход называется методом Δ SCF, который, однако, часто все еще не дает достаточно точных энергий переходов, так как корреляция электронов по-прежнему игнорируется. Последнюю можно учесть, используя, например, теорию возмущений второго порядка Меллера-Плессета (MP) или методы связанных кластеров [29, 30], что приводит к так называемым методам Δ MP2 или Δ CC, соответственно. Тем не менее, все « Δ -подходы», включая методы на основе теории функционала плотности (DFT), [31-34] теории возмущений многих тел (MBPT) или модели связанных кластеров (CC) [35-37], страдают от недостатков, заключающихся в необходимости выполнять два отдельных вычисления, которые не обязательно сходятся к желаемому состоянию и приводят к накоплению внутренних ошибок, а также нахождению обычно небольшой по величине энергии перехода как разности двух больших чисел.

Значительно большая точность результатов может быть достигнута при использовании схем в рамках метода конфигурационного взаимодействия (КВ) [25-27, 38, 39]. Предельным случаем здесь является метод полного конфигурационного взаимодействия (FCI), где учитываются все возможные конфигурации, получаемые путем распределения всеми возможными способами электронов системы по имеющимся орбиталям. Полный учет конфигурационного взаимодействия при использовании ограниченного базисного набора дает точное решение уравнения Шредингера, возможное для этого базисного набора. Таким образом, метод FCI не имеет ошибки, связанной с приближенным решением электронной задачи, и может являться репером для определения точности приближенных методов. Высокая точность метода FCI обеспечивается за счет экстремально больших вычислительных затрат, которые резко возрастают даже при незначительном увеличении числа электронов или рассматриваемых одноэлектронных состояний.

Более перспективными в практическом плане оказались методы второй группы, основанные на теории функций Грина [1, 2, 37, 40], частным случаем ко-

торых является электронный пропагатор, используемый в задачах, связанных с изучением ионизации и присоединения электронов [41-45].

Примерами пропагаторных подходов являются методы супероператоров [46-48], уравнений движения (EOM) [49, 50] и Тамма-Данкова (2ph-TDA) [51], перенормированный метод третьего порядка (3+) [52], метод GW [53-55], а также недиагональный перенормированный метод второго порядка (NR2) [56]. К той же категории вычислительных схем относятся более простые методы, использующие диагональное приближение для собственной энергии ФГ, такие как метод невалентной функции Грина (OVGF) [42, 52, 51, 57-59], неполный квазичастичный метод третьего порядка (P3) [60, 61] и перенормированный неполный метод третьего порядка (P3+) [62].

Все перечисленные методы этой группы относятся к т. н. дайсоновским методам, в которых ($N-1$)- и ($N+1$)-электронные части пропагатора для задач отрыва и присоединения электрона связаны посредством уравнения Дайсона [1, 40], и последующие вычислительные схемы сформулированы для общего пространства ($N-1$)- и ($N+1$)-электронных конфигураций. Это приводит к трудно воспринимаемым численным процедурам и непродуктивным вычислительным затратам, поскольку обычно требуется только один тип решения (для задачи отрыва электрона или присоединения электрона). Эффективность некоторых современных дайсоновских методов электронного пропагатора была исследована в серии недавних исследований [44, 45, 63].

Особо следует выделить группу методов на основе концепции уравнений движения для подхода связанных кластеров (EOM-CC) [64-69]. Результирующие расчетные схемы здесь относятся к формализму волновой функции, но имеют много общего со схемами в формализме ФГ. На сегодня такие схемы, подразделяемые на методы EOM-IP-CC для изучения процессов ионизации [70-73] и методы EOM-EA-CC для задачи присоединения электронов [74], прочно занимают ведущие позиции при рассмотрении задач, требующих надежного описания электронной структуры. На практике наиболее часто используются модели с учетом однократных и двукратных возбуждений (CCSD) и ее вариантов [75-80]. Для изучения

больших молекулярных систем вычислительные затраты могут быть дополнительно сокращены путем использования специализированных вычислительных схем [81-83]. Среди них модель EOM-IP-(EA-)CCSD(2) (также известная под названиями IP-(EA-)EOM-MBPT(2) и EOM-MP2) с описанием кластерных амплитуд во втором порядке теории возмущений [84-89] и локальная версия метода связанных кластеров DLPNO-CCSD в рамках метода EOM-CCSD [90, 91].

1.2. Пропагаторные методы в приближении ADC и ISR

Среди пропагаторных методов хорошо зарекомендовали себя расчетные схемы, полученные при использовании приближения алгебраического диаграммного построения (ADC) [6, 7, 92-96]. Востребованность этих методов обусловлена тем, что они по многим параметрам (точности, ресурсоемкости) не уступают упомянутым выше схемам в рамках метода связанных кластеров (CC) или даже превосходят их.

Все схемы ADC обладают рядом полезных свойств, которые делают их конкурентоспособными в практических приложениях [1] и применимыми даже в таких областях, как расчет характеристик материалов [14]. Вычислительная процедура ADC по существу представляет собой эрмитову задачу на собственные значения для секулярной матрицы с матричными элементами в виде разложений теории возмущений (ТВ) для основного состояния типа Меллера-Плессета. Пространство конфигураций метода ADC значительно меньше, чем то, которое требуется в рамках метода конфигурационного взаимодействия (CI) при сопоставимой точности (в смысле ТВ). Данное свойство известно как свойство компактности приближений ADC [4, 97]. В результате схемы ADC показывают наилучшее соотношение точности ТВ и вычислительных затрат среди сопоставимых квантовохимических методов. Другой важной характеристикой схем ADC является размерная согласованность, которая гарантирует правильную масштабируемость результатов для энергий и амплитуд переходов в зависимости от размера рассматриваемой системы [98].

В случае электронного пропагатора $\mathbf{G}(\omega)$ процедуру ADC можно применять либо к собственно-энергетической части функции Грина (т.н. собственной энергии) в уравнении Дайсона $\Sigma(\omega)$ [40, 99], либо к самому пропагатору (более конкретно, к его частям для случая присоединения электрона (\mathbf{G}^+) или отрыва электрона (\mathbf{G}^-)). Так получаются два семейства приближений, называемых, соответственно, дайсоновскими (Dyson ADC или Dyson-expansion ADC) [1, 6, 42, 100-102] и недайсоновскими (nD-ADC) [7] (примеры дайсоновских схем в рамках приближений, отличных от ADC, упоминались в предыдущем разделе).

Дайсоновские схемы ADC были получены вплоть до 4-го порядка ТВ (ADC(4)) [6]. Эти методы ADC часто использовались в прошлом, обычно на уровне схем ADC(3) в сочетании с описанием постоянной части собственной энергии $\Sigma(\infty)$ на уровне 4-го порядка ТВ [51, 100], что хорошо улучшает общую точность результатов. В частности, различные реализации схемы ADC(3) [51, 100, 103] были успешно использованы при изучении процессов ионизации валентной оболочки [43, 51, 104-117]. Для расчетов спектров основной ионизации [20, 118-121] использовался специализированный вариант метода ADC(4) [102], полученный в приближении разделения остовных и валентных взаимодействий (CVS) [122].

Как уже упоминалось выше, дайсоновские методы обладают недостаточно высокой эффективностью из-за связи между собой задач о присоединении и отрыве электрона. Большим преимуществом в этом отношении обладает подход nD-ADC [7, 8], приводящий к схемам IP-ADC для расчета потенциалов ионизации и EA-ADC для расчета сродства к электрону, в зависимости от того, к какому пропагатору (\mathbf{G}^- или \mathbf{G}^+) применяется процедура ADC [7]. Разделение $(N-1)$ - и $(N+1)$ -электронных пространств приводит к более компактным секулярным уравнениям, решение которых также упрощается, поскольку искомые собственные значения, т. е. энергии отрыва и присоединения электрона расположены в нижней части спектра, а не в его середине, как в подходе Дайсона. Схемы EA/IP-ADC могут быть получены с использованием процедуры ADC [7] или чисто алгебраически,

формализма промежуточных состояний (ISR) [1, 3, 4, 97] или формализма Лиувилля [14, 123, 124].

В то время как метод EA-ADC начал активно развиваться сравнительно недавно и насчитывает к настоящему времени лишь небольшое число реализаций [14, 125, 126], метод IP-ADC имеет более длительную историю развития. Первая пробная реализация метода IP-ADC(3), выполненная Трофимовым и Ширмером [8], использовалась для расчетов ряда прототипных молекул, при этом сравнивались различные схемы IP-ADC. Кроме того, была предложена и опробована новая процедура расчета постоянной части собственной энергии $\Sigma(\infty)$ без решения уравнения Дайсона – т. н. $\Sigma(4+)$ -метод, хорошо подходящий для концепции подхода IP-ADC [8]. Было обнаружено, что методы IP-ADC(3) и Dyson-ADC(3) на практике имеют практически одинаковую точность при использовании аналогичных приближений для постоянной части собственной энергии.

Хеннинг с соавторами [127, 128] реализовали схему IP-ADC(3), которая позднее широко использовалась при изучении динамики миграции заряда в молекулах после внезапного отрыва электрона [129-134], а также для интерпретации фотоэлектронных спектров [135] и исследования процессов межатомного (межмолекулярного) кулоновского распада (ICD) в молекулах и кластерах. В последнем случае ширины распада ICD были рассчитаны с использованием метода IP-ADC(3), дополненного комплексным абсорбирующим потенциалом (CAP) [136], и на уровне расширенной схемы IP-ADC(2) [8] в сочетании с теорией резонансов Фано и формализмом Стилтеса [137-142].

Упрощения, обеспечиваемые приближением CVS, позволяют расширить недайсоновский подход ADC(3) [7] до уровня четвертого порядка, что приводит к специализированному недайсоновскому методу (IP-ADC(4)/CVS) для случая ионизация остовных уровней [143, 144]. Хотя подходы Dyson ADC(4)/CVS и IP-ADC(4)/CVS приводят к одним и тем же уравнениям, формулировка, отличная от дайсоновской, имеет преимущества, поскольку позволяет выразить многие элементы секулярной матрицы в замкнутом виде. Это дает возможность выйти за пределы конечных разложений ТВ четвертого порядка. Соответствующие улуч-

шенные схемы IP-ADC(4)/CVS были сформулированы [143] и протестированы в приложениях [144].

Эффективный алгоритм IP-ADC(3) с частично прямой обработкой двух-электронных интегралов был разработан и реализован Тарантелли с соавторами [145]. Было показано, что данный подход существенно расширяет потенциал применимости метода, особенно по отношению к большим молекулам.

Полностью релятивистские четырехкомпонентные версии методов IP-ADC(2) и IP-ADC(3) в приближении Дирака-Хартри-Фока были разработаны Пернпоинтнером с соавторами [146, 147] и реализованы на платформа релятивистской квантовохимической программы DIRAC [148]. В дальнейшем релятивистские методы IP-ADC неоднократно успешно использовались в теоретических исследованиях фотоэлектронных спектров и процессов ICD в молекулах и кластерах, включающих тяжелые элементы [149-154].

Первая реализация метода IP-ADC(3), полностью раскрывающая его потенциал по масштабированию вычислительных затрат $\sim n^5$ (где n - число молекулярных орбиталей) выполнена Шнайдером с соавторами [12] на основе программного комплекса Q-Chem [16]. Позднее была осуществлена более общая реализация метода IP-ADC(3), также на основе программы Q-Chem [13]. В ней вычислительные затраты масштабируются $\sim n^5$ и $\sim n^6$ в случае расчета постоянной части собственной энергии на уровне 3-го порядка ТВ и приближения $\Sigma(4+)$ 4-го порядка ТВ, соответственно. Метод позволяет рассматривать молекулы и радикалы с основным состоянием с открытой оболочкой, которые могут быть описаны неограниченным методом Хартри-Фока (UHF). Следует отметить, что ранее единственная схема типа ADC (2ph-TDA), позволявшая исследовать системы с открытыми оболочками, была представлена в работе [41] и основывалась на теоретических результатах работы [155], но не получил дальнейшего практического развития.

Принципиальное преимущество подхода nD-ADC по сравнению с дайсоновским вариантом метода состоит в том, что для него существует базис явных коррелированных возбужденных состояний, так называемых промежуточных со-

стояний (IS) [3, 4, 11, 97], позволяющий получить уравнения nD-ADC при представлении в нем гамильтониана и других операторов.

В этом отношении схемы EA/IP-ADC аналогичны методам в связанных кластерах в формализме уравнений движения EOM-EA/IP-CC [11, 64-68], которые также получаются как результат представления гамильтониана в базисе специальных многоэлектронных состояний [69-72]. Более конкретно, схемы ADC получаются путем выражения гамильтониана в базисе IS, тогда как в случае EOM-CC в качестве базиса используются биортогональные CC-состояния (bCC) [4, 11, 73]. В отличие от ISR, представление bCC приводит к неэрмитовым уравнениям на собственные значения, которые склонны к комплексным решениям и генерируют два набора левых и правых собственных векторов, усложняющих расчет амплитуд переходов и свойств состояния.

Методы EOM-CC [49, 64-69, 156] обычно менее компактны, чем соответствующие схемы ADC [11, 97]. В результате этого модель с учетом однократных и двукратных возбуждений EA/IP-EOM-CCSD и ее варианты [75-80] требуют тех же вычислительных затрат, что и схема EA/IP-ADC(3), но не обеспечивает теоретически полного третьего порядка ТВ [8, 11, 97]. Более конкретно, вычислительные затраты в обоих методах масштабируются как $\sim n^5$ или $\sim n^6$ с числом молекулярных орбиталей n , в зависимости от того, принимается или нет во внимание шаг расчета основного состояния в случае CCSD и шаг расчета постоянной части собственной энергии [8, 100] в случае ADC(3). С другой стороны, точность результатов на уровне 3-го порядка ТВ обеспечивается в случае модели EA/IP-EOM-CCSDT, которая, однако, характеризуется на порядок возросшими по сравнению с EA(IP)-ADC(3) вычислительными затратами.

Другим методом, близким по своему теоретическому уровню к EA/IP-ADC(3), является модель EOM-EA/IP-CCSD(2), в которой для амплитуд кластеров используется пертурбативное приближение второго порядка [84-89]. Более подробный сравнительный анализ методов ADC и EOM-CC с точки зрения вышеупомянутых многоэлектронных базисов приведен в обзоре Ширмера и Мертинса [11], где также рассматриваются и другие подходы к задачам возбуждения и

ионизации, такие как метод конфигурационного взаимодействия приведенных по симметрии кластеров (SAC-CI) [79, 157-163] и метод связанных кластеров в рамках теории линейного отклика (CCLR) [164-168].

Знание явного вида базисных состояний открывает новые возможности для расширения методов nD -ADC, поскольку это позволяет получить волновые функции для конечных состояний с оторванным и с дополнительным электроном, которые, в свою очередь, могут быть использованы для расчета различных свойств. Выражения $(N\pm 1)$ -электронного формализма ISR для матричных элементов одночастичного оператора во 2-м порядке ТВ (ISR(2)) были получены в работе [8] в целях использования совместно с методами IP-ADC/ISR.

Помимо вычислений свойств, формализм ISR позволяет вводить в гамильтониан IP-ADC различные одноэлектронные операторы (описывающие, например, различные потенциалы и взаимодействия). Таким образом были проведены вышеупомянутые CAP/IP-ADC вычисления ширины распада ICD [136]. Способ вычисления одноэлектронной плотности на уровне ISR(2) был реализован в работах [127, 128] и использовался для изучения динамики миграции дырок в молекулах [129-134].

Альтернативный способ вывода уравнений ADC, основанный на формализме Лиувилля и разработанный Mukherjee и Kutzelnigg [123], тесно связан с теорией связанных кластеров в унитарном представлении (UCC) [169-174]. Данным способом были получены уравнения метода nD -ADC в приближении 2-го и 3-го порядка ТВ для задач расчета потенциалов ионизации и сродства к электрону (EA/IP-ADC(n), $n = 2, 3$), реализованные группой Соколова [104]. Помимо этого, Соколовым с соавторами был разработан и реализован метод ADC 2-го порядка с несколькими исходными конфигурациями для задачи отрыва электрона (MR-IP-ADC(2)) [175], а также первого порядка для возбужденных состояний [124].

1.3. Перспективы развития методов на базе теории ADC

Метод алгебраического диаграммного построения занял твердую позицию среди других методов на основе электронного пропагатора, являясь в то же время

одним из наиболее перспективных. На основе анализа истории развития метода и его аналогов, а также их расширений для решения задач из самых разных сфер, можно сделать некоторые выводы относительно наиболее вероятной логики его дальнейшего развития и задач, которые должны быть решены.

Поскольку для многих приложений уровень схем 3-го порядка становится уже недостаточным, при том, что наблюдается существенный прогресс в развитии вычислительной техник, наиболее приоритетной становится задача создания полной версии метода ADC(4). Расширение предполагает добавление базисных состояний $3h-2p$ ($3p-2h$)- типа, вкладов 4-го порядка в матричные элементы между состояниями $1h$ ($1p$)- типа. За счет этого в схеме ADC(4) повышается уровень описания как основных, так и сателлитных состояний $2h-1p$ ($2p-1h$)-типа. Разработка схемы 4-го порядка скорее всего будет осуществлена на базе как дайсоновского, так и недайсоновского подходов. В первом случае в литературе имеются уже соответствующие выражения, необходимые для расширения схемы 3-го порядка [6]. Полученная реализация затем может быть использована в качестве эталона при разработке более эффективного и удобного в использовании метода nD-ADC(4).

Другой важной задачей является осуществление эффективной реализации метода IP-ADC(4) с использованием приближения CVS, так как данный вариант метода обеспечивает учет значительной части энергии релаксации при рассмотрении ионизации K-уровней и обеспечивает хорошее согласие с экспериментальными данными. Кроме того, схема nD-ADC(4) может быть расширена за счет реализации соответствующего дополнения на основе формализма ISR(3).

Другое очевидное перспективное направление связано с развитием существующих и созданием новых программных реализаций для расчетов методом ADC на основе релятивистской теории. В настоящее время, данную область можно отнести к самым стремительно развивающимся квантовохимическим направлениям, что обусловлено высокой значимостью таких расчетов. Пока что существует лишь одна полностью релятивистская четырехкомпонентная реализация метода ADC, не позволяющая в рамках одного программного пакета проводить

необходимый анализ состояний при решении спектроскопических задач. Кроме того, на сегодня отсутствует релятивистская версия метода EA-ADC для изучения анионных состояний молекул и процессов присоединения электрона к молекулам. Следующим шагом, который можно с достаточной уверенностью прогнозировать, должно стать обобщение формализма ISR на релятивистский случай.

1.4. Метастабильные анионные состояния (резонансы)

Анионы играют важную роль во многих областях современной химии, физики, науки о материалах и биологии [176, 177]. Свойства анионов [176, 178, 179] или, в более общем смысле, состояния молекул с дополнительными электронами представляют интерес в связи, например, с органической фотовольтаикой и микроэлектроникой, технологиями на базе фуллеренов [180-183] и углеродных нанотрубок [184-186], а также в связи с различными биохимическими процессами, включая повреждение ДНК низкоэнергетическими электронами [81-83, 187-189].

Во многих случаях анионы имеют важное практическое значение даже несмотря на то, что являются короткоживущими или метастабильными [190-193] с временами жизни порядка 10^{-12} - 10^{-15} с [190, 191]. Это усложняет их экспериментальное исследование и делает высокоуровневые неэмпирические вычислительные подходы важным средством изучения анионов.

Основное состояние метастабильных анионов является по сути резонансным, так как лежит в области непрерывного спектра соответствующей нейтральной системы и несвязанного электрона. Такое строение, однако, не препятствует метастабильным анионам выполнять роль важных интермедиатов химических превращений. Так, нахождение дополнительного электрона в области молекулы изменяет силу связей. В результате распада такого аниона нейтральная молекула может остаться в химически активном возбужденном колебательном состоянии. Другая модель эволюции метастабильных анионов состоит в распаде на стабильный анион и один или более нейтральных фрагмента. Целый ряд важных процессов, в том числе ответственных за повреждение ДНК, протекает по сценарию такого "диссоциативного прилипания" [187].

Определение сродства к электрону, вероятностей перехода в то или иное анионное состояние, энергий и геометрий анионных систем представляет собой важную цель многих современных исследований. Столь же важной задачей при изучении метастабильных анионов является определение положений, ширины и времен жизни резонансных состояний, а также продуктов распада таких систем.

Теоретическое изучение метастабильных анионов является сложной задачей. Как и в случае стабильных анионов, надежные результаты здесь могут быть получены лишь в рамках хорошо сбалансированного подхода. Используемый метод должен учитывать орбитальную релаксацию, а также электронную корреляцию в основном и анионном состояниях [179, 194-196]. Хороший учет электронной корреляции имеет здесь первостепенное значение, так как известны примеры, когда анионы являются связанными только на коррелированном уровне описания. Практика показывает, что требуемый теоретический уровень расчетов должен быть не ниже 3-го порядка многочастичной ТВ. Не менее важно, чтобы метод обладал свойством размерной согласованности. Кроме того, большое значение имеет вычислительная эффективность метода, требующаяся в связи с необходимостью проведения анионных расчетов с использованием расширенных базисных наборов, содержащих диффузные и поляризационные функции, а также в связи с современным интересом к большим молекулярным системам (биомолекулам, атомным и молекулярным кластерам, олигомерам для синтеза новых материалов, наночастицам).

Значительно более существенной проблемой, однако, является то, что обычные квантовохимические методы не позволяют рассчитывать метастабильные анионные системы. Поскольку резонансы описывают дискретные $(N+1)$ -электронные состояния, которые лежат в континууме несвязанных состояний, их положение (E_R) и ширина (Γ) могут быть определены только с использованием теоретических подходов, учитывающих континуальный характер волновой функции. Данное обстоятельство означает, что резонансные волновые функции не являются квадратично (L^2) интегрируемыми, откуда следует, что не могут быть найдены их стандартных квантовохимических расчетов, основанных на использо-

вании базисных наборов L^2 -типа. Поскольку использование разработанного к настоящему времени широкого арсенала квантовохимических подходов, в том числе и для расчета резонансных состояний, является крайне привлекательной идеей, постоянно ведутся исследования в данном направлении [197-236]. В качестве наиболее важных результатов этих работ следует упомянуть такие подходы для расчета резонансных состояний в рамках стандартной L^2 -методологии как методы стабилизации [198-200, 233, 235, 236], методы комплексного масштабирования [201-206] и методы комплексного абсорбирующего потенциала (CAP) [9, 10, 207, 208].

В последние годы методы CAP развиваются особенно динамично, и был предложен ряд вычислительных схем, комбинирующих формализм CAP с различными методами расчета электронной структуры для описания процессов присоединения электрона. О ранних реализациях метода CAP/CI сообщалось в работах [209-212]. Эхара и Зоммерфельд интегрировали CAP в метод SAC-CI [213-215]. Пал с соавторами [221-223] сообщили об успешных попытках получения методов EOM-CC, дополненных формализмом CAP. Похожей стратегии придерживалась Крылова с соавторами [224-227], что привело к развитию семейства методов CAP/EOM-EA-CC для изучения метастабильных состояний с присоединенным электроном. Недавно Бравая с соавторами [228] предложили метод CAP-XMCQDPT2, сочетающий расширенную многоконфигурационную квазивырожденную теорию возмущений с техникой комплексных абсорбирующих потенциалов.

Как обсуждалось выше, характеристики процессов присоединения электрона могут быть успешно оценены в рамках теории одночастичной функции Грина (электронного пропагатора) [1, 41], в частности на уровне приближения ADC(3) [6, 51]. Некоторое время назад для случая дайсоновского варианта этого метода была разработана версия, интегрирующая формализм CAP [10, 229, 230]. Данная разработка, однако, не получила дальнейшего развития и так и не стала практическим инструментом для расчета резонансов из-за трудностей в ее эффективной реализации, вызванных взаимосвязью $(N+1)$ - и $(N-1)$ -электронных частей одноча-

стичной ФГ в подходе на основе уравнения Дайсона. Более перспективным в этом отношении очевидно является обсуждавшийся выше недайсоновский подход nD-ADC, в котором $(N+1)$ - и $(N-1)$ -электронные задачи разделены и для которого имеется возможность формулировки расширенных схем на базе формализма ISR. Такая возможность предлагает элегантный способ введения дополнительных одностичных операторов в схемы nD-ADC, в том числе, и представляющего интерес в контексте данного обсуждения оператора CAP. Данная стратегия, однако, до сих пор не использовалась, и разработка метода CAP/EA-ADC представляла собой, поэтому, одну из задач данной диссертационной работы.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ADC

2.1. Методы IP-ADC и EA-ADC

В спектральном представлении одночастичная функция Грина (электронный пропагатор) может быть записана следующим образом [6, 40, 237-241]:

$$G_{pq}(\omega) = \sum_n \frac{\langle \Psi_0 | c_q^\dagger | \Psi_n^{N-1} \rangle \langle \Psi_n^{N-1} | c_p | \Psi_0 \rangle}{\omega + E_n^{N-1} - E_0^N - i\eta} + \sum_n \frac{\langle \Psi_0 | c_p | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | c_q^\dagger | \Psi_0 \rangle}{\omega + E_0^N - E_n^{N+1} + i\eta}, \quad (1)$$

где $|\Psi_0\rangle$ – точное основное N -электронное состояние системы с энергией E_0^N , c_q и c_q^\dagger – операторы уничтожения и рождения, связанные с хартри-фоковскими одночастичными состояниями $|\varphi_q\rangle$, η – положительная бесконечно малая величина, а суммирование ведется по всем $(N \pm 1)$ -электронным состояниям $|\Psi_n^{N \pm 1}\rangle$ с энергиями $E_n^{N \pm 1}$. Аргументом ФГ в (1) является энергия ω .

Поскольку каждый из двух членов выражения (1) содержит вклады только одного типа, ФГ представляет собой сумму $\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{G}^-(\omega) + \mathbf{G}^+(\omega)$ $(N-1)$ - и $(N+1)$ -электронных частей $\mathbf{G}^-(\omega)$ и $\mathbf{G}^+(\omega)$. Полюсы пропагаторов $\mathbf{G}^-(\omega)$ и $\mathbf{G}^+(\omega)$, взятые с обратным знаком, представляют собой энергии отрыва и присоединения электрона, или потенциалы ионизации (IP) и сродство к электрону (EA), соответственно. Вычеты в полюсах представляют собой т. н. спектроскопические амплитуды:

$$x_{n,p}^- = \langle \Psi_n^{N-1} | c_p | \Psi_0 \rangle \text{ и } x_{n,p}^+ = \langle \Psi_n^{N+1} | c_p^\dagger | \Psi_0 \rangle \quad (2)$$

для $\mathbf{G}^-(\omega)$ и $\mathbf{G}^+(\omega)$, соответственно, которые определяют вероятности соответствующих процессов. В частности, на практике в качестве спектральной интенсивности перехода в состояние $|\Psi_n^{N \pm 1}\rangle$ часто используется величина

$$P_n = \sum_p |x_{n,p}|^2,$$

также называемая "силой полюса" (здесь и далее индексы " \pm " приводятся только там, где это существенно).

Если при построении приближений не используется уравнение Дайсона, (т. н. недайсоновский подход), то части $\mathbf{G}^-(\omega)$ и $\mathbf{G}^+(\omega)$ могут рассматриваться отдельно. При этом их выражение в форме (1) может быть интерпретировано как специальное "диагональное" представление

$$\mathbf{G}^\pm(\omega) = \mathbf{x}^\dagger (\omega - \mathbf{\Omega})^{-1} \mathbf{x}, \quad (3)$$

где $\mathbf{\Omega}$ – диагональная матрица вертикальных энергий переходов

$$\Omega_{nm}^- = -(E_n^{N-1} - E_0^N) \text{ и } \Omega_{nm}^+ = -(E_0^N - E_n^{N+1}), \quad (4)$$

а \mathbf{x} – матрица спектроскопических амплитуд (величина η здесь и далее опущена, так как является несущественной для излагаемых результатов).

В методе ADC постулируется существования общего "недиагонального" представления пропагаторов $\mathbf{G}^\pm(\omega)$ [7]

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{f}^\dagger (\omega - \mathbf{M})^{-1} \mathbf{f}, \quad (5)$$

связанного с диагональным представлением (3) унитарным преобразованием \mathbf{Y} (здесь и далее индексы " \pm " приводятся только там, где это существенно):

$$\mathbf{f}^\dagger \mathbf{Y} \mathbf{Y}^\dagger (\omega - \mathbf{M})^{-1} \mathbf{Y} \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{f} = \mathbf{x}^\dagger (\omega - \mathbf{\Omega})^{-1} \mathbf{x}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что эрмитова матрица "эффективного взаимодействия" \mathbf{M} связана с диагональной матрицей $\mathbf{\Omega}$ уравнением собственные значения

$$\mathbf{M} \mathbf{Y} = \mathbf{Y} \mathbf{\Omega}, \quad \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{Y} = \mathbf{1}, \quad (7)$$

а матрица "эффективных спектроскопических амплитуд" \mathbf{f} связана с матрицей спектроскопических амплитуд \mathbf{x} преобразованием

$$\mathbf{x} = \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{f}. \quad (8)$$

В целом преобразование \mathbf{Y} связывает базис точных $(N \pm 1)$ -электронных состояний $|\Psi_n^{N \pm 1}\rangle$ с базисом "промежуточных состояний" $|\tilde{\Psi}_J^{N \pm 1}\rangle$ [4, 7]:

$$|\Psi_n^{N \pm 1}\rangle = \sum_J Y_{Jn} |\tilde{\Psi}_J^{N \pm 1}\rangle, \quad Y_{Jn} = \langle \tilde{\Psi}_J^{N \pm 1} | \Psi_n^{N \pm 1} \rangle. \quad (9)$$

Приближения IP/EA-ADC для пропагаторов $\mathbf{G}^-(\omega)/\mathbf{G}^+(\omega)$ получаются путем разложения матриц \mathbf{M} и \mathbf{f} в ряд ТВ по остаточному межэлектронному взаимодействию, неучтенному в методе Хартри-Фока (ХФ)

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}^{(0)} + \mathbf{M}^{(1)} + \mathbf{M}^{(2)} + \dots, \quad (10)$$

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}^{(0)} + \mathbf{f}^{(1)} + \mathbf{f}^{(2)} + \dots. \quad (11)$$

Подстановка (10) и (11) в (5) с одновременным разложением знаменателя в ряд приводит к алгебраическому ряду ТВ для $\mathbf{G}(\omega)$. Сравнение членов одного порядка малости в полученном алгебраическом ряду ТВ и хорошо известном ряду ТВ для $\mathbf{G}(\omega)$ по диаграммам Фейнмана-Голдстоуна [1] позволяет найти выражения для поправок $\mathbf{M}^{(i)}$ и $\mathbf{f}^{(i)}$. Суммирование последних до порядка n дает систематические приближенные схемы IP/EA-ADC(n), которые на сегодня получены вплоть до $n = 3$ [7]. Для практических целей наиболее важны уравнения (7) и (8), позволяющие извлекать заключенную в $\mathbf{G}(\omega)$ физическую информацию, благодаря чему вычислительная процедура методов IP/EA-ADC довольно проста в реализации.

Более общий способ построения схем IP/EA-ADC основан на формализме ISR [7], согласно которому

$$M_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I^{N\pm 1} | \hat{H} - E_0^N | \tilde{\Psi}_J^{N\pm 1} \rangle, \quad (12)$$

$$f_{I,\mu}^- = \langle \tilde{\Psi}_I^{N-1} | c_k | \Psi_0 \rangle, \quad (13)$$

$$f_{I,\mu}^+ = \langle \tilde{\Psi}_I^{N+1} | c_a^\dagger | \Psi_0 \rangle. \quad (14)$$

Входящие в выражения (12) и (13) промежуточные состояния строятся из т. н. "коррелированных возбужденных состояний" [4]

$$|\Psi_J^\# \rangle = \hat{C}_J |\Psi_0 \rangle \quad (15)$$

где \hat{C}_J – операторы, генерирующие классы состояний типа "одна дырка" (h), "две дырки одна частица" ($2h-1p$) и т. д. в случае $\mathbf{G}^-(\omega)$, а также "одна частица" (p), "две частицы одна дырка" ($2p-1h$) и т. д. в случае $\mathbf{G}^+(\omega)$. Промежуточные состоя-

ния $|\tilde{\Psi}_J^{N\pm 1}\rangle$ получаются путем ортогонализации различных классов $|\Psi_J^\# \rangle$ друг к другу по методу Грама-Шмидта.

Приближения IP/EA-ADC(n) могут быть получены, если входящие в выражения (12) - (15) основное состояние и его энергия $|\Psi_0\rangle$ и E_0 будут представлены ТВ Меллера-Плессета, а результирующие для \mathbf{M} и \mathbf{f} разложения сгруппированы в соответствии с порядком малости n .

2.2. Методы IP/EA-ADC/ISR

Исключительная полезность концепции ISR проявляется в открываемых ей перспективах создания "расширенных" методов IP/EA-ADC/ISR для расчета свойств конечных состояний с удаленным и присоединенным электроном. Суть такого расширения, недоступного в стандартной пропагаторной теории, заключается в том, что зная явный вид состояний $|\tilde{\Psi}_J^{N\pm 1}\rangle$ и их связь (9) с конечными состояниями $|\Psi_n^{N\pm 1}\rangle$, легко рассчитать ожидаемые значения, а также матричные элементы переходов любых физических величин для $|\Psi_n^{N\pm 1}\rangle$:

$$D_{nm} \equiv \langle \Psi_n^{N\pm 1} | \hat{D} | \Psi_m^{N\pm 1} \rangle = \sum_{IJ} Y_{In}^\dagger \langle \tilde{\Psi}_I^{N\pm 1} | \hat{D} | \tilde{\Psi}_J^{N\pm 1} \rangle Y_{Jm} = \mathbf{Y}_n^\dagger \tilde{\mathbf{D}} \mathbf{Y}_m, \quad (16)$$

где $\tilde{\mathbf{D}}$ – матричное представление оператора \hat{D} в базисе IS:

$$\tilde{D}_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I^{N\pm 1} | \hat{D} | \tilde{\Psi}_J^{N\pm 1} \rangle. \quad (17)$$

Данная величина ("эффективный момент перехода"), после подстановки пертурбативных разложений для $|\tilde{\Psi}_J^{N\pm 1}\rangle$, приобретает вид разложения в ряд

$$\tilde{\mathbf{D}} = \tilde{\mathbf{D}}^{(0)} + \tilde{\mathbf{D}}^{(1)} + \tilde{\mathbf{D}}^{(2)} + \dots \quad (18)$$

который определяет схемы ISR(n). Уравнения ISR для $\tilde{\mathbf{D}}$ вплоть до $n = 2$ были получены в работе [22].

Для случая свойств первого порядка, когда оператор $\tilde{\mathbf{D}}$ одноэлектронный, удобно ввести обобщенную одноэлектронную матрицу плотности ρ :

$$(\rho_{pq})_{nm} = \sum_{IJ} Y_{In}^\dagger (\tilde{\rho}_{pq})_{IJ} Y_{Jm} = \mathbf{Y}_n^\dagger \tilde{\boldsymbol{\rho}}_{pq} \mathbf{Y}_m. \quad (19)$$

где $\tilde{\boldsymbol{\rho}}$ – соответствующая эффективная матрица плотности с элементами

$$(\tilde{\rho}_{pq})_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I^{N\pm 1} | c_p^\dagger c_q | \tilde{\Psi}_J^{N\pm 1} \rangle, \quad (20)$$

имеющая в схемах схемы ISR свое разложение

$$\tilde{\boldsymbol{\rho}} = \tilde{\boldsymbol{\rho}}^{(0)} + \tilde{\boldsymbol{\rho}}^{(1)} + \tilde{\boldsymbol{\rho}}^{(2)} + \dots. \quad (21)$$

Это делает излагаемый подход более универсальным, поскольку матричный элемент любого необходимого оператора теперь может быть легко вычислен с использованием обобщенного аналога стандартного выражения

$$D_{nm} = \text{Tr}(\mathbf{d}\boldsymbol{\rho}_{nm}), \quad (22)$$

где \mathbf{d} – матрица оператора $\hat{D} = \sum_i \hat{d}(i)$ в базисе одноэлектронных состояний с элементами $(\mathbf{d})_{pq} = \langle \varphi_p | \hat{d} | \varphi_q \rangle$.

На практике удобно рассматривать $\boldsymbol{\rho}$ для заданной пары состояний, а также выделить вклад от матрицы плотности основного состояния $\boldsymbol{\rho}_0$:

$$\boldsymbol{\rho}_{nm} = \delta_{nm} \boldsymbol{\rho}_0 + \boldsymbol{\rho}'_{nm}. \quad (23)$$

Тогда, при рассмотрении отдельного конечного состояния n , матрица $\boldsymbol{\rho}'_{nm}$ дает плотностную разность по сравнению с основным исходным состоянием, что позволяет анализировать изменения, происходящие в электронной структуре при соответствующем переходе. Кроме того, в методах IP/EA-ADC $\boldsymbol{\rho}_0$ может быть вычислена с использованием общего выражения

$$\boldsymbol{\rho}_0 = \mathbf{f}^\dagger \mathbf{f}, \quad (24)$$

которое следует из выражений (13). С учетом вышеизложенного, вычисление одноэлектронного свойства (например, дипольного момента) с оператором \hat{D} в состоянии $|\Psi_n^{N\pm 1}\rangle$ может быть выполнено в соответствии с выражением:

$$D_n = D_0 + \text{Tr}(\mathbf{d}\boldsymbol{\rho}'_{nm}), \quad (25)$$

где $D_0 = \text{Tr}(\mathbf{d}\rho_0)$ – ожидаемое значение рассматриваемого свойства в основном N -электронном состоянии $|\Psi_0\rangle$.

Вычислительная процедура методов IP/EA-ADC(n)/ISR(m) сочетает в себе элементы вариационного и пертурбативного подходов. Все имеющиеся здесь величины эрмитовы и компактны. Последнее означает, что учитывается только минимально число классов возбужденных конфигурации, необходимое для последовательного описания характеристик переходов n -м порядке ТВ и свойств в конечных состояний m -м порядке ТВ. Матричные элементы задаются регулярными пертурбативными разложениями по типу ТВ Меллера-Плессета для основного состояния. Все это обеспечивает на каждом уровне теории (n, m) наилучший баланс точности (в смысле порядка ТВ) и вычислительных затрат. Наконец, следует упомянуть, что схемы IP/EA-ADC/ISR обладают свойством размерной согласованности.

$\mathbf{M}_{11}^{(\mu)}$	$\mathbf{M}_{12}^{(\nu)}$	$\mathbf{f}_{1,p}^{(\kappa)}$	$\mathbf{f}_{1,p}^{(\eta)}$	$\tilde{\mathbf{D}}_{11}^{(\mu)}$	$\tilde{\mathbf{D}}_{12}^{(\nu)}$
h.c.	$\mathbf{M}_{22}^{(\lambda)}$	0	$\mathbf{f}_{2,h}^{(\gamma)}$	h.c.	$\tilde{\mathbf{D}}_{22}^{(\lambda)}$

Схема	μ	ν	λ	κ	η	γ
ADC(3)	0, 2, 3	1, 2	0, 1	0, 2, 3	2, 3	1, 2
ADC(2)	0, 2	1	0	0, 2	2	1
ISR(2)	0, 1, 2	0, 1	0			
ISR(0)	0	0	0			

Рисунок 1 – Структура матриц \mathbf{M} , \mathbf{f} и $\tilde{\mathbf{D}}$ в методах IP/EA-ADC и порядок ТВ вкладов в матричные элементы. Индексы 1 и 2 обозначают конфигурации h - и $2h-1p$ -типов в случае IP и p - и $2p-1h$ -типов в случае EA.

В схемах IP/EA-ADC(n)/ISR(m), $n = 2, 3$, $m = 0, 2$ матрицы \mathbf{M} , \mathbf{f} , $\tilde{\mathbf{D}}$ ($\tilde{\rho}$) определены в пространстве конфигураций h - и $2h-1p$ -типа (IP) или p - и $2p-1h$ -типа (EA) и имеют блочную структуру (Рис. 1). В схемах ADC(3) переходы в состоя-

ния, относящиеся к h - и p -типу, описываются в 3-м порядке ТВ, а переходы в состояния $2h-1p$ - и $2p-1h$ -типа – в 1-м порядке ТВ. В схемах ADC(3) характеристики соответствующих переходов описываются во 2-м и 0-м порядке ТВ. Схемы ISR(2) обеспечивают описание свойств состояний первого типа во 2-м порядке ТВ, тогда как состояния второго типа описываются лишь в 0-м порядке ТВ. Схема ISR(0) обеспечивает 0-й порядок описания состояний первого и второго типа. Поскольку вычисления по схемам ISR зависят от результатов предыдущего шага ADC (собственных векторов \mathbf{Y}), можно ожидать некоторого улучшения точности расчетов с увеличением порядка схем ADC, хотя общий теоретический уровень описания определяется наименьшим из порядков (n, m) комбинируемых схем.

2.3. Метод CAP/EA-ADC

Метод комплексного абсорбирующего потенциала (CAP) [9, 10] позволяет в рамках стандартной квантовохимической методологии для L^2 -интегрируемых волновых функций рассчитывать энергии E_R и ширины Γ (времена жизни $\tau = \hbar / \Gamma$) резонансных состояний, которые в рассматриваемом случае являются результатом взаимодействия состояний дискретного спектра $(N+1)$ -электронной системы с континуумом ее состояний, соответствующим распаду на N -электронную подсистему и несвязанный электрон. Более конкретно, целью метода является вычисление комплексной энергии Зигерта для резонанса [9, 10, 242]

$$E = E_R - i \frac{\Gamma}{2}, \quad (26)$$

которая означает, что состояние распадается со временем, как это следует из соответствующей такой записи энергии временной зависимости волновой функции

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i(E_R)t} e^{-(\Gamma/2)t} \Psi(\mathbf{r}). \quad (27)$$

Для этого в методе CAP в гамильтониан системы \hat{H} вводится потенциал $-i\eta\hat{W}$, который абсорбирует расходящуюся часть волновой функции, делая ее L^2 -интегрируемой:

$$\hat{H}' = \hat{H} - i\eta\hat{W}. \quad (28)$$

где параметр η характеризует "силу потенциала". Чаще всего (в том числе, в настоящей работе) потенциал выбирается таким образом, чтобы он был равен нулю в пределах области, где находится основная часть молекулярной волновой функции, но возрастал квадратично, начиная с некоторого смещения d_α за пределами этой области

$$\hat{W} = \sum_{\alpha=x,y,z} \hat{W}_\alpha, \quad \hat{W}_\alpha = \begin{cases} 0, & |r_\alpha| \leq d_\alpha \\ (|r_\alpha| - d_\alpha)^2, & |r_\alpha| > d_\alpha \end{cases}. \quad (29)$$

Теоретически резонансная энергия получается в пределе $\eta \rightarrow 0$. На практике обычный способ нахождения E_R и Γ основан на анализе η -траекторий $E(\eta)$ собственных значений $\hat{H}'(\eta)$ [9]. При этом используется тот факт, что энергия резонансного состояния стабилизируется по мере приближения к оптимальному значению η . В этой области движение по траектории замедляется, и его логарифмическая скорость $\nu(\eta) = |\eta dE(\eta)/d\eta|$ имеет минимум. Наилучшее приближение для резонансной энергии $E(\eta)$ находится в этом минимуме [9].

Содержащему оператор CAP неэрмитовому гамильтониану \hat{H}' в методе EA-ADC соответствует модифицированная матрица \mathbf{M}' :

$$M'_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I^{N+1} | \hat{H} - E_0 - i\eta \hat{W} | \tilde{\Psi}_J^{N+1} \rangle = M_{IJ} - i\eta W_{IJ}, \quad (30)$$

где $W_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I^{N+1} | \hat{W} | \tilde{\Psi}_J^{N+1} \rangle$ – матричный элемент оператора CAP в базисе IS.

В целях уменьшения вычислительных затрат матрица \mathbf{M}' ($\mathbf{M}' = \mathbf{M} - i\eta \mathbf{W}$) может быть спроектирована на подпространство собственных векторов $\{\mathbf{Y}_n\}$ уравнения (7):

$$\tilde{\mathbf{M}}' = \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{M}' \mathbf{Y} = \mathbf{\Omega} - i\eta \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{W} \mathbf{Y}, \quad (31)$$

где $\mathbf{\Omega}$ – диагональная матрица собственных значений матрицы \mathbf{M} .

Формирование $\tilde{\mathbf{M}}'$ требует лишь небольших вычислительных затрат, если набор $\{\mathbf{Y}_n\}$ не слишком велик. Последнее хорошо оправдано, поскольку предыдущий опыт решения подобных задач [9, 10, 242] показал, что небольшого количества $\{\mathbf{Y}_n\}$ достаточно для получения результатов, которые хорошо сходятся к

решениям неспроектированной задачи. Это обстоятельство особенно важно ввиду многократного построения и диагонализации $\tilde{\mathbf{M}}'$ в процессе вычисления η -траекторий. Собственные значения $\mathbf{\Omega}'$, полученные в каждой точке η из решения спроектированного уравнения

$$\tilde{\mathbf{M}}' \mathbf{Z} = \mathbf{\Omega}' \mathbf{Z} \quad (32)$$

имеют смысл энергий Зигерта (26) состояний с присоединенным электроном за вычетом энергии исходного основного N -электронного состояния.

2.4. Релятивистская теория ADC

Общий вид электронного гамильтониана в приближении Борна-Оппенгеймера имеет вид [243]:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{g}(i, j) + \hat{V}_{NN}; \quad \hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (33)$$

где \hat{V}_{NN} - оператор отталкивания ядер. Одноэлектронный гамильтониан $\hat{h}(i)$ включает гамильтониан свободных электронов \hat{h}_0 и электрон-ядерное взаимодействие \hat{V}_{eN} . В нерелятивистском случае гамильтониан свободных электронов - это оператор кинетической энергии, тогда как в релятивистском случае добавляется член массы покоя, например для гамильтониана Дирака-Кулона (DC) [244]:

$$\hat{h}_D = c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + \beta mc^2 + \hat{V}_{eN}, \quad (34)$$

где матрицы $\boldsymbol{\alpha}$ и β – комбинации матриц Паули:

$$\boldsymbol{\alpha}^x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (35)$$

В используемом нерелятивистском приближении двухэлектронный оператор $g(i, j)$ совпадает с обычным оператором кулоновского взаимодействия:

$$\hat{g}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (36)$$

Следует отметить, что в более полных релятивистских приближениях двухэлектронное взаимодействие гораздо сложнее и включает магнитные взаимодействия, а также эффекты запаздывания. При этом мгновенное кулоновское взаимодействие является членом нулевого порядка в разложении по c^{-2} полного лоренц-инвариантного двухэлектронного взаимодействия.

Используемый в данной работе гамильтониан Дирака-Кулона, в общем виде может быть представлен как

$$\hat{H}_{DC} = \sum_{i=1}^N (c(\boldsymbol{\alpha}_i \hat{\mathbf{p}}_i) + \beta_i m_e c^2 + \hat{V}_i^{nuc} \mathbf{1}) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (37)$$

Он обладает существенным отличием от нерелятивистской теории, которое заключается в том, что его спектр не ограничен снизу, т. е. имеются электронные решения как с положительной, так и с отрицательной энергией. Для работы с гамильтонианом (37), как правило, требуется дополнительное условие [245-248], что собственные состояния с отрицательной энергией недоступны. Этого можно избежать с помощью преобразования гамильтониана, называемого проектированием на электронные состояния. Такое проектирование гамильтониана DC на пространство состояний с положительной энергией осуществляется с помощью специального оператора Λ_+ , который ввел Сачер, чтобы ограничить решения в сторону положительной энергии [246, 249-252].

ГЛАВА 3. РАСЧЕТЫ ПО МЕТОДАМ IP/EA-ADC/ISR: АПРОБИРОВАНИЕ И КАЛИБРОВКА

3.1. Программная реализация

В работе выполнена программная реализация схем IP/EA-ADC(n)/ISR(m) вплоть до $n = 3$ и $m = 2$. Для этого были получены приведенные по спине и его проекции ($S = 1/2, 3/2; M_S = 1/2$) уравнения схем IP/EA-ISR, предполагающие, что в начальном состоянии система обладает электронной конфигурацией с закрытой оболочкой, а также использующие стратегию непосредственного представления оператора свойства в базисе IS согласно выражениями (16)-(18). Полученные уравнения были реализованы в виде модулей на языке Фортран, расширяющих программу по методам IP/EA-ADC [8, 231] с интерфейсом к пакету квантовохимических программ Gamess [15, 253], где решаются уравнения ХФ и генерируются матричные элементы необходимых операторов в базисе молекулярных орбиталей (МО). Поскольку приоритетной задачей являлось создание не содержащей ошибок первой рабочей версии программ, при этом применялись наиболее очевидные алгоритмы, которые не всегда отвечают условию максимальной вычислительной эффективности.

Более эффективная версия метода разрабатывалась в группе А. Дройва (Институт научных вычислений Гейдельбергского университета, Германия) на базе программного комплекса Q-Chem [16] при нашем участии в проекте, где созданная нами программа на базе пакета Gamess играла роль действующего прототипа и источника данных сравнения на всех стадиях разработки и отладки. Большая вычислительная эффективность программной реализации методов IP/EA-ADC/ISR на базе Q-Chem обеспечивается за счет применения стратегии построения тензорных интермедиатов при вычислении выражений, содержащих суммирование по орбитальным индексам, а также широкого использования имеющейся в Q-Chem для манипуляций с тензорными данными библиотеки libtensor [254]. Другие преимущества версии методов в Q-Chem состоят в последовательном использовании варианта ISR, сформулированного в терминах одночастичной матрицы плотности согласно выражениям (19)-(25), а также уравнений метода адаптиро-

ванных только по проекции спина ($M_S = 1/2$). Последнее, в частности, делает возможными расчеты систем с открытой оболочкой, начальное состояние которых может быть описано волновой функцией в приближении неограниченного метода ХФ (UHF).

3.2. Детали расчетов

В целях установления точности разработанных схем IP/EA-ADC/ISR и изучения их свойств результаты расчетов сопоставлялись с данными метода полного конфигурационного взаимодействия (FCI). Поскольку расчеты в рамках метода FCI могут быть проведены лишь для небольших молекул, в работе был рассмотрен ряд подходящих по числу электронов систем, являющихся в основном состоянии нейтральными молекулами, радикалами и ионами. В расчетах использовались преимущественно базисы двух- и трех- экспонентного качества, относящиеся к семействам *ss-pVXZ* и *aug-ss-pVXZ* ($X = D, T$) [255, 256] и экспериментальные геометрические параметры [257-259]. В нескольких случаях использовались несколько более компактные двухэкспонентные базисы на основе семейства 6-31G [260–263]. Ниже приводятся подробности расчетов для каждой системы (для краткости данные приводятся для какой-то одной формы, при этом расчеты всех остальных форм, получаемых из исходной путем присоединения или отрыва электрона проводились с теми же параметрами и базисами). Более подробные сведения о всех исходных данных для расчетов могут быть найдены в Приложении, где приведены фрагменты соответствующих выходных файлов FCI-расчетов по программе Gamess, включающие декартовы координаты, базисы в явном виде, а также межъядерные и полные энергии.

Для молекул H_2O , NH_3 и NF использовались базисные наборы 6-31+G* и 6-31G [260–263] на атомах второго периода и водородах, соответственно. Применялись следующие геометрические параметры: $R_{OH} = 0.957 \text{ \AA}$, $\angle HON = 104.5^\circ$ [264]; $R_{NH} = 1.0124 \text{ \AA}$, $\angle HNH = 106.67^\circ$ [261]; $R_{NF} = 0.917 \text{ \AA}$ [258].

В случае радикалов CN^\bullet и NO_2^\bullet использовались базисные наборы 6-31+G и 6-31G, соответственно [260–263], и геометрические параметры: $R_{\text{CN}} = 1.1718 \text{ \AA}$ [258]; $R_{\text{NO}} = 1.1934 \text{ \AA}$, $\angle \text{NON} = 134.1^\circ$ [259].

Для молекул CO и HCN, а также аниона OH^- использовался базис cc-pVDZ [255, 256]. Геометрические параметры были следующие: $R_{\text{CO}} = 2.132 \text{ \AA}$ [258]; $R_{\text{HC}} = 1.064 \text{ \AA}$, $R_{\text{CN}} = 1.156 \text{ \AA}$ [261]; $R_{\text{OH}} = 0.96966 \text{ \AA}$ [258].

В случае молекулы LiH расчеты проводились с базисным набором aug-cc-pVDZ [255, 256], где для описания атома Li применялись ранние версии поляризационных функций для данного атома: 0.00864 (s), 0.00579 (p), 0.1239 (d), 0.0725 (d), доступные из базы данных обмена базисными наборами [266, 267]. Использовалась равновесная длина связи $R_{\text{LiH}} = 1.5957 \text{ \AA}$ [258].

Расчеты NH_2^\bullet проводились с использованием модифицированного базисного набора aug-cc-pVDZ [255, 256] без поляризационных диффузных функций на атомах N и H и следующих геометрических параметров: $R_{\text{NH}} = 1.0245 \text{ \AA}$, $\angle \text{HNN} = 103.34^\circ$ [257].

Для катионов BeH^+ и CH^+ использовался базисный набор aug-cc-pVDZ и были приняты следующие длины связей: $R_{\text{BeH}} = 1.0245 \text{ \AA}$, $R_{\text{CH}} = 1.0245 \text{ \AA}$ [258].

В расчетах CH_2 использовались следующие геометрические параметры: $R_{\text{CH}} = 1.11656 \text{ \AA}$ и $\angle \text{HCH} = 102.4^\circ$ [269]. Применялся базисный набор aug-cc-pVDZ, в котором были отброшены все диффузные функции за исключением функций s-типа.

Расчеты FCI проводились с использованием варианта данного метода, сформулированного в детерминантном базисе [269, 270], который реализован в программе Gamess. В случае CO, HCN, NO_2^\bullet и NO_2^\bullet расчеты FCI оказались практически не осуществимыми (с вычислительной точки зрения). Вместо FCI для этих систем использовался метод конфигурационного взаимодействия (CI) с учетом всех одно-, двух-, трех- и четырехкратного возбуждения (CISDTQ), который может рассматриваться как достаточно хорошая альтернатива FCI. Расчеты CISDTQ проводились с использованием алгоритма ограниченных по заселенности

множественных активных пространств (ORMAS) [269, 270, 271], также реализованного в программе Gamess.

Во всех расчетах использовалось декартово представление d -орбиталей и приближение замороженного остова. Дипольные моменты заряженных состояний даны относительно центра масс [17].

В расчетах IP/EA-ADC(3) были использованы две схемы, различающиеся описанием постоянной части собственной энергии $\Sigma(\infty)$: (а) схема с описанием $\Sigma(\infty)$ на уровне 4-го порядка ТВ в соответствии с т. н. процедурой $\Sigma(4+)$ [8, 17], также называемая далее «стандартной» схемой IP/EA-ADC(3) (в последующих таблицах обозначенная как «3(4+)») и (б) схема с описанием $\Sigma(\infty)$ на уровне 3-го порядка ТВ, также называемая «строгой» схемой IP/EA-ADC(3) (в последующих таблицах обозначенная как «3(3)»). Кроме того, далее рассматриваются также результаты схемы IP/EA-ADC(2) (обозначены в таблицах как «2»). В случае отсутствия специальных уточнений при упоминании схем IP/EA-ADC(3) в дальнейшем предполагается их «стандартный» вариант (см. выше).

Результаты расчетов по методам IP/EA-ADC/ISR и FCI приведены в Табл. 3-6. Кроме того, геометрии и базисные наборы всех расчетов по методам FCI и CISDTQ, а также полный список полученных с их использованием полных энергий и дипольных моментов для рассмотренных систем и их состояний приведены в развернутом виде в Приложении.

3.3. Результаты расчетов

3.3.1. Изучение зависимости от базисного набора

В качестве первой проверки метода IP-ADC/ISR были рассчитаны дипольные моменты основного состояния нескольких нейтральных радикалов (N^\bullet), для которых известны экспериментальные данные (Табл. 1). Для этого рассматривался отрыв электрона от соответствующих анионов с закрытой оболочкой (A^-):

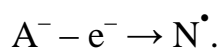


Таблица 1 – Вертикальное сродство к электрону (EA, эВ) и дипольные моменты (μ_0 , Д) в основном состоянии радикалов NH_2^\bullet , OH^\bullet , CN^\bullet , NO_2^\bullet , рассчитанные с использованием метода IP-ADC(3)/ISR(2), исходя из соответствующих анионов.^a Результаты для разных базисных наборов приведены в сравнении с экспериментальными данными.

Базис	NH_2^\bullet (${}^2\text{B}_1$)		OH^\bullet (${}^2\Pi$)		CN^\bullet (${}^2\Sigma^+$)		NO_2^\bullet (${}^2\text{A}_1$)	
	EA	μ_0	EA	μ_0	EA	μ_0	EA	μ_0
сс-pVDZ	-1.20	1.60	-0.45	1.50	2.86	1.42	-0.11	0.45
сс-pVTZ	-0.20	1.62	0.81	1.48	3.59	1.56	0.80	0.44
сс-pVQZ	0.26	1.64	1.41	1.49	3.87	1.64	1.21	0.45
aug-сс-pVDZ	0.71	1.63	2.06	1.44	3.86	1.67	1.37	0.48
aug-сс-pVTZ	0.84	1.61	2.16	1.43	4.01	1.66	1.54	0.49
aug-сс-pVQZ	0.88	1.61	2.21	1.43	4.06	1.68	1.61	0.49
Эксп. ^б	0.77 ^в	1.82 ^г	1.83 ^в	1.66 ^д	3.86 ^в	1.45 ^е	2.27 ^в	0.32 ^ж
Эксп. ^з	0.78 ^и		1.82 ^к		3.82 ^к			

^a Использовались геометрические параметры нейтральных радикалов.

^б Экспериментальные адиабатические EA нейтральных радикалов.

^в [179]. ^г [273]. ^д [274]. ^е [275]. ^ж [276].

^з EA, оцененные как энергии ионизации соответствующих анионов.

^и [272]. ^к [258].

Одновременно рассматривалось также сродство к электрону (EA) нейтральных систем, которое доступно в виде энергий отрыва электрона от соответствующих, и изучалась зависимость от базисного набора. Для этого расчеты были проведены для ряда систематически улучшающихся базисных наборов. Результаты расчетов сопоставлялись с экспериментальными данными [179, 258, 272–276].

Выраженная зависимость от базисного набора наблюдается для значений EA, которые сильно недооцениваются при использовании базисных наборов без диффузных функций. Напротив, рассчитанные дипольные моменты основного состояния (μ_0) хорошо согласуются с экспериментальными данными, и эта тенденция не очень сильно зависит от используемого базисного набора. Даже на уровне сс-pVDZ значения, полученные с помощью IP-ADC/ISR, вполне удовлетворительны, и почти не наблюдается их улучшения при расширении базисного набора или добавления к нему диффузных функций. Этот результат можно объяснить

тем, что основное состояние нейтрального радикала достаточно хорошо описано уже на этом уровне теории.

Дипольные моменты NH_2^\bullet , OH^\bullet и CN^\bullet , рассчитанные с использованием наиболее расширенного базисного набора aug-cc-pVQZ, демонстрируют отклонение в пределах 12–14% от экспериментальных значений. Наблюдаемая для NO_2^\bullet ошибка около 50%, возможно, дает не вполне правильное представление о точности результатов ввиду небольшой величины экспериментального значения, равного 0.32 Д [276]. Абсолютное отклонение рассчитанного значения (0.49 Д) в этом случае составляет всего 0.17 Д.

Значения EA, вычисленные на уровне теории IP-ADC(3)/aug-cc-pVQZ, хорошо согласуются с экспериментальными данными, демонстрируя ошибку около 0.1–0.4 эВ для NH_2^\bullet , OH^\bullet и CN^\bullet . Только в случае NO_2^\bullet обнаружено большее отклонение от экспериментальных данных, равное 0.66 эВ. Однако следует отметить, что теоретические значения относятся к вертикальному присоединению электрона, тогда как экспериментальные значения являются адиабатическими EA, и, следовательно, представленные значения не следует интерпретировать как строгий ориентир.

3.3.2. Создание калибровочного набора данных по методу FCI

В методе полного конфигурационного взаимодействия (FCI) электронная задача решается в рамках линейного вариационного подхода, где искомая волновая функция имеет вид разложения по полному базису, включающему конфигурационные функции, описывающие все возможные распределения электронов по одноэлектронным состояниям. Для заданного орбитального базиса такой подход обеспечивает точное (в смысле учета межэлектронного взаимодействия) решение электронной задачи. Как следствие, результаты FCI используются в квантовой химии для единственно объективного изучения ошибки ("калибровки") приближенных расчетных схем, в которых электронная корреляция учитывается частично.

Исключительная трудоемкость FCI-расчетов позволяет проводить их на сегодня для систем с числом электронов не более 10-12 в случае базисных наборов двухэкспонентного качества. По этой причине известно лишь немного калибровочных наборов данных по методу FCI. Все они широко востребованы и имеют высокую научную значимость. Примером могут служить FCI-расчеты, выполненные для калибровки методов изучения возбужденных состояний [269]. Для состояний с оторванным и присоединенным электроном подобные расчеты в литературе до сих пор отсутствовали.

В этой связи, в целях получения надежных оценок точности развиваемых подходов, в работе были предприняты значительные усилия по генерации достаточного для статистического анализа массива калибровочных данных по методу FCI, включающих энергии переходов в низколежащие состояния с оторванным и присоединенным электроном и дипольные моменты в них, с использованием 13 прототипных молекул и радикалов: BeH^\bullet , CH^\bullet , CH_2 , CN^\bullet , CO , HCN , HF , H_2O , LiH , NH_2^\bullet , NH_3 , NO_2^\bullet , OH^\bullet . При наработке данных принимались во внимание процессы отрыва и присоединения электрона (Табл. 2), где начальное состояние может быть нейтральным (N), ионным (K^+ , A^-), радикальным (N^\bullet), ион-радикальным ($K^+\bullet$, $A^-\bullet$) или возбужденным триплетном ($N^*(T_1)$), что позволяет изучить характеристики развиваемых методов по отношению к подавляющему большинству типов встречающихся на практике переходов с изменением числа электронов.

Таблица 2 – Процессы, рассматривавшиеся при калибровке методов IP/EA-ADC/ISR относительно данных FCI и спиновые характеристики (S , M_s) начального состояния.

S	M_s	IP-ADC/ISR	EA-ADC/ISR
0	0	$N - \bar{e} \rightarrow K^+\bullet$	$N + \bar{e} \rightarrow A^-\bullet$
0	0	$A^- - \bar{e} \rightarrow N^\bullet$	$K^+ + \bar{e} \rightarrow N^\bullet$
1/2	1/2	$N^\bullet - \bar{e} \rightarrow K^+$	$N^\bullet + \bar{e} \rightarrow A^-$
1	1	$N^*(T_1) - \bar{e} \rightarrow K^+\bullet$	$N^*(T_1) + \bar{e} \rightarrow A^-\bullet$
1/2	1/2	$A^-\bullet - \bar{e} \rightarrow N$	$K^+\bullet + \bar{e} \rightarrow N$

В качестве изучаемого свойства первого порядка был выбран дипольный момент, который представляет собой наиболее часто рассчитываемый параметр строения, определяющий электрические свойства, а также характеризующий зарядовое распределение и связанную с последним реакционную способность. В случае конечных состояний, представляющих собой заряженные системы дипольный момент не является хорошо определенной физической величиной, но тем не менее, может быть использован как формальная величина сравнения. Подробности расчетов описаны в разделе 3.2.

Хотя калибровка методов IP/EA-ADC/ISR была осуществлена для всех перечисленных в Табл. 2 процессов и типов начальных и конечных состояний, в диссертации обсуждаются в основном результаты для случая начального состояния с закрытой оболочкой, полученные по программе, разработанной в рамках диссертационной работы. Результаты расчетов сопоставлялись с данными программы из пакета Q-Chem (см. раздел 3.1) в целях взаимного тестирования программ. Отмеченное при этом полное совпадение данных, подтверждает правильность обеих реализаций методов. Результаты калибровки для случая начальных состояний с открытой оболочкой на основе расчетов по программе из пакета Q-Chem более подробно обсуждаются в работах [18, 19].

3.3.3. Результаты калибровки схем IP/EA-ADC/ISR

Как следует из полученных в работе данных на основании рассмотрения 25 переходов в 10 системах (Табл. 3 и 4), средняя абсолютная ошибка (MAE) вертикальных энергий ионизации в случае конечных состояний $1h$ -типа на уровне схемы IP-ADC(3) составляет 0.24 эВ при максимальной абсолютной ошибке 0.61 эВ. Следует отметить, что строгая оценка точности метода ADC(3) для энергий отрыва электрона выполнена впервые, хотя метод ADC(3) в разных вариантах довольно широко применяется на практике. Средняя ошибка схемы IP-ADC(2) значительно больше и составляет 0.76 эВ при максимальном отклонении от данных FCI 1.69 эВ.

Таблица 3 – Сравнение результатов IP-ADC/ISR и FCI для вертикальных энергий ионизации LiH, NH₃, H₂O, HF, CO, HCN (IP, эВ) и дипольных моментов образующихся катион-радикалов (μ^{N-1} , Д).^a Схемы IP-ADC(*n*)/ISR(*m*) обозначены как *n/m*; для схем IP-ADC(3) в скобках указан порядок ТВ вычисления $\Sigma(\infty)$. Абсолютная ($\bar{\Delta}$) и максимальная абсолютная (Δ_{\max}) ошибки относительно FCI (эВ для IP, проценты для μ^{N-1}). Фотоэлектронная интенсивность (*P*).

Начальная молекула и конечное состояние ^b		IP				μ^{N-1}				<i>P</i>
		FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	3(4+)/2
LiH	¹ Σ ⁺									
1 ² Σ ⁺	2σ ⁻¹	7.94	7.77	7.81	7.93	-0.49	-0.49	-0.47	-0.37	0.891
1 ² Π	2σ ⁻² π	19.71	18.81	18.81		3.27	3.28	3.28		0.003
2 ² Σ ⁺	2σ ⁻² σ	19.88	19.02	19.02		7.40	7.40	7.39		0.049
NH ₃ ^b	¹ A ₁									
1 ² A	3a ⁻¹	10.46	10.61	10.57	9.80	1.41	1.33	1.34	1.42	0.924
1 ² E	1e ⁻¹	16.40	16.52	16.50	15.79	2.54	2.50	2.51	2.63	0.931
2 ² A	3a ⁻² a	23.54	26.22	26.22		0.47	1.12	1.11		0.023
2 ² E	3a ⁻² e	25.49	27.09	27.09		2.44	1.95	1.94		0.001
H ₂ O	¹ A ₁									
1 ² B ₁	1b ₁ ⁻¹	12.30	12.56	12.72	11.08	-2.55	-2.44	-2.44	-2.57	0.928
1 ² A ₁	3a ₁ ⁻¹	14.63	14.89	15.04	13.44	-2.12	-2.04	-2.03	-2.09	0.929
1 ² B ₂	1b ₂ ⁻¹	18.97	19.15	19.30	17.99	-3.09	-3.05	-3.05	-3.15	0.937
2 ² B ₁	3a ₁ ⁻¹ 1b ₁ ⁻¹ a ₁	26.88	31.89	31.89		0.55	0.96	0.96		< 0.001
2 ² A ₁	1b ₁ ⁻² a ₁	26.99	32.00	32.00		0.15	0.66	0.69		0.078
HF	¹ Σ ⁺									
1 ² Π	1π ⁻¹	15.93	16.28	16.67	14.24	2.35	2.24	2.21	2.33	0.935
1 ² Σ ⁺	3σ ⁻¹	19.98	20.23	20.58	18.58	2.44	2.41	2.42	2.37	0.940
1 ² Σ ⁻	1π ⁻² σ	32.25	37.72	37.72		-1.92	-2.42	-2.42		< 0.001
1 ² Δ	1π ⁻² σ	34.50	38.88	38.88		-1.77	-2.20	-2.20		< 0.001

Таблица 3 – Продолжение.

Начальная молекула и конечное состояние ^б	IP				μ^{N-1}				P
	FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	3(4+)/2
CO $1^1\Sigma^+$									
$1^2\Sigma^+$ $5\sigma^{-1}$	13.56	13.67	13.38	13.72	2.60	2.88	2.68	2.21	0.903
$1^2\Pi$ $1\pi^{-1}$	16.68	16.67	16.87	16.20	0.27	0.08	-0.19	-0.08	0.911
$2^2\Sigma^+$ $4\sigma^{-1}$	19.39	19.91	20.23	18.22	-0.74	-1.22	-1.41	-1.14	0.800
$2^2\Pi$ $5\sigma^{-2} \pi$	22.96	22.88	22.88		2.27	2.60	2.60		0.004
$1^2\Sigma^-$ $1\pi^{-1} 5\sigma^{-1} \pi$	23.16	21.70	21.70		2.08	2.01	2.01		< 0.001
HCN $1^1\Sigma^+$									
$1^2\Pi$ $1\pi^{-1}$	13.45	13.40	13.25	13.46	-3.38	-3.35	-3.31	-3.48	0.922
$1^2\Sigma^+$ $5\sigma^{-1}$	13.59	14.01	13.90	12.69	-1.67	-1.00	-0.97	-1.48	0.888
$2^2\Sigma^+$ $4\sigma^{-1}$	20.14	20.35	20.22	20.08	-5.87	-6.23	-6.20	-6.07	0.849
$2^2\Pi$ $1\pi^{-2} \pi$	21.35	19.97	19.97		-2.72	-2.17	-2.17		0.002
$\bar{\Delta}^{\text{г}}$		0.22	0.33	0.75		15	25	18	
$\Delta_{\text{max}}^{\text{г}}$		0.52	0.84	1.69		70	172	126	

^а Для CO и HCN показаны результаты расчетов CISDTQ.

^б $(N-1)$ -электронная конфигурация конечного состояния относительно исходной ХФ-конфигурации.

^в Показан модуль дипольного момента из-за вырожденных 2E состояний.

^г Учитываются только переходы с доминирующим $1h$ -характером ($P > 0.6$).

Таблица 4 – Сравнение результатов IP-ADC/ISR и FCI для вертикальных энергий ионизации NH_2^- , OH^- , CN^- , NO_2^- , HCN (IP, эВ) и дипольных моментов образующихся катион-радикалов (μ^{N-1} , Д).^a Схемы IP-ADC(n)/ISR(m) обозначены как n/m ; для схем IP-ADC(3) в скобках указан порядок ТВ вычисления $\Sigma(\infty)$. Абсолютная ($\bar{\Delta}$) и максимальная (Δ_{max}) ошибки относительно FCI (эВ для IP, проценты для μ^{N-1}). Фотоэлектронная интенсивность (P).

Начальный анион и конечное состояние ^b		IP				μ_n^{N-1}				P	
		FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	3(4+)/2	
NH_2^-	$^1\text{A}_1$										
	1^2B_1	1b_1^{-1}	0.31	0.54	0.70	-0.70	2.00	1.90	1.88	2.06	0.897
	1^2A_1	3a_1^{-1}	2.49	2.93	3.09	1.23	1.34	1.26	1.25	1.31	0.898
	1^2B_2	1b_2^{-1}	7.02	7.43	7.63	5.87	2.76	2.76	2.74	2.96	0.900
	2^2A_1	$1\text{b}_1^{-2} \text{a}_1$	7.84	10.26	10.26		-1.67	-2.44	-2.45		0.005
2^2B_1	$3\text{a}_1^{-1} 1\text{b}_1^{-1} \text{a}_1$	7.84	11.63	11.63		-2.04	-0.40	-0.41		0.011	
OH^-	$^1\Sigma^+$										
	$1^2\Pi$	$1\pi^{-1}$	-0.62	-0.42	-0.48	-1.43	1.80	1.48	1.50	1.66	0.935
	$1^2\Sigma^+$	$3\sigma^{-1}$	3.74	3.82	3.80	3.16	1.68	1.75	1.75	1.75	0.943
	$1^2\Sigma^-$	$1\pi^{-2} \sigma$	8.00	11.96	11.96		-2.80	-3.55	-3.55		< 0.001
$1^2\Delta$	$1\pi^{-2} \sigma$	9.68	12.79	12.79		-2.73	-3.36	-3.36		< 0.001	
CN^-	$^1\Sigma^+$										
	$1^2\Sigma^+$	$5\sigma^{-1}$	3.26	3.42 ^d	3.22	2.84	-1.56	-1.89 ^d	-1.83	-0.56	0.890
	$1^2\Pi$	$1\pi^{-1}$	5.11	5.10 ^d	5.02	4.78	0.10	0.19 ^d	0.36	0.33	0.902
	$2^2\Sigma^+$	$4\sigma^{-1}$	6.46	6.93 ^d	7.01	5.58	1.31	2.03 ^d	2.33	0.99	0.828
	$2^2\Pi$	$5\sigma^{-2} \pi$	11.11	11.82 ^d	11.82		-0.42	-0.76 ^d	-0.76		0.001
$1^2\Delta$	$1\pi^{-1} 5\sigma^{-1} \pi$	12.44	11.90 ^d	11.90		-1.20	-2.61 ^d	-2.61		< 0.001	

Таблица 4 – Продолжение.

Начальный анион и конечное состояние ^б	IP				μ_n^{N-1}				P
	FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	3(4+)/2
NO ₂ ⁻ ¹ A ₁									
¹ ² A ₁ 6a ₁ ⁻¹	-0.17	0.17	-0.08	-0.74	0.23	0.36	0.35	-0.04	0.929
¹ ² B ₁ 6a ₁ ⁻² b ₁	2.66	2.87	2.87		0.35	0.65	0.65		0.001
¹ ² B ₂ 4b ₂ ⁻¹	3.32	3.93	3.91	2.31	-0.64	-0.68	-0.76	-0.68	0.841
¹ ² A ₂ 1a ₂ ⁻¹	3.58	3.61	3.61	3.16	-0.87	-0.88	-0.97	-1.02	0.911
² ² B ₂ 1a ₂ ⁻¹ 6a ₁ ⁻¹ b ₁	5.80	5.30	5.30		-0.25	-0.04	-0.04		0.065
$\bar{\Delta}^B$		0.27	0.29	0.77		24	43	44	
Δ_{\max}^B		0.47	0.61	1.27		90	260	230	

^а Для NO₂⁻ показаны результаты расчетов CISDTQ.

^б (N-1)-электронная конфигурация конечного состояния относительно исходной ХФ-конфигурации.

^в Учитываются только переходы с доминирующим 1h-характером ($P > 0.6$).

Средняя ошибка схемы IP-ADC(3)/ISR(2) по отношению к дипольным моментам состояний $1h$ -типа составляет 19% при максимальной ошибке 90%. Столь заметная величина $\bar{\Delta}$ и Δ_{\max} хорошо отражает объективные сложности описания электронного строения состояний с оторванным электроном. Об этом же свидетельствуют $\bar{\Delta}$ и Δ_{\max} (29 и 230%, соответственно), полученные с использованием схемы IP-ADC(2)/ISR(2), которая отличается от предыдущей меньшей точностью расчета матрицы преобразования Y (16) при одинаковом суммарном 2-м порядке описания дипольного момента.

Переходы в состояния $2h-1p$ -типа описываются методом IP-ADC(3) менее удовлетворительно, поскольку $2h-1p$ -конфигурации учитываются здесь лишь в 1-м порядке ТВ. Для данного случая наблюдаются $\bar{\Delta}$ порядка 2-2.5 эВ, тогда как Δ_{\max} может составлять 4 эВ и более. Соответствующие ошибки схемы IP-ADC(3)/ISR(2) в значениях дипольного момента составляют 65 и 340%. В схеме IP-ADC(2) конфигурации $2h-1p$ -типа описываются в 0-м порядке ТВ. Данный уровень теории является тривиальным, поэтому соответствующие данные не приводятся.

Средняя абсолютная ошибка схемы EA-ADC(3) для вертикальных энергий присоединения электрона (Табл. 5 и 6) составляет 0.06 эВ, тогда как максимальная абсолютная ошибка – 0.47 эВ. Приведенные величины $\bar{\Delta}$ и Δ_{\max} учитывают результаты для 34 состояний $1p$ -типа в 10 системах, включающих нейтральные молекулы и катионы с закрытой оболочкой. Также как и в случае схемы IP-ADC(3) они получены впервые. Отличный от Табл. 3 и 4 набор прототипных систем обусловлен в данном случае тем, что основное состояние ряда катионов, соответствующих анионам в Табл. 4, орбитально вырождено. Катионы CN^+ и NO_2^+ не учитывались при обработке данных, так как их основное состояние по данным FCI имеет многоконфигурационный характер, являющийся причиной наблюдающегося для этих систем ухудшения результатов вследствие несовместимости с лежащей в основе схем ADC/ISR невырожденной ТВ. Точность схемы EA-ADC(2)

ожидаемо уступает точности схемы 3-го порядка и характеризуется значениями $\bar{\Delta}$ и Δ_{\max} 0.11 и 0.64 эВ, соответственно.

Для дипольных моментов средняя ошибка схемы EA-ADC(3)/ISR(2) несколько меньше, чем в случае отрыва электрона и составляет 12%, однако, максимальная ошибка при этом, напротив, возрастает до 172% (учитываются только переходы с доминированием $1p$ -характера). Для схемы EA-ADC(2)/ISR(2) обсуждаемые характеристики составляют 18 и 145%, соответственно.

В случае состояний $2p-1h$ -типа точность результатов, как и в случае схемы IP-ADC(3)/ISR(2) падает. Средняя ошибка при этом возрастает до 0.6 эВ для энергий присоединения электрона и 24% для дипольных моментов конечных состояний.

Как уже обсуждалось выше, отрыв электрона от анионов с закрытой оболочкой дает нейтральные радикалы, свойства которых, следовательно, могут быть рассчитаны с использованием методики IP-ADC/ISR (Табл. 1). Эти же радикалы могут, однако, часто быть получены путем присоединения электрона к соответствующим катионам (Табл. 2), что означает, что расчета их свойств также может быть выполнен по методике EA-ADC/ISR. В Табл. 7 проведено сравнение этих двух вариантов расчета на примере систем из Табл. 1. Как хорошо видно из представленных данных, не наблюдается какого либо явного преимущества одного подхода перед другим, а наблюдаемые отличия рассчитанных μ_0 от экспериментальных значений лежат в основном в пределах ожидаемых ошибок и отражают прежде всего упомянутые выше трудности в расчетах CN^\bullet и NO_2^\bullet . Кроме того, следует принимать во внимание уже упомянутую выше некоторую неоднозначность в определении их вертикальных значений.

Таблица 5 – Сравнение результатов EA-ADC/ISR и FCI для вертикальных значений сродства к электрону LiH, CH₂, NH₃, H₂O, HF, CO, HCN (EA, эВ) и дипольных моментов образующихся анион-радикалов (μ^{N+1} , Д). Схемы EA-ADC(n)/ISR(m) обозначены как n/m ; для схем EA-ADC(3) в скобках указан порядок ТВ вычисления $\Sigma(\infty)$. Абсолютная ($\bar{\Delta}$) и максимальная абсолютная (Δ_{\max}) ошибки относительно FCI (эВ для EA, проценты для μ^{N+1}). Интенсивность перехода (P).

Начальная молекула и конечное состояние ^a		EA				μ^{N+1}				P
		FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	3(4+)/2
LiH	¹ Σ^+									
1 ² Σ^+	3 σ	0.30	0.31	0.31	0.28	4.95	4.92	4.95	5.52	0.986
1 ² Π	1 π	-0.31	-0.31	-0.31	-0.32	-4.81	-4.87	-4.87	-4.91	0.997
2 ² Σ^+	4 σ	-0.49	-0.48	-0.49	-0.50	-1.13	-1.04	-0.93	-1.83	0.994
3 ² Σ^+	5 σ	-0.77	-0.77	-0.77	-0.79	-10.96	-11.13	-11.24	-10.60	0.992
2 ² Π	2 π	-1.20	-1.21	-1.22	-1.28	-3.94	-4.03	-4.02	-3.91	0.976
3 ² Π	3 σ 1 π 2 σ^{-1}	-3.48	-3.44	-3.44		5.45	4.28	4.28		0.002
CH ₂	¹ A_1									
1 ² B_1	1b ₁	0.16	0.33	0.28	0.29	3.52	4.71	5.00	1.83	0.581
1 ² A_1	4a ₁	-0.72	-0.73	-0.73	-0.75	6.24	6.24	6.21	6.34	0.995
2 ² B_1	4a ₁ 1b ₁ 3a ₁ ⁻¹	-0.91	-0.52	-0.55	-	3.75	3.02	2.69	-	0.316
1 ² B_2	2b ₂	-1.66	-1.65	-1.65	-1.66	-1.13	-1.01	-1.00	-0.96	0.995
1 ² A_2	1b ₁ 2b ₂ 3a ₁ ⁻¹	-1.66	-1.19	-1.19	-	-2.15	-2.28	-2.28	-	< 0.001
2 ² A_1	5a ₁	-1.98	-1.98	-1.98	-1.98	0.85	1.62	1.66	1.68	0.988
NH ₃ ⁶	¹ A_1									
1 ² A	4a	-0.95	-0.96	-0.96	-0.99	0.98	0.99	1.01	1.03	0.989
1 ² E	2e	-1.94	-1.94	-1.94	-1.95	3.88	3.89	3.89	3.93	0.995

Таблица 5 – Продолжение.

Начальная молекула и конечное состояние ^a		EA				μ^{N+1}				P
		FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	3(4+)/2
H ₂ O	¹ A ₁									
1 ² A ₁	4a ₁	-0.94	-0.95	-0.94	-0.98	1.80	1.82	1.80	1.87	0.991
1 ² B ₂	2b ₂	-1.88	-1.88	-1.88	-1.90	1.50	1.49	1.48	1.52	0.996
2 ² A ₁	5a ₁	-6.27	-6.30	-6.27	-6.34	-3.24	-3.31	-3.29	-3.22	0.984
1 ² B ₁	2b ₁	-6.68	-6.74	-6.71	-6.79	-1.95	-2.44	-2.45	-2.48	0.981
2 ² B ₁	4a ₁ ² 1b ₁ ⁻¹	-7.15	-8.07	-8.07	-	3.38	4.06	4.06	-	0.007
1 ² A ₂	4a ₁ 2b ₂ 1b ₁ ⁻¹	-8.03	-9.09	-9.09	-	4.46	4.82	4.82	-	< 0.001
2 ² B ₂	3b ₂	-8.25	-8.29	-8.27	-8.34	-3.02	-3.17	-3.09	-3.21	0.983
HF	¹ Σ ⁺									
1 ² Σ ⁺	4σ	-0.99	-1.00	-0.99	-1.03	-3.88	-3.89	-3.85	-4.00	0.994
2 ² Σ ⁺	5σ	-7.34	-7.40	-7.31	-7.54	-1.82	-1.79	-1.79	-1.92	0.970
3 ² Σ ⁺	6σ	-8.11	-8.15	-8.09	-8.24	5.36	5.40	5.40	5.48	0.987
1 ² Π	2π	-8.30	-8.33	-8.28	-8.41	2.09	2.14	2.16	2.11	0.990
2 ² Π	4σ ² 1π ⁻¹	-10.66	-11.79	-11.79	-	-6.59	-6.74	-6.74	-	0.001
3 ² Π	4σ 5σ 1π ⁻¹	-14.66	-15.34	-15.34	-	-4.89	-4.43	-4.43	-	< 0.001
CO ^b	¹ Σ ⁺									
1 ² Π	2π	-3.62	-3.42	-3.54	-3.37	-2.30	-2.14	-1.96	-2.41	0.941
1 ² Σ ⁺	6σ	-9.86	-9.78	-9.80	-9.72	-2.55	-2.41	-2.12	-2.83	0.958
1 ² Δ	2π ² 5σ ⁻¹	-11.15	-10.86	-10.86	-	-1.08	-0.54	-0.54	-	0.003
1 ² Σ ⁻	2π ² 5σ ⁻¹	-11.36	-11.71	-11.71	-	-1.10	-0.62	-0.62	-	0.031
2 ² Π	2π ² 1π ⁻¹	-12.68	-12.23	-12.23	-	-4.28	-5.19	-5.19	-	0.003

Таблица 5 – Продолжение.

Начальная молекула и конечное состояние ^a		EA				μ^{N+1}				P
		FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	3(4+)/2
HCN ^b	¹ Σ^+									
1 ² Σ^+	6 σ	-4.41	-4.41	-4.48	-4.04	5.65	5.85	5.86	5.67	0.967
1 ² Π	2 π	-4.68	-4.21	-4.32	-4.12	-1.34	-1.58	-1.59	-1.57	0.929
2 ² Σ^+	7 σ	-8.90	-8.46	-8.52	-8.26	-0.92	-0.94	-1.00	-0.91	0.961
3 ² Σ^+	6 σ 2 π 1 π^{-1}	-11.74	-10.72	-10.72	-	6.59	8.17	8.17	-	0.005
2 ² Π	2 π^2 1 π^{-1}	-11.77	-10.39	-10.39	-	-0.82	-1.16	-1.16	-	0.003
$\bar{\Delta}^{\Gamma}$			0.06	0.05	0.12		8	10	12	
Δ_{\max}^{Γ}			0.47	0.38	0.64		91	95	98	

^a (N+1)-электронная конфигурация конечного состояния относительно исходной XФ-конфигурации.

^b Показан модуль дипольного момента из-за вырожденных ²E состояний.

^b Для CO и HCN показаны результаты расчетов CISDTQ.

^г Учитываются только переходы с доминирующим 1p-характером ($P > 0.6$).

Таблица 6 – Сравнение результатов EA-ADC/ISR и FCI для вертикальных значений сродства к электрону NH_2^+ , CN^+ , NO_2^+ , VeH^+ , CH^+ (EA, эВ) и дипольных моментов образующихся анион-радикалов (μ^{N+1} , Д). Схемы EA-ADC(n)/ISR(m) обозначены как n/m ; для схем EA-ADC(3) в скобках указан порядок ТВ вычисления $\Sigma(\infty)$. Абсолютная ($\bar{\Delta}$) и максимальная абсолютная (Δ_{\max}) ошибки относительно FCI (эВ для EA, проценты для μ^{N+1}). Интенсивность перехода (P).

Начальный катион и конечное состояние ^a		EA				μ^{N+1}				P
		FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	3(4+)/2
NH_2^+	$^1\text{A}_1$									
$1\ ^2\text{B}_1$	1b_1	12.20	12.30	12.21	12.52	2.00	2.12	2.12	2.16	0.913
$1\ ^2\text{A}_1$	$1\text{b}_1^2\ 3\text{a}_1^{-1}$	10.02	9.27	9.27	-	1.34	1.81	1.81	-	0.005
$1\ ^2\text{B}_2$	$1\text{b}_1^2\ 1\text{b}_2^{-1}$	5.49	4.18	4.17	-	2.76	3.45	3.45	-	0.015
$2\ ^2\text{B}_1$	$1\text{b}_1\ 4\text{a}_1\ 3\text{a}_1^{-1}$	4.67	5.06	5.06	-	-2.04	-2.30	-2.30	-	0.001
$2\ ^2\text{A}_1$	4a_1	4.67	4.69	4.69	4.66	-1.67	-1.65	-1.69	-1.78	0.984
$2\ ^2\text{B}_2$	2b_2	3.00	3.01	3.01	3.00	-1.48	-1.36	-1.36	-1.42	0.976
CN^+	$^1\Sigma^+$									
$1\ ^2\Sigma^+$	5σ	13.08	15.45	14.70	14.76	-1.56	-2.38	-3.35	-0.34	0.884
$1\ ^2\Pi$	$5\sigma^2\ 1\pi^{-1}$	11.23	14.45	14.45	-	0.10	1.63	1.62	-	0.006
$2\ ^2\Sigma^+$	$5\sigma^2\ 4\sigma^{-1}$	9.88	11.99	11.91	-	1.31	2.52	2.29	-	0.092
$2\ ^2\Pi$	2π	5.23	6.72	6.34	5.46	-0.42	-0.77	-3.18	0.77	0.864
NO_2^{+6}	$^1\text{A}_1$									
$1\ ^2\text{A}_1$	6a_1	10.84	11.75	11.24	11.12	0.23	0.59	1.02	-0.17	0.918
$1\ ^2\text{B}_1$	2b_1	8.02	9.28	8.60	8.31	0.35	0.75	1.24	0.11	0.919
$1\ ^2\text{B}_2$	$6\text{a}_1^2\ 4\text{b}_2^{-1}$	7.35	9.17	9.17	-	-0.64	-1.34	-1.34	-	< 0.001
$1\ ^2\text{A}_2$	$6\text{a}_1^2\ 1\text{a}_2^{-1}$	7.09	8.71	8.71	-	-0.87	-1.49	-1.49	-	0.001

Таблица 6 – Продолжение.

Начальный катион и конечное состояние ^a		EA				μ^{N+1}				<i>P</i>
		FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	FCI	3(4+)/2	3(3)/2	2/2	3(4+)/2
BeH ⁺	¹ Σ ⁺									
1 ² Σ ⁺	3σ	8.29	8.31	8.32	8.25	-0.23	-0.25	-0.23	0.02	0.965
1 ² Π	1π	5.77	5.77	5.77	5.62	-2.26	-2.41	-2.41	-2.35	0.954
2 ² Σ ⁺	4σ	2.78	2.73	2.74	2.72	0.85	2.31	2.52	2.08	0.939
3 ² Σ ⁺	3σ ² 2σ ⁻¹	2.67	2.90	2.90	-	4.39	3.46	3.45	-	0.159
2 ² Π	2π	1.87	1.87	1.87	1.85	-2.24	-2.33	-2.35	-2.40	0.992
3 ² Π	3σ 1π 2σ ⁻¹	0.93	0.79	0.79	-	1.74	2.05	2.06	-	0.189
1 ² Δ	1δ	0.01	-0.03	-0.02	-0.07	-1.62	-1.58	-1.61	-1.93	0.703
CN ⁺	¹ Σ ⁺									
1 ² Π	1π	10.42	10.63	10.57	10.44	1.37	1.49	1.49	1.59	0.918
1 ² Δ	1π ² 3σ ⁻¹	7.41	7.48	7.48	-	0.83	1.07	1.07	-	0.004
1 ² Σ ⁻	1π ² 3σ ⁻¹	7.10	6.54	6.54	-	1.21	1.03	1.03	-	0.013
1 ² Σ ⁺	1π ² 3σ ⁻¹	6.38	6.45	6.45	-	0.86	1.29	1.29	-	< 0.001
2 ² Σ ⁺	4σ	4.05	4.08	4.10	4.05	-3.77	-3.77	-3.86	-4.12	0.980
$\bar{\Delta}^B$			0.05	0.03	0.07		22	24	33	
Δ_{\max}^B			0.21	0.15	0.32		172	196	145	

^a (N+1)-электронная конфигурация конечного состояния относительно исходной XΦ-конфигурации.

^b Для NO₂⁺ показаны результаты расчетов CISDTQ.

^B Учитываются только переходы с доминирующим 1*p*-характером (*P* > 0.6). Результаты для CN⁺ и NO₂⁺ исключены из статистики, поскольку, согласно расчетам FCI, основное состояние здесь имеет многоконфигурационный характер. В такой ситуации ТВ с одной исходной конфигурацией, лежащая в основе ADC/ISR, является неприменимой.

Таблица 7 – Вертикальные энергии присоединения (ЕА, эВ) и отрыва (IP, эВ) электрона, а также дипольные моменты в основном состоянии (μ_0 , Д) нейтральных радикалов, рассчитанные с использованием методов IP/EA-ADC(3)/ISR(2) и базиса aug-cc-pVDZ, в сравнении с экспериментальными данными [273-276, 179, 258].

Радикал	Метод	ЕА	IP	μ_0
NH_2^\bullet (${}^2\text{B}_1$)	IP-ADC/ISR	0.71		1.63
	EA-ADC/ISR		12.44	1.88
	Эксп.	0.77	12.0	1.82
CN^\bullet (${}^2\Sigma^+$)	IP-ADC/ISR	3.86		1.67
	EA-ADC/ISR		15.44	1.87
	Эксп.	3.86	14.1	1.45
NO_2^\bullet (${}^2\text{A}_1$)	IP-ADC/ISR	1.37		0.48
	EA-ADC/ISR		11.69	0.46
	Эксп.	2.27	11.23	0.32
OH^\bullet (${}^2\Pi$)	IP-ADC/ISR	2.06		1.44
	Эксп.	1.83		1.66

ГЛАВА 4. РАСЧЕТЫ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПО МЕТОДУ CAP/ADC

4.1. Программная реализация

Программная реализация метода CAP/EA-ADC осуществлялась с использованием стандартного и разработанного ранее программного обеспечения. В качестве основы использовался квантовохимический программный комплекс Gamess [253], информация из которого передается через специальный интерфейс (данные ХФ-расчетов, матричные элементы операторов межэлектронного взаимодействия и дипольного момента в базисе молекулярных орбиталей). Новые модули, реализующие метод CAP/EA-ADC были встроены в пакет программ для расчетов в недайсоновских приближениях ADC(2) и ADC(3) для электронного пропагатора (разработка Иркутского государственного университета, ИрИХ СО РАН и Гейдельбергского университета, Германия), частью которого являются программа по методу EA-ADC/ISR и разработанная в рамках диссертационной работы программа для вычисления матриц одноэлектронных операторов на уровне схемы ISR(2). Матричные элементы оператора CAP $W_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{W} | \varphi_j \rangle$ (где оператор \hat{W} определен в уравнении (29)) в базисе молекулярных орбиталей, подаваемые на вход модулю ISR(2), рассчитываются по отдельной программе (разработка Гейдельбергского университета, Германия). Кроме того, была разработана программа, осуществляющая формирование и решение задачи на собственные значения в соответствии с уравнением (32) для серии значений η из заданного интервала с определенным шагом. Код был разработан независимо и параллельно с реализацией того же метода [19] в программе Q-Chem [16], и эти две реализации были проверены относительно друг друга.

Таким образом, расчет по методу CAP/EA-ADC с использованием описанного выше программного обеспечения складывается из следующих этапов:

1. Расчет электронной структуры основного состояния молекулы по программе Gamess на уровне метода ХФ (нулевое приближение для метода EA-ADC/ISR).

2. Расчет матричных элементов оператора CAP в базисе найденных на первом шаге молекулярных орбиталей.

3. Расчет анионных состояний молекулы по схеме EA-ADC(n) требуемого уровня n .

4. Отбор на основе анализа рассчитанных энергий присоединения электрона и волновых функций состояний, которые могут описывать резонансы, и формирование подпространства собственных векторов матрицы \mathbf{M} .

5. Расчет матрицы $\tilde{\mathbf{D}}(\hat{W})$ (уравнения (16) и (17) для случая $\hat{D} \equiv \hat{W}$) оператора CAP в базисе ISR по схеме ISR(m) нужного уровня m и проектирование матрицы $\tilde{\mathbf{D}}(\hat{W})$ на подпространство отобранных собственных векторов.

6. Построение матрицы $\tilde{\mathbf{M}}'$ в соответствии с уравнением (31) для различных значений η и решение уравнений (32) с сохранением рассчитанных комплексных энергий Ω' для группы изучаемых состояний в отдельном файле.

7. Построение и анализ траекторий по полученным Ω' , нахождение точек стабилизации и определение параметров резонансов.

4.2. Детали расчетов

Расчеты резонансных состояний $^2\Pi_g$ аниона N_2^- и $^2\Pi$ аниона CO^- проводились с теми же геометрическими параметрами, что и расчеты этих систем по методу CAP/EOM-CCSD [224], где использовались равновесные длины связей основного состояния нейтральных молекул N_2 и CO (1.0975 и 1.128 Å, соответственно) [258]. В расчетах использовались базисные наборы aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ [255, 256, 265], дополненные тремя диффузионными s - и p -функциями с такими же экспонентами, как в [224]. Также применялось декартово представление d -базисных функций.

Параметры d_x , d_y и d_z в уравнении (21), определяющие размер «потенциального ящика», были выбраны равными 2.5, 2.5 и 3.5 ат. ед., соответственно, в случае N_2^- и 2.0, 2.0 и 5.0 ат. ед., соответственно, в случае CO^- . Параметр η варьировался от 10^{-8} до 10^{-1} ат. ед. с экспоненциально возрастающим шагом. Все расчеты

проводились с использованием описанного выше программного обеспечения, интегрированного с программой Gamess [253].

Во всех расчетах CAP рассматривался на максимальном доступном на сегодня уровне теории ISR(2), тогда как порядок схем ADC [7, 8] варьировался: применялись схемы строгого второго порядка, расширенного второго порядка и третьего порядка (EA-ADC(2), EA-ADC(2)x и EA-ADC(3), соответственно).

Размерность проекционного подпространства в случае молекулы N₂ равнялась 600. Во всех остальных случаях размерность ограничивалась 200, что обосновано серией дополнительных вычислений с разными размерностями (см. ниже).

В задаче расчета характеристик резонансного состояния ²Π_g аниона ацетилена и потенциальных кривых с учетом и без учета CAP использовалась равновесная геометрия молекулы ацетилена, определенная параметрами R(CC) = 1.20298 Å и R(CH) = 1.06301 Å, при этом длина связи C≡C варьировалась от 1.05 Å до 1.6 Å [224].

Определение наиболее подходящего базисного набора для построения потенциальной кривой молекулы C₂H₂ оказалось нетривиальной задачей, так как он должен одновременно удовлетворять четырем параметрам. Во-первых, базисный набор должен быть достаточно большим и иметь набор дополнительных диффузных функций, что является необходимым условием физически-верного описания метастабильного состояния. Во-вторых, базисные функции должны располагаться строго на атомах для корректного решения задачи построения потенциальной кривой. Альтернативный способ расположения диффузных функций в центре молекулярной системы обеспечивает достаточную точность расчета энергии и ширины резонансного состояния только в точке равновесной геометрии. В-третьих, базисный набор должен содержать как можно меньший процент линейных зависимостей, что в значительной степени нарушается с ростом количества дополнительных диффузных функций. В-четвертых, необходимо учитывать расчетные способности компьютера, так как число базисных функций влияет на степень вычислительных затрат.

В результате анализа результатов, полученных с применением различных базисных наборов и дополнительных диффузных функций, было решено описывать атомы водорода с помощью базисного набора aug-cc-pVTZ [255, 256, 265] без дополнительных функций, а атомы углерода базисом cc-pVTZ [255] с дополнительными функциями, коэффициенты которых 0.0514 (*s*), 0.021 (*s*), 0.010 (*s*), 0.0440 (*p*), 0.016 (*p*) и 0.008 (*p*).

Параметры d_x , d_y и d_z в уравнении (21), определяющие геометрию "потенциального ящика", для молекулы ацетилена были выбраны равными 3.2, 3.2 и 6.35 ат. ед., соответственно. Данные параметры были определены так же, как в работе [224]. Параметр η варьировался в интервале от 10^{-8} до 10^{-1} ат. ед., в котором с экспоненциальным шагом было рассчитано 400 точек.

4.3. Расчет характеристик N_2^- и CO^-

Низколежащие π^* -резонансы N_2^- [9, 209, 224, 277-282] и CO^- [221, 224, 225, 283] относятся к наиболее изученным метастабильным анионным состояниям. Это делает их удобными тестовыми системами для опробования любого нового метода электронной структуры для расчета резонансов [225].

Основными задачами здесь были – проверка общей работоспособности метода, оценка точности по отношению к экспериментальным данным и другим теоретическим методам расчета параметров резонансных состояний, а также выяснение влияния различных факторов методологии расчета на сходимость результата. В частности, была изучена зависимость результатов расчета от уровня приближения ADC, базисного набора, размерности подпространства в методе проецирования на подпространство и размеров «потенциального ящика».

Результаты CAP/EA-ADC для резонанса 2P_g в N_2^- показаны в Табл. 8, 9, 11, 12. Результаты для резонанса 2P в CO^- приведены в Табл. 10. На Рис. 2-8 представлены примеры η -траекторий. Параметры резонанса обсуждаются в терминах положений резонанса, представленных энергиями сродства к электрону E_{A_R} и ширинами Γ , полученными из собственных значений уравнения (25): $\Omega' = E_{A_R} - i\Gamma/2$.

Уровень расчета электронной структуры (учет эффектов электронной корреляции) является одним из важнейших факторов для получения надежных результатов для систем с избыточным электроном. В расчетах ADC он определяется порядком n теории возмущений для используемой схемы ADC. В связи с этим в работе была изучена зависимость результатов расчета параметров резонансного состояния ${}^2\Pi_g(\pi^*)$ аниона N_2^- от уровня схемы ADC. В частности, как было указано выше, сравнивались схемы ADC третьего порядка EA-ADC(3), расширенного второго порядка EA-ADC(2)x и точного второго порядка EA-ADC(2). Полученные данные приведены в Табл. 8 в сопоставлении с экспериментальными данными [224, 284]. Соответствующие η -траектории представлены на Рис. 2.

Таблица 8 – Положения E_{A_R} (эВ), ширины Γ (эВ) и оптимальное значение параметра η (η_{opt} , ат. ед.) в точке резонанса ${}^2\Pi_g$ аниона N_2^- , рассчитанные с использованием различных схем CAP/EA-ADC и базисного набора aug-cc-pVDZ+3s3p в сравнении с экспериментальными данными.

Метод	E_{A_R}	Γ	η_{opt}
CAP/EA-ADC(2)	2.78	0.41	0.0050
CAP/EA-ADC(2)x	2.37	0.36	0.0038
CAP/EA-ADC(3)	2.54	0.40	0.0042
Эксп. ^a	2.32	0.41	

^a Экспериментальные данные [284], цитированные в [224].

Как видно из представленных данных, хорошее согласие с экспериментом по положениям и ширинам резонансов достигается на уровне схем CAP/EA-ADC(3) и CAP/EA-ADC(2)x. Практически идеальное согласие с экспериментом получено на уровне EA-ADC(2)x, однако, этот результат, конечно, отчасти случаен. Отклонение от экспериментального значения ~ 0.2 эВ, наблюдаемое на уровне схемы EA-ADC(3), выглядит более реалистичным. Можно видеть, что ширина резонанса меньше зависит от уровня схемы EA-ADC и во всех случаях очень хорошо согласуется с экспериментальным значением.

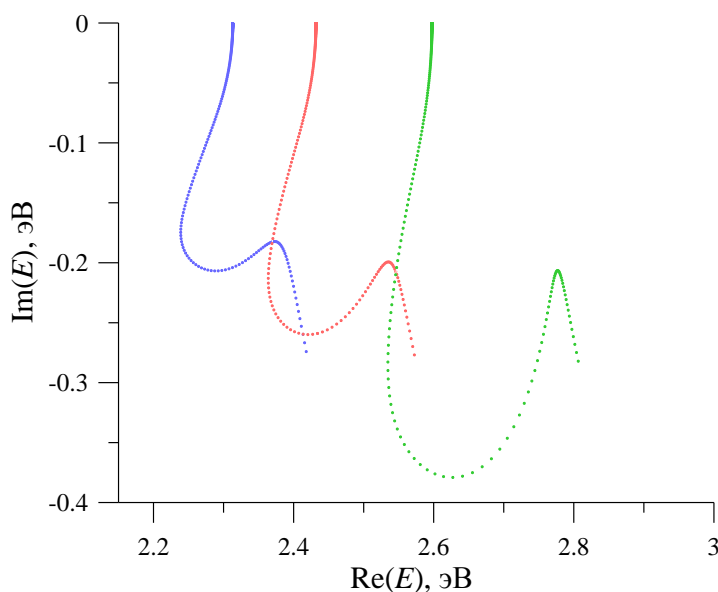


Рисунок 2 – η -Траектории для ${}^2\Pi_g$ резонанса N_2^- , рассчитанные по схемам CAP/EA-ADC(2), CAP/EA-ADC(2)x и CAP/EA-ADC(3) с базисным набором aug-cc-pVDZ+3s3p (показаны зеленым, синим и красным цветом, соответственно).

Таблица 9 – Положения EA_R (эВ), ширины Γ (эВ) и оптимальное значение параметра η (η_{opt} , ат. ед.) в точке резонанса ${}^2\Pi_g$ аниона N_2^- , рассчитанные с использованием метода CAP/EA-ADC(3) с базисными наборами aug-cc-pVDZ+3s3p и aug-cc-pVTZ+3s3p в сравнении с результатами CAP/EOM-EA-CCSD/aug-cc-pVTZ+3s3p и экспериментальными данными.

Метод	EA_R	Γ	η_{opt}
CAP/EA-ADC(3)/aug-cc-pVDZ+3s3p	2.53	0.40	0.0043
CAP/EA-ADC(3)/aug-cc-pVTZ+3s3p	2.35	0.35	0.0034
CAP/EOM-EA-CCSD/aug-cc-pVTZ+3s3p ^a	2.61	0.40	0.0040
Эксп. ^b	2.32	0.41	

^a Результат без поправки, оцененный из оригинальной η -траектории [224].

^b Экспериментальные данные [284], цитируемые в [224].

Исследование зависимости результатов CAP/EA-ADC(3) от используемого базисного набора проводилось для резонансных анионных состояний обеих молекул N_2 и CO с использованием базисных наборов aug-cc-pVDZ+3s3p и aug-cc-pVTZ+3s3p.

В Табл. 9 представлены данные для резонансного состояния $^2\Pi_g$ аниона N_2 . Как можно видеть, расширение базисного набора от двухэкспонентного до трехэкспонентного уровня значительно улучшает положение резонанса, но почти не влияет на его ширину. Поскольку оба базисных набора дополнены довольно большими диффузионными частями, то относительно ширины может быть уже достигнута достаточная сходимость, и они больше не реагируют на улучшение базиса.

В Табл. 9 показаны также результаты расчетов CAP/EOM-EA-CCSD [224], выполненных с базисным набором cc-pVTZ+3s3p. Этот расчет дает несколько менее точную оценку положения резонанса, но практически ту же ширину, как и в наших расчетах. Здесь следует отметить, что результаты CAP/EOM-EA-CCSD [224], показанные в Табл. 9, получены с использованием того же набора параметров CAP и относятся к тому же (основанному на логарифмической скорости) подходу для идентификации энергии резонанса. Результаты, полученные в [224] с использованием поправок первого порядка и скорректированных траекторий, не показаны, так как они сделали бы наше сравнение менее строгим. С другой стороны, строгое сравнение двух наборов результатов очень желательно в данном контексте, поскольку мы сравниваем здесь два теоретически подобных метода (EA-ADC(3) и EOM-EA-CCSD) и ожидаем, что их результаты покажут ярко выраженное сходство. Это действительно происходит, что хорошо демонстрируют данные в Табл. 9.

В случае $^2\Pi$ резонанса CO^- (Табл. 10) результаты CAP/EA-ADC(3), полученные с базисным набором aug-cc-pVTZ+3s3p, несколько сильнее отличаются от экспериментальных данных, чем в случае $^2\Pi_g$ резонанса N_2^- , но демонстрируют значительно более высокую точность в оценке положения резонанса, чем при использовании базисного набора aug-cc-pVDZ+3s3p. Наши расчеты предсказывают

положение резонанса при 1.95 эВ, что переоценивает экспериментальный результат на ~ 0.45 эВ. Подобные проблемы можно увидеть в расчетах CAP/EOM-EA-CCSD, которые предсказывают значение E_{A_R} 2.14 эВ. Оба теоретических метода предсказывают близкие ширины резонанса (0.63 и 0.69 эВ, соответственно), которые попадают в диапазон экспериментальных оценок 0.40-0.80 эВ [16, 284-286], но недостаточно хорошо согласуются с любым из индивидуальных значений (Табл. 10).

Таблица 10 – Положения E_{A_R} (эВ), ширины Γ (эВ) и оптимальное значение параметра η (η_{opt} , ат. ед.) в точке резонанса ${}^2\Pi$ резонанса CO^- , рассчитанные с использованием метода CAP/EА-ADC(3) с базисными наборами aug-cc-pVDZ+3s3p и aug-cc-pVTZ+3s3p в сравнении с результатами CAP/EOM-EА-CCSD/aug-cc-pVTZ+3s3p и экспериментальными данными.

Метод	E_{A_R}	Γ	η_{opt}
CAP/EА-ADC(3)/aug-cc-pVDZ+3s3p	2.12	0.66	0.0024
CAP/EА-ADC(3)/aug-cc-pVTZ+3s3p	1.95	0.63	0.0020
CAP/EOM-EА-CCSD/aug-cc-pVTZ+3s3p ^a	2.14	0.69	0.0020
Эксп.	1.50 ^b	0.40 ^b , 0.75 ^b , 0.80 ^г	

^a Результат без поправки, оцененный из оригинальной η -траектории [224].

^b Экспериментальные данные [285], цитируемые в [224, 225].

^b Экспериментальные данные [286], цитируемые в [287].

^г Экспериментальные данные [288], цитируемые в [287].

Поскольку ситуация существенно не улучшается в скорректированных расчетах CAP/EOM-EА-CCSD, которые также используют базисные наборы большего размера [225], реальная проблема может оказаться на стороне эксперимента, поскольку получение резонансных характеристик из молекулярных измерений – трудная задача, осложненная, в частности, ядерной динамикой [225].

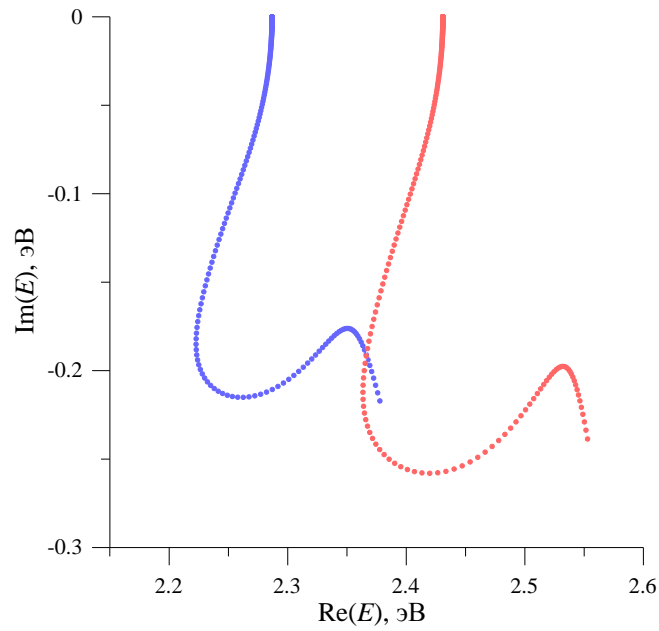


Рисунок 3 – η -Траектории резонансного состояния ${}^2\Pi_g$ аниона N_2^- , рассчитанные по методу CAP/EA-ADC(3) в базисах aug-cc-pVTZ+3s3p и aug-cc-pVDZ+3s3p (обозначено синим и красным цветом, соответственно).

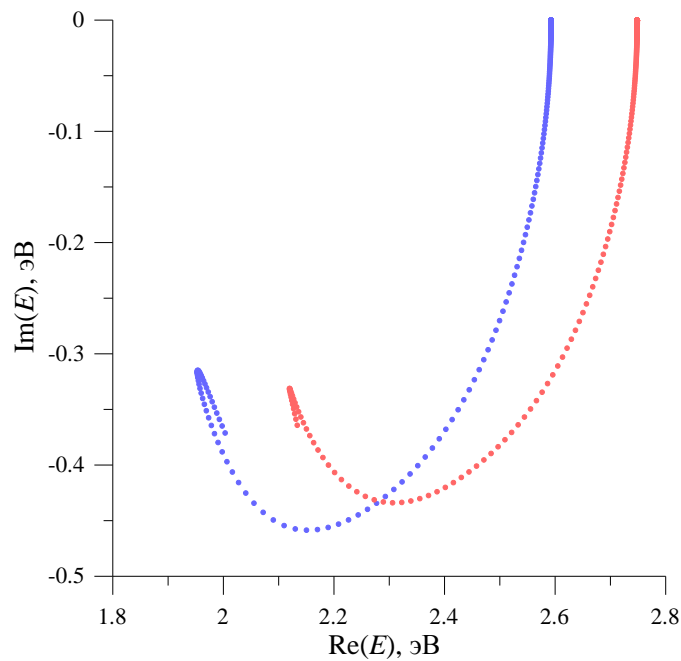


Рисунок 4 – η -Траектории резонансного состояния ${}^2\Pi$ аниона CO^- , рассчитанные по методу CAP/EA-ADC(3) в базисах aug-cc-pVTZ+3s3p и aug-cc-pVDZ+3s3p (обозначено синим и красным цветом, соответственно).

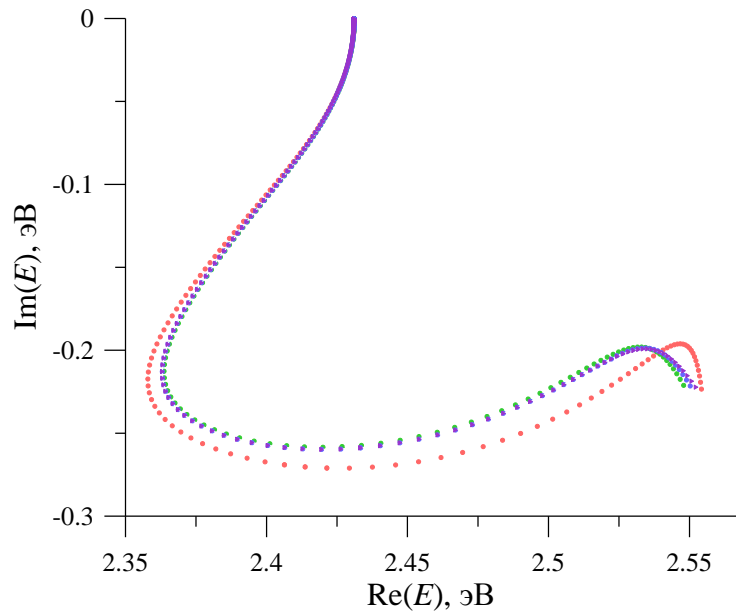


Рисунок 5 – η -Траектории резонансного состояния ${}^2\Pi_g$ аниона N_2^- , рассчитанные по методу CAP/EA-ADC(3)/aug-cc-pVDZ+3s3p для размерностей подпространства 40, 200, 400 и 600 (показаны красным, зеленым, синим и фиолетовым цветом, соответственно).

На Рис. 3 и 4 представлены примеры η -траекторий для анионов N_2^- и CO^- , демонстрирующие значительное различие в предсказании положения резонанса при использовании различных базисных наборов, а также меньшую зависимость ширины резонанса от выбранного базиса.

Так как матрица \mathbf{M} имеет очень большую размерность, то ее полная диагонализация, как и диагонализация ее комплексного аналога, не представляется возможной. На практике, поэтому, используются итерационные процедуры типа метода Дэвидсона, позволяющие находить некоторое число собственных векторов и собственных значений симметричной вещественной или комплексной матрицы общего вида, соответственно. В случае комплексной матрицы схема метода Дэвидсона более сложна, и от нее нельзя ожидать столь же хорошей сходимости, что и в случае вещественного варианта метода. Для того, чтобы не использовать комплексный вариант метода Дэвидсона, в работе использовалось приближение, в соответствии с которым, комплексная матрица \mathbf{M}' проецируется на подпростран-

ство некоторого небольшого числа собственных векторов (24), в результате чего решается приближенная задача для матрицы $\tilde{\mathbf{M}}$ значительно меньшей размерности (25). Поскольку последствия введения приближения проектирования на подпространство оставались не вполне понятными, представлялось необходимым выяснить зависимости точности результатов от размерности подпространства.

На Рис. 5 представлены траектории энергии Зигерта резонансного состояния $^2\Pi_g$ аниона N_2^- для значений подпространства 40, 200, 400 и 600. На графике хорошо видна область сравнительно медленного изменения энергии в окрестности 2.53-2.55 эВ по вещественной оси и в окрестности -0.2 эВ по мнимой оси, что указывает на стабилизацию траектории в этой области.

Более подробно полученные в расчетах данные представлены в Табл. 11, из которой видно, что в рассматриваемом случае размерность подпространства существенно влияет на значения результатов. В частности, для 200-600 собственных векторов при общей размерности секулярной матрицы \mathbf{M} в методе ADC порядка 30 000 уже могут быть получены результаты, имеющие точность, достаточную для решения большинства прикладных задач (E и Γ являются сошедшимися до 10^{-3} эВ).

Таблица 11 – Рассчитанные по методу CAP/ADC(3)/aug-cc-pVDZ+3s3p значения энергии E_{AR} (эВ), ширины Γ (эВ) и параметра η_{opt} (ат.ед.) резонансного состояния $^2\Pi_g$ аниона N_2^- в зависимости от размерности подпространства, на которое проектируется полная задача на собственные значения.

Размерность подпространства	E_{AR}	Γ	η_{opt}
40	2.547	0.391	0.0046
200	2.533	0.395	0.0043
400	2.534	0.397	0.0043
600	2.535	0.397	0.0043

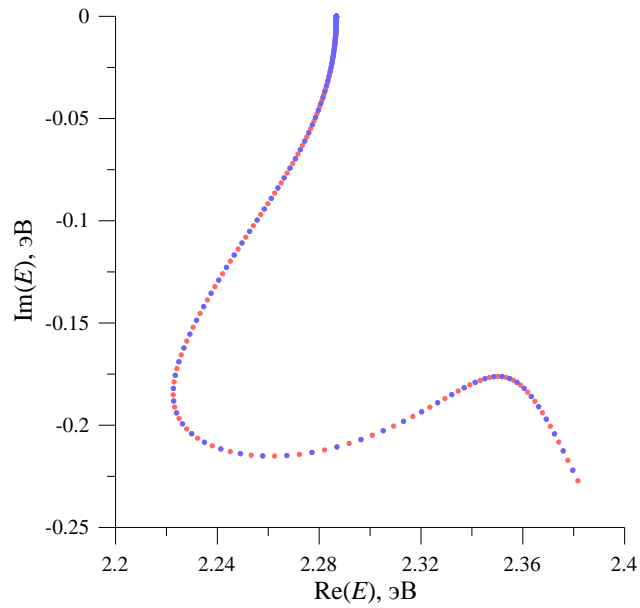


Рисунок 6 – η -Траектории резонансного состояния ${}^2\Pi_g$ аниона N_2^- , рассчитанные на уровне теории CAP/EA-ADC(3)/aug-cc-pVTZ+3s3p для размерностей подпространства 200 и 400 (обозначены красным и синим цветом, соответственно).

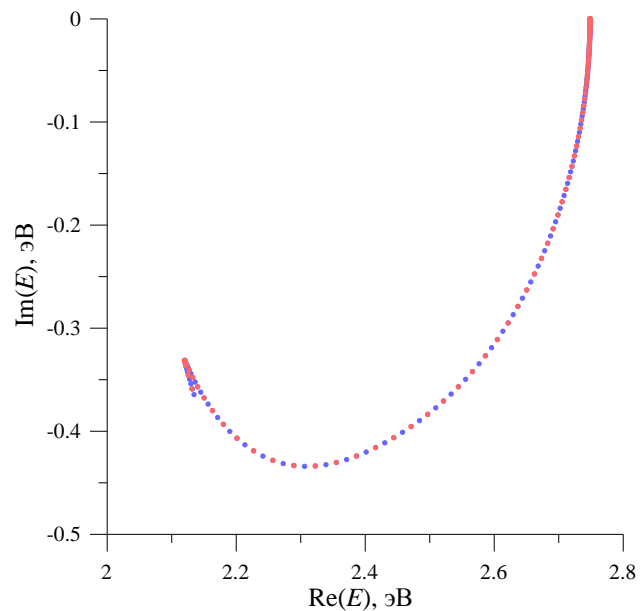


Рисунок 7 – η -Траектории резонансного состояния ${}^2\Pi$ аниона CO^- , рассчитанные на уровне теории CAP/EA-ADC(3)/aug-cc-pVDZ+3s3p для размерностей подпространства 200 и 600 (обозначены красным и синим цветом, соответственно).

Параллельно было произведено исследование на зависимость результатов от размерности подпространства при использовании базиса aug-cc-pVTZ+3s3p. Для исследования были взяты значения размерностей 200 и 400 (Рис. 6). Расчет показал, что в более точном базисе для данных размерностей результаты получаются практически идентичными (сходимость к точному результату происходит при значительно меньших значениях размерности подпространства).

Аналогичное исследование было проведено для резонансного состояния $^2\Pi$ аниона CO^- . На Рис. 7 представлены η -траектории, рассчитанные для размерностей подпространства 200 и 600, из которых видно, что для этих двух размерностей значения параметров резонанса также практически идентичны уже при использовании базиса aug-cc-pVDZ+3s3p. Это вновь подтверждает сделанный ранее вывод о быстрой сходимости параметров резонансного состояния относительно размерности используемого подпространства.

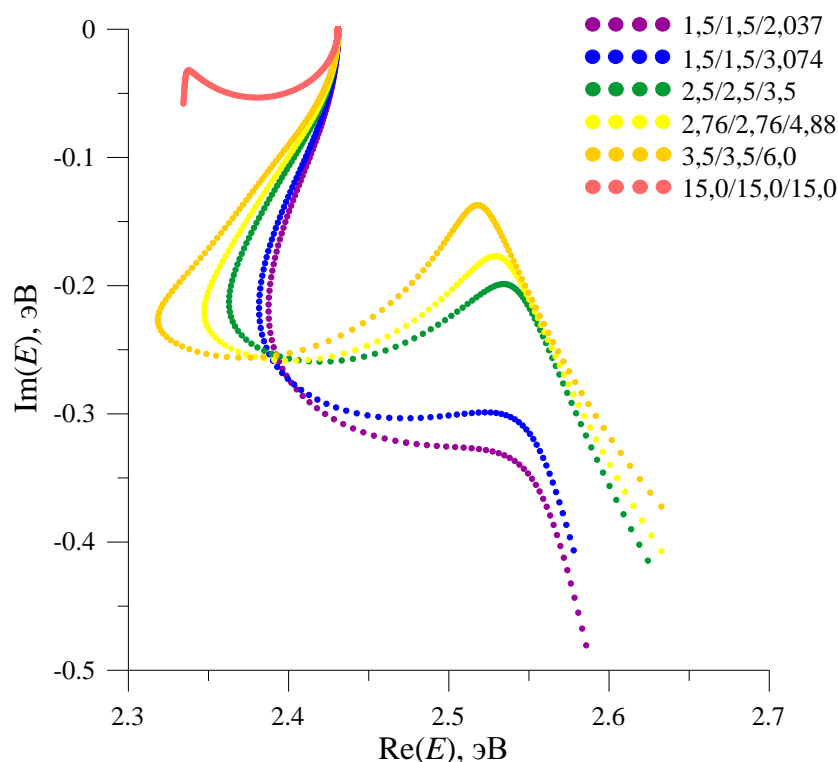


Рисунок 8 – η -Траектории резонансного состояния $^2\Pi_g$ аниона N_2^- , рассчитанные на уровне теории CAP/EA-ADC(3)/aug-cc-pVDZ+3s3p при размерности подпространства 600 для различных значений d_x , d_y и d_z .

Основной проблемой метода CAP является неоднозначность выбора размеров потенциального ящика d_x , d_y и d_z , входящих в уравнение (21). В ходе данной работы были произведены расчеты для разных значений этого параметра, результаты которых представлены на Рис. 8 и в Табл. 12.

Таблица 12 – Зависимость рассчитанных на уровне теории CAP/EA-ADC(3)/aug-cc-pVDZ+3s3p значений энергии E_{A_R} (эВ), ширины Γ (эВ) и параметра η_{opt} (ат. ед.) резонансного состояния ${}^2\Pi_g$ аниона N_2^- от размеров потенциального ящика $d_x/d_y/d_z$ (ат. ед.).

$d_x/d_y/d_z$	E_{A_R}	Γ	η_{opt}
1.5/1.5/2.037	2.535	0.665	0.0016
1.5/1.5/3.074	2.523	0.598	0.0018
2.5/2.5/3.5	2.535	0.397	0.0043
2.76/2.76/4.88	2.529	0.354	0.0064
3.5/3.5/6.0	2.518	0.274	0.0133
Эксп. ^a	2.32	0.41	

^a Экспериментальные данные [284], цитируемые в [224].

Как видно из Рис. 8, среди всех исследованных в этом разделе параметров расчета размер потенциального ящика наиболее сильно влияет на ширину резонанса. В значительно меньшей степени он оказывает влияние на положение резонанса. Более того, на фоне значительно большей абсолютной ошибки метода EA-ADC(3)/ISR(2) (~0.3-0.4 эВ) эта зависимость несущественна (Табл. 12).

Из приведенных в Табл. 12 данных, также, хорошо видно, что при увеличении размера потенциального ящика увеличивается значение параметра η в точке стабилизации. При этом точку стабилизации необходимо искать при как можно меньших значениях (согласно теории CAP в пределе $\eta \rightarrow 0$). Увеличение η приводит к нефизичности полученных результатов. С другой стороны, точка стабилизации должна выражаться сравнительно медленным изменением энергии для того, чтобы функция $|\eta dE(\eta)/d\eta|$ имела выраженный минимум на этом участке. Из Рис. 8 видно, что при уменьшении размера потенциального ящика, участок стаби-

лизации η -траектории стремится к выравниванию, в результате чего стабилизация становится менее выраженной. Исходя из этого, выбор размера потенциального ящика требует определенного компромисса между рассмотренными выше факторами.

4.4. Расчет потенциальных кривых C_2H_2

Следующей задачей работы было применение программной реализации метода CAP/ADC для построения потенциальной кривой молекулы C_2H_2 в резонансном состоянии $^2\Pi_g$. При этом интересным представлялось сравнить потенциальные кривые, рассчитанные с учетом CAP, с данными подхода, в котором теория CAP (и метастабильная природа изучаемых частиц) не учитывается.

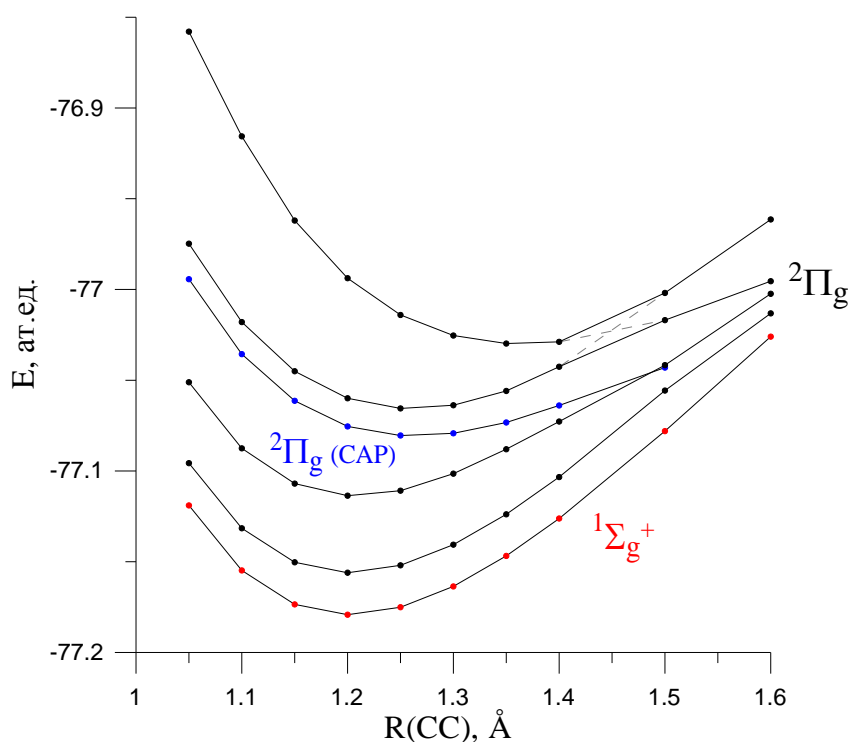


Рисунок 9 – Потенциальная кривая основного состояния $^1\Sigma_g^+$ нейтральной молекулы C_2H_2 , рассчитанная по методу CCSD; кривая резонансного состояния $^2\Pi_g$ аниона $C_2H_2^-$, рассчитанного по методу CAP/EA-ADC(3)/ISR(2); кривые псевдо-состояний $^2\Pi_g$ аниона $C_2H_2^-$, рассчитанные по методу EA-ADC(3) без учета CAP.

Согласно полученным результатам (Рис. 9), потенциальная кривая метастабильного состояния (рассчитанная по методу CAP/ADC относительно изменения длины С-С связи при замороженных значениях всех остальных геометрических параметров молекулы путем добавления к значениям EA из схем ADC(*n*) полных энергий основного состояния на уровне CCSD) заметно отличается по топологии и энергии от потенциальных кривых состояний того же типа, рассчитанных без учета CAP. Это отражает фундаментальный физический факт, что резонансное состояние не соответствует псевдо-состояниям того же типа симметрии, получаемым для рассматриваемого аниона в обычном приближении дискретного спектра без учета взаимодействия дискретного спектра с континуумом. Полученная потенциальная кривая имеет минимум, а значит, резонансное состояние является связанным и, возможно, даже имеет колебательные уровни. Все это говорит о том, что такое метастабильное состояние может играть важную роль в химических реакциях наравне со стабильными состояниями.

Таблица 13 – Значения энергии E (ат. ед.) основного состояния $^1\Sigma_g^+$ и резонансного состояния $^2\Pi_g$ ацетилена в зависимости от межатомного расстояния R(CC) (Å), рассчитанные по методам CCSD, CAP/EA-ADC(2) и CAP/EA-ADC(3).

R(CC)	E($^1\Sigma_g^+$) CCSD	E($^2\Pi_g$) EA-ADC(2)	E($^2\Pi_g$) EA-ADC(3)
1.05	-77.119	-76.995	-76.994
1.1	-77.155	-77.037	-77.036
1.15	-77.174	-77.063	-77.061
1.2	-77.179	-77.077	-77.076
1.25	-77.175	-77.082	-77.080
1.3	-77.164	-77.080	-77.079
1.35	-77.147	-77.073	-77.073
1.4	-77.126	-77.062	-77.064
1.5	-77.078	-77.032	-77.043
1.6	-77.026	-76.999	-

Справедливости ради следует отметить, что среди состояний псевдоспектра на Рис. 9 есть состояние, имеющее значение минимума потенциальной кривой близкое к минимуму потенциальной кривой резонансного состояния, а также демонстрирующее похожее поведение на отрезке длин связи не превышающих значение равновесной геометрии. Тем не менее, при больших длинах связи поведение резонансного состояния и имитирующего его состояния псевдоспектра начинает существенно отличаться.

Нами также было проведено сравнение результатов, полученных с применением схем ADC разного порядка для потенциальных кривых молекулы C_2H_2 . Потенциальные кривые основного состояния $^1\Sigma_g^+$ нейтральной молекулы ацетилена, рассчитанные по методу CCSD, и резонансного состояния $^2\Pi_g$ аниона ацетилена, рассчитанные по методам CAP/EA-ADC(2) и CAP/EA-ADC(3), представлены в Табл. 13 и на Рис. 10.

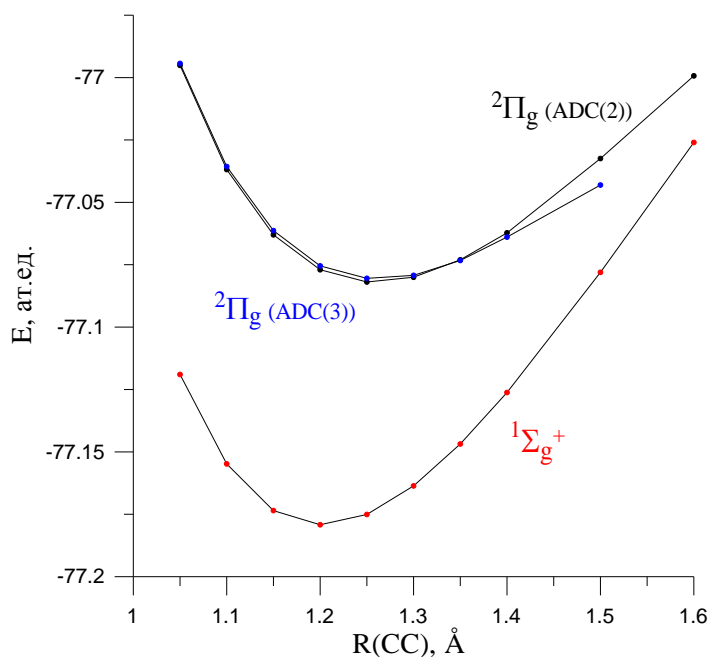


Рисунок 10 – Потенциальная кривая основного состояния $^1\Sigma_g^+$ нейтральной молекулы C_2H_2 , рассчитанная по методу CCSD, и кривые резонансного состояния $^2\Pi_g$ аниона $C_2H_2^-$, рассчитанные по методам CAP/EA-ADC(2) и CAP/EA-ADC(3).

Как упоминалось выше, порядок теории возмущений является важным критерием, влияющим на точность рассчитываемых величин, что в явном виде наблюдалось на примере молекулы N_2 . При этом ошибка носила исключительно количественный характер. В случае задачи расчета потенциальных кривых можно видеть также и качественные различия результатов, полученных с применением данных подходов. В частности, наблюдается расхождение потенциальных кривых метастабильного состояния аниона ацетилена на отрезке длин связи, превышающих значение равновесной геометрии, полученных с использованием второго и третьего порядка теории возмущений метода ADC.

Таблица 14 – Зависимость значений энергии ΔE (эВ) и ширины Γ (эВ) резонансного состояния $^2\Pi_g$ ацетилена от межатомного расстояния $R(CC)$ (Å) по данным методов CAP/EA-ADC(2) и CAP/EA-ADC(3).

R(CC)	EA-ADC(2)		EA-ADC(3)	
	ΔE	Γ	ΔE	Γ
1.05	3.37	1.05	3.39	1.09
1.10	3.21	0.89	3.24	0.92
1.15	3.01	0.75	3.05	0.78
1.20	2.78	0.61	2.82	0.65
1.25	2.54	0.51	2.57	0.54
1.30	2.28	0.40	2.30	0.45
1.35	2.01	0.33	2.00	0.38
1.40	1.74	0.28	1.69	0.33
1.50	1.24	0.21	0.95	0.10
1.60	0.73	0.05	-	-

Согласно более точному, третьему, порядку метода ADC, потенциальная кривая резонансного состояния значительно быстрее приближается к кривой основного состояния, за счет чего повышается вероятность пересечения полной поверхности потенциальной энергии аниона $C_2H_2^-$ с поверхностью потенциальной энергии основного состояния нейтральной молекулы C_2H_2 . Такие точки пересечения могут играть важную роль при протекании химических реакций с участием ацетилена.

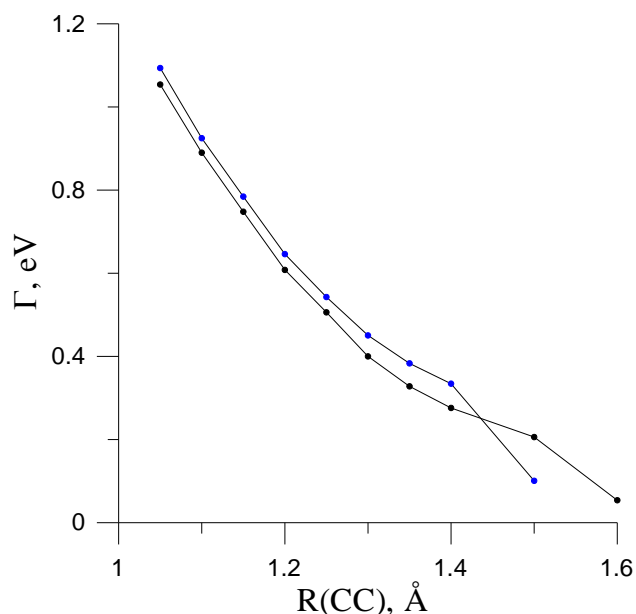


Рисунок 11 – Зависимость ширины Γ резонансного состояния $^2\Pi_g$ ацетилена от длины связи $R(CC)$, рассчитанные по методам CAP/EA-ADC(2) (обозначено черным цветом) и CAP/EA-ADC(3) (обозначено синим цветом).

Таблица 15 – Рассчитанные по методам CAP/EA-ADC(2) и CAP/EA-ADC(3) значения энергии E_{AR} (эВ), и ширины Γ (эВ) резонансного состояния $^2\Pi_g$ аниона ацетилена в сравнении с результатами метода EOM-EA-CCSD и экспериментальными данными.

Метод	E_{AR}	Γ
CAP/EA-ADC(2)	2.46	0.96
CAP/EA-ADC(3)	2.50	1.02
Stabilization method/EOM-EA-CCSD ^a	2.77	1.50
CAP/EOM-EA-CCSD ^a	2.45	0.83
Эксп. (Vibrational excitation) ^a	2.6	>1.0
Эксп. (Electron transmission) ^a	2.6	~0.8

^a Экспериментальные и теоретические литературные данные из [224].

Полученные с использованием схем ADC разного порядка энергии ΔE и ширины Γ резонансного состояния для различных точек потенциальной кривой представлены в Табл. 14. Кроме того, на Рис. 11 представлен график изменения ширины резонанса в зависимости от длины связи $C\equiv C$. Полученные значения

(Табл. 15) хорошо согласуются с литературными данными [224], где в точке равновесной геометрии $R(CC) \approx 1.2 \text{ \AA}$ энергия резонансного состояния анион-радикала ацетилена в среднем равна 1.6 эВ, а ширина резонансного состояния 0.8-1.0 эВ. Согласно литературным данным [289, 290], ширина резонансного состояния должна плавно уменьшаться с увеличением длины связи. Аналогичное поведение наблюдается в наших расчетах вплоть до $R(CC) = 1.5 \text{ \AA}$ при использовании метода EA-ADC(2) и до $R(CC) = 1.4 \text{ \AA}$ при использовании метода EA-ADC(3).

4.5. Резюме и заключение

В работе выполнена первая программная реализация нового неэмпирического квантовохимического метода CAP/EA-ADC расчета характеристик метастабильных анионных состояний молекул. Разработанный метод представляет собой недайсоновское приближение алгебраического диаграммного построения для задачи присоединения электрона вплоть до схемы третьего порядка ТВ (EA-ADC(3)) для электронного пропагатора, в которое интегрирован подход комплексных абсорбирующих потенциалов (CAP). Введение оператора CAP в гамильтониан метода ADC осуществлено в рамках формализма промежуточных состояний с использованием приближений вплоть до второго порядка теории возмущений (ISR(2)).

Реализация метода CAP/EA-ADC осуществлена на базе ранее разработанных модулей программы ADC. Дополнительно выполнена реализация метода ISR, проведена адаптация программы расчета матричных элементов оператора CAP в базисе молекулярных орбиталей, написана программа формирования и диагонализации секулярной матрицы метода CAP/EA-ADC для варьируемых значений параметра η в приближении проектирования на подпространство, образованного поднабором собственных векторов метода ADC. Предложен и реализован алгоритм использования пространственной симметрии рассматриваемой молекулярной системы, что существенно облегчает анализ результатов.

Разработанный программный комплекс опробован на примере расчета параметров резонансного состояния ${}^2\Pi_g$ аниона N_2^- и резонансного состояния ${}^2\Pi$

аниона CO^- . Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными и данными работ, в которых для расчетов также использовался подход комплексных абсорбирующих потенциалов, но в сочетании с методом связанных кластеров (EOM-EA-CCSD).

На основании изучения методических аспектов вычислительной процедуры разработанного метода сделаны следующие выводы: на результаты расчета сильно влияет выбор базисного набора; приближение проектирования на подпространство является вполне оправданным, оно обеспечивает быструю сходимость результатов относительно размерности подпространства, которое для достижения "рабочей" точности результатов может быть достаточно компактным – состоять из порядка 200 собственных векторов матрицы \mathbf{M} ; наиболее близки к экспериментальным данным результаты, полученные с использованием не очень больших и не очень маленьких ("средних") параметров потенциала CAP ("размеров потенциального ящика").

Разработанный программный комплекс также опробован на примере расчета параметров резонансного состояния $^2\Pi_g$ аниона C_2H_2^- . Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными и данными работ, в которых для расчетов также использовался подход комплексных абсорбирующих потенциалов, но в сочетании с другими методами (EOM-EA-CCSD).

Также, в рамках работы кривые потенциальной энергии, рассчитанные с учетом CAP, были сопоставлены с данными стандартных квантовохимических подходов, в которых теория CAP (и метастабильная природа изучаемых частиц) не учитывается. В результате этого был сделан вывод, согласно которому резонансное состояние является отдельным, не соответствующим ни одному состоянию дискретного спектра, предсказываемому стандартными расчетами. Это демонстрирует необходимость использования методов, позволяющих рассчитывать резонансные состояния, при моделировании механизмов химических реакций с участием метастабильных частиц с присоединенным электроном.

ГЛАВА 5. РАСЧЕТ СПЕКТРА ИОНИЗАЦИИ И ПАРАМЕТРОВ СТРОЕНИЯ ГАЛЬВИНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

Данная глава посвящена расчетам спектра ионизации, электронной структуры низших катионных состояний и других параметров строения гальвиноксильного радикала (ГР), известного также как радикал Коппингера $C_{29}H_{41}O_2$ (Рис. 12). Этот большой стабильный радикал, состоящий из двух эквивалентных фрагментов (группа симметрии C_2), широко используется в химии в качестве эффективного акцептора активных радикальных частиц в целях ингибирования нежелательных радикальных реакций, а также как реагент при исследовании элементарных актов химических превращений с участием радикальных интермедиатов. В этой связи электронное строение ГР представляет значительный интерес, но его изучение является определенным вызовом современным теоретическим методам ввиду значительного размера системы и наличия сложного основного состояния с открытой оболочкой. Все это делает ГР хорошей задачей для опробования возможностей метода IP-ADC/ISR.

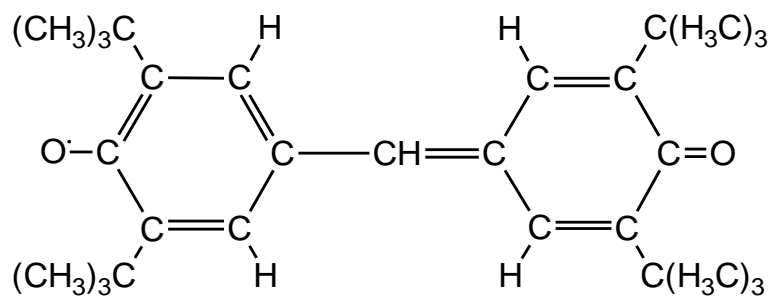


Рисунок 12 – Гальвиноксильный радикал (ГР).

5.1. Детали расчета

В работе для расчета ГР использовалась т. н. "строгая" схема IP-UADC(3)/ISR(2) с вычислением $\Sigma(\infty)$ на уровне 3-го порядка ТВ для начального состояния в приближении UHF, реализованная при нашем участии в пакете Q-Chem. Расче-

ты проводились с использованием базисного набора *cc-pVDZ* (639 молекулярных орбиталей) и оптимизированных на уровне *UMP2/cc-pVTZ* равновесных структурных параметров ГР [17].

Теоретический спектр, показанный на Рис. 13, был смоделирован путем свертки столбцов спектра *IP-UADC(3)/cc-pVDZ* с лоренцевой функцией, имеющей полуширину 0.5 эВ. Визуализация орбиталей и плотности была рассчитана с использованием программного обеспечения *VMD* [291]. Орбитальные изоповерхности Дайсона были построены при значениях функции ± 0.03 . Для графиков плотности присоединения и отрыва были выбраны изозначения ± 0.0025 .

5.2. Результаты расчета

Фотоэлектронный спектр ГР в газовой фазе был получен в недавней работе [292], где было сделано также отнесение первых трех полос в низкоэнергетическом диапазоне от 6.5 до 9.5 эВ на основе интерпретации орбиталей с помощью теории функционала плотности (DFT). Согласно этим результатам, первая полоса была отнесена к ионизации однократно занятой молекулярной орбитали (SOMO) π -типа, которая, как было обнаружено, делокализована по всей молекуле. Вторая и третья полосы были отнесены к ионизации SOMO-1, в основном локализованной на метиновом мостике, и SOMO-2 с большими вкладами неподеленных пар в плоскости кислородных узлов, соответственно.

Смоделированный на основании результатов расчетов в приближении *IP-UADC(3)* спектр ионизации ГР показан на Рис. 13 в сравнении с экспериментальными данными [13]. Рассчитанные энергии и силы полюсов (интенсивности) для переходов вертикальной ионизации ГР вместе с дипольными моментами соответствующих конечных состояний, полученных путем отрыва электрона, перечислены в Табл. 16.

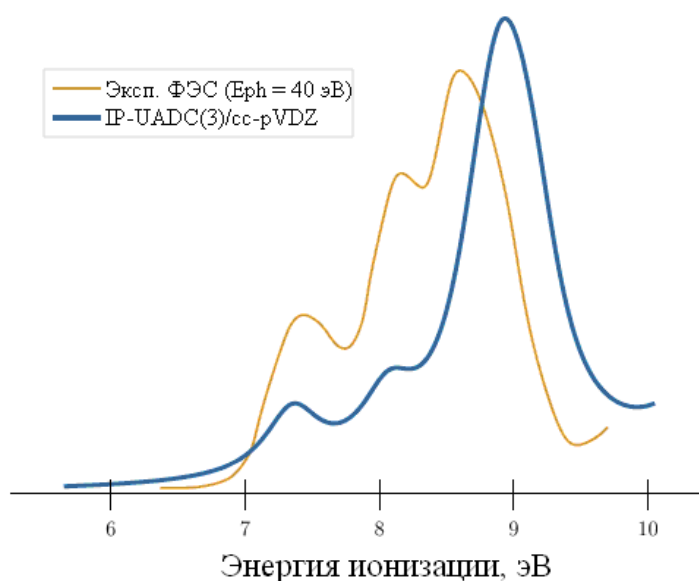


Рисунок 13 – Рассчитанный и экспериментальные фотоэлектронные спектры ГР.

Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными (Табл. 16), позволяя воспроизвести три низших пика, наблюдаемых в фотоэлектронных спектрах. Положения двух низших пиков, обусловленных отдельными переходами, предсказываются очень точно, тогда как максимум третьего пика, сформированного девятью переходами смещен примерно на 0.4 эВ в сторону более высоких энергий.

Реализованное в работе приближение ISR(2) открывает доступ к матрице плотности для катионных состояний, что существенно расширяет возможности по интерпретации и отнесению спектров, так как позволяет анализировать изменения в распределении электронной плотности при переходах. В работе такой анализ проведен для катионных состояний ГР из Табл. 16. В качестве примера на Рис. 14 приводится графическое изображение отрываемой части электронной плотности (преобладающей спиновой компоненты) в случае образования четырех низших катионных состояний ГР. Хорошо видно, что изменения, связанные с образованием основного состояния катиона 1^1A относятся к π -системе и имеют преимущественно кольцевую локализацию. При образовании состояний 2^3B и 3^1B появля-

ются дополнительные компоненты, касающиеся метинового мостика. Изменения, связанные с состоянием 4^3B относятся к σ -системе и затрагивают неподеленные пары кислородных атомов. Для более подробного анализа природы катионных состояний могут быть также привлечены дипольные моменты, рассчитываемые в приближении ISR(2) (Табл. 16).

Остальные семь переходов могут быть далее разделены на две группы в зависимости от их σ - или π -характера, каждая из которых включает отрыв, как α -, так и β -электронов. Первая группа включает состояния с порядковыми в Табл. 16 номерами 7, 10 и 11. Все они, аналогично состоянию 4, описывают ионизацию, связанную с орбиталями лежащих в плоскости неподеленных пар кислорода.

Таблица 16 – Вертикальные энергии ионизации (IP, эВ) гальвиноксильного радикала (основное состояние 2A), относительные интенсивности переходов (P , ат. ед.) и дипольные моменты в конечных состояниях (μ^{N-1} , Д), рассчитанные с использованием метода IP-UADC(3)/ISR(2) и базиса cc-pVDZ; положения экспериментальных спектральных максимумов (эВ) [291].

Состояние ^a	Переход	Тип	IP	P	μ^{N-1}	Эксп.
1 1A	$(\alpha 59a)^{-1}$	π	7.35	0.87	2.72	7.42
2 3B	$(\beta 57b)^{-1}$	π	8.07	0.87	4.07	8.01
3 B	$(\alpha 56b)^{-1}$	π	8.71	0.85	3.00	} 8.61
4 3B	$(\beta 55b)^{-1}$	σ	8.83	0.85	1.65	
5 B	$(\alpha 57b)^{-1}$	π	8.86	0.87	2.00	
6 A	$(\alpha 58a)^{-1}$	π	8.90	0.87	2.40	
7 3A	$(\beta 57a)^{-1}$	σ	8.91	0.84	1.31	
8 3B	$(\beta 56b)^{-1}$	π	9.02	0.86	2.18	
9 3A	$(\beta 58a)^{-1}$	π	9.03	0.86	2.74	
10 B	$(\alpha 55b)^{-1}$	σ	9.15	0.82	1.35	
11 A	$(\alpha 57a)^{-1}$	σ	9.18	0.81	1.36	

^a Мультиплетность ряда состояний с $M_S = 0$ не определена вследствие нарушения спиновой чистоты волновой функции в расчетах по методу UHF.

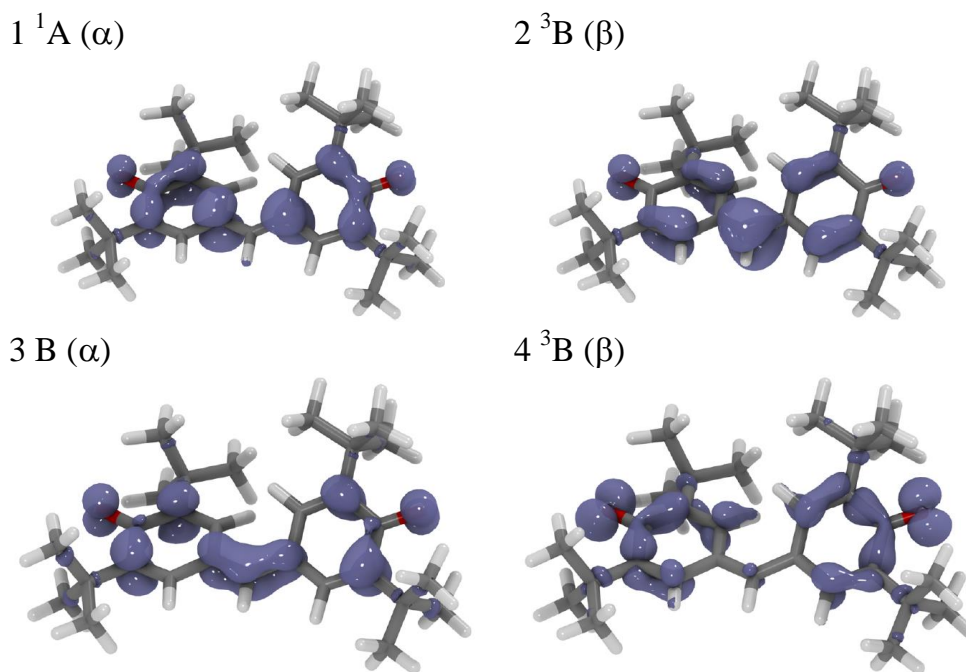


Рисунок 14 – Отрываемая часть электронной плотности при образовании четырех низших катионных состояний гальвиноксильного радикала по данным IP-UADC(3)/ISR(2)/cc-pVDZ (в скобках указана спиновая компонента, характеризующая отрываемую плотность).

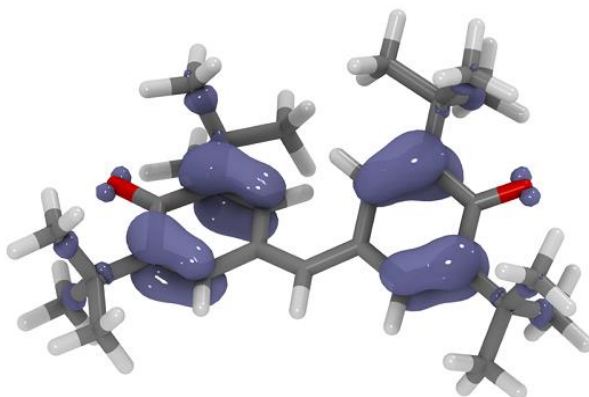


Рисунок 15 – α -Часть отрываемой электронной плотности, связанная с четвертым возбужденным состоянием катиона гальвиноксильного радикала (пятое состояние в Табл. 16).

Остальные четыре состояния с порядковыми номерами 5, 6, 8 и 9 в Табл. 16 являются результатом ионизации орбиталей π -системы. Пример визуализации электронной плотностей отрыва для случая состояние 5 приведен на Рис. 15.

Хорошо известно, что подходы, основанные на теореме Купманса и расчетах методом DFT дают лишь ограниченное представление о процессах отрыва электрона. Кроме того, не следует забывать трудности одноэлектронного приближения, связанные с появлением фотоэлектронных сателлитов. В случае конечных состояний с существенным вкладом конфигураций $2h-1p$ -типа представления, основанные на орбитальной картине, в том числе дайсоновских орбиталей, становятся неприменимыми для интерпретации результатов. Чтобы это продемонстрировать, можно рассмотреть 12-й переход в спектре ГР с энергией вертикальной ионизации 10.53 эВ и силой полюса $P = 0.01$.

Согласно расчетам, это состояние является результатом перехода $2h-1p$ -типа, который приобретает фотоэлектронную интенсивность из основного состояния $\alpha-55b^{-1}$. Соответствующая дайсоновская орбиталь, изображенная на Рис. 16, показывает, что оторванный электрон преимущественно описывается функцией σ -типа. Плотности отрыва и присоединения показаны на Рис. 17. Если обратить внимание сначала на β -часть, изображенную в правом столбце, можно идентифицировать возбуждение $n \rightarrow \pi^*$, сопровождающее α -отрыв. Напротив, α -часть частично компенсирует потерю плотности в σ -системе, вытягивая плотность из π -системы, в которой большая часть вакансии находится в конечном состоянии.

Проведенные расчеты гальвиноксильного радикала хорошо демонстрируют потенциал развиваемого подхода. Рассмотренный выше пример демонстрирует, что фактические изменения в электронной плотности при переходе в катионные состояния могут иметь сложную природу, не описываемую в терминах орбитальных представлений. В этом отношении лучше полагаться на анализ изменений в полной электронной плотности, что возможно с использованием реализованного в работе подхода IP-ADC/ISR и простых дополнительных программных средств для манипуляций с матрицами плотности.

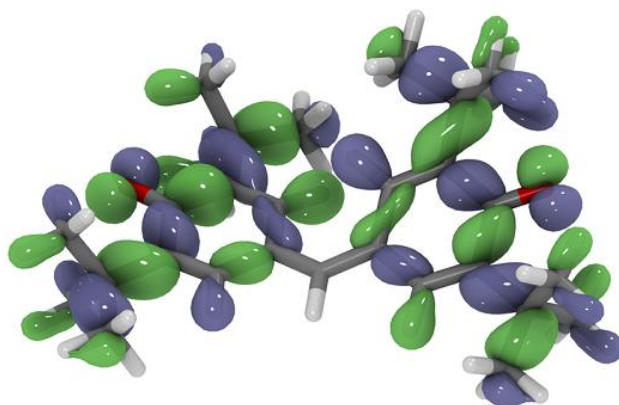


Рисунок 16 – Орбиталь Дайсона, связанная с 11-м возбужденным состоянием катиона ГР.

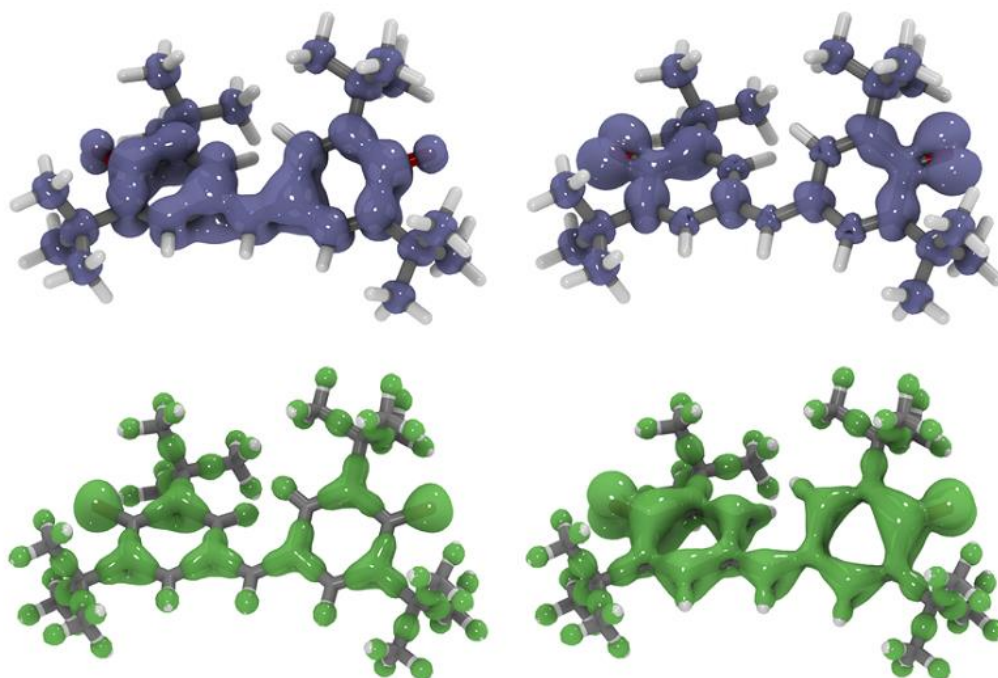


Рисунок 17 – Плотности отрыва (верхний ряд) и присоединения (нижний ряд), связанные с 11-м возбужденным состоянием катиона ГР. Слева показаны α -вклады, β -вклады показаны справа.

ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА В РЕАКЦИИ РЕПАРАЦИИ ТИМИН-ТИМИН (6–4) ФОТОПОВРЕЖДЕНИЯ ДНК

В целях изучения возможностей разработанного метода EA-ADC/ISR было проведено изучение электронного строения анионного комплекса (Рис. 18), играющего ключевую роль в реакции ферментативной репарации фотоповреждений ДНК, обусловленных образованием (6-4) тимин-тиминных димеров [293, 294]. Повреждения такого рода образуются под действием УФ-радиации, и для восстановления ДНК в живой природе существует специальный механизм, в котором задействован особый фермент ДНК-фотолиаза. ДНК-фотолиаза селективно связывается с поврежденным фрагментом ДНК и запускает его репарацию, в ходе которой мутагенные 6-4 фотопродукты разъединяются.

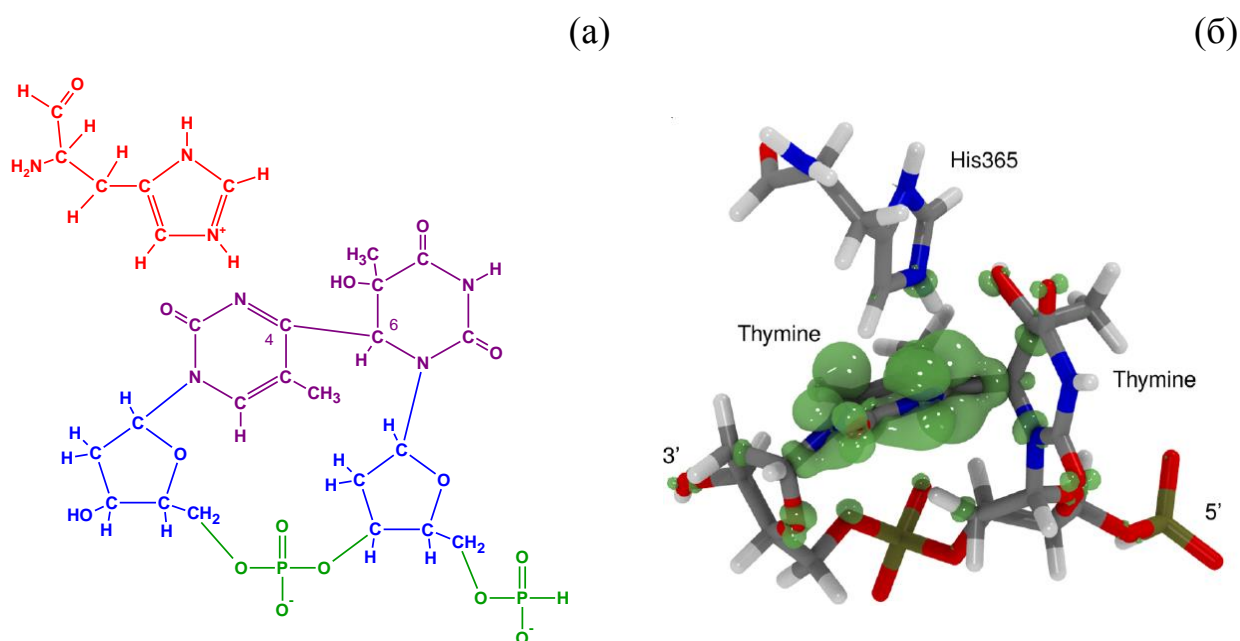


Рисунок 18 – (а) Комплекс, моделирующий фрагмент ДНК из двух тиминных нуклеотидов, соединенных мутагенной (6-4)-связью, и гистидиновую группу, относящуюся к ДНК-фотолиазе; (б) электронная плотность, связанная с присоединением электрона (по данным расчетов в приближении EA-ADC(3)/ISR(2)/6-31+G).

Последовательность связанных с репарацией химических превращений до сих пор не до конца изучена [293], но как в настоящее время установлено, начинается с переноса фотоиндуцированного ДНК-фотолиазой электрона на повреждение. При этом ДНК-фотолиаза координирована к поврежденным тиминовым нуклеотидам гистидиновым фрагментом.

Строение образующихся молекулярных комплексов и элементарные акты возможных реакций с их участием активно исследовались теоретически на примере модельной системы, включающей тимин-тиминовый динуклеотид (ТТД), в котором тиминовые фрагменты соединены мутагенной (6-4)-связью, и гистидиновую группу, относящуюся к ДНК-фотолиазе (Рис. 18а) [293]. До сих пор, однако, не удавалось теоретически подтвердить ключевой акт переноса электрона на ТТД. Все предыдущие расчеты с использованием стандартных низкоуровневых квантовохимических подходов (UMP2, DFT-D) при рассмотрении системы ТТД-гистидин с дополнительным электроном приводили к результирующему распределению электронной плотности, соответствующему ситуации, когда электрон остается на гистидине [295].

6.1. Детали расчета

Для изучения присоединения электрона к системе ТТД-гистидин использовалась та же геометрия, что и ранее в работе [295], которая представлена в Табл. 17. Расчеты, обсуждаемые в данном контексте, были выполнены на уровне теории EA-ADC(3)/6-31+G. При этом рассчитывался положительно заряженный комплекс протонированного гистидина с системой, представляющей (6-4) фотоповреждение двух соседних нуклеотидов тимина с двумя формальными отрицательными зарядами на атомах кислорода фосфатных групп. Изоповерхности были изображены с использованием программного обеспечения VMD [291] при значениях функции ± 0.004 .

Таблица 17 – Декартовы координаты (Å) атомов системы ТТД-гистидин, использовавшиеся в расчетах по методу EA-ADC(3)/ISR(2).

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
P	51.84000	71.38000	48.66000	O	56.72000	71.74000	57.34000
O	52.44000	70.18000	48.03000	C	57.34000	70.50000	57.58000
O	50.49000	71.81000	48.24000	H	57.19000	70.30000	58.64000
O	51.85000	71.28000	50.26000	N	56.92000	69.38000	56.71000
C	53.04000	70.98000	50.95000	C	57.27000	69.20000	55.40000
H	53.69000	71.84000	50.76000	H	58.20000	69.62000	55.06000
H	53.35000	69.97000	50.68000	C	56.51000	68.52000	54.52000
C	52.81000	70.97000	52.45000	C	57.03000	68.47000	53.10000
H	52.17000	71.81000	52.72000	H	56.91000	67.45000	52.74000
O	52.29000	69.75000	52.94000	H	56.47000	69.20000	52.52000
C	52.66000	69.63000	54.30000	H	58.04000	68.87000	53.03000
H	51.78000	69.91000	54.87000	C	55.32000	68.04000	54.96000
N	53.01000	68.21000	54.49000	N	55.13000	67.90000	56.30000
C	54.24000	67.55000	54.03000	C	55.91000	68.57000	57.19000
H	54.50000	68.13000	53.14000	O	55.65000	68.45000	58.39000
C	54.17000	66.03000	53.91000	C	58.87000	71.82000	56.33000
C	53.62000	65.67000	52.53000	H	59.06000	71.25000	55.42000
H	53.42000	64.60000	52.47000	C	58.82000	70.82000	57.49000
H	52.68000	66.20000	52.39000	H	59.48000	69.96000	57.37000
H	54.34000	66.01000	51.78000	H	59.07000	71.40000	58.38000
C	53.37000	65.45000	55.06000	O	60.05000	72.55000	56.57000
O	53.49000	64.31000	55.48000	N	57.91000	61.83000	61.08000
N	52.21000	66.14000	55.40000	H	56.97000	61.69000	61.42000
H	51.52000	65.64000	55.94000	C	57.99000	62.45000	59.77000
C	52.10000	67.52000	55.28000	H	57.99000	61.59000	59.09000
O	51.09000	68.00000	55.79000	C	56.66000	63.16000	59.55000
C	54.15000	71.11000	53.16000	H	56.44000	63.89000	60.33000
H	54.93000	70.46000	52.77000	H	55.80000	62.49000	59.55000
C	53.74000	70.67000	54.57000	C	56.61000	63.83000	58.21000
H	54.57000	70.40000	55.23000	N	56.96000	63.14000	57.06000
H	53.25000	71.57000	54.93000	H	57.02000	62.13000	57.06000
O	54.50000	72.47000	53.28000	C	56.71000	63.97000	56.03000
O	55.48000	65.53000	53.78000	H	56.66000	63.66000	55.00000
H	55.87000	65.76000	52.93000	N	56.24000	65.13000	56.53000
P	56.04000	72.87000	53.00000	H	55.84000	65.86000	55.96000
O	56.10000	74.35000	52.97000	C	56.37000	65.14000	57.90000
O	56.44000	72.04000	51.84000	H	56.15000	66.03000	58.47000
O	56.87000	72.44000	54.31000	C	59.16000	63.40000	59.55000
C	56.91000	73.30000	55.43000	O	59.89000	63.19000	58.58000
H	55.90000	73.62000	55.66000	H	52.73607	72.40531	48.43598
H	57.51000	74.17000	55.17000	H	60.30952	73.20786	55.90610
C	57.57000	72.57000	56.60000	H	58.67418	61.41734	61.61492
H	57.80000	73.38000	57.30000	H	59.36062	64.17842	60.25620

6.2. Результаты расчета

Проведенные нами с использованием приближения EA-ADC(3)/ISR(2)/6-31+G (730 молекулярных орбиталей) расчеты впервые предсказывают правильный характер распределения присоединенной электронной плотности (Рис. 18б), отвечающий общепринятому представлению о том, что поставляемый *in vivo* ДНК-фотолиазой дополнительный электрон, в конечном счете оказывается локализованным на тиминовом фрагменте. Напомним, что во всех предыдущих квантовохимических расчетах, которые характеризовались более низким теоретическим уровнем, присоединенный электрон предсказывался локализованным на гистидиновом фрагменте.

По результатам проведенных расчетов образующееся состояние характеризуется вертикальным сродством к электрону -0.32 эВ, то есть, является несвязанным, что противоречит принятому мнению о механизме протекания данной реакции. Это, однако, может быть следствием использования недостаточно широкого базисного набора, не учета реального протеинового окружения и релаксации геометрии.

Таблица 18 – Два наименьших значения сродства к электрону (EA, эВ) системы ТТД-гистидин, вычисленные на уровне EA-ADC(2) с использованием различных базисных наборов. Также показано количество базисных функций в каждом случае.

Базисный набор	Количество базисных функций	EA ₁	EA ₂
6-31G	530	-0.07	-1.13
6-31+G	730	0.22	-0.56
6-31++G	766	0.23	-0.36
6-311G	774	0.15	-0.86
6-311+G	974	0.31	-0.46

В целях выяснения влияния базисного набора на рассчитанное сродство к электрону были проведены расчеты для ряда базисных наборов на уровне теории EA-ADC(2), который в силу большей экономичности позволяет проводить расчеты с большим числом орбиталей (Таб. 18). Как видно из полученных результатов, включение диффузных функций не оказывает заметного влияния на низшее EA. Во всех случаях электронная плотность в состоянии, характеризующимся низшим по энергии сродством к электрону EA₁ расположена на одном из оснований тимина (Рис. 19), тогда как в следующем по энергии состоянии со сродством к электрону EA₂ присоединенный электрон находится на протонированном гистидине.

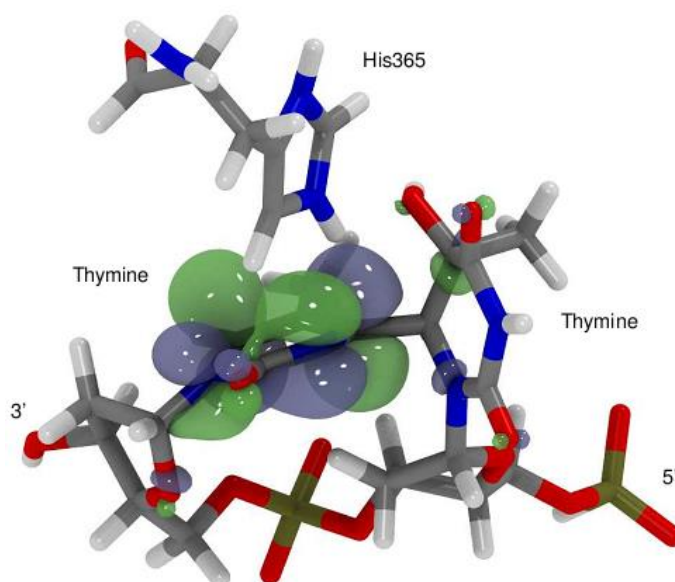


Рисунок 19 – Дайсоновская орбиталь, связанная с низшим по энергии состоянием системы ТТД-гистидин с присоединенным электроном.

В рассматриваемой последовательности базисных наборов наблюдается лишь небольшая зависимость EA₁ от размера базисного набора для всех базисов, больших 6-31G. Все значения EA₁, кроме вычисленного с использованием базисного набора 6-31G, лежат в диапазоне ≤ 0.2 эВ. Иная ситуация наблюдается для EA₂, где обнаруживаются значительно большие различия. Проведенное рассмотрение показывает, что недостаточное качество базисного набора, судя по всему,

не может быть причиной отрицательного сродства к электрону при образовании низшего состояния изучаемого комплекса с присоединенным электроном.

При рассмотрении фактора базиса, в расчеты не была включена модель среды. Однако, ранее было показано, что рассмотрение белкового окружения существенно стабилизирует основное электронное состояние анионных частиц [296]. Кроме того, как уже упоминалось, можно ожидать, что геометрическая релаксация при присоединении электрона будет вносить вклад в стабилизацию образующихся состояний. Можно ожидать, что основное анионное состояние станет электронно связанным, если учесть все эти эффекты.

Таким образом, на примере присоединения электрона к системе, включающей тимин-тиминный динуклеотид (ТТД) и гистидин, образующейся в процессе ферментативной репарации таких фото повреждений с помощью (6–4) фотолиаз было проиллюстрировано использование разработанного метода EA-ADC(3)/ISR(2) для практических расчетов электронной структуры. В отличие от DFT-D и MP(2) [295], метод EA-ADC(3)/ISR(2) правильно предсказывает присоединение электрона к участку поражения тимин-тимин, а не к протонированному гистидину. Как хорошо видно из наших результатов, методы EA-ADC/ISR позволяют очень наглядно представлять электронную плотность в состояниях с присоединенным электроном, а разработанные нами программные средства удачно дополняются стандартным программным обеспечением для визуализации электронной плотности.

ГЛАВА 7. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Актуальными направлениями дальнейшего развития методов ADC/ISR являются увеличение точности методов за счет повышения порядка теории возмущений, а также переход к релятивистскому варианту теории, что необходимо, в частности для изучения процессов ионизации и присоединения электрона в молекулах, содержащих тяжелые атомы. Данный раздел диссертационной работы посвящен оценке перспектив развиваемой группы методов IP/EA-ADC/ISR в отношении этих двух направлений. В ходе работ были задействованы существующие на данный момент варианты теории ADC, обладающие представляющими интерес свойствами (дайсоновский метод ADC(4) для основной ионизации и релятивистский метод IP-ADC(3)). Основная идея здесь заключалась в том, чтобы применить данные методы для решения конкретной прикладной спектроскопической задачи и попытаться оценить их эффективность в плане обсуждаемых аспектов с тем, чтобы сделанные выводы можно было учесть при выработке стратегии дальнейшей разработки схем IP/EA-ADC/ISR.

Объектами исследования были моногалогенозамещенные метаны, представляющие собой удобные модели для изучения различных аспектов электронного строения молекул, в том числе фотоэлектронных сателлитов, интерес к которым обусловлен тем, что их происхождение связано с эффектами электронной корреляции. Спектр C 1s ионизации этих соединений имеет лишь одну основную линию и практически целиком состоит из сателлитов, являясь, таким образом, идеальным объектом исследования последних. Кроме того, в случае тяжелых атомов галогенов в таких спектрах могут быть изолировано рассмотрены релятивистские эффекты.

7.1. Спектр C 1s ионизации CH₃I

Фотоэлектронные исследования молекул с применением новейших источников синхротронного излучения позволяют получать очень информативные спектры различного энергетического диапазона. При этом в центре внимания ча-

сто находятся достаточно простые молекулы, такие как CH_3I , которые допускают глубокий анализ электронной структуры. Изучение последней, в свою очередь, важно теории электронного строения элементоорганических молекул в целом. В рамках диссертационного исследования была проведена работа по интерпретации полученного в синхротронном центре SOLEIL (Франция) в группе под руководством Д. Холланда спектра $\text{C } 1s$ ионизации CH_3I . Синхротронное излучение использовалось для регистрации фотоэлектронных спектров при энергии фотонов 614 эВ.

7.1.1. Методика проведения расчета

Надежное теоретическое рассмотрение сателлитных состояний в спектрах основной ионизации является чрезвычайно сложной задачей из-за эффектов сильной корреляции электронов и орбитальной релаксации, сопровождающих образование данных состояний. В этой связи в таких расчетах необходимо использовать квантовохимические методы высокого порядка [6, 100, 144, 297-299]. В настоящей работе энергии вертикальных переходов и относительные фотоэлектронные интенсивности (силы полюсов) в спектре $\text{C } 1s$ ионизации CH_3I были рассчитаны с использованием схемы ADC(4) для одночастичной функции Грина [6, 100].

В расчетах использовалось приближение разделения остовных и валентных взаимодействий (CVS) [122], которое значительно упрощает теоретическую схему и сокращает вычислительные затраты. Это приближение основано на том факте, что ионизированные состояния остовных уровней и валентной оболочки разделены чрезвычайно большим энергетическим зазором, а соответствующие волновые функции практически не перекрываются друг с другом.

В методе ADC(4)/CVS конечные катионные состояния представлены в виде разложений по конфигурациям типа «одна дырка» ($1h$), «две дырки - одна частица» ($2h-1p$) и «три дырки - две частицы» ($3h-2p$), которые описываются в четвертом, втором и первом порядках ТВ, соответственно. Используемый вариант ADC(4) является «расширенным», поскольку взаимодействие конфигураций типа $3h-2p$ описывается в первом порядке ТВ, тогда как в «строгой» схеме ADC(4) их

взаимодействие описывается лишь в нулевом порядке ТВ [6]. Такое расширение улучшает результаты для шейк-ап сателлитов, характеризующихся существенными примесями конфигураций $2h-1p$, а также позволяет рассматривать сателлитные состояния с конфигурацией $3h-2p$. Как следствие приближения CVS, конфигурационное пространство ограничено конфигурациями, имеющими только одну дырку, связанную с C 1s орбиталью. Следовательно, для описания спектра C 1s ионизации требуются только самые низкие по энергии собственные значения и собственные векторы секулярной матрицы ADC(4)/CVS [102].

Подход ADC(4) обладает последовательным учетом всех основных эффектов, сопровождающих ионизацию, таких как электронная корреляция в начальном и конечном состояниях и орбитальная релаксация. Это обеспечивает надежное описание большинства типов конечных состояний, доступных для фотоэлектронной спектроскопии. К таким состояниям относятся однодырочные состояния, различные шейк-ап сателлиты и состояния, характеризующиеся сильным смешением между конфигурациями $1h$ и $2h-1p$, ответственными за явление, известное как нарушение одноэлектронной картины ионизации [43]. Все это является предпосылками для адекватного теоретического исследования фотоэлектронных шейк-ап спектров основного уровня. Более того, большая энергия релаксации, связанная с образованием остовно-дырочных состояний, может быть хорошо объяснена только в методах изучения электронной структуры, рассматривающих такие процессы, по крайней мере, до четвертого порядка [102, 300]. Было показано, что метод ADC(4)/CVS [102] обеспечивает очень высокий уровень изучения различных явлений остовой ионизации [118-121, 301, 302]. Следовательно, данный метод наилучшим образом подходит для исследования C 1s шейк-ап сателлитов в CH_3I .

Расчеты ADC(4)/CVS были выполнены с использованием оригинальной программы [303], связанной при помощи интерфейса с программным пакетом Gamess [15, 253]. В расчетах использовался базисный набор 6-311++G** [263, 304] на атомах углерода и водорода и базисного набора 6-311G** [305] на атоме йода (в дальнейшем - базис A). Кроме того, использовался базис B, который был получен из базиса A путем добавления на йоде набора диффузных функций со

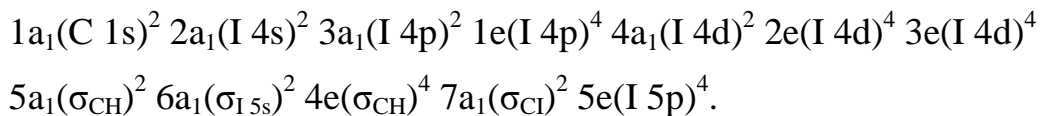
следующими экспонентами: 0.037 (s), 0.014 (s), 0.032 (p), 0.012 (p), 0.08 (d) и 0.02 (d), полученными последовательным делением на два наименьших показателей каждой симметрии стандартного базисного набора 6-311G** [305]. При расчетах было принято декартово представление d-функций.

Геометрические параметры основного состояния были получены с помощью полной оптимизации геометрии на уровне теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка (MP2), которая проводилась с использованием пакета программ Gaussian [306].

Теоретические спектры строились путем свертки спектра ADC(4) с гауссианами с полушириной 0.5 эВ.

7.1.2. Результаты расчета

Основная ХФ электронная конфигурация CH_3I (точечная группа C_{3v}) может быть записана следующим образом:



Более глуболежащие молекулярные орбитали (МО), представленные 1s, 2s, 2p, 3s, 3p и 3d атомными орбиталями (АО) йода, были исключены из данной схемы нумерации. Все эти орбитали, а также орбитали, представленные 4s, 4p и 4d АО йода, в расчетах ADC(4) были заморожены. Соответствие атомным орбиталям, указанным в скобках, получено из анализа малликеновских атомных заселенностей [307], приведенных в Табл. 19.

Орбитальную структуру CH_3I можно очень хорошо понять из следующих качественных соображений. Три из четырех гибридных sp^3 АО углерода взаимодействуют с тремя водородными 1s АО с образованием трех связывающих σ_{CH} и трех разрыхляющих σ_{CH}^* МО. Оставшаяся sp^3 АО углерода и одна 5p АО йода образуют связывающие и разрыхляющие орбитали σ_{CI} и σ_{CI}^* . Две 5p и 5s АО йода, не участвующие в этих взаимодействиях, остаются в основном незадействован-

ными и представляют собой несвязывающие (n) МО, которые можно отнести к неподеленным парам йода (LP).

Орбитали σ_{CH} могут быть легко идентифицированы как МО $5a_1$ и $4e$ (Табл. 19), а орбиталь σ_{Cl} может быть идентифицирована как МО $7a_1$. Дальнейшее рассмотрение данных в Табл. 19 и рассчитанных МО позволяет отнести АО I $5p$ к МО $5e$. МО $6a_1$ содержит значительный вклад I $5s$ и поэтому может быть отнесена к орбитали $\sigma_{\text{I}5s}$.

Таблица 19 – Рассчитанные на уровне ХФ/базис А малликеновские заселенности на атомах для занятых электронных оболочек CH_3I (в числах электронов) и локализационные характеристики для вакантных оболочек $12a_1$, $9e$ и $13a_1$ (получены путем формального предположения, что сумма по всем атомам равна единице для каждой вакантной орбитали).

	$5a_1$ (σ_{CH})	$6a_1$ ($\sigma_{\text{I}5s}$)	$4e$ (σ_{CH})	$7a_1$ (σ_{Cl})	$5e$ (I $5p$)	$12a_1$ (σ_{Cl}^*)	$9e$ (σ_{CH}^*)	$13a_1$ (σ_{CH}^*)
I	0.11	1.57	0.12	1.13	3.89	0.61	-0.28	-0.24
C	1.48	0.27	2.19	0.75	0.02	-1.83	-1.90	-1.11
H	0.14	0.05	0.56	0.04	0.03	0.74	1.39	0.79

Отнесение незанятых МО сложнее, поскольку они были получены в наших расчетах с использованием базиса с диффузными функциями и, следовательно, часто имеют смешанный валентно-ридберговский характер. Кроме того, осложнения возникают из-за того, что АО йода имеют сложную узловую структуру. Чтобы получить разумную интерпретацию характера незанятых МО, мы используем процедуру, аналогичную анализу заселенностей Малликена (Табл. 19), в которой мы формально устанавливаем числа заполнения этих орбиталей равными единице. Результирующие величины, хотя физически строго не определены, позволяют понять свойства локализации незанятых МО. Как следует из такого анализа, орбиталь σ_{Cl}^* достаточно хорошо представлена МО $12a_1$, а орбитали σ_{CH}^* в хорошем приближении могут быть идентифицированы как МО $9e$ и $13a_1$. Остальные

незанятые орбитали имеют ридберговский или валентно-ридберговский характер с преобладающей локализацией на йоде.

Спектр C 1s ионизации CH₃I включает основную (однодырочную) линию C 1s ионизации и часть, состоящую из сателлитов. Сателлиты, появляющиеся при низких энергиях ионизации (~293-303 эВ), представлены преимущественно состояниями 2*h*-1*p*-типа, но при более высоких энергиях вносят вклад и состояния 3*h*-2*p*-типа. Эти группы сателлитов можно рассматривать соответственно как однократные и двукратные возбуждения валентных электронов катиона с конфигурацией C 1s⁻¹. Состояния 2*h*-1*p* могут быть дополнительно охарактеризованы в соответствии с типом задействованной вакантной орбитали как валентные возбуждения или возбуждения ридберговского типа (Табл. 20).

Таблица 20 – Симметрия состояний C 1s-ионизированного CH₃I, полученных возбуждением электрона с высших занятых орбиталей на незанятые орбитали валентного и ридберговского типа. Возможны значения спина S = 1/2 (два состояния, соответствующие промежуточному взаимодействию двух электронов S' = 0, 1) и S = 3/2.

Вакантные МО (тип симметрии)		4e (σ _{CH}) → 6a ₁ (σ _{I5s}) →	5e (I 5p) → 7a ₁ (σ _{Cl}) →
Валентные			
σ _{Cl} *	a ₁	E	A ₁
σ _{CH} *	e	A ₁ , E, A ₂	E
	a ₁	E	A ₁
Ридберговские			
ns	a ₁	E	A ₁
np	a ₁	E	A ₁
	e	A ₁ , E, A ₂	E
nd	a ₁	E	A ₁
	e	A ₁ , E, A ₂	E
	e	A ₁ , E, A ₂	E

Далее ридберговские серии, обусловленные возбуждением электрона с орбиталей $5e$, $7a_1$, $4e$, ... обозначается как R , R' , R'' , ..., соответственно. Как видно из Табл. 20, каждая серия включает электронные состояния симметрии A_1 , E и A_2 , возникающие в результате расщепления сферически-симметричных атомных орбиталей молекулярным полем.

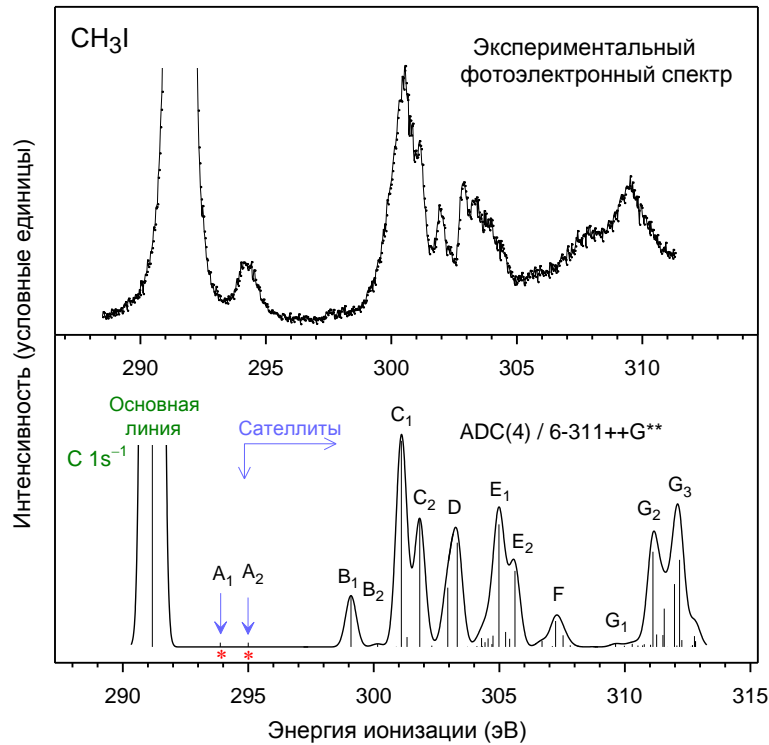


Рисунок 20 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры $C\ 1s$ ионизации CH_3I . Спектры выровнены относительно положения наиболее интенсивной сателлитной полосы (пик в экспериментальном спектре при 300.5 эВ). Это соответствует общему сдвигу на 0.7 эВ теоретического спектра в сторону более низкой энергии.

При обсуждении $2h-1p$ -сателлитов в работе использована общепринятая точка зрения [102, 300, 308], согласно которой, синглетные и триплетные возбужденные состояния ($S' = 0, 1$), образующиеся при переходах с занятых валентных орбиталей на вакантные орбитали, взаимодействуют с неспаренным $C\ 1s$ -электроном и дают два дублетных ($S = 1/2$) и одно квантетное состояние ($S = 3/2$) [300]. В этом представлении два дублетных состояния соответствуют промежуточному связыванию валентных электронов в синглет и триплет ($S' = 0, 1$), хотя возможны и другие схемы связи трех электронов [102, 300, 308]. Описанная выше

схема с промежуточным связыванием валентных электронов является более предпочтительной, поскольку она характеризуется наименьшим матричным элементом гамильтониана между двумя дублетными состояниями, таким образом обеспечивая наилучшее приближение нулевого порядка для окончательных $2h-1p$ -состояний [102, 300, 308]. На первом этапе все расчеты были выполнены с использованием нерелятивистского подхода, несмотря на хорошо известную необходимость учета этих эффектов (в первую очередь – спин-орбитального взаимодействия) в случае присутствия атома йода. Исследование спектроскопических проявлений спин-орбитального взаимодействия было выполнено на втором этапе работы и обсуждается следующих разделах.

Табл. 21 содержит основные результаты расчетов по методу ADC(4)/CVS спектра C 1s ионизации CH₃I. В таблице приведены все сателлитные состояния, лежащие ниже 304 эВ. Для более высоких энергий ионизации приводятся только состояния симметрии 2A_1 , имеющие в нерелятивистском приближении фотоэлектронную интенсивность в рассматриваемом C 1s-спектре. Теоретический спектр, полученный из результатов расчетов, приведен на Рис. 20 вместе с экспериментальными данными. Отнесения сателлитных состояний производились в соответствии с типом имеющей формально наибольший вес конфигурации в разложении собственных векторов ADC(4). Поскольку во многих случаях отмечалось сильное смешивание конфигураций, отнесения носят качественный характер.

Рассчитанная энергия вертикальной ионизации 291.18 эВ для основной линии, соответствующей состоянию 1^2A_1 (C 1s⁻¹), отлично согласуется с экспериментальным значением 291.3 эВ [309]. Однако, следует отметить, что для строгого сравнения с экспериментом к расчетной энергии следует добавить релятивистскую поправку около +0.1 эВ и поправку -0.4 эВ, связанную с приближением CVS [102]. Получающееся исправленное значение 290.88 эВ все еще очень близко к экспериментальному. Рассчитанная относительная интенсивность C 1s⁻¹ перехода составляет 0.59 и означает, что около 40% сечения C 1s фотоионизации приходится на долю сателлитов.

Таблица 21 – Энергии E (эВ) и относительные фотоэлектронные интенсивности P (в процентах по отношению к интенсивности основной линии $C 1s^{-1}$) вертикальных переходов в спектре $C 1s$ -ионизации CH_3I , рассчитанные на уровне ADC(4)/CVS/ базис В, в сравнении с экспериментальными данными (эВ).

Состояние	Конфигурации ^а	S' ^б	Тип ^в	E	P	Эксп. ^г
1 2A_1	$1a_1^{-1}$		$C 1s^{-1}$	291.18	100.0 ^д	291.28
1 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 12a_1$	1	I 5p- σ_{Cl}^* (A_1)	293.88	–	294.27
2 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 12a_1$	0	I 5p- σ_{Cl}^* (A_2)	295.00	–	
3 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 13a_1$	1	I 5p- σ_{CH}^*	298.90	–	
2 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 12a_1$	1	$\sigma_{Cl}-\sigma_{Cl}^*$ (B_1)	299.09	0.8074	
4 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 13a_1$	0	I 5p- σ_{CH}^*	299.31	–	
3 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 9e$	1	I 5p- σ_{CH}^* (B_2)	300.15	0.0493	
5 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 9e$	1	I 5p- σ_{CH}^*	300.23	–	297.6 -
1 2A_2	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 9e$	1	I 5p- σ_{CH}^*	300.26	–	297.8
4 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 9e$	0	I 5p- σ_{CH}^* (B_2)	300.43	0.0003	
6 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 9e$	0	I 5p- σ_{CH}^*	300.52	–	
2 2A_2	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 9e$	0	I 5p- σ_{CH}^*	300.54	–	
5 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 11e$	1	R (C_1)	300.90	0.0051	
7 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 14a_1$	1	R	301.02	–	
6 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 12a_1$	0	$\sigma_{Cl}-\sigma_{Cl}^*$ (C_1)	301.10	3.2429	
8 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 14a_1$	1	R	301.22	–	
3 2A_2	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 11e$	1	R	301.30	–	
7 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 13e$	1	R (C_1)	301.32	0.1567	300.50
9 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 14a_1$	0	R	301.35	–	
4 2A_2	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 11e$	0	R	301.43	–	
10 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 11e$	0	R	301.54	–	
11 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 13e$	1	R	301.74	–	
8 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 12a_1$	0	$\sigma_{Cl}-\sigma_{Cl}^*/R'$ (C_2)	301.83	2.0048	
5 2A_2	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 13e$	1	R	302.11	–	
6 2A_2	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 13e$	0	R	302.24	–	
12 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 15a_1$	1	R	302.24	–	
9 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 10e$	1	R (C_2)	302.31	0.0213	
7 2A_2	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 13e$	0	R	302.32	–	301.13
10 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 13e$	0	R (C_2)	302.32	< 0.0001	
13 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 15a_1$	0	R	302.35	–	
8 2A_2	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 10e$	1	R	302.54	–	
11 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 10e$	1	R (C_2)	302.54	< 0.0001	
9 2A_2	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 10e$	1	R	302.68	–	
10 2A_2	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 10e$	0	R	302.81	–	

Таблица 21 – Продолжение.

Состояние	Конфигурации ^a	S' ^b	Тип ^b	E	P	Эксп. ^г
12 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 6e$	0	R (D)	302.95	0.9333	
14 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 8e$	0	R	302.98	–	
15 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 8a_1$	1	R	303.14	–	
13 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 7e$	0	R (D)	303.32	1.6406	
16 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 8a_1$	0	R	303.36	–	
11 2A_2	$1a_1^{-1} 5e^{-2} 12a_1$ 14a ₁	1	R	303.53	–	301.97
14 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 14e$	1	R (D)	303.73	0.0037	
17 2E	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 13e$	1	R	303.87	–	
Далее приводятся только 2A_1 состояния						
15 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 6e$	1	R (E ₁)	304.11	0.0132	
16 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 8e$	1	R (E ₁)	304.24	0.0020	
17 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 13a_1$	0	$\sigma_{Cl}-\sigma_{CH}^*$ (E ₁)	304.29	0.1420	
18 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 12e$	0	R (E ₁)	304.33	0.0115	
19 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 8e$	0	R (E ₁)	304.43	0.0756	
20 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 13a_1$	1	$\sigma_{Cl}-\sigma_{CH}^*$ (E ₁)	304.55	0.1356	
21 2A_1	$1a_1^{-1} 4e^{-1} 12a_1$	0	$\sigma_{CH}-\sigma_{Cl}^*$ (E ₁)	304.69	< 0.0001	
22 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 7e$	1	R (E ₁)	304.70	0.0453	
23 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 7e$	1	R (E ₁)	304.75	0.1794	
24 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 10e$	0	R (E ₂)	304.98	1.9277	
25 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 9e$	1	R (E ₂)	305.25	0.2366	
26 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 9e$	1	R (E ₂)	305.41	0.1299	302.87 - 304.50
27 2A_1	$1a_1^{-1} 6a_1^{-1} 12a_1$	1	I 5s- σ_{Cl}^* (E ₂)	305.48	0.0004	
28 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 13e$	0	R (E ₂)	305.62	1.1968	
29 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 14a_1$	0	R' (F)	306.70	0.0964	
30 2A_1	$1a_1^{-1} 6a_1^{-1} 12a_1$	0	I 5s- σ_{Cl}^* (F)	307.11	0.0131	
31 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 14a_1$	1	R' (F)	307.24	0.4090	305.6
32 2A_1	$1a_1^{-1} 4e^{-1} 14e$	1	$\sigma_{CH}-\sigma_{CH}^*$ (F)	307.54	0.1844	
33 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 15a_1$	0	R' (F)	307.82	0.0266	
34 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 15a_1$	1	R' (F)	308.44	0.0013	
35 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 8a_1$	0	R' (F)	308.77	0.0034	
36 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 15e$	1	R (G ₁)	308.99	0.0001	
37 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 8a_1$	1	R' (G ₁)	309.33	0.0003	
38 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 16a_1$	0	R' (G ₁)	309.63	0.0482	307.7
39 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 9a_1$	0	R' (G ₁)	309.98	0.0200	
40 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 16a_1$	1	R' (G ₁)	310.29	0.0485	
41 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 8a_1$	1	R' (G ₁)	310.40	0.0011	
42 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 11a_1$	0	R' (G ₁)	310.52	0.0242	

Таблица 21 – Продолжение.

Состояние	Конфигурации ^а	S' ^б	Тип ^в	E	P	Эксп. ^г
43 2A_1	$1a_1^{-1} 6a_1^{-1} 13a_1$	0	$I5s-\sigma_{Cl}^*$ (G_2)	310.71	0.0253	
44 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 9a_1$	1	R' (G_2)	310.77	0.0444	
45 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 16e$	1	R	310.91	< 0.0001	309.4
46 2A_1	$1a_1^{-1} 7a_1^{-1} 10a_1$	0	R' (G_2)	311.02	0.0349	
47 2A_1	$1a_1^{-1} 5e^{-1} 16e$	0	R (G_2)	311.12	1.4973	

^а Конфигурация с наибольшим весом.

^б Промежуточный спин S' , характеризующий связывание валентных электронов указанной конфигурации; взаимодействие с электроном остовой дырки приводит к конечным состояниям с $S = 1/2$.

^в Интерпретация перехода и обозначение максимума (Рис. 20(б)), в который он вносит вклад; общая $C 1s^{-1}$ часть шейк-ап конфигураций не показана.

^г Максимум или диапазон энергий в экспериментальном спектре (Рис. 20(а)).

^д Абсолютная интенсивность (сила полюса) $P_{abs} = 0.5913$.

Расчеты предсказывают, что низшие шейк-ап переходы в спектре (обозначены как A_1 и A_2 на Рис. 20 (б)) обусловлены парой близко расположенных (1,2) 2E ($C 1s^{-1} I 5p \rightarrow \sigma_{Cl}^*$) состояний, отличающихся промежуточной спиновой связью. Рассчитанная вертикальная энергия ионизации нижнего состояния $S' = 1$ составляет 293.88 эВ, тогда как энергия ионизации более высокого состояния $S' = 0$ составляет 295.0 эВ. Среднее значение этих двух энергий ионизации (294.44 эВ) хорошо согласуется с энергией первого сателлитного пика при 294.3 эВ в экспериментальном спектре. Возбуждение электрона с несвязывающей $I 5p$ -орбитали на валентную орбиталь σ_{Cl}^* с преобладающей углеродной локализацией (Табл. 19) приводит к эффективному экранированию $C 1s$ -дырки [102]. Это экранирование объясняет расположение 2E -состояний при очень низких энергиях ионизации.

В то же время, существенная интенсивность рассматриваемой экспериментальной полосы не может быть объяснена в рамках проведенных нерелятивистских расчетов. Поскольку, как показало последующее рассмотрение, в состояниях (1,2) 2E задействованы $5p$ -орбитали йода, для их правильного описания необхо-

димо учитывать релятивистские эффекты. Более подробно эти вопросы обсуждаются в следующих разделах диссертационной работы.

Следующая группа сателлитов, предсказываемая расчетами, относится к типу $C 1s^{-1} I 5p \rightarrow \sigma_{CH}^*$. Электронное возбуждение $I 5p \rightarrow \sigma_{CH}^*$ создает синглетные и триплетные состояния валентного типа ($S = 0,1$) всех возможных пространственных симметрий (Табл. 20). Для двух нижних состояний $(3,4) {}^2E$ в этой группе с вертикальными энергиями ионизации 298.90 и 299.31 эВ орбиталь σ_{CH}^* представлена орбиталью $13a_1$, тогда как для более высоколежащих состояний $(5,6) {}^2E$, $(3,4) {}^2A_1$ и $(1,2) {}^2A_2$ в интервале 300.15–300.54 эВ орбиталь σ_{CH}^* представлена орбиталью $9e$. Монопольно-разрешенные переходы $(3,4) {}^2A_1$ (обозначены как B_2 на Рис. 20) с рассчитанными энергиями ионизации 300.15 и 300.43 эВ и относительными интенсивностями 0.0493 и 0.0003, вероятно, способствуют постепенному увеличению интенсивности, наблюдаемому около 298 эВ.

Основной вклад в максимум, который наблюдается при ~ 297.6 эВ в экспериментальном спектре, связан с переходом $C 1s^{-1} \sigma \rightarrow \sigma_{CI}^* ({}^2A_1)$ с предсказанной энергией ионизации 299.09 эВ и относительной фотоэлектронной интенсивностью 0.8074 (обозначен B_1). Это сателлитное состояние является нижним ($S' = 1$) в паре переходов, связанных с валентным возбуждением $\sigma_{CI} \rightarrow \sigma_{CI}^*$.

Согласно полученным результатам, соответствующее $S' = 0$ состояние $6 {}^2A_1$ ($C 1s^{-1} \sigma_{CI} \rightarrow \sigma_{CI}^*$) находится вертикально при 301.1 эВ (обозначено C_1) и представляет собой основной источник спектральной интенсивности ($P = 3.2429$) в наиболее сильной полосе экспериментального спектра при ~ 300.5 эВ. Фактически, как видно из данных Табл. 21, расчеты предсказывают несколько таких состояний, отличающихся примесью других конфигураций. Например, состояние $8 {}^2A_1$ (обозначено C_2) с рассчитанной энергией вертикальной ионизации 301.83 эВ и относительной спектральной интенсивностью 2.0048 содержит примесь ридберговских конфигураций R'-типа. Состояние $8 {}^2A_1$ также вносит вклад в полосу, наблюдаемую при 300.5 эВ, и может быть соотнесено с плечом, находящимся около 301.1 эВ. Это указывает на наличие валентно-ридберговского смешивания в

результате взаимодействия валентного состояния $C 1s^{-1} \sigma_{Cl} \rightarrow \sigma_{Cl}^*$ ($S' = 0$) с окружающими его ридберговскими состояниями.

Расчеты предсказывают заметную интенсивность ($P = 0.8074$) для низшего монополюсно-разрешенного сателлитного перехода $C 1s^{-1} \sigma_{Cl} \rightarrow \sigma_{Cl}^*$ (2^2A_1), что приводит к отчетливому максимуму V_1 на теоретической спектральной огибающей. Напротив, соответствующая полоса экспериментального спектра при ~ 297.6 эВ имеет гораздо меньшую относительную интенсивность и едва видна. Очень хорошее согласие между предсказанными и наблюдаемыми положениями полосы в спектре не оставляет сомнений в справедливости настоящего отнесения. Возникает вопрос, почему рассчитанная вертикальная интенсивность полосы V_1 так сильно расходится с экспериментальными данными. Возможный ответ дает очевидная аналогия между ионизацией $C 1s^{-1} \sigma_{Cl} \rightarrow \sigma_{Cl}^*$ и возбуждением $\sigma_{Cl} \rightarrow \sigma_{Cl}^*$ в молекуле CH_3I . Как известно из спектра возбуждений валентных электронов, возбужденное состояние $\sigma_{Cl} \rightarrow \sigma_{Cl}^*$ CH_3I имеет диссоциативный характер по отношению к координате связи C-I, что приводит к появлению широкой полосы поглощения [310, 311]. Следовательно, можно ожидать, что состояния $C 1s^{-1} \sigma_{Cl} \rightarrow \sigma_{Cl}^*$ также будут иметь диссоциативные поверхности потенциальной энергии по отношению к расстоянию C-I. В то время как верхнее из состояний ($S' = 0$) имеет сильно измененную природу за счет взаимодействия с ридберговским многообразием, нижнее состояние ($S' = 1$) сохраняет чисто валентную природу и формирует полосу V_1 , характеризующуюся увеличенной шириной.

Хорошее качественное согласие между теоретическим и экспериментальным спектрами распространяется и на область более высокой энергии. Несмотря на имеющиеся расхождения в деталях, пики в теоретическом спектре, обозначенные D , (E_1 и E_2) и (G_1 , G_2 , и G_3), в целом достаточно однозначно объясняют наблюдаемую около 302, 303–305 и 307–310 эВ структуру измеренного спектра.

Так, согласно расчетам, при энергиях ионизации выше 300 эВ в спектре преобладают возмущенные ридберговские серии R-типа (сходящиеся к валентной конфигурации $I 5p^{-1}$). Как обсуждалось выше, для состояний симметрии 2^2A_1 конфигурация $C 1s^{-1} \sigma_{Cl} \rightarrow \sigma_{Cl}^*$ действует как возмущение для находящихся в той же

области энергий ридберговских состояний. По всей видимости, именно по этой причине наблюдается нерегулярный характер возбуждений, энергии которых отклоняются от предсказаний формулы Ридберга с квантовым дефектом, которая обычно хорошо работает. Точно так же многие ридберговские состояния симметрии 2A_2 и 2E подвержены влиянию взаимодействия с состояниями валентного типа (Табл. 20), расположенными в рассматриваемом диапазоне энергий. Выше ~ 304 эВ в спектр начинают давать вклад состояния, сходящиеся к валентной конфигурации $(\sigma_{CI})^{-1}$, а выше ~ 308 эВ появляются ридберговские состояния R'' , сходящиеся к валентной конфигурации $(\sigma_{CH})^{-1}$.

Первый спутник $3h-2p$ -типа, связанный с переходом в состояние $11 {}^2A_2$, предсказывается нашими расчетами при энергии ионизации 303.43 эВ. При более высоких энергиях плотность подобных $3h-2p$ -состояний заметно увеличивается.

Таким образом, результаты проведенных расчетов позволяют дать уверенную интерпретацию спутнитной структуры и провести отнесение большинства пиков в спектре $C 1s$ ионизации CH_3I . Оставшиеся без ответа вопросы, касающиеся появления в экспериментальном спектре пиков в области, содержащей, согласно нашим расчетам, лишь запрещенные по симметрии спутнитные переходы, представляют собой предмет отдельного исследования, результаты которого излагаются ниже.

7.2. Влияние релятивистских эффектов на интенсивности фотоэлектронных спутников

7.2.1. Методика проведения расчета

В предыдущем разделе диссертационной работы при интерпретации $C 1s$ -спектра йодметана в нерелятивистском приближении использовался наиболее точный на сегодня метод алгебраического диаграммного построения четвертого порядка для одночастичной функции Грина (ADC(4)) [6, 42, 100, 312]. Поскольку релятивистский вариант метода ADC(4) до сих пор не разработан, в работе использовалось менее точное приближение третьего порядка IP-ADC(3), которое

существует в релятивистском и нерелятивистском вариантах и реализовано в программном комплексе DIRAC17 [148]. Кроме того, в релятивистских расчетах использовался специально адаптированный базисный набор, который был получен путем расконтрактирования функций стандартного базиса 6-311G** на атомах Cl и I рассчитываемых молекул, а также геометрия, оптимизированная на уровне MP2/6-311++G**.

7.2.2. Спектры валентной ионизации CH₃X, X = Cl, I

В целях проверки работоспособности релятивистского варианта метода IP-ADC(3), на начальном этапе были проведены расчеты хорошо изученных спектров валентной ионизации CH₃I и CH₃Cl, соответственно, обнаруживающие и не обнаруживающие релятивистские (спин-орбитальные) эффекты, в соответствии с природой атома галогена (Табл. 22 и 23).

Как хорошо видно, метод хорошо воспроизводит спин-орбитальное расщепление уровня неподеленной пары (НП) йода (~0.6 эВ) в молекуле йодметана (Табл. 22). Рассчитанные вертикальные энергии ионизации компонент E_{3/2} и E_{1/2} данного перехода соответственно составляют 9.18 и 9.79 эВ, в то время как экспериментальные значения составляют 9.54 и 10.16 эВ [313, 314]. Наблюдаемые расхождения в значениях рассчитанных и экспериментальных величин являются довольно ощутимыми, но находятся в пределах ошибки метода IP-ADC(3) (0.1-0.4 эВ).

В случае хлорметана (Табл. 23) метод, в соответствии с ожиданиями, предсказывает отсутствие расщепления уровня НП хлора: рассчитанные энергии ионизации для компонент E_{3/2} и E_{1/2} и зазор между ними (11.03 и 11.10 эВ, соответственно) хорошо согласуются с экспериментальными данными (11.29 и 11.32 эВ, соответственно).

Полученные результаты демонстрирует адекватность используемого подхода для изучения процессов ионизации в молекулах рассматриваемого класса и связанных с ними релятивистских эффектов расщепления уровней.

Таблица 22 – Энергии ионизации E (эВ) и относительные фотоэлектронные интенсивности P (ат. ед.) вертикальных переходов в спектре валентной ионизации CH_3I , рассчитанные с использованием нерелятивистского и релятивистского вариантов метода IP-ADC(3) и модифицированного базисного набора 6-311G**.

Нерелятивистская теория				Релятивистская теория			Эксп.	
Терм	Тип	E	P	Терм	E	P	E	
1^2E	$1\ 5\text{p}^{-1}$	9.51	0.94039	{	$\text{E}_{3/2}$	9.18	0.94111	9.54
					$\text{E}_{1/2}$	9.79	0.93923	10.16
1^2A_1	σ_{Cl}^{-1}	12.33	0.93595		$\text{E}_{1/2}$	12.39	0.93635	12.5
1^4A_2	$1\ 5\text{p}^{-2}\ \sigma_{\text{Cl}}^*$	14.83	0.0	{	$\text{E}_{1/2}$	14.63	0.00625	
					$\text{E}_{3/2}$	14.71	0.01991	
2^2E	σ_{CH}^{-1}	15.21	0.88700	{	$\text{E}_{3/2}$	15.12	0.84101	14.5 - 15.8
					$\text{E}_{1/2}$	15.14	0.86482	
1^4E	$\sigma_{\text{Cl}}^{-1}\ 1\ 5\text{p}^{-1}$ σ_{Cl}^*	15.61	0.0	{	$\text{E}_{1/2}$	15.00	0.00036	
					$\text{E}_{3/2}$	15.42	0.00727	
					$\text{E}_{1/2}$	15.47	0.01554	
3^2E	$1\ 5\text{p}^{-2}\ \sigma_{\text{Cl}}^*$	16.25	0.00001	{	$\text{E}_{1/2}$	15.80	0.00058	
					$\text{E}_{3/2}$	16.17	0.00266	
1^2A_2	$1\ 5\text{p}^{-2}\ \sigma_{\text{Cl}}^*$	16.25	0.0	{	$\text{E}_{3/2}$	16.34	0.00110	
					$\text{E}_{1/2}$	16.45	0.00001	

Таблица 23 – Энергии ионизации E (эВ) и относительные фотоэлектронные интенсивности P (ат. ед.) вертикальных переходов в спектре валентной ионизации CH_3Cl , рассчитанные с использованием нерелятивистского и релятивистского вариантов метода IP-ADC(3) и модифицированного базисного набора 6-311G**.

Нерелятивистская теория				Релятивистская теория			Эксп.	
Терм	Тип	E	P	Терм	E	P	E	
1^2E	$\text{Cl}\ 3\text{p}^{-1}$	11.08	0.93644	{	$\text{E}_{3/2}$	11.03	0.92560	11.29
					$\text{E}_{1/2}$	11.10	0.93630	11.32
1^2A_1	σ_{CCl}^{-1}	14.35	0.93580		$\text{E}_{1/2}$	14.35	0.93592	14.4
2^2E	σ_{CH}^{-1}	15.51	0.91804	{	$\text{E}_{3/2}$	15.49	0.91697	15.5
					$\text{E}_{1/2}$	15.50	0.91786	
1^4A_2	$\text{Cl}\ 3\text{p}^{-2}\ \sigma_{\text{CCl}}^*$	18.85	0.0	{	$\text{E}_{1/2}$	18.82	0.0	
					$\text{E}_{3/2}$	18.82	0.0	
3^2E	$\text{Cl}\ 3\text{p}^{-2}\ \sigma_{\text{CCl}}^*$	19.92	0.00001	{	$\text{E}_{1/2}$	19.89	0.00001	
					$\text{E}_{3/2}$	19.89	0.0	
1^2A_2	$\text{Cl}\ 3\text{p}^{-2}\ \sigma_{\text{CCl}}^*$	20.42	0.0		$\text{E}_{1/2}$	20.17	0.01077	

В контексте проводимого исследования большой интерес представляет выяснение возможности появления в релятивистском случае интенсивностей у фотоэлектронных сателлитов за счет спин-орбитального взаимодействия. Это обусловлено тем, что данный механизм может быть ответственным за появление интенсивностей у обсуждавшихся в предыдущем разделе двух низших сателлитных переходов в состоянии симметрии 2E в спектре $C\ 1s$ ионизации йодметана, запрещенных в нерелятивистском случае.

Более конкретно, правила монополюсного отбора [300, 315, 316] не позволяют сателлитным состояниям, имеющим симметрию, отличную от симметрии основного состояния, приобретать интенсивность в спектре ионизации. В связи с этим, нами была высказана идея, что с учетом спин-орбитального взаимодействия симметрия состояний может меняться таким образом, что основное и сателлитные состояния оказываются одного типа симметрии. В результате этого становится возможным их взаимодействие, и шейк-ап сателлиты могут приобретать фотоэлектронные интенсивности в соответствии с обычными правилами отбора. Изменение симметрии состояний в релятивистском случае фактически отражает сложение спинового и орбитального моментов. В то время как в атомах результирующие термы обычно находятся на основе теории сложения момента количества движения, в молекулах используется аппарат теории групп, оперирующий т. н. расширенными группами [259].

В случае валентной ионизации молекул CH_3Cl и CH_3I , поскольку симметрия данных молекул C_{3v} , функции дублетных спиновых состояний преобразуются по неприводимому представлению $E_{1/2}$ (Табл. 24). С учетом спин-орбитального взаимодействия состояния симметрии 2E в соответствии с таблицей прямых произведений для данной точечной группы (Табл. 25) превращаются в состояния с симметрией $\Gamma = E_{1/2} \otimes E = E_{1/2} \oplus E_{3/2}$. Аналогично, состояния 2A_1 и 2A_2 переходят в состояния симметрии $E_{1/2}$. Как и ранее, основные и сателлитные состояния одного типа симметрии $E_{1/2}$ ($E_{3/2}$) могут взаимодействовать друг с другом, однако в рамках схемы, учитывающей спин-орбитальные эффекты вариантов такого взаимодействия становится больше. Следовательно, открываются новые каналы для пе-

рекачки интенсивности от основных линий к спутниковым, что должно приводить к появлению в спектре новых переходов, которые ранее были запрещены по симметрии. Другими словами, благодаря релятивистским эффектам, некоторые из не имевших интенсивности спутников могут становиться «видимыми» в спектре ионизации.

Данные в Табл. 22 в полной мере подтверждают приведенные выше рассуждения. Хорошо видно, что в релятивистском случае значительно усиливаются спутники, связанные с переходом в состояние 3^2E . Кроме того, появляется небольшая, но значимая (с учетом точности используемых численных методов) интенсивность у спутника 1^2A_2 , запрещенного правилами отбора в нерелятивистском случае.

Особого внимания заслуживает факт появления в релятивистском случае интенсивностей у переходов в кватертные состояния, которые, вследствие правил отбора по спину, не проявляются в фотоэлектронных спектрах. Так, можно видеть, что спутниковое состояние 1^4A_2 расщепляется на две компоненты, переходы в которые имеют заметные интенсивности. Похожая ситуация имеет место в случае кватертного состояния 1^4E , которое расщепляется на четыре компоненты, каждая из которых имеет ненулевую спектральную интенсивность. Полученный результат, очевидно, является прямым аналогом синглет-триплетных переходов в спектрах возбуждений [317], но он, насколько нам известно, ранее никогда не упоминался в литературе. Последнее нуждается в дополнительной тщательной проверке, которая, скорее всего, должна подтвердить, что в работе идентифицирован ранее неизвестный спектроскопический эффект.

Так как хлор является все еще достаточно легким атомом, в спектре валентной ионизации CH_3Cl упомянутые ранее релятивистские эффекты практически отсутствуют (Табл. 23). При этом, расчеты вновь хорошо воспроизводят экспериментальные данные, что еще раз подтверждает адекватность используемого подхода. Единственным исключением является получающийся по непонятным пока причинам интенсивность переход в состояние 1^2A_2 .

Таблица 24 – Неприводимые представления (НП), по которым преобразуются спиновые функции в расширенной точечной группе C_{3v} [259].

Спин S	НП
0	A_1
1/2	$E_{1/2}$
1	$A_2 + E$
3/2	$E_{1/2} + E_{3/2}$
2	$A_1 + 2E$
5/2	$2E_{1/2} + E_{3/2}$

Таблица 25 – Прямые произведения неприводимых представлений расширенной точечной группы C_{3v} [259].

C_{3v}	A_1	A_2	E	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$
A_1	A_1	A_2	E	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$
A_2		A_1	E	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$
E			$A_1, [A_2]^a, E$	$E_{1/2}, E_{3/2}$	$E_{1/2}, E_{1/2}$
$E_{1/2}$				$[A_1]^a, A_2, E$	E, E
$E_{3/2}$					$[A_1]^a, A_2, A_1, A_2$

^a Антисимметричное умножение вырожденного представления самого на себя.

7.3. Релятивистские эффекты в спектрах $C\ 1s$ ионизации CH_3I и CH_3Cl

Расчеты спектров валентной ионизации показали, что метод IP-ADC(3) правильно воспроизводит спектры ионизации систем с учетом и без учета релятивистских эффектов, на основании чего можно перейти к рассмотрению спектров остовной ионизации. Основная проблема здесь связана с тем, что, как уже упоминалось в Разд. 7.1.1, при остовной ионизации имеет место очень значительный эффект орбитальной релаксации, которая может быть удовлетворительно учтен только в методах уровня ADC(4) и выше. Кроме того, в методах более низкого порядка $2h-1p$ сателлиты описываются значительно хуже, а учет конфигураций типа $3h-2p$, которые также присутствуют в спектрах ионизации, отсутствует. В связи с вышесказанным нельзя ожидать, что на уровне IP-ADC(3) спектры $C\ 1s$ -

ионизации будут воспроизведены столь же удовлетворительно, как и на уровне ADC(4). В тоже время можно надеяться, что применение релятивистской теории, с учетом ее доказанной выше эффективности, должно позволить увидеть проявление релятивистских эффектов в рассматриваемом случае.

В спектре C 1s ионизации CH₃I правила монополюсного отбора, как уже упоминалось выше, не позволяют сателлитным состояниям, имеющим симметрию, отличную от симметрии основного состояния 2A_1 , приобретать интенсивность. Это приводит к тому, что нерелятивистские расчеты предсказывают нулевую интенсивности для переходов в состояния (1,2) 2E (C 1s⁻¹ I 5p → σ_{CI}^{*}). Поскольку в процессе участвует I 5p-орбиталь, то это говорит о том, что для данного состояния и переходов могут быть важны релятивистские эффекты. Данное предположение может быть подкреплено наблюдаемым в случае валентной ионизации CH₃I фактом расщепления уровня I 5p-орбитали спин-орбитальным взаимодействием на две компоненты, разделенные интервалом ~0.6 эВ [213, 314]. Кроме того, можно вспомнить, что низший по энергии переход I 5p → σ_{CI}^{*} в УФ-спектре поглощения является переходом синглет-триплетного типа, что является хорошо известным проявлением спин-орбитального взаимодействия [318]. Здесь также можно заметить, что учет релятивистских эффектов в случае рассматриваемого перехода C 1s⁻¹ I 5p → σ_{CI}^{*} в значительной степени относится к описанию не C 1s, а все той же I 5p орбитали, для которой, как было показано выше, релятивистский метод IP-ADC(3) дает правильные результаты.

Используя описанный выше теоретико-групповой формализм для рассмотрения спин-орбитального взаимодействия в состояниях (1,2) 2E (C 1s⁻¹ I 5p → σ_{CI}^{*}), можно прийти к выводу, что каждое из состояний 2E должно расщепляться на компоненты E_{1/2} и E_{3/2}. Симметрия состояния основной линии здесь 1^2A_1 (C 1s⁻¹), которая преобразуется в состояние E_{1/2}. Наличие совпадающего типа симметрии (E_{1/2}) делает кулоновское взаимодействие между основным и шейк-ап состояниями возможным, в результате чего, последние могут приобретать фотоэлектронную интенсивность.

Таблица 26 – Энергии E (эВ) и относительные интенсивности P (ат. ед.) вертикальных переходов в спектре $C\ 1s$ -ионизации CH_3I , рассчитанные с использованием нерелятивистской и релятивистской версий метода IP-ADC(3) и модифицированного базисного набора 6-311G**.

Нерелятивистская теория				Релятивистская теория			Эксп.
Терм	Тип	E	P	Терм	E	P	E
$1\ ^2A_1$	$C\ 1s^{-1}$	295.93	0.77716	$E_{1/2}$	296.00	0.77486	291.28
$1\ ^4E$	$C\ 1s^{-1}\ I\ 5p^{-1}\ \sigma_{Cl}^*$	301.95	0.0	$E_{1/2}$	301.62	0.0	294.27
				$E_{3/2}$	301.72	0.0	
				$E_{1/2}$	301.86	0.00005	
				$E_{1/2}$	302.35	0.00094	
$1\ ^2E$	$C\ 1s^{-1}\ I\ 5p^{-1}\ \sigma_{Cl}^*$	302.45	0.0	$E_{1/2}$	302.58	0.00062	
				$E_{3/2}$	302.67	0.0	
$2\ ^2E$	$C\ 1s^{-1}\ I\ 5p^{-1}\ \sigma_{Cl}^*$	304.26	0.0	$E_{3/2}$	303.92	0.0	
				$E_{1/2}$	304.60	0.00001	

Результаты релятивистских и нерелятивистских IP-ADC(3) расчетов спектра $C\ 1s$ -ионизации CH_3I приведены в Табл. 26. Как видно из представленных данных, расчеты в целом подтверждают сделанные нами выше предположения: каждое из 2E -состояний расщепляется на компоненты $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$, первая из которых получает интенсивность в релятивистском случае.

В отличие от предшествующих расчетов по методу ADC(4), в проведенных ADC(3)-расчетах были вычислены также квартетные состояния. В связи с этим был получен новый результат, предсказывающий наличие квартетного состояния $1\ ^4E$, расположенного ниже состояний $1,2\ ^2E$. Данные релятивистских IP-ADC(3)-расчетов предсказывают расщепление квартета и появление интенсивности у двух его компонент. Это означает, что интенсивность низшей сателлитной полосы в экспериментальном спектре может быть обусловлена не только дублетными $1,2\ ^2E$ состояниями, но и квартетным $1\ ^4E$ состоянием.

Тем не менее, интенсивности данных состояний все еще очень малы в сравнении с экспериментальными данными. Использование схемы ADC(3) в случае основной ионизации приводит к ошибке в абсолютных значениях энергий иони-

зации, которая имеет величину ~ 4 эВ и $\sim 7-8$ эВ для случая основной линии и шейк-ап сателлитов соответственно. Наличие столь большого энергетического зазора между основной линией и сателлитами должно сказываться на интенсивностях последних – в наших расчетах они имеют малую величину. С другой стороны, при переходе к релятивистским методам более высокого порядка, можно ожидать сокращения энергетического зазора между основной линией и сателлитами, что будет усиливать смешивание соответствующих конфигураций и приводить к перераспределению интенсивности от основной линии к сателлитам и росту интенсивности последних.

Для проверки этой гипотезы нами было проведено моделирование, в котором матричный элемент взаимодействия состояний был взят, как в релятивистских ADC(3) расчетах, а положение переходов задавалось, как в эксперименте (или в более точной теории ADC(4)). В результате были получены данные, хорошо согласующиеся с экспериментом (Рис. 21).

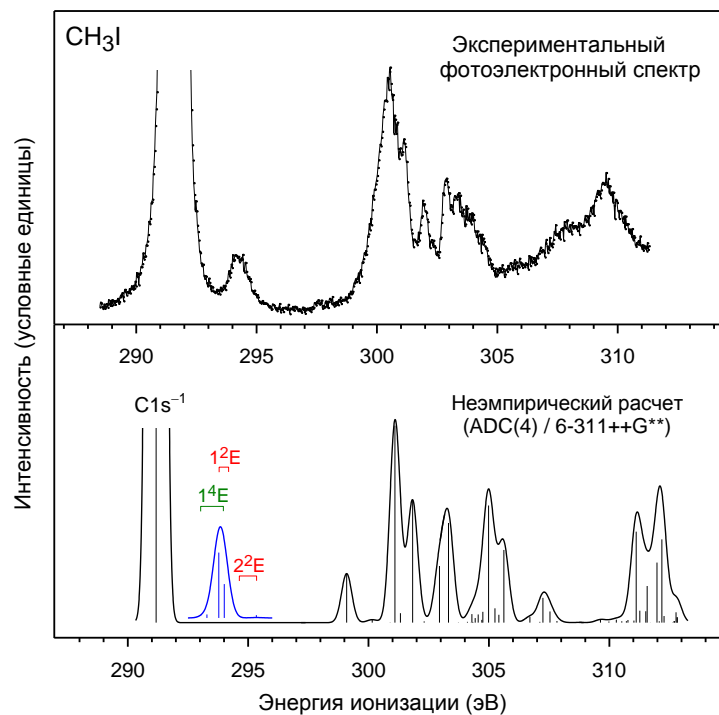


Рисунок 21 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры C 1s ионизации CH₃I. Низший сателлитный пик в теоретическом спектре представляет собой результат моделирования (см. текст).

Таблица 27 – Энергии E (эВ) и относительные интенсивности P (ат. ед.) вертикальных переходов в спектре C 1s-ионизации CH_3Cl , рассчитанные с использованием нерелятивистской и релятивистской версий метода IP-ADC(3) и модифицированного базисного набора 6-311G**.

Нерелятивистская теория				Релятивистская теория		
Терм	Тип	E	P	Терм	E	P
$1\ ^2A_1$	$\text{C } 1s^{-1}$	298.34	0.80767	$E_{1/2}$	298.47	0.80756
$1\ ^4E$	$\text{C } 1s^{-1} \text{Cl } 3p^{-1}$ σ_{CCl^*}	305.52	0.0	$E_{1/2}$	305.59	0.0
				$E_{3/2}$	305.61	0.0
				$E_{1/2}$	305.64	0.0
				$E_{1/2}$	305.67	0.00001
$1\ ^2E$	$\text{C } 1s^{-1} \text{Cl } 3p^{-1}$ σ_{CCl^*}	306.12	0.0	$E_{1/2}$	306.22	0.0
				$E_{3/2}$	306.24	0.0
$2\ ^2E$	$\text{C } 1s^{-1} \text{Cl } 3p^{-1}$ σ_{CCl^*}	307.53	0.0	$E_{3/2}$	307.60	0.0
				$E_{1/2}$	307.68	0.0

Расчеты спектра основной C 1s ионизации хлорметана (Табл. 27), представленные для сравнения, как и в случае валентной ионизации, не предсказывают появления интенсивности у спутников за счет релятивистских эффектов и вызванного ими сколько-нибудь заметного расщепления энергетических уровней.

Выводы

1. Разработана группа методов IP/EA-ADC/ISR на основе теории электронного пропагатора для изучения электронного строения и свойств молекулярных состояний, образующихся при отрыве и присоединении электрона. Выполнена программная реализация схем IP/EA-ADC(n)/ISR(m) вплоть до $n = 3$ и $m = 2$ с интерфейсом к пакету программ Gamess. Полученные программы использованы в качестве прототипа и источника данных сравнения при выполнении международного проекта по созданию высокоэффективной версии метода на базе программного комплекса Q-Chem.
2. Оценены ошибки схем IP/EA-ADC/ISR относительно данных метода полного конфигурационного взаимодействия (FCI), дающего точное для используемого базиса решение электронной задачи. В этих целях по методу FCI наработан массив реперных данных, включающий энергии переходов в состояния с оторванным и присоединенным электроном, а также дипольные моменты в них, для 13 молекулярных систем. В частности показано, что средняя абсолютная ошибка наиболее точной схемы IP-ADC(3)/ISR(2) в случае систем с закрытой оболочкой составляет 0.24 эВ для энергий переходов и 19% для дипольных моментов. Для схемы EA-ADC(3)/ISR(2) эти величины составляют 0.06 эВ и 12%, соответственно.
3. Для изучения метастабильных состояний, образующихся в результате присоединения электрона, разработан метод CAP/EA-ADC с интегрированным в рамках формализма ISR(2) комплексным абсорбирующим потенциалом (CAP). Разработанный метод опробован в расчетах низших π^* -резонансных состояний CO, N₂ и ацетилена. Достигнутое хорошее согласие с данными эксперимента для энергий и времен жизни рассматриваемых состояний подтверждает, что метод может быть полезен, например, при изучении реакций с участием короткоживущих анион-радикальных частиц.

4. В рамках метода IP-ADC(3)/ISR(2) проведен расчет спектра ионизации гальванического радикала. Рассчитанный спектр хорошо согласуется с фотоэлектронными данными и позволяет провести отнесение наблюдаемых полос. Природа последних охарактеризована на основе анализа распределений электронной плотности и дипольных моментов в образующихся состояниях.
5. При использовании метода EA-ADC(3)/ISR(2) рассчитано электронное строение комплекса с присоединенным электроном в реакции ферментативной репарации фотоповреждений ДНК за счет образования (6-4) тимин-тиминовых димеров. Показано, что электрон, поставляемый *in vivo* ДНК-фотолиазой (моделируемой в расчете гистидиновым фрагментом), оказывается локализованным на одной из молекул тимина. Полученный результат вносит принципиальную корректировку в данные предыдущих исследований с применением методов более низкого теоретического уровня, предсказывающих отсутствие переноса электрона с гистидина на тимин, и подтверждает один из ранее предложенных механизмов удаления мутагенных димеров.
6. В приближении ADC(4)/CVS проведены расчеты и выполнено отнесение спектра C 1s ионизации молекулы CH₃I. Рассмотрен вопрос о влиянии релятивистских эффектов на интенсивность фотоэлектронных сателлитов. На примере галогенопроизводных метана (CH₃Cl и CH₃I) с использованием релятивистского метода IP-ADC(3) показано, что нерелятивистские правила отбора по пространственной и спиновой симметрии могут нарушаться в системах, содержащих тяжелые атомы. Установлено, что следующий за основной линией пик в C 1s спектре ионизации CH₃I имеет релятивистскую природу, для лучшего понимания которой необходимо обобщение разработанных в диссертации методов ADC/ISR на релятивистский случай и переход к приближениям более высокого порядка.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schirmer J. Many-Body Methods for Atoms, Molecules and Clusters // Lecture Notes in Chemistry / J. Schirmer.– 1st ed.– Springer International Publishing, 2018.– Vol. 94.– 332 p.
2. Corzo H. H., Ortiz J. V. Electron Propagator Theory: Foundations and Predictions // Löwdin Volume, Advances in Quantum Chemistry / Eds. J. R. Sabin, E. J. Brändas.– 1st ed. – Academic Press, 2017.– Vol. 74, Ch. 13.– P. 267-298.
3. Schirmer J. Closed-form intermediate representations of many-body propagators and resolvent matrices / J. Schirmer // Phys. Rev.– 1991.– Vol. 43.– P. 4647-4659.
4. Mertins F. Algebraic propagator approaches and intermediate-state representations. I. The biorthogonal and unitary coupled-cluster methods / F. Mertins, J. Schirmer // Phys. Rev.– 1996.– Vol. 53.– P. 2140-2152.
5. Schirmer J. Intermediate state representation approach to physical properties of electronically excited molecules / J. Schirmer, A. B. Trofimov // J. Chem. Phys.– 2004.– Vol. 120, Iss. 24.– P. 11449-11464.
6. Shirmer J. New approach to the one-particle Green's function for finite Fermi systems / J. Shirmer, L. S. Cederbaum, O. Walter // Phys. Rev.– 1983.– Vol. 28, Iss 3.– P. 1237-1259.
7. Schirmer J. A non-Dyson third-order approximation scheme for the electron propagator / J. Schirmer, A. B. Trofimov, G. Stelter // J. Chem. Phys.– 1998.– Vol. 109, Iss. 12.– P. 4734-4744.
8. Trofimov A. B. Molecular ionization energies and ground- and ionic-state properties using a non-Dyson electron propagator approach / A. B. Trofimov, J. Schirmer // J. Chem. Phys.– 2005.– Vol. 123, Iss. 14.– P. 144115/1-15.
9. Riss U. V. Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method / U. V. Riss, H.-D. Meyer // J. Phys. B: At Mol. Opt Phys.– 1993.– Vol. 26.– P. 4503-4536.

10. Santra R. Non-Hermitian electronic theory and applications to clusters / R. Santra, L. S. Cederbaum // *Phys. Rep.*– 2002.– Vol. 368.– P. 1-117.
11. Schirmer J. Review of biorthogonal coupled cluster representations for electronic excitation / J. Schirmer, F. Mertins // *Theor. Chem. Acc.*– 2010.– Vol. 125.– P. 145-172.
12. Schneider M. A fresh look at the photoelectron spectrum of bromobenzene: a third-order non-Dyson electron propagator study / M. Schneider, D. Yu. Soshnikov, D. M. P. Holland, et al. // *J. Chem. Phys.*– 2015.– Vol. 143.– P. 144103/1-12.
13. Efficient implementation of the non-Dyson third-order algebraic diagrammatic construction approximation for the electron propagator for closed- and open-shell molecules / A. L. Dempwolff, M. Schneider, M. Hodecker, A. Dreuw // *J. Chem. Phys.*– 2019.– Vol. 150.– P. 064108/1-10.
14. Banerjee S. Third-order algebraic diagrammatic construction theory for electron attachment and ionization energies: Conventional and Green's function implementation / S. Banerjee, A. Yu. Sokolov // *J. Chem. Phys.*– 2019.– Vol. 151.– P. 224112/1-12.
15. Schirmer J. An intermediate state representation approach to K-shell ionization in molecules. I. Theory / J. Schirmer, A. Thiel // *J. Chem. Phys.*– 2001.– Vol. 115.– P. 10621-10635.
16. Shao Y. Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package / Y. Shao, Z. Gana, E. Epifanovsky, et al. // *Mol. Phys.*– 2015.– Vol. 113, Iss. 2.– P. 184-215.
17. Dempwolff A. L. Intermediate state representation approach to physical properties of molecular electron-detached states. I. Theory and implementation / A. L. Dempwolff, A. C. Paul, A. M. Belogolova, A. B. Trofimov, A. Dreuw // *J. Chem. Phys.*– 2020.– Vol. 152.– P. 024113/1-16.
18. Dempwolff A. L. Intermediate state representation approach to physical properties of molecular electron-detached states. II. Benchmarking / A. L.

- Dempwolff, A. C. Paul, A. M. Belogolova, A. B. Trofimov, A. Dreuw // *J. Chem. Phys.*– 2020.– Vol. 152.– P. 024125/1-12.
19. Dempwolff A. L. Intermediate state representation approach to physical properties of molecular electron-attached states: Theory, implementation, and benchmarking / A. L. Dempwolff, A. M. Belogolova, A. B. Trofimov, A. Dreuw // *J. Chem. Phys.*– 2021.– Vol. 154.– P. 104117/1-16.
 20. Trofimov A. B. An experimental and theoretical study of the C 1s ionization satellites in CH₃I / A. B. Trofimov, A. M. Belogolova, S. A. Serebrennikova, R. Forbes, S. T. Pratt, D. M. P. Holland // *J. Chem. Phys.*– 2019.– Vol. 150.– P. 224303/1-12.
 21. Белоголова А. М. Теоретическое и экспериментальное изучение сателлитных состояний C 1s ионизации CH₃I / А. М. Белоголова, С. А. Серебренникова, А. Б. Трофимов // XXXI Симпозиум «Современная химическая физика»: 16-25 сентября 2019 г.– Туапсе, 2019.– p. 40.
 22. Белоголова А. М. Релятивистские эффекты в фотоэлектронных сателлитах / А. М. Белоголова, А. Б. Трофимов // VI Научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского: 25-28 февраля 2020 г.– Иркутск, 2020.– с. 19.
 23. Belogolova A. M. A complex absorbing potential electron propagator approach to resonance states of metastable anions / A. M. Belogolova, A. L. Dempwolff, A. Dreuw, A. B. Trofimov // *J. Phys.: Conf. Ser.*– 2021.– Vol. 1847.– P. 012050/1-10.
 24. Belogolova A. M. A new electron propagator approach to metastable states of molecules / A. M. Belogolova, A. D. Skitnevskaya, A. B. Trofimov // 16-th Session of the V. A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry: Abstracts of October 1-5, 2018.– Sochi, 2018.– p. 220.
 25. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов.– М.: Мир, 2001.– 519 с.
 26. Барановский В. И. Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие / В. И. Барановский.– М.: Академия, 2008.– 383с.

27. Абаренков И. В. Начала квантовой химии: учебное пособие / И. В. Абаренков, В. Ф. Братцев, А. В. Тулуб.– М.: Высш. шк, 1989.– 303 с.
28. Koopmans T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms / T. Koopmans // *Physica*.– 1934.– Vol. 1.– P. 104-113.
29. Bartlett R. J. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry / R. J. Bartlett // *J. Phys. Chem.*– 1989.– Vol. 93.– P. 1697-1708.
30. Møller C. Note on an approximation treatment for many-electron systems / C. Møller, M. S. Plesset // *Phys. Rev.*– 1934.– Vol. 46.– P. 618-622.
31. Parr R. G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules / R. G. Parr, W. Yang.– New York: Oxford University Press, 1989.– 333 p.
32. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.*– 1964.– Vol. 136.– P. B864-B871.
33. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.*– 1965.– Vol. 140.– P. A1133-A1138.
34. Accurate Ionization Potentials and Electron Affinities of Acceptor Molecules II: Non-Empirically Tuned Long-Range Corrected Hybrid Functionals / L. Gallandi, N. Marom, P. Rinke, T. Körzdörfer // *J. Chem. Theory Comput.*– 2016.– Vol. 12.– P. 605-614.
35. Helgaker T. Molecular Electronic-Structure Theory / T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen.– Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000.– 908 p.
36. Bartlett R. J. Coupled-cluster theory in quantum chemistry / R. J. Bartlett, M. Musiał // *Rev. Mod. Phys.*– 2007.– Vol. 79.– P. 291-352.
37. Richard R. M. Accurate Ionization Potentials and Electron Affinities of Acceptor Molecules I. Reference Data at the CCSD(T) Complete Basis Set Limit / R. M. Richard, M. S. Marshall, O. Dolgounitcheva, et al. // *J. Chem. Theory Comput.*– 2016.– Vol. 12.– P. 595.
38. Мак-Вини Р. Квантовая механика молекул / Р. Мак-Вини, Б. М. Сатклиф.– М.: Мир, 1972.– 380 с.

39. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей / С. Фудзинага.– М.: Мир, 1983.– 461 с.
40. Fetter A. L. Quantum theory of many-particle systems / A. L. Fetter, J. D. Walecka.– New York.: Mcgraw-Hill College, 1971.– 615 p.
41. Cederbaum L. S. Theoretical aspects of ionization potentials and photoelectron spectroscopy: A Green's function approach / L. S. Cederbaum, W. Domcke // *Adv. Chem. Phys.*– 1977.– Vol. 36.– P. 205-344.
42. Shirmer J. Computational methods for the one-particle Green's function / J. Shirmer, L. S. Cederbaum, W. von Niessen // *Comput. Phys. Rep.*– 1984.– Vol. 1.– P. 57-125.
43. Cederbaum L. S. Correlation effects in the ionization of molecules: breakdown of the molecular orbital picture / L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, W. von Niessen // *Adv. Chem. Phys.*– 1986.– Vol. 65.– P. 115-159.
44. Dolgounitcheva O. Accurate Ionization Potentials and Electron Affinities of Acceptor Molecules IV: Electron-Propagator Methods / O. Dolgounitcheva, M. Díaz-Tinoco, V. G. Zakrzewski, et al. // *J. Chem. Theory Comput.*– 2016.– Vol. 12.– P. 627-637.
45. Dolgounitcheva O. Correction to Accurate Ionization Potentials and Electron Affinities of Acceptor Molecules IV: Electron-Propagator Methods / O. Dolgounitcheva, M. Díaz-Tinoco, V. G. Zakrzewski, et al. // *J. Chem. Theory Comput.*– 2017.– Vol. 13.– P. 389-391.
46. Goscinski D. Moment-conserving decoupling of green functions via pade approximants / D. Goscinski, B. Lukman // *Chem. Phys. Lett.*– 1970.– Vol. 7.– P. 573-576.
47. Pickup B. T. Direct calculation of ionization energies: I. Closed shells / B. T. Pickup and O. Goscinski // *Mol. Phys.*– 1973.– Vol. 26, Iss 4.– P. 1013-1035.
48. Jørgensen P. Molecular and Atomic Applications of Time-Dependent Hartree-Fock Theory / P. Jørgensen // *Annu. Rev. Phys. Chem.*– 1975.– Vol. 26.– P. 359-380.

49. Rowe D. J. Equations-of-Motion Method and the Extended Shell Model / D. J. Rowe // *Rev. Mod. Phys.*– 1968.– Vol. 40.– P. 153-166.
50. McCurdy C. W., Rescigno T. N., Yeager D. L., McKoy V. The Equations of Motion Method: An Approach to the Dynamical Properties of Atoms and Molecules // *Methods of Electronic Structure Theory* / Ed. H. F. Schaefer III.– New York: Plenum, 1977.– Vol. 3.– P. 339-386.
51. von Niessen W. Computational methods for the one-particle green's function / W. von Niessen, J. Schirmer, L. S. Cederbaum // *Comput. Phys. Rep.*–1984.– Vol. 1.– P. 57-125.
52. Ortiz J. V. The electron propagator picture of molecular electronic structure // *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends* / Ed. J. Leszczynski.– 1st ed.– Singapore: World Scientific, 1997.– Ch. 1.– P. 1-61.
53. Aryasetiawan F. The GW method / F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson // *Rep. Prog. Phys.*– 1998.– Vol. 61.– P. 237-312.
54. Reining L. The GW approximation: content, successes and limitations / L. Reining // *Wiley Interdiscip., Rev. Comput. Mol. Sci.*– 2017.– Vol. 8.– P. e1344/1-26.
55. Knight J. W. Accurate Ionization Potentials and Electron Affinities of Acceptor Molecules III: A Benchmark of GW Methods / J. W. Knight, X. Wang, L. Gallandi, et al. // *J. Chem. Theory Comput.*– 2016.– Vol. 12.– P. 615-626.
56. Ortiz J. V. A nondiagonal, renormalized extension of partial third-order quasiparticle theory: Comparisons for closed-shell ionization energies / J. V. Ortiz // *J. Chem. Phys.*– 1998.– Vol. 108.– P. 1008-1014.
57. Cederbaum L. S. One-body Green's function for atoms and molecules: theory and application / L. S. Cederbaum // *J. Phys. B.*– 1975.– Vol. 8.– P. 290-303.
58. Zakrzewski V. G. Vectorizable algorithm for green function and many-body perturbation methods / V. G. Zakrzewski, W. von Niessen // *J. Comput. Chem.*– 1993.– Vol. 14.– P. 13-18.

59. Zakrzewski V. G. Semidirect algorithms for third-order electron propagator calculations / V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz // *Int. J. Quantum Chem.*– 1995.– Vol. 53.– P. 583-590.
60. Ortiz J. V. Partial third-order quasiparticle theory: Comparisons for closedshell ionization energies and an application to the Borazine photoelectron spectrum / J. V. Ortiz // *J. Chem. Phys.*– 1996.– Vol. 104.– P. 7599-7605.
61. Ferreira A. M., Seabra G., Dolgounitcheva O., et al. Application and Testing of Diagonal, Partial Third-Order Electron Propagator Approximations // *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data* / Ed. J. Cioslowski.– New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.– Vol. 22.– P. 131-160.
62. Ortiz J. V. An efficient, renormalized self-energy for calculating the electron binding energies of closed - shell molecules and anions / J. V. Ortiz // *Int. J. Quantum Chem.*– 2005.– Vol. 105.– P. 803-808.
63. Corzo H. H. NR2 and P3+: Accurate, Efficient Electron-Propagator Methods for Calculating Valence, Vertical Ionization Energies of Closed-Shell Molecules / H. H. Corzo, A. Galano, O. Dolgounitcheva, et al. // *J. Phys. Chem. A.*– 2015.– Vol. 119.– P. 8813-8821.
64. Sekino H. A linear response, coupled-cluster theory for excitation energy / H. Sekino, R.J. Bartlett // *Int.J.Quantum Chem.Symp.*– 1984.– Vol. 18.– P. 255-265.
65. Geertsen J. The equation-of-motion coupled-cluster method: Excitation energies of Be and CO / J. Geertsen, M. Rittby, R. J. Bartlett // *Chem. Phys. Lett.*– 1989.– Vol. 164.– P. 57-62.
66. Stanton J. F. The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties / J. F. Stanton, R. J. Bartlett // *J. Chem. Phys.*– 1993.– Vol. 98.– P. 7029-7039.
67. Comeau D. C. The equation-of-motion coupled-cluster method: applications to open- and closed-shell reference states / D. C. Comeau, R. J. Bartlett // *Chem. Phys. Lett.*–1993.– Vol. 207.– P. 414-423.

68. Krylov A. I. Equation-of-motion coupled-cluster methods for open-shell and electronically excited species: The hitchhiker's guide to fock space / A. I. Krylov // *Annu. Rev. Phys. Chem.*– 2008.– Vol. 59.– P. 433-462.
69. Bartlett R. J. Coupled-cluster theory and its equation-of-motion extensions / R. J. Bartlett // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*– 2012.– Vol. 2.– P. 126-138.
70. Nooijen M. Coupled cluster approach to the single-particle Green's function / M. Nooijen, J. G. Snijders // *Int. J. Quantum Chem., Symp.*– 1992.– Vol. 26.– P. 55-83.
71. Stanton F. Analytic energy derivatives for ionized states described by the equation - of - motion coupled cluster method / F. Stanton, J. Gauss // *J. Chem. Phys.*– 1994.– Vol. 101, Iss. 10.– P. 8938-8944.
72. Musial M. Equation-of-motion coupled cluster method with full inclusion of the connected triple excitations for ionized states: IP-EOM-CCSDT / M. Musial, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett // *J. Chem. Phys.*– 2003.– Vol. 118, Iss. 3.– P. 1128-1136.
73. Manohar P. U. Perturbative triples correction for the equation-of-motion coupled-cluster wave functions with single and double substitutions for ionized states: Theory, implementation, and examples / P. U. Manohar, J. F. Stanton, A. I. Krylov // *J. Chem. Phys.*– 2009.– Vol. 131, Iss. 11.– P. 114112/1-13.
74. Nooijen M., Bartlett R.J. Equation of motion coupled cluster method for electron attachment // *J. Chem. Phys.* – 1995. – Vol. 102. – P. 3629-3647.
75. Bravaya K. B. Four bases score a run: *ab initio* calculations quantify a cooperative effect of h-bonding and π -stacking on the ionization energy of adenine in the AATT tetramer / K. B. Bravaya, E. Epifanovsky, A. I. Krylov // *J. Phys. Chem. Lett.*– 2012.– Vol. 3.– P. 2726-2732.
76. Golan A. Ionization of dimethyluracil dimers leads to facile proton transfer in the absence of hydrogen bonds / A. Golan, K. B. Bravaya, R. Kudirka, et al. // *Nat. Chem.*– 2012.– Vol. 4.– P. 323-329.

77. Bhaskaran-Nair K. Equation of motion coupled cluster methods for electron attachment and ionization potential in fullerenes C_{60} and C_{70} / K. Bhaskaran-Nair, K. Kowalski, J. Moreno, et al. // *J. Chem. Phys.*– 2014.– Vol. 141.– P. 074304/1-6.
78. Jagau T.-C. Non-iterative triple excitations in equation-of-motion coupled-cluster theory for electron attachment with applications to bound and temporary anions / T.-C. Jagau // *J. Chem. Phys.*– 2018.–Vol. 148.– P. 024104/1-9.
79. Nakatsuji H. Cluster expansion of the wavefunction. Symmetry-adapted-cluster expansion, its variational determination, and extension of open - shell orbital theory / H. Nakatsuji, K. Hirao // *J. Chem. Phys.*– 1978.– Vol. 68.– P. 2053-2065.
80. Ehara M., Hasegawa J., Nakatsuji H. SAC-CI Method Applied to Molecular Spectroscopy // *Theory and Applications of Computational Chemistry* / Eds. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria.– Amsterdam: Elsevier, 2005.– Ch. 39.– P. 1099-1141.
81. Tripathi D. Electron Attachment to DNA Base Pairs: An Interplay of Dipole- and Valence-Bound States / D. Tripathi, A. K. Dutta // *J. Phys. Chem. A.*– 2019.– Vol. 123.– P. 10131-10138.
82. Ranga S. Interactions of Solvated Electrons with Nucleobases: The Effect of Base Pairing / S. Ranga, M. Mukherjee, A. K. Dutta // *ChemPhysChem.*– 2020.– Vol. 21.– P. 1019-1027.
83. Mukherjee M. Water mediated electron attachment to nucleobases: Surface-bound vs bulk solvated electrons / M. Mukherjee, D. Tripathi, A. K. Dutta // *J. Chem. Phys.*– 2020.– Vol. 153.– P. 044305/1-9.
84. Stanton J. F. Perturbative treatment of the similarity transformed Hamiltonian in equation - of - motion coupled - cluster approximations / J. F. Stanton, J. Gauss // *J. Chem. Phys.*– 1995.– Vol. 103.– P. 1064-1076.
85. Nooijen M. Second order many-body perturbation approximations to the coupled cluster Green's function / M. Nooijen, J. G. Snijders // *J. Chem. Phys.*– 1995.– Vol. 102.– P. 1681-1688.

86. Hirata S. Perturbative corrections to coupled-cluster and equation-of-motion coupled-cluster energies: A determinantal analysis / S. Hirata, M. Nooijen, I. Grabowski, R. J. Bartlett // *J. Chem. Phys.*– 2001.– Vol. 114.– P. 3919-3928.
87. Dutta A. K. Performance of the EOMIP-CCSD(2) method for determining the structure and properties of doublet radicals: A benchmark investigation / A. K. Dutta, N. Vaval, S. Pal // *J. Chem. Theory Comput.*– 2013.– Vol. 9.– P. 4313-4331.
88. Voora V. K. Existence of a correlation bound s-type anion state of C₆₀ / V. K. Voora, L. S. Cederbaum, K. D. Jordan // *J. Phys. Chem. Lett.*– 2013.– Vol. 4.– P. 849-853.
89. Ghosh D. Perturbative approximation to hybrid equation of motion coupled cluster/effective fragment potential method / D. Ghosh // *J. Chem. Phys.*– 2014.– Vol. 140, Iss. 9.– P. 094101/1-9.
90. Dutta A. K. A domain-based local pair natural orbital implementation of the equation of motion coupled cluster method for electron attached states / A. K. Dutta, M. Saitow, B. Demoulin, et al. // *J. Chem. Phys.*– 2019.– Vol. 150.– P. 164123/1-11.
91. Haldar S. A Multilayer Approach to the Equation of Motion Coupled-Cluster Method for the Electron Affinity / S. Haldar, A. K. Dutta // *J. Phys. Chem. A.*– 2020.– Vol. 124.– P. 3947-3962.
92. Schirmer J. Beyond the random-phase approximation: a new approximation scheme for the polarization propagator / J. Schirmer // *Phys. Rev. A.*– 1982.– Vol. 26.– P. 2395-2416.
93. Schirmer J. Higher-order approximations for the particle-particle propagator / J. Schirmer, A. Barth // *Z. Phys. A.*– 1984.– Vol. 317.– P. 267-279.
94. Tarantelli A. Particle-particle propagator in the algebraic diagrammatic construction scheme at third order / A. Tarantelli, L. S. Cederbaum // *Phys. Rev. A.*– 1989.– Vol. 39.– P. 1656-1664.
95. Tarantelli A. Approximation scheme for the three-particle propagator / A. Tarantelli, L. S. Cederbaum // *Phys. Rev. A.*– 1992.– Vol. 46.– P. 81-94.

96. Trofimov A. B. A consistent third-order propagator method for electronic excitation / A. B. Trofimov, G. Stelter, J. Schirmer // *J. Chem. Phys.*– 1999.– Vol. 111.– P. 9982-9999.
97. Mertins F. Algebraic propagator approaches and intermediate-state representations. II. The equation-of-motion methods for N , $N\pm 1$, and $N\pm 2$ electrons / F. Mertins, J. Schirmer, A. Tarantelli // *Phys. Rev. A.*– 1996.– Vol. 53.– P. 2153-2168.
98. Schirmer J. Size consistency of an algebraic propagator approach / J. Schirmer, F. Mertins // *Int. J. Quantum Chem.*– 1996.– Vol. 58.– P. 329-339.
99. Abrikosov A. A. *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* / A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. E. Dzyaloshinski.– Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1963.– 352 p.
100. Schirmer J. On Green's function calculations of the static self-energy part, the ground state energy and expectation values / J. Schirmer and G. Angonoa // *J. Chem. Phys.*– 1989.– Vol. 91, Iss. 3.– P. 1754-1761.
101. Schirmer J. New approach to the one-particle Green's function for finite Fermi systems / J. Schirmer, L. S. Cederbaum, O. Walter // *Phys. Rev. A.*–1983.– Vol.28, Iss. 3.– P. 1237-1259.
102. Angonoa G. Theoretical K-shell ionization spectra of N₂ and CO by a fourth-order Green's function method / G. Angonoa, O. Walter, J. Schirmer // *J. Chem. Phys.*– 1987.– Vol. 87.– P. 6789-6801.
103. Zakrzewski G. Improved algorithms for renormalized electron propagator calculations / V. G. Zakrzewski, O. Dolgounitcheva, J. V. Ortiz // *Int. J. Quantum Chem.*– 1999.– Vol. 75.– P. 607-614.
104. Correlation phenomena in the ionization of CN dimmers / M. K. Scheller, H.-G. Weikert, L. S. Cederbaum, F. Tarantelli // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*– 1990.– Vol. 51.– P. 75-89.
105. Weikert H.-G. On the satellite structure accompanying the ionization of benzene / H.-G. Weikert, L. S. Cederbaum // *Chem. Phys. Lett.*– 1995.– Vol. 237.– P. 1-6.

106. Baltzera P. An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of the benzene molecule / P. Baltzera, L. Karlsson, B. Wannberg, et al. // *Chem. Phys.*— 1997.— Vol. 224.— P. 95-119.
107. Deleuze M. S. Valence one-electron and shake-up ionization bands of polycyclic aromatic hydrocarbons. I. Benzene, naphthalene, anthracene, naphthacene, and pentacene / M. S. Deleuze, A. B. Trofimov, L. S. Cederbaum // *J. Chem. Phys.*— 2001.— Vol. 115.— P. 5859-5882.
108. Deleuze M. S. Valence one-electron and shake-up ionization bands of polycyclic aromatic hydrocarbons. II. Azulene, phenanthrene, pyrene, chrysene, triphenylene, and perylene / M. S. Deleuze // *J. Chem. Phys.*—2002.— Vol. 116.— P. 7012-7026.
109. Potts A. W. An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectra of purine and pyrimidine molecules / A. W. Potts, D. M. P. Holland, A. B. Trofimov, et al. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*— 2003.— Vol. 36.— P. 3129-3143.
110. Deleuze M. S. Valence One-Electron and Shake-Up Ionization Bands of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. III. Coronene, 1,2,6,7-Dibenzopyrene, 1,12-Benzoperylene, Anthanthrene / M. S. Deleuze // *J. Phys. Chem. A*, 2004.— Vol. 108.— P. 9244-9259.
111. Knippenberg S. The Band 12 Issue in the Electron Momentum Spectra of Norbornane: A Comparison with Additional Green's Function Calculations and Ultraviolet Photoemission Measurements / S. Knippenberg, M. S. Deleuze, T. J. Cleij, et al. // *J. Phys. Chem. A*.— 2005.— Vol. 109.— P. 4267-4273.
112. Trofimov A. B. Photoelectron spectra of the nucleobases cytosine, thymine and adenine / A. B. Trofimov, J. Schirmer, V. B. Kobychyev, et al. // *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*— 2006.— Vol. 39, Iss. 2.— P. 305-329.
113. Deleuze M. S. Valence one-electron and shake-up ionisation bands of polycyclic aromatic hydrocarbons. IV. The dibenzanthracene species / M. S. Deleuze // *Chem. Phys.*— 2006.— Vol. 329.— 22-38.

114. Zaytseva I. L. Theoretical and experimental study of valence-shell ionization spectra of guanine / I. L. Zaytseva, A. B. Trofimov, J. Schirmer, et al. // *J. Phys. Chem. A.*– 2009.– Vol. 113.– P. 15142-15149.
115. Knippenberg S. Correlation effects in the valence ionization spectra of large conjugated molecules: *p*-Benzoquinone, anthracenequinone and pentacenequinone / S. Knippenberg, M. S. Deleuze // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*– 2010.– Vol. 178-179.– P. 61-79.
116. Morini F. Momentum space analysis of the electronic structure of biphenyl / F. Morini, S. H. Reza Shojaei, M. S. Deleuze // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*– 2014.– Vol. 47.– P. 225102/1-11.
117. Trofimov A. B. Ionization of pyridine: Interplay of orbital relaxation and electron correlation / A. B. Trofimov, D. M. P. Holland, I. Powis, et al. // *J. Chem. Phys.*– 2017.– Vol. 146.– P. 244307/1-21.
118. Dobrodey N. V. Foreign and native coordination effects in core-level spectra of mixed Be-Mg clusters / N. V. Dobrodey, A. I. Streltsov, L. S. Cederbaum, et al. // *J. Chem. Phys.*– 2002.– Vol. 117.– P. 3533-3536.
119. Streltsov A. I. Charge transfer effects in molecule–negative ion complexes induced by core ionization / A. I. Streltsov, N. V. Dobrodey, L. S. Cederbaum // *J. Chem. Phys.*– 2003.– Vol. 119.– P. 3051-3062.
120. Kryzhevoi N. V. Inner-shell single and double ionization potentials of aminophenol isomers / N. V. Kryzhevoi, R. Santra, L. S. Cederbaum // *J. Chem. Phys.*– 2011.– Vol. 135.– P. 084302/1-10.
121. Plekan O. X-ray spectroscopy of heterocyclic biochemicals: xanthine, hypoxanthine, and caffeine / O. Plekan, V. Feyer, R. Richter, et al. // *J. Phys. Chem. A.*– 2012.– Vol. 116.– P. 5653-5664.
122. Cederbaum L. S. Many-body theory of core holes / L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer // *Phys. Rev. A.*– 1980.– Vol. 22.– P. 206-222.
123. Mukherjee D., Kutzelnigg W. An Effective Liouvillean Formalism for Propagators in Fock Space: Connection with Effective Hamiltonian Approach for Energy Differences // *Many-Body Methods in Quantum Chemistry, Lecture*

- Notes in Chemistry / Ed. U. Kaldor.– Heidelberg: Springer Berlin, 1989.– Vol. 52.– P. 257-274.
124. Sokolov A. Y. Multi-reference algebraic diagrammatic construction theory for excited states: General formulation and first-order implementation / A. Y. Sokolov // J. Chem. Phys.– 2018.–Vol. 149.– P. 204113/1-15.
 125. Schneider M. Weiterentwicklung und Implementierung quantenchemischer Methoden zur direkten Berechnung von Ionisationspotentialen und Elektronenaffinitäten: thesis ... Ph. D.– Universität Heidelberg, 2015.
 126. Liu J. Analytical nuclear gradients for electron-attached and electron-detached states for the second-order algebraic diagrammatic construction scheme combined with frozen-density embedding / J. Liu, C. Hättig, S. Höfener // J. Chem. Phys.– 2020.– Vol. 152.– P. 174109/1-15.
 127. Hennig H. Charge transfer driven by electron correlation: A non-Dyson propagator approach / H. Hennig, J. Breidbach, L. S. Cederbaum // J. Chem. Phys.– 2005.– Vol. 122.– P. 134104/1-9.
 128. Hennig H. Erratum: “Charge transfer driven by electron correlation: A non-Dyson propagator approach” / H. Hennig, J. Breidbach, L. S. Cederbaum // J. Chem. Phys.– 2005.– Vol. 122.– P. 249901/1-2.
 129. Kuleff I. Multielectron wave-packet propagation: General theory and application / A. I. Kuleff, J. Breidbach, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys.– 2005.– Vol. 123.– P. 044111/1-10.
 130. Breidbach J. Migration of holes: Numerical algorithms and implementation / J. Breidbach, L. S. Cederbaum // J. Chem. Phys.– 2007.– Vol. 126.– P. 034101/1-15.
 131. Lünemann S. Charge migration following ionization in systems with chromophore-donor and amine-acceptor sites / S. Lünemann, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys.– 2008.– Vol. 129.– P. 104305/1-12.
 132. Kuleff A. I. Ultrafast Charge Migration Following Valence Ionization of 4-Methylphenol: Jumping over the Aromatic Ring / A. I. Kuleff, S. Lünemann, L. S. Cederbaum // J. Phys. Chem. A.– 2010.– Vol. 114.– P. 8676-8679.

133. Kuleff A. I. Ultrafast reorganization of the hole charge created upon outer-valence ionization of porphyrins / A. I. Kuleff, S. Lünemann, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys.*– 2012.– Vol. 399.– P. 245-251.
134. Kuleff A. I. Ultrafast correlation-driven electron dynamics / A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B.*– 2014.– Vol. 47.– P. 124002/1-12.
135. Holland D. M. P. An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of tetrafluoromethane / D. M. P. Holland, A. W. Potts, A. B. Trofimov, et al. // *Chem. Phys.*– 2005.– Vol. 308, Iss. 1-2.– P. 43-57.
136. Vaval N., Cederbaum L.S. *Ab initio* lifetimes in the interatomic Coulombic decay of neon clusters computed with propagators // *J. Chem. Phys.*– 2007.– Vol. 126.– P. 164110/1-6.
137. Averbukh V. Cederbaum L. S., Demekhin P. V., et al. *Dynamical Processes In Atomic and Molecular Physics* / Eds. G. Ogurtsov, D. Dowek.– 1st ed.– Sharjah: Bentham Science, 2012.– P. 29-56.
138. Averbukh V. *Ab initio* calculation of interatomic decay rates by a combination of the Fano ansatz, Green's-function methods, and the Stieltjes imaging technique / V. Averbukh, L. S. Cederbaum // *J. Chem. Phys.*– 2005.– Vol. 123.– P. 204107/1-13.
139. Lünemann S. Ultrafast electron dynamics following outer-valence ionization: The impact of low-lying relaxation satellite states / S. Lünemann, A.I. Kuleff, L. S. Cederbaum // *J. Chem. Phys.*– 2009.– Vol. 130, Iss. 15.– P. 154305/1-7.
140. Averbukh V., Kolorenč P., Gokhberg K., Cederbaum L. *Quantum Chemical Approach to Interatomic Decay Rates in Clusters* // *Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems. Progress, in Theoretical Chemistry and Physics* / Eds. P. Piecuch, J. Maruani, G. Delgado-Barrio, S. Wilson.– Dordrecht: Springer, 2009.– Vol. 20.– P. 155-181.
141. Averbukh V. Interatomic electronic decay processes in singly and multiply ionized clusters / V. Averbukh, Ph.V. Demekhin, P. Kolorenč, et al. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*– 2011.– Vol. 183.– P. 36-47.

142. Kolorenč P. Interatomic Coulombic decay widths of helium trimer: *Ab initio* calculations / P. Kolorenč, N. Sisourat // J. Chem. Phys.– 2015.– Vol. 143.– P. 224310/1-12.
143. Schirmer J. An intermediate state representation approach to K-shell ionization in molecules. I. Theory / J. Schirmer, A. Thiel // J. Chem. Phys.– 2001.– Vol. 115.– P. 10621-10635.
144. Thiel A. An intermediate state representation approach to K-shell ionization in molecules. II. Computational tests / A. Thiel, J. Schirmer, H. Köppel // J. Chem. Phys.– 2003.– Vol. 119.– P. 2088-2101.
145. Storchi L. Implementation and use of a direct, partially integral-driven non-Dyson propagator method for molecular ionization / L. Storchi, G. Vitillaro, F. Tarantelli // J. Comput. Chem.– 2009.– Vol. 30.– P. 818-825.
146. Pernpointner M. The one-particle Green's function method in the Dirac–Hartree–Fock framework. I. Second-order valence ionization energies of Ne through Xe / M. Pernpointner, A. B. Trofimov // J. Chem. Phys.– 2004.– Vol. 120.– P. 4098-4106.
147. Pernpointner M. The one-particle Green's function method in the Dirac–Hartree–Fock framework. II. Third-order valence ionization energies of the noble gases, CO and ICN / M. Pernpointner // J. Chem. Phys.– 2004.– Vol. 121.– P. 8782-8791.
148. DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC17 (2017), written by L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, R. Bast, et al.
149. Pernpointner M., Kuleff A. I., Cederbaum L. S. Tracing ultrafast electron dynamics by modern propagator approaches // Modeling of Molecular Properties.– John Wiley & Sons, 2011.– Ch. 5.– P. 65-75.
150. Pernpointner M. Relativistic calculation of the SeH₂ and TeH₂ photoelectron spectra / M. Pernpointner // Chem. Phys.– 2006.– Vol. 329.– P. 256-265.
151. Faßhauer E. Possible electronic decay channels in the ionization spectra of small clusters composed of Ar and Xe: A four-component relativistic treatment / E.

- Faßhauer, N. K. Kryzhevoi, M. Pernpointner // *J. Chem. Phys.*– 2010.– Vol. 133.– P. 014303/1-7.
152. Spin-orbit effects, electronic decay and breakdown phenomena in the photoelectron spectra of iodomethane / M. Pernpointner, J. P. Zobel, E. Fasshauer, A. N. Sil // *Chem. Phys.*– 2012.– Vol. 407.– P. 39-45.
153. Faßhauer E. Relativistic decay widths of autoionization processes: The relativistic FanoADC-Stieltjes method / E. Faßhauer, P. Kolorenc, M. Pernpointner // *J. Chem. Phys.*– 2015.– Vol. 142.– P. 144106/1-9.
154. Tran V. A. A quantum dynamical study of the photoelectron spectra and the Renner-Teller effect in BrCN and ClCN based on four-component potential energy hypersurfaces / V. A. Tran, M. Pernpointner // *Chem. Phys.*– 2018.– Vol. 509.– P. 151-162.
155. Cederbaum L.S. Green's functions for open-shell atoms and molecules / L.S. Cederbaum, J. Schirmer // *Z. Physik.*– 1974.– Vol. 271.– P. 221-227.
156. McCurdy C. W., Rescigno T. N., Yeager D. L., McKoy V. The Equations of Motion Method: An Approach to the Dynamical Properties of Atoms and Molecules // *Methods of Electronic Structure Theory* / Ed. H. F. Schaefer III.– New York: Springer Science+Business Media, 1977.– Vol. 3, Ch. 9.– P. 339-386.
157. Nakatsuji H. Cluster expansion of the wavefunction. Pseudo-orbital theory applied to spin correlation / H. Nakatsuji, K. Hirao // *Chem. Phys. Lett.*– 1977.– Vol. 47.– P. 569-571.
158. Nakatsuji H. Cluster expansion of the wavefunction. Excited states / H. Nakatsuji // *Chem. Phys. Lett.*– 1978.– Vol. 59.– P. 362-364.
159. Nakatsuji H. Cluster expansion of the wavefunction. Calculation of electron correlations in ground and excited states by SAC and SAC CI theories / H. Nakatsuji // *Chem. Phys. Lett.*– 1979.– Vol. 67.– P. 334-342.
160. Ehara M. Theoretical fine spectroscopy with symmetry-adapted-cluster configuration-interaction method: Outer- and inner-valence ionization spectra of furan, pyrrole, and thiophene / M. Ehara, Y. Ohtsuka, H. Nakatsuji, et al. // *J. Chem. Phys.*– 2005.– Vol. 122.– P. 234319/1-10.

161. Ground and Excited States of Singlet, Cation Doublet, and Anion Doublet States of *o*-Benzoquinone: A Theoretical Study / Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji // *J. Phys. Chem. A.*– 2007.– Vol. 111.– P. 2634-2639.
162. Ohtsuka Y. Active-space symmetry-adapted-cluster configuration-interaction and equation-of-motion coupled-cluster methods for high accuracy calculations of potential energy surfaces of radicals / Y. Ohtsuka, P. Piecuch, J. R. Gour, et al. // *J. Chem. Phys.*– 2007.– Vol. 126.– P. 164111.
163. Ehara M. Low-lying valence excited states of CNC, C₂N, N₃, and NCO studied using the electron-attached and ionized symmetry-adapted-cluster configuration-interaction and equation-of-motion coupled-cluster methodologies / M. Ehara, J. R. Gour, P. Piecuch // *Mol. Phys.*– 2009.– Vol. 107, Iss. 8-12.– P. 871-880.
164. Monkhorst H. J. Calculation of properties with the coupled-cluster method / H. J. Monkhorst // *Int. J. Quantum Chem.*– 1977.– Vol. 12.– P. 421-432.
165. Mukherjee D. A response-function approach to the direct calculation of the transition-energy in a multiple-cluster expansion formalism / D. Mukherjee, P. K. Mukherjee // *Chem. Phys.*– 1979.– Vol. 39, Iss. 3.– P. 325-335.
166. Gosh S. A spin-adapted linear response theory in a coupled-cluster framework for direct calculation of spin-allowed and spin-forbidden transition energies / S. Gosh, D. Mukherjee, D. Bhattacheryya // *Chem. Phys.*– 1982.– Vol. 72, Iss. 1-2.– P. 161-176.
167. Dalgaard E. Some aspects of the time-dependent coupled-cluster approach to dynamic response functions / E. Dalgaard, H. J. Monkhorst // *Phys. Rev. A.*– 1983.– Vol. 28, Iss. 3.– P. 1217-1222.
168. Koch H. Coupled cluster response functions / H. Koch, P. Jørgensen // *J. Chem. Phys.*– 1990.– Vol. 93, Iss. 5.– P. 3333-3344.
169. Kutzelnigg W. Time-independent theory of one - particle Green's functions / W. Kutzelnigg, D. Mukherjee // *J. Chem. Phys.*– 1989.– Vol. 90.– P. 5578-5594.

170. Kutzelnigg W. Quantum chemistry in Fock space. I. The universal wave and energy operators / W. Kutzelnigg // J. Chem. Phys.– 1982.– Vol. 77.– P. 3081-3097.
171. Bartlett R. J. Alternative coupled-cluster ansätze II. The unitary coupled-cluster method / R. J. Bartlett, S. A. Kucharski, J. Noga // Chem. Phys. Lett.– 1989.– Vol. 155.– P. 133-140.
172. Watts J. D. The unitary coupled-cluster approach and molecular properties. Applications of the UCC(4) method / J. D. Watts, G. W. Trucks, R. J. Bartlett // Chem. Phys. Lett.– 1989.– Vol. 157.– P. 359-366.
173. Kats D. Second-order variational coupled-cluster linear-response method: A Hermitian time-dependent theory / D. Kats, D. Usvyat, M. Schütz // Phys. Rev. A.– 2011.– Vol. 83.– P. 062503/1-13.
174. Wälz G. Application of Hermitian time-dependent coupled-cluster response *Ansätze* of second order to excitation energies and frequency-dependent dipole polarizabilities / G. Wälz, D. Kats, D. Usvyat, et al. // Phys. Rev. A.– 2012.– Vol. 86.– P. 052519/1-18.
175. Chatterjee K. Second-Order Multireference Algebraic Diagrammatic Construction Theory for Photoelectron Spectra of Strongly Correlated Systems / K. Chatterjee, A. Y. Sokolov // J. Chem. Theory Comput.– 2019.– Vol. 15.– P. 5908-5924.
176. Dreuw A. Multiply charged anions in the gas phase / A. Dreuw, L. S. Cederbaum // Chem. Rev.– 2002.– Vol. 102.– P. 181-200.
177. Simons J. *Ab initio* electronic structure of anions / J. Simons, K. D. Jordan // Chem. Rev.– 1987.– Vol. 87.– P. 535-555.
178. Simons J. Molecular anions / J. Simons // J. Phys. Chem. A.– 2008.– Vol. 112.– P. 6401-6511.
179. Rienstra-Kiracofe J. C. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations / J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer III, et al. // Chem. Rev.– 2002.– Vol. 102.– P. 231-282.

180. Kippelen B. Organic photovoltaics / B. Kippelen, J.-L. Brédas // *Energy Environ. Sci.*– 2009.– Vol. 2.– P. 251-261.
181. Delgado J. L. Organic photovoltaics: a chemical approach / J. L. Delgado, P.-A. Bouit, S. Filippone, et al. // *Chem. Commun.*– 2010.– Vol. 46.– P. 4853-4865.
182. O'Boyle N. M. Computational Design and Selection of Optimal Organic Photovoltaic Materials / N. M. O'Boyle, C. M. Campbell, G. R. Hutchison // *J. Phys. Chem. C.*– 2011.– Vol. 115.– P. 16200-16210.
183. Lüssem B. Doped Organic Transistors / B. Lüssem, C.-M. Keum, D. Kasemann, et al. // *Chem. Rev.*– 2016.– Vol. 116.– P. 13714-13751.
184. Wang X.-B. Photoelectron Spectroscopy of Singly and Doubly Charged Higher Fullerenes at Low Temperatures: C_{76}^- , C_{78}^- , C_{84}^- and C_{76}^{2-} , C_{78}^{2-} , C_{84}^{2-} / X.-B. Wang, H.-K. Woo, J. Yang, et al. // *J. Phys. Chem. C.*– 2007.– Vol. 111.– P. 17684-17689.
185. Klaiman S. Extreme Correlation Effects in the Elusive Bound Spectrum of C_{60}^- / S. Klaiman, E. V. Gromov, L. S. Cederbaum // *J. Phys. Chem. Lett.*– 2013.– Vol. 4.– P. 3319-3324.
186. Peng B. Coupled Cluster Studies of Ionization Potentials and Electron Affinities of Single-Walled Carbon Nanotubes / B. Peng, N. Govind, E. Aprà, et al. // *J. Phys. Chem. A.*– 2017.– Vol. 121.– P. 1328-1335.
187. Boudaiffa B. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons / B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, et al. // *Science.*– 2000.– Vol. 287.– P. 1658-1660.
188. Duncan Lyngdoh R. H. Elementary Lesions in DNA Subunits: Electron, Hydrogen Atom, Proton, and Hydride Transfers / R. H. Duncan Lyngdoh, H. F. Schaefer // *Acc. Chem. Res.*– 2009.– Vol. 42.– P. 563-572.
189. Gu J. Interactions of Electrons with Bare and Hydrated Biomolecules: From Nucleic Acid Bases to DNA Segments / J. Gu, J. Leszczynski, H. F. Schaefer // *Chem. Rev.*– 2012.– Vol. 112, Iss. 11.– P. 5603-5640.
190. Jordan K. D. Temporary anion states of polyatomic hydrocarbons / K. D. Jordan, P. D. Burrow // *Chem. Rev.*– 1987.– Vol. 87, Iss. 3. – P. 557-588.

191. Simons J. Theoretical Study of Negative Molecular Ions / J. Simons // *Annu. Rev. Phys. Chem.*– 2011.– Vol. 62.– P. 107-128.
192. Electron impact catalytic dissociation: two-bond breaking by a low-energy catalytic electron / D. Davis, V. P. Vysotskiy, Y. Sajeev, L. S. Cederbaum // *Angew. Chem. Int. Ed.*– 2011.– Vol. 50.– P. 4119-4122.
193. Mason N. J. Electron-induced chemistry: A forward look / Mason N. J. // *Int. Jour. Mass Spec.*– 2008.– Vol. 277, Iss. 1-3.– P. 31-34.
194. Correlation-bound anions of NaCl clusters / T. Sommerfeld, B. Bhattarai, V. P. Vysotskiy, L. S. Cederbaum // *J. Chem. Phys.*– 2010.– Vol. 133.– P. 114301/1-8.
195. Voora V. K. Nonvalence Correlation-Bound Anion States of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / V. K. Voora, K. D. Jordan // *J. Phys. Chem. Lett.*– 2015.– Vol. 6.– P. 3994-3997.
196. Theoretical approaches for treating non-valence correlation-bound anions / V. K. Voora, A. Kairalapova, T. Sommerfeld, K. D. Jordan // *J. Chem. Phys.*– 2017.– Vol. 147.– P. 214114/1-11.
197. Jordan K. D. Negative electron affinities from conventional electronic structure methods / K. D. Jordan, V. K. Voora, J. Simons // *Theor. Chem. Acc.*– 2014.– Vol. 133.– P. 1445/1-15.
198. Hazi A. U. Stabilization method of calculating resonance energies: model problem / A. U. Hazi, H. S. Taylor // *Phys. Rev. A.*– 1970.– Vol. 1, Iss. 4.– P. 1109-1120.
199. Taylor H. S. Comment on the stabilization method: Variational calculation of the resonance width / H. S. Taylor, A. Hazi // *Phys. Rev. A.*– 1976.– Vol. 14.– P. 2071-2074.
200. Mandelshtam V. A. Calculation of the density of resonance states using the stabilization method / V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri, H. S. Taylor // *Phys. Rev. Lett.*– 1993.– Vol. 70.– P. 1932-1935.
201. Aguilar J. A class of analytic perturbations for one-body Schrödinger Hamiltonians / J. Aguilar, J. M. Combes // *Commun. Math. Phys.*– 1971.– Vol. 22.– P. 269-279.

202. Balslev E. Spectral properties of many-body Schrödinger operators with dilatation-analytic interactions / E. Balslev, J. M. Combes // Commun. Math. Phys.– 1971.– Vol. 22.– P. 280-294.
203. Simon B. Quadratic form techniques and the Balslev-Combes theorem / B. Simon // Commun. Math. Phys.– 1972.– Vol. 27.– P. 1-9.
204. Reinhardt W. P. Complex Coordinates in the Theory of Atomic and Molecular Structure and Dynamics / W. P. Reinhardt // Annu. Rev. Phys. Chem.– 1982.– Vol. 33.– P. 223-255.
205. Moiseyev N. Quantum theory of resonances: calculating energies, widths and cross-sections by complex scaling / N. Moiseyev // Phys. Rep.– 1998.– Vol. 302.– P. 212-293.
206. Moiseyev N. Non-Hermitian quantum mechanics / N. Moiseyev.– United Kingdom: Cambridge University Press, 2011.– 410 p.
207. Jolicard G. Optical potential stabilisation method for predicting resonance levels / G. Jolicard, E. J. Austin // Chem. Phys. Lett.– 1985.– Vol. 121, Iss. 1-2.– P. 106-110.
208. Complex absorbing potentials / J. G. Muga, J. P. Palao, B. Navarro, I. L. Egusquiza // Phys. Rep.– 2004.– Vol. 395.– P. 357-426.
209. Sommerfeld T. Computing the energy-dependent width of temporary anions from L^2 *ab initio* methods / T. Sommerfeld, H.-D. Meyer // J. Phys. B.– 2002.– Vol. 35, Iss. 8.– P. 1841-1863.
210. Sommerfeld T. An efficient method to perform CAP/CI calculations for temporary anions / T. Sommerfeld, R. Santra // Int. J. Quant. Chem.– 2001.– Vol. 82, Iss. 5.– P. 218-226.
211. Ab initio calculation of energies and lifetimes of metastable dianions: The C_2^{2-} resonance / T. Sommerfeld, F. Tarantelli, H.-D. Meyer, L.S. Cederbaum // J. Chem. Phys.– 2000.– Vol. 112, Iss. 15.– P. 6635-6642.
212. Sommerfeld T. Subspace iteration techniques for the calculation of resonances using complex symmetric Hamiltonians / T. Sommerfeld, F. Tarantelli // J. Chem. Phys.– 2000.– Vol. 112, Iss. 5.– P. 2106-2110.

213. Ehara M. CAP/SAC-CI method for calculating resonance states of metastable anions / M. Ehara, T. Sommerfeld // *Chem. Phys. Lett.*– 2012.– Vol. 537.– P. 107-112.
214. Sommerfeld T. Complex Absorbing Potentials with Voronoi Isosurfaces Wrapping Perfectly around Molecules / T. Sommerfeld, M. Ehara // *J. Chem. Theoy. Comput.*– 2015.– Vol. 11.– P. 4627-4633.
215. Ehara M. Projected CAP/SAC - CI method with smooth Voronoi potential for calculating resonance states / M. Ehara, R. Fukuda, T. Sommerfeld // *J. Comp. Chem.*– 2016.– Vol. 37.– P. 242-249.
216. Bartlett R. J., Stanton J. F. Applications of post-hartree-fock methods: A tutorial // *Rev. Comput. Chem.* / Eds. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd.– New York: VCH Publishers, 1994.– Vol. 5.– P. 65-169.
217. Musial M. Equation-of-motion coupled cluster method with full inclusion of connected triple excitations for electron-attached states: EA-EOM-CCSDT / M. Musial, R. J. Bartlett // *J. Chem. Phys.*– 2003.– Vol. 119.– P. 1901-1908.
218. Gour J. R. Active-space equation-of-motion coupled-cluster methods for excited states of radicals and other open-shell systems: EA-EOMCCSDt and IP-EOMCCSDt / J. R. Gour, P. Piecuch, M. Wloch // *J. Chem. Phys.*– 2005.– Vol. 123.– P. 134113/1-14.
219. Gour J. R. Efficient formulation and computer implementation of the active-space electron-attached and ionized equation-of-motion coupled-cluster methods / J. R. Gour, P. Piecuch // *J. Chem. Phys.*– 2006.– Vol. 125.– P. 234107/1-17.
220. Kamiya M. Higher-order equation-of-motion coupled-cluster methods for electron attachment / M. Kamiya, S. Hirata // *J. Chem. Phys.*– 2007.– Vol. 126.– P. 134112/1-10.
221. Ghosh A. Equation-of-motion coupled-cluster method for the study of shape resonance / A. Ghosh, N. Vaval, S. Pal // *J. Chem. Phys.*– 2012.– Vol. 136.– P. 234110/1-6.

222. CAP/EOM-CCSD method for the study of potential curves of resonant states / A. Ghosh, A. Karne, S. Pal, N. Vaval // *Phys. Chem. Chem. Phys.*– 2013.– Vol. 15.– P. 17915-17921.
223. Complex absorbing potential based equation-of-motion coupled cluster method for the potential energy curve of CO_2^- anion / A. Ghosh, N. Vaval, S. Pal, R. J. Bartlett // *J. Chem. Phys.*– 2014.– Vol. 141.– P. 164113/1–6.
224. Jagau T.-C. A fresh look at resonances and complex absorbing potentials: Density matrix-based approach / T.-C. Jagau, D. Zuev, K. B. Bravaya, et al. // *J. Phys. Chem. Lett.*– 2014.– Vol. 5.– P. 310-315.
225. Zuev D. Complex absorbing potentials within EOM-CC family of methods: Theory, implementation, and benchmarks / D. Zuev, T.-C. Jagau, K. B. Bravaya, et al. // *J. Chem. Phys.*– 2014.– Vol. 141.– P. 024102/1-19.
226. Jagau T.-C. Complex Absorbing Potential Equation-of-Motion Coupled-Cluster Method Yields Smooth and Internally Consistent Potential Energy Surfaces and Lifetimes for Molecular Resonances / T.-C. Jagau, A. I. Krylov // *J. Phys. Chem. Lett.*– 2014.– Vol. 5.– P. 3078-3085.
227. Jagau T.-C. Extending Quantum Chemistry of Bound States to Electronic Resonances / T.-C. Jagau, K. B. Bravaya, A. I. Krylov // *Ann. Rev. Phys. Chem.*– 2017.– Vol. 68.– P. 525-553.
228. Kunitsa A. A. CAP-XMCQDPT2 method for molecular electronic resonances / A. A. Kunitsa, A. A. Granovsky, K. B. Bravaya // *J. Chem. Phys.*– 2017.– Vol. 146.– P. 184107/1-8.
229. Complex absorbing potentials in the framework of electron propagator theory. II. Application to temporary anions / S. Feuerbacher, T. Sommerfeld, R. Santra, L. S. Cederbaum // *J. Chem. Phys.*– 2003.– Vol. 118.– P. 6188-6199.
230. Feuerbacher S. Calculating molecular Rydberg states using the one-particle Green's function: Application to HCO and $\text{C}(\text{NH}_2)_3$ / S. Feuerbacher, R. Santra // *J. Chem. Phys.*– 2005.– Vol. 123.– P. 194310/1-8.
231. Trofimov A. B., Schirmer J. // *Proc. of 14th European Symp. on Gas Phase Electron Diffraction.*– Moscow: Moscow State University, 2011.– P. 77.

232. Autoionization: Recent Developments and Applications // *Physics of Atoms and Molecules* / Ed. A. Temkin.– Plenum Press, 1985.– 261 p.
233. Харлампи́ди Д. Д. Применение метода стабилизации к исследованию метастабильных молекулярных состояний: дисс. ... канд. хим. наук.– Москва, 2010.– 124 с.
234. Ionization of metal atoms following valence-excitation of neighbouring molecules / K. Gokhberg, A.B. Trofimov, T. Sommerfeld, L.S. Cederbaum // *Europhysics Lett.*– 2005.– Vol. 72.– P. 228-234.
235. Kharlampidi D. D. Use of stabilization by uniformly charged sphere for the resonance states calculations / D. D. Kharlampidi, A. I. Dementiev, S. O. Adamson // *Russian Journal of Physical Chemistry A.*– 2010.– Vol. 84, Iss. 4.– P. 611-616.
236. Adamson S. Stabilization of resonance states by an asymptotic Coulomb potential / S. O. Adamson, D. D. Kharlampidi, A. I. Dementiev // *J. Chem. Phys.*– 2008.– Vol. 128.– P. 024101/1-7.
237. Абрикосов А. А. Методы квантовой теории поля в статистической физике / А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский.– М.: Физматгиз, 1962.– 444 с.
238. Бонч-Бруевич В. Л. Метод функций Грина в статистической механике / В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов.– М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961.– 162 с.
239. Марч Н. Проблема многих тел в квантовой механике / Н. Марч, У. Янг, С. Сампантхар.– Пер. с англ.– М.: Мир, 1969.– 496 с.
240. Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел / Р. Маттук.– Пер. с англ.– М.: Мир, 1969.– 366 с.
241. Shirmer J. Computational methods for the one-particle Green's function / J. Shirmer, L. S. Cederbaum, W. von Niessen // *Comp. Phys. Rep.*– 1984.–Vol. 1.– P. 57-125.

242. Moiseyev N. Quantum theory of resonances: calculating energies, widths and cross-sections by complex scaling / N. Moiseyev // *Phys. Rep.*– 1998.– Vol. 302.– P. 211-293.
243. Saue T. Relativistic Hamiltonians for Chemistry: A Primer / T. Saue // *Chem. Phys. Chem.*– 2011.– Vol. 12.– P. 3077-3094.
244. Swirles B. The relativistic self-consistent field / B. Swirles // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*– 1935.– Vol. 152.– P. 625-649.
245. Brown G. E. On the interaction of two electrons / G. E. Brown, D. G. Ravenhall // *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A.*– 1951.– Vol. 208.– P. 552-559.
246. Sucher J. Foundations of the relativistic theory of many-electron atoms / J. Sucher // *Phys. Rev. A.*– 1980.– Vol. 22.– P. 348-362.
247. Pestka G. Application of the complex-coordinate rotation to the relativistic Hylleraas-CI method: a case study / G. Pestka, M. Bylicki, J. Karwowski // *J. Phys. B.*– 2006.– Vol. 39.– P. 2979-2987.
248. Bylicki M. Relativistic Hylleraas configuration-interaction method projected into positive-energy space / M. Bylicki, G. Pestka, J. Karwowski // *Phys. Rev. A.*– 2008.– Vol. 77.– P. 044501/1-4.
249. Sucher J. Foundations of the relativistic theory of many - electron bound states / J. Sucher // *Int. J. Quantum Chem.*– 1984.– Vol. 25.– P. 3-21.
250. Sucher J. Relativistic many-electron Hamiltonians / J. Sucher // *Phys. Scr.*– 1987.– Vol. 36.– P. 271-281.
251. Dyall K.G. Introduction to Relativistic Quantum Chemistry / K.G. Dyall, K. Faegri, Jr.– New York: Oxford University Press, 2007.– 530 p.
252. Iliáš M. An infinite-order two-component relativistic Hamiltonian by a simple one-step transformation / M. Iliáš, T. Saue // *J. Chem. Phys.*– 2007.– Vol. 126.– P. 064102/1-9.
253. Gordon M. S., Schmidt M. W. Advances in Electronic Structure Theory: GAMESS a Decade Later // *Theory and Applications of Computational Chemistry* / Eds. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria.– Amsterdam: Elsevier, 2005.– Chap. 41.– P. 1167-1189.

254. Epifanovsky E. New implementation of high - level correlated methods using a general block tensor library for high - performance electronic structure calculations / E. Epifanovsky, M. Wormit, T. Kus, et al. // *J. Comput. Chem.*– 2013.– Vol. 34.– P. 2293-2309.
255. Dunning T. H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. / T. H. Jr. Dunning // *J. Chem. Phys.*– 1989.– Vol. 90.– P. 1007-1023.
256. Kendall R. A. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions / R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison // *J. Chem. Phys.*– 1992.– Vol. 96.– P. 6796-6806.
257. Morino I. Fourier Transform Far-Infrared Spectroscopy of the NH₂, NHD, and ND₂ Radicals / I. Morino, K. Kawaguchi // *J. Mol. Spectrosc.*– 1997.– Vol. 182.– P. 428-438.
258. Huber K. P. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* / K. P. Huber, G. Herzberg.– New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979.– 716 p.
259. Herzberg G. *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* / G. Herzberg // *Molecular Spectra and Molecular Structure.*– New York: Van Nostrand, Reinhold, 1966.– Vol. 3.– 745 p.
260. Ditchfield R. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules / R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople // *J. Chem. Phys.*– 1971.– Vol. 54.– P. 724-728.
261. Hehre W. J. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules / W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople // *J. Chem. Phys.*– 1972.– Vol. 56.– P. 2257-2261.

262. Hariharan P. C. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies / P. C. Hariharan, J. A. Pople // *Theor. Chim. Acta.*– 1973.– Vol. 28.– P. 213-222.
263. Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations. 3. The 3-21+G basis set for 1st-row elements, Li-F / T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer // *J. Comput. Chem.*– 1983.– Vol. 4.– P. 294-301.
264. Császár A. G. On equilibrium structures of the water molecule / A. G. Császár, G. Czakó, T. Furtenbacher, et al. // *J. Chem. Phys.*– 2005.– Vol. 122.– P. 214305/1-10.
265. Prascher B. P. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VII. Valence, core-valence, and scalar relativistic basis sets for Li, Be, Na, and Mg / B. P. Prascher, D. E. Woon, K. A. Peterson, et al. // *Theor. Chem. Acc.*– 2011.– Vol. 128.– P. 69-82.
266. Feller D. The role of databases in support of computational chemistry calculations / D. Feller // *J. Comput. Chem.*– 1996.– Vol. 17.– P. 1571-1586.
267. Schuchardt K. L. Basis set exchange: a community database for computational sciences / K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, et al. // *J. Chem. Inf. Model.*– 2007.– Vol. 47.– P. 1045-1052.
268. Excitation energies of BH, CH₂ and Ne in full configuration interaction and the hierarchy CCS, CC2, CCSD and CC3 of coupled cluster models / H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, J. Olsen // *Chem. Phys. Lett.*– 1995.– Vol. 244.– P. 75-82.
269. Ivanic J. Identification of deadwood in configuration spaces through general direct configuration interaction / J. Ivanic, K. Ruedenberg // *Theor. Chem. Acc.*– 2001.– Vol. 106.– P. 339-351.
270. Ivanic J. Direct configuration interaction and multiconfigurational self-consistent-field method for multiple active spaces with variable occupations. I. Method / J. Ivanic // *J. Chem. Phys.*– 2003.– Vol. 119.– P. 9364-9376.
271. Ivanic J. Direct configuration interaction and multiconfigurational self-consistent-field method for multiple active spaces with variable occupations. II. Application

- to oxoMn(salen) and N_2O_4 / J. Ivanić // J. Chem. Phys.— 2003.— Vol. 119.— P. 9377-9385.
272. Snodgrass J. T. Negative Ion Photoelectron Spectroscopy of $NH_2^-(NH_3)_1$ and $NH_2^-(NH_3)_2$: Gas Phase Basicities of Partially Solvated Anions / J. T. Snodgrass, J. V. Coe, C. B. Freidhoff, et al. // J. Phys. Chem.— 1995.— Vol. 99.— P. 9675-9680.
273. Brown J. M. Determination of the dipole moment of the amino radical by optical Stark spectroscopy with a tunable dye laser / J. M. Brown, S. W. Chalkley, F. D. Wayne // Mol. Phys.— 1979.— Vol. 38.— P. 1521-1537.
274. Powell F. X. Improved Measurement of the Electric - Dipole Moment of the Hydroxyl Radical / F. X. Powell, D. R. Lide // J. Chem. Phys.— 1965.— Vol. 42.— P. 4201-4202.
275. Thomson R. Experimental determination of the dipole moments of the $X(^2\Sigma^+)$ and $B(^2\Sigma^+)$ states of the CN molecule / R. Thomson, F. W. Dalby // Can. J. Phys.— 1968.— Vol. 46.— P. 2815-2819.
276. Hodgeson J. A. Dipole Moment of Nitrogen Dioxide / J. A. Hodgeson, E. E. Sibert, R. F. Curl // J. Phys. Chem.— 1963.— Vol. 67.— P. 2833-2835.
277. Sommerfeld T. Temporary anions — calculation of energy and lifetime by absorbing potentials: the N_2^- $^2\Pi_g$ resonance / T. Sommerfeld, U. V. Riss, H.-D. Meyer, et al. // J. Phys. B: At Mol. Opt Phys.— 1998.— Vol. 31.— P. 4107-4122.
278. Sommerfeld T. Long-Lived States of N_2^- / T. Sommerfeld, L. S. Cederbaum // Phys. Rev. Lett.— 1998.— Vol. 80, Iss. 17.— P. 3723-3726.
279. Ghose K. B. Correlated static-exchange interaction calculation for e^-+N_2 scattering using the coupled cluster technique / K. B. Ghose, S. Pal, H.-D. Meyer // J. Chem. Phys.— 1993.— Vol. 99, Iss. 2.— P. 945-949.
280. Meyer H.-D. Inclusion of electron correlation for the target wave function in low-energy e^-+N_2 scattering / H.-D. Meyer, S. Pal, U. V. Riss // Phys. Rev. A.— 1992.— Vol. 46, Iss. 1.— P. 186-193.

281. Meyer H.-D. Optical potentials for electron-molecule scattering: A comparative study on the N_2 $^2\Pi_g$ resonance / H.-D. Meyer // Phys. Rev. A.– 1989.– Vol. 40, Iss. 10.– P. 5605-5613.
282. Meyer H.-D. Electron-molecule scattering treated with the use of separable approximations for the nonlocal part of the interaction: Static exchange calculations for e^-+H_2 and e^-+N_2 / H.-D. Meyer // Phys. Rev. A.– 1986.– Vol. 34, Iss. 3.– P. 1797-1809.
283. Bhattacharya S. Fock Space Multireference Coupled Cluster Theory: Study of Shape Resonance / S. Bhattacharya, N. Vaval, S. Pal // Int. J. Quantum Chem.– 2013.– Vol. 113, Iss. 12.– P. 1690-1695.
284. Hazi A. U. Cross sections for resonant vibrational excitation of N_2 by electron impact / A. U. Hazi, T. N. Rescigno, M. Kurilla // Phys. Rev. A.– 1981.– Vol. 23.– P. 1089-1099.
285. Resonance Scattering of Slow Electrons from H_2 and CO Angular Distributions / H. Ehrhardt, L. Langhans, F. Linder, H. S. Taylor // Phys. Rev.– 1968.– Vol. 173.– P. 222-230.
286. Zubek M. Calculation of resonant vibrational excitation of CO by scattering of electrons / M. Zubek, C. Szmytkowski // J. Phys. B.– 1977.– Vol. 10, Iss. 1.– P. L27-L29.
287. Zuev D. Erratum: “Complex absorbing potentials within EOM-CC family of methods: Theory, implementation, and benchmarks” [J. Chem. Phys. 141, 024102 (2014)] / D. Zuev, T.-C. Jagau, K. B. Bravaya, et al. // J. Chem. Phys.– 2014.– Vol. 143.– P. 149901/1.
288. Zubek M. Electron impact vibrational excitation of CO in the range 1–4 eV / M Zubek, C. Szmytkowski // Phys. Lett.– 1979.– Vol. 74A.– P. 60-62.
289. Krumbach V. The $^2\Pi_g$ shape resonance of the electron-acetylene scattering system: an *ab initio* treatment / V. Krumbach, B. M. Nestmann, S. D. Peyerimhoff // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.– 1989.– Vol. 22.– P. 4001-4019.

290. Čurík R. The $^2\Pi_g$ shape resonance of acetylene anion: an investigation with the RAC method / R. Čurík, I. Paidarová, J. Horiček // *Eur. Phys. J. D.*– 2016.– Vol. 70.– P. 146/1-6.
291. Humphrey W. VMD: Visual molecular dynamics / W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten // *J. Mol. Graphics.*– 1996.– Vol. 14.– P. 33-38.
292. Ljubić I. Characterisation of the electronic structure of galvinoxyl free radical by variable energy UPS, XPS and NEXAFS spectroscopy / I. Ljubić, A. Kivimäki, M. Coreno, et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*– 2018.– Vol. 20.– P. 2480-2491.
293. Yamamoto J. Repair of (6 - 4) Lesions in DNA by (6 - 4) Photolyase: 20 Years of Quest for the Photoreaction Mechanism / J. Yamamoto, P. Plaza, K. Brettel // *Photochem. Photobiol.*– 2017.– Vol. 93.– P. 51-66.
294. Faraji S. Insights into Light - driven DNA Repair by Photolyases: Challenges and Opportunities for Electronic Structure Theory / S. Faraji, A. Dreuw // *Photochem. Photobiol.*– 2017.– Vol. 93.– P. 37-50.
295. Faraji S. Combined QM/MM Investigation on the Light-Driven Electron-Induced Repair of the (6–4) Thymine Dimer Catalyzed by DNA Photolyase / S. Faraji, G. Groenhof, A. Dreuw // *J. Phys. Chem. B.*– 2013.– Vol. 117.– P. 10071-10079.
296. DNA (6–4) Photolesion Repair Occurs in the Electronic Ground State of the TT Dinucleotide Dimer Radical Anion / P. H. P. Harbach, J. Borowka, M.-V. Bohnwagner, A. Dreuw // *J. Phys. Chem. Lett.*– 2010.– Vol. 1.– P. 2556-2560.
297. Nakatsuji H. Description of two- and many-electron processes by the SAC-CI method / H. Nakatsuji // *Chem. Phys. Lett.*– 1991.– Vol. 177.– P. 331-337.
298. Bandarage G. Multiconfiguration multichannel Schwinger study of the C(1s) photoionization of CO including shake-up satellites / G. Bandarage, R. R. Lucchese // *Phys. Rev. A.*– 1993.– Vol. 47.– P. 1989-2003.
299. Fronzoni G. Theoretical C1s and O1s core shake-up spectra of CO by highly correlated QDPTCI approach / G. Fronzoni, G. De Alti, P. Decleva // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*– 1999.– Vol. 32.– P. 5357-5370.

300. Schirmer J. On the core-hole photoelectron satellites in N₂ and CO / J. Schirmer, G. Angonoa, L. S. Cederbaum // Z. Phys. D.– 1987.– Vol. 5.– P. 253-263.
301. Dobrodey N. V. Strong interatomic effects accompanying core ionization of atomic clusters / N. V. Dobrodey, A. I. Streltsov, L. S. Cederbaum // Phys. Rev. A.– 2002.– Vol. 65.– P. 023203/1-12.
302. Dobrodey N. V. Strong charge-transfer effects in the Mg 2*p*⁻¹ core-level spectrum of MgB₂ / N. V. Dobrodey, A. I. Streltsov, L. S. Cederbaum, et al. // Phys. Rev. B.– 2002.– Vol. 66.– P. 165103/1-5.
303. The ADC(4) code originally written by G. Angonoa, O. Walter, J. Schirmer; further developed by N. V. Dobrodey, A. B. Trofimov.
304. Self - consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople // J. Chem. Phys.– 1980.– Vol. 72.– P. 650-654.
305. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to bromine- and iodine-containing molecules: Use of effective core potentials / M. N. Glukhovtsev, A. Pross, M. P. McGrath, L. Radom // J. Chem. Phys.– 1995.– Vol. 103.– P. 1878-1885.
306. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., GAUSSIAN 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
307. Mulliken R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I / R. S. Mulliken // J. Chem. Phys.– 1955.– Vol. 23.– P. 1833-1840.
308. Schirmer J. Satellite intensities in the *K*-shell photoionization of CO / J. Schirmer, M. Braunstein, V. McKoy // Phys. Rev. A.– 1991.– Vol. 44.– P. 5762-5772.
309. Hitchcock A. P. Inner shell excitation of CH₃F, CH₃Cl, CH₃Br, CH₃I by 2.5 keV electron impact / A. P. Hitchcock, C. E. Brion // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.– 1978.– Vol. 13.– P. 193-218.
310. VUV spectroscopy of CH₃Cl and CH₃I / Eden, P. Limão-Vieira, S. V. Hoffmann, N. J. Mason // Chem. Phys.– 2007.– Vol. 331.– P. 232-244.

311. Fahr A. The ultraviolet absorption cross sections of CH₃I temperature dependent gas and liquid phase measurements / A. Fahr, A. K. Nayak, M. Kurylo // Chem. Phys.– 1995.– Vol. 197.– P. 195-203.
312. Weikert H.–G. Block Lanczos and many-body theory: Application to the one-particle Green's function / H.–G. Weikert, H.–D. Meyer, L. S. Cederbaum, F. Tarantelli // J. Chem. Phys.– 1996.– Vol. 104.– P.7122-7138.
313. Holland D.M.P. A study of the photoionisation dynamics of chloromethane and iodomethane / D.M.P. Holland, I. Powis, G. Öhrwall // J. Chem. Phys.– 2006.– Vol. 326.– P. 535-550.
314. Karlsson L. Vibrational and Vibronic Structure in the Valence Electron Spectra of CH₃X Molecules (X=F, Cl, Br, I, OH) / L. Karlsson, R. Jadrny, L. Mattsson, et al. // Phys. Scripta.– 1977.– Vol. 16.– P. 225-234.
315. Valence shell excitation accompanying photoionization in mercury / J. Berkowitz, J. L. Dehmer, Y.-K. Kim, J. P. Desclaux // J. Chem. Phys.– 1974.– Vol. 61.– P. 2556-2559.
316. Martin R. L. Theory of core - level photoemission correlation state spectra / R. L. Martin, D. A. Shirley // J. Chem. Phys.– 1976.– Vol. 64.– P. 3685-3689.
317. Warne E. M. Photodissociation dynamics of methyl iodide probed using femtosecond extreme ultraviolet photoelectron spectroscopy / E. M. Warne, B. Downes-Ward, J. Woodhouse, et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2020.– Vol. 22.– P. 25695-25703.
318. Medium and high resolution vacuum UV photoabsorption spectroscopy of methyl iodide (CH₃I) and its deuterated isotopomers CD₃I and CH₂DI. A Rydberg series analysis / R. Locht, B. Leyh, H. W. Jochims, H. Baumgärtel // Chem. Phys.– 2009.– Vol. 365.– P. 109-128.

Приложение

Данные расчетов методом FCI для молекулы
H₂O:

АТОМ	АТОМИС	COORDINATES (BOHR)		
	CHARGE	X	Y	Z
OXYGEN	8.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
HYDROGEN	1.0	-0.0000000000	-1.4299372840	-1.1071751130
HYDROGEN	1.0	0.0000000000	1.4299372840	-1.1071751130

SHELL	TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION	COEFFICIENT(S)
-------	------	-----------	----------	-------------	----------------

OXYGEN

1 S	1	5484.6716600	0.001831074430		
1 S	2	825.2349460	0.013950172200		
1 S	3	188.0469580	0.068445078098		
1 S	4	52.9645000	0.232714335992		
1 S	5	16.8975704	0.470192897984		
1 S	6	5.7996353	0.358520852987		
2 L	7	15.5396162	-0.110777549525	0.070874268231	
2 L	8	3.5999336	-0.148026262701	0.339752839147	
2 L	9	1.0137618	1.130767015354	0.727158577316	
3 L	10	0.2700058	1.000000000000	1.000000000000	
4 L	11	0.0845000	1.000000000000	1.000000000000	
5 D	12	0.8000000	1.000000000000		

HYDROGEN

9 S	13	18.7311370	0.033494604338		
9 S	14	2.8253944	0.234726953484		
9 S	15	0.6401217	0.813757326146		
10 S	16	0.1612778	1.000000000000		
11 S	17	0.0360000	1.000000000000		

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 9.1969319327
FINAL RHF ENERGY IS -76.0176344898

THE POINT GROUP = C2V
THE STATE SYMMETRY = A1
NUMBER OF CORE ORBITALS = 1
NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 24
NUMBER OF ELECTRONS = 10

Энергия и дипольный момент
N-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -76.2210069455 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
DX DY DZ /D/ (DEBYE)
-0.000000 -0.000000 -2.282315 2.282315

1B1

STATE 2 ENERGY= -75.9498391068 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=B1
DX DY DZ /D/ (DEBYE)
0.000000 0.000000 1.223488 1.223488

3B1

STATE 1 ENERGY= -75.9637633513 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=B1
DX DY DZ /D/ (DEBYE)
0.000000 0.000000 0.994008 0.994008

Энергия и дипольный момент
(N+1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -76.1865765383 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.804345 1.804345
 STATE 2 ENERGY= -75.9906025180 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -3.235963 3.235963

2B1

STATE 1 ENERGY= -75.9754983364 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.948370 1.948370
 STATE 2 ENERGY= -75.9582792957 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 3.380796 3.380796

2A2

STATE 2 ENERGY= -75.9257880448 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 4.464460 4.464460
 STATE 3 ENERGY= -75.8653869446 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 4.183045 4.183045

2B2

STATE 1 ENERGY= -76.1518932375 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.496361 1.496361
 STATE 2 ENERGY= -75.9176727210 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -3.021986 3.021986

4B1

STATE 1 ENERGY= -75.2773417727 S= 1.50 SZ= 1.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.561160 0.561160

Энергия и дипольный момент
(N-1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -75.6835066752 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 0.000000 -2.122396 2.122396
 STATE 2 ENERGY= -75.2290002715 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 0.151894 0.151894

2B1

STATE 1 ENERGY= -75.7689624529 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 0.000000 -2.549091 2.549091
 STATE 3 ENERGY= -75.2330845517 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.553032 0.553032

2A2

STATE 2 ENERGY= -75.1610133022 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 0.635060 0.635060
 STATE 4 ENERGY= -75.1029228214 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 0.166458 0.166458

2B2

STATE 1 ENERGY= -75.5237742284 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)

-0.000000 0.000000 -3.088420 3.088420
 STATE 2 ENERGY= -75.1466325961 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 0.168020 0.168020

4A2

STATE 1 ENERGY= -75.9355766859 S= 1.50 SZ= 1.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 4.320590 4.320590

Данные расчетов методом FCI для молекулы
 CH₂:

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
CARBON	6.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
HYDROGEN	1.0	-0.0000000000	-1.6444030000	1.3221300000
HYDROGEN	1.0	0.0000000000	1.6444030000	1.3221300000

SHELL	TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION	COEFFICIENT(S)
CARBON					
1	S	1	6665.00000000	0.000692000179	
1	S	2	1000.00000000	0.005329001381	
1	S	3	228.00000000	0.027077007014	
1	S	4	64.71000000	0.101718026351	
1	S	5	21.06000000	0.274740071173	
1	S	6	7.49500000	0.448564116203	
1	S	7	2.79700000	0.285074073850	
1	S	8	0.52150000	0.015204003939	
1	S	9	0.15960000	-0.003191000827	
2	S	10	6665.00000000	-0.000146000064	
2	S	11	1000.00000000	-0.001154000508	
2	S	12	228.00000000	-0.005725002519	
2	S	13	64.71000000	-0.023312010255	
2	S	14	21.06000000	-0.063955028135	
2	S	15	7.49500000	-0.149981065979	
2	S	16	2.79700000	-0.127262055984	
2	S	17	0.52150000	0.544529239546	
2	S	18	0.15960000	0.580496255368	
3	S	19	0.15960000	1.000000000000	
4	S	20	0.01500000	1.000000000000	
5	P	21	9.43900000	0.038109021271	
5	P	22	2.00200000	0.209480116922	
5	P	23	0.54560000	0.508557283852	
5	P	24	0.15170000	0.468842261685	
6	P	25	0.15170000	1.000000000000	
7	D	26	0.55000000	1.000000000000	
HYDROGEN					
12	S	27	13.01000000	0.019684989991	
12	S	28	1.96200000	0.137976929844	
12	S	29	0.44460000	0.478147756880	
12	S	30	0.12200000	0.501239745139	
13	S	31	0.12200000	1.000000000000	
14	S	32	0.02500000	1.000000000000	
15	P	33	0.72700000	1.000000000000	

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 5.9912725580
 FINAL RHF ENERGY IS -38.8815765104

THE POINT GROUP = C2V
 THE STATE SYMMETRY = A1
 NUMBER OF CORE ORBITALS = 1
 NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 27
 NUMBER OF ELECTRONS = 8

Энергия и дипольный момент
 N-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -39.0254543288 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 1.733073 1.733073
 STATE 2 ENERGY= -38.8534157988 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.453649 0.453649

Энергия и дипольный момент
 (N+1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -38.9990178153 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 6.244089 6.244089
 STATE 2 ENERGY= -38.9526586205 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 0.847192 0.847192

2B1

STATE 1 ENERGY= -39.0313380040 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 3.522969 3.522969
 STATE 3 ENERGY= -38.9918795825 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 3.753799 3.753799

2A2

STATE 2 ENERGY= -38.9643527055 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 -2.151105 2.151105
 STATE 3 ENERGY= -38.8973744775 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 -1.826965 1.826965

2B2

STATE 1 ENERGY= -38.9645983537 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.129928 1.129928
 STATE 2 ENERGY= -38.7925970934 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 -1.879443 1.879443

Энергия и дипольный момент
 (N-1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -38.6488199275 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 1.085842 1.085842
 STATE 2 ENERGY= -38.2145546286 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 1.708713 1.708713

2B1

STATE 1 ENERGY= -38.5638717866 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 0.543766 0.543766
 STATE 3 ENERGY= -38.2219207915 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1

DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 3.992688 3.992688

2A2

STATE 2 ENERGY= -38.4549631969 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2

DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 1.737868 1.737868

STATE 3 ENERGY= -38.4186065137 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2

DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 2.086767 2.086767

2B2

STATE 1 ENERGY= -38.4815539380 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2

DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 2.837389 2.837389

STATE 2 ENERGY= -38.3122068585 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2

DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 1.394303 1.394303

Данные расчетов методом FCI для молекулы
 HF:

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
FLUORINE	9.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
HYDROGEN	1.0	0.0000000000	0.0000000000	1.7328795000

FLUORINE

1 S	1	7001.7130900	0.001819616901	
1 S	2	1051.3660900	0.013916079607	
1 S	3	239.2856900	0.068405324535	
1 S	4	67.3974453	0.233185760119	
1 S	5	21.5199573	0.471267439240	
1 S	6	7.4031013	0.356618546182	
2 L	7	20.8479528	-0.108506975109	0.071628724237
2 L	8	4.8083083	-0.146451658147	0.345912102697
2 L	9	1.3440699	1.128688581135	0.722469956367
3 L	10	0.3581514	1.000000000000	1.000000000000
4 L	11	0.1076000	1.000000000000	1.000000000000
5 D	12	0.8000000	1.000000000000	

HYDROGEN

6 S	13	18.7311370	0.033494604338	
6 S	14	2.8253944	0.234726953484	
6 S	15	0.6401217	0.813757326146	
7 S	16	0.1612778	1.000000000000	
8 S	17	0.0360000	1.000000000000	

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 5.1936675343
 FINAL RHF ENERGY IS -100.0148818888

THE POINT GROUP = C2V
 THE STATE SYMMETRY = A1
 NUMBER OF CORE ORBITALS = 1
 NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 21
 NUMBER OF ELECTRONS = 10

Энергия и дипольный момент
 N-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -100.2084324611 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 2.017170 2.017170

3B1

STATE 1 ENERGY= -99.8412042612 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.500713 2.500713

Энергия и дипольный момент
 (N+1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -100.1718959288 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -3.878655 3.878655
 STATE 2 ENERGY= -99.9386032524 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.815231 1.815231
 STATE 3 ENERGY= -99.9104487247 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 5.361170 5.361170

2B1

STATE 1 ENERGY= -99.9032355312 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 2.092176 2.092176
 STATE 2 ENERGY= -99.8166760775 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -6.589616 6.589616
 STATE 4 ENERGY= -99.6696906106 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -4.894127 4.894127

2A2

STATE 3 ENERGY= -99.6269287475 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.792734 2.792734
 STATE 4 ENERGY= -99.6211392000 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.765320 2.765320

Энергия и дипольный момент
 (N-1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -99.4741491948 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 2.437347 2.437347
 STATE 2 ENERGY= -98.9407337292 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.765041 1.765041
 STATE 3 ENERGY= -98.8937936291 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.316890 1.316890

2B1

STATE 1 ENERGY= -99.6229926655 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 2.352971 2.352971
 STATE 3 ENERGY= -98.8867527540 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.743447 1.743447

2A2

STATE 2 ENERGY= -99.0232053791 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.918490 1.918490
 STATE 3 ENERGY= -98.9407337292 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.765041 1.765041

Данные расчетов методом FCI для молекулы
LiH:

ATOM	ATOMIC		COORDINATES (BOHR)		
	CHARGE	X	Y	Z	
LI	3.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
H	1.0	0.0000000000	0.0000000000	3.0154357586	

SHELL	TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION	COEFFICIENT(S)
-------	------	-----------	----------	-------------	----------------

LI

1 S	1	1469.0000000	0.000765601232		
1 S	2	220.5000000	0.005888932715		
1 S	3	50.2600000	0.02965553732		
1 S	4	14.2400000	0.109123162563		
1 S	5	4.5810000	0.282641784375		
1 S	6	1.5800000	0.452887111102		
1 S	7	0.5640000	0.274630956861		
1 S	8	0.0734500	0.009745923779		

2 S	9	1469.0000000	-0.000224991961		
2 S	10	220.5000000	-0.001730563167		
2 S	11	50.2600000	-0.008791560880		
2 S	12	14.2400000	-0.033152565467		
2 S	13	4.5810000	-0.091687974012		
2 S	14	1.5800000	-0.180010443274		
2 S	15	0.5640000	-0.255703363785		
2 S	16	0.0734500	1.078277723416		

3 S	17	0.0280500	1.000000000000		
-----	----	-----------	----------------	--	--

4 S	18	0.0086400	1.000000000000		
-----	----	-----------	----------------	--	--

5 P	19	1.5340000	0.038003981035		
5 P	20	0.2749000	0.232032118583		
5 P	21	0.0736200	0.834631408456		

6 P	22	0.0240300	1.000000000000		
-----	----	-----------	----------------	--	--

7 P	23	0.0057900	1.000000000000		
-----	----	-----------	----------------	--	--

8 D	24	0.1239000	1.000000000000		
-----	----	-----------	----------------	--	--

9 D	25	0.0725000	1.000000000000		
-----	----	-----------	----------------	--	--

H

10 S	26	13.0100000	0.033498726390		
10 S	27	1.9620000	0.234800801174		
10 S	28	0.4446000	0.813682957883		

11 S	29	0.1220000	1.000000000000		
------	----	-----------	----------------	--	--

12 S	30	0.0297400	1.000000000000		
------	----	-----------	----------------	--	--

13 P	31	0.7270000	1.000000000000		
------	----	-----------	----------------	--	--

14 P	32	0.1410000	1.000000000000		
------	----	-----------	----------------	--	--

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 0.9948810852
FINAL RHF ENERGY IS -7.9842186145

THE POINT GROUP = C2V
THE STATE SYMMETRY = A1
NUMBER OF CORE ORBITALS = 0
NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 34

NUMBER OF ELECTRONS = 4

Энергия и дипольный момент
N-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -8.0216751958 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -5.901893 5.901893
 STATE 3 ENERGY= -7.8912213007 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 5.134522 5.134522
 STATE 5 ENERGY= -7.8066568285 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -8.505877 8.505877

3A1

STATE 1 ENERGY= -7.9047574068 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 4.396647 4.396647

Энергия и дипольный момент
(N+1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -8.0328623989 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 4.946167 4.946167
 STATE 2 ENERGY= -8.0038129293 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.127027 1.127027
 STATE 3 ENERGY= -7.9935572261 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -10.959325 10.959325

2B1

STATE 1 ENERGY= -8.0102114937 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -4.808438 4.808438
 STATE 2 ENERGY= -7.9774415231 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -3.943475 3.943475
 STATE 4 ENERGY= -7.8938160571 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 5.448411 5.448411

2A2

STATE 2 ENERGY= -7.8612910108 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.291596 0.291596
 STATE 3 ENERGY= -7.8578447448 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.652106 0.652106
 STATE 5 ENERGY= -7.8463205382 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.105271 1.105271

4A2

STATE 1 ENERGY= -7.8652453241 S= 1.50 SZ= 1.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.364289 0.364289

Энергия и дипольный момент
(N-1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -7.7299720606 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.485581 0.485581
 STATE 2 ENERGY= -7.2912803548 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 7.404807 7.404807

STATE 3 ENERGY= -7.2040179635 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -4.433645 4.433645

2B1

STATE 1 ENERGY= -7.2974731379 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 3.273266 3.273266
 STATE 2 ENERGY= -7.1221203237 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 5.581012 5.581012
 STATE 3 ENERGY= -7.0933526715 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 5.613501 5.613501

2A2

STATE 1 ENERGY= -7.0787549475 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 6.676681 6.676681
 STATE 2 ENERGY= -6.8023683821 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 6.676106 6.676106
 STATE 3 ENERGY= -5.1968600778 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.164755 0.164755

Данные расчетов методом FCI для молекулы
 NH₃:

ATOM	ATOMIC		COORDINATES (BOHR)		
	CHARGE	X	Y	Z	
N	7.0	1.8897261329	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
H	1.0	2.6110494768	1.7719675466	0.0000000000	0.0000000000
H	1.0	2.6110494768	-0.8859837733	-1.5345689100	-1.5345689100
H	1.0	2.6110494768	-0.8859837733	1.5345689100	1.5345689100

SHELL	TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION	COEFFICIENT(S)
-------	------	-----------	----------	-------------	----------------

N

1	S	1	4173.5114600	0.001834772160	
1	S	2	627.4579110	0.013994627002	
1	S	3	142.9020930	0.068586551812	
1	S	4	40.2343293	0.232240873040	
1	S	5	12.8202129	0.469069948082	
1	S	6	4.3904370	0.360455199063	

2	L	7	11.6263619	-0.114961181702	0.067579743878
2	L	8	2.7162798	-0.169117478561	0.323907295893
2	L	9	0.7722184	1.145851947027	0.740895139755

3	L	10	0.2120315	1.000000000000	1.000000000000
---	---	----	-----------	----------------	----------------

4	L	11	0.0639000	1.000000000000	1.000000000000
---	---	----	-----------	----------------	----------------

5	D	12	0.8000000	1.000000000000	
---	---	----	-----------	----------------	--

H

6	S	13	18.7311370	0.033494604338	
6	S	14	2.8253944	0.234726953484	
6	S	15	0.6401217	0.813757326146	

7	S	16	0.1612778	1.000000000000	
---	---	----	-----------	----------------	--

8	S	17	0.0360000	1.000000000000	
---	---	----	-----------	----------------	--

H

12 S	18	18.7311370	0.033494604338
12 S	19	2.8253944	0.234726953484
12 S	20	0.6401217	0.813757326146
13 S	21	0.1612778	1.000000000000
14 S	22	0.0360000	1.000000000000

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 11.9540846102
 FINAL RHF ENERGY IS -56.1895867798

THE POINT GROUP = CS
 THE STATE SYMMETRY = A'
 NUMBER OF CORE ORBITALS = 1
 NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 27
 NUMBER OF ELECTRONS = 10

Энергия и дипольный момент
 N-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -56.3820102696 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A'
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 1.904448 -0.000000 -0.000000 1.904448
 STATE 3 ENERGY= -56.1510863301 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A'
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.912372 -0.000015 -0.000000 0.912372

3A1

STATE 1 ENERGY= -56.1616319280 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=A'
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -1.053636 -0.000004 -0.000000 1.053636

Энергия и дипольный момент
 (N+1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -56.3469502672 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A'
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.977908 0.000000 -0.000000 0.977908
 STATE 2 ENERGY= -56.3108903039 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A'
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.888310 -3.781721 -0.000000 3.884650

Энергия и дипольный момент
 (N-1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -55.9976000455 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A'
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 1.411215 0.000000 -0.000000 1.411215
 STATE 2 ENERGY= -55.7792584993 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A'
 -
 STATE 3 ENERGY= -55.5169763487 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A'
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.465796 0.000001 0.000000 0.465796

2A2

STATE 1 ENERGY= -55.7792584993 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A"
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 2.487736 -0.517530 -0.000000 2.540997
 STATE 3 ENERGY= -55.4451068289 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A"
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.523810 2.380728 -0.000000 2.437672

Данные расчетов методом FCI для молекулы
 OH:

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
OXYGEN	8.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
HYDROGEN	1.0	0.0000000000	0.0000000000	1.8323917013

SHELL TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION COEFFICIENT(S)	
------------	-----------	----------	----------------------------	--

OXYGEN

1 S	1	11720.0000000	0.000709645947
1 S	2	1759.0000000	0.005467272292
1 S	3	400.8000000	0.027823118610
1 S	4	113.7000000	0.104747739711
1 S	5	37.0300000	0.282920846357
1 S	6	13.2700000	0.448495238698
1 S	7	5.0250000	0.270816885213
1 S	8	1.0130000	0.015450291607
2 S	9	11720.0000000	-0.000314443412
2 S	10	1759.0000000	-0.002482137681
2 S	11	400.8000000	-0.012316355382
2 S	12	113.7000000	-0.050538917344
2 S	13	37.0300000	-0.139384903316
2 S	14	13.2700000	-0.325077494818
2 S	15	5.0250000	-0.229848307588
2 S	16	1.0130000	1.095379346788
3 S	17	0.3023000	1.000000000000
4 P	18	17.7000000	0.062679166282
4 P	19	3.8540000	0.333536565879
4 P	20	1.0460000	0.741239641640
5 P	21	0.2753000	1.000000000000
6 D	22	1.1850000	1.000000000000

HYDROGEN

7 S	23	13.0100000	0.033498726390
7 S	24	1.9620000	0.234800801174
7 S	25	0.4446000	0.813682957883
8 S	26	0.1220000	1.000000000000
9 P	27	0.7270000	1.000000000000

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 4.3658787554
 FINAL RHF ENERGY IS -75.3320596144 (для аниона)

THE POINT GROUP = C2V
 THE STATE SYMMETRY = A1
 NUMBER OF CORE ORBITALS = 1
 NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 19
 NUMBER OF ELECTRONS = 9

Энергия и дипольный момент
 N-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY=	-75.4014949937	S= 0.50	SZ= 0.50	SPACE SYM=A1
DX	DY	DZ	/D/ (DEBYE)	
0.000000	0.000000	1.795015	1.795015	
STATE 2 ENERGY=	-75.1835125413	S= 0.50	SZ= 0.50	SPACE SYM=A1
DX	DY	DZ	/D/ (DEBYE)	
0.000000	0.000000	-2.726356	2.726356	
STATE 3 ENERGY=	-75.1358298791	S= 0.50	SZ= 0.50	SPACE SYM=A1
DX	DY	DZ	/D/ (DEBYE)	
0.000000	0.000000	-2.662820	2.662820	

2B1

STATE 1 ENERGY= -75.5618431450 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.676461 1.676461
 STATE 3 ENERGY= -75.0900480365 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.650120 2.650120
 STATE 4 ENERGY= -75.0393347765 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.458946 2.458946

2A2

STATE 2 ENERGY= -75.2450075958 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.804503 2.804503
 STATE 3 ENERGY= -75.1835125413 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.726356 2.726356
 STATE 5 ENERGY= -74.7537476868 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.355145 1.355145

Энергия и дипольный момент
 (N+1)-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -75.5390934170 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.942359 0.942359

Данные расчетов методом FCI для молекулы
 BeH:

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
BE	4.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
HYDROGEN	1.0	0.0000000000	0.0000000000	2.5371461111

SHELL	TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION COEFFICIENT(S)
BE				
1	S	1	2940.0000000	0.000679557286
1	S	2	441.2000000	0.005232591106
1	S	3	100.5000000	0.026588678182
1	S	4	28.4300000	0.099927899626
1	S	5	9.1690000	0.269526410699
1	S	6	3.1960000	0.451175071419
1	S	7	1.1590000	0.294881892276
1	S	8	0.1811000	0.012578805242
2	S	9	2940.0000000	-0.000251513602
2	S	10	441.2000000	-0.001975301949
2	S	11	100.5000000	-0.009878554573
2	S	12	28.4300000	-0.039493770033
2	S	13	9.1690000	-0.108948331125
2	S	14	3.1960000	-0.246857533378
2	S	15	1.1590000	-0.272851361930
2	S	16	0.1811000	1.085326179920
3	S	17	0.0589000	1.000000000000
4	S	18	0.0187700	1.000000000000
5	P	19	3.6190000	0.045560678996
5	P	20	0.7110000	0.265067651340
5	P	21	0.1951000	0.803596410839

6 P	22	0.0601800	1.000000000000
7 P	23	0.0085000	1.000000000000
8 D	24	0.2380000	1.000000000000
9 D	25	0.0740000	1.000000000000

HYDROGEN

10 S	26	13.0100000	0.033498726390
10 S	27	1.9620000	0.234800801174
10 S	28	0.4446000	0.813682957883
11 S	29	0.1220000	1.000000000000
12 S	30	0.0297400	1.000000000000
13 P	31	0.7270000	1.000000000000
14 P	32	0.1410000	1.000000000000

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 1.5765745546
 FINAL RHF ENERGY IS -14.8509880389 (для катиона)

THE POINT GROUP = C2V
 THE STATE SYMMETRY = A1
 NUMBER OF CORE ORBITALS = 0
 NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 34
 NUMBER OF ELECTRONS = 5

Энергия и дипольный момент
 N-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -15.1971227563 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.233502 0.233502
 STATE 2 ENERGY= -14.9945297688 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.848902 0.848902
 STATE 3 ENERGY= -14.9904954788 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 4.394614 4.394614

2B1

STATE 1 ENERGY= -15.1046635766 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.261029 2.261029
 STATE 3 ENERGY= -14.9612944564 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.241926 2.241926
 STATE 4 ENERGY= -14.9265332190 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.735540 1.735540
 STATE 5 ENERGY= -14.9103551386 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 2.119584 2.119584

2A2

STATE 2 ENERGY= -14.8926961202 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.623641 1.623641
 STATE 3 ENERGY= -14.8486060278 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.538927 0.538927
 STATE 4 ENERGY= -14.8402266837 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.582391 0.582391

2B2

STATE 1 ENERGY= -15.1046635766 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.261029 2.261029
 STATE 3 ENERGY= -14.9612944564 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.241926 2.241926

Энергия и дипольный момент
 (N+1)-электронной системы

1A1
 STATE 1 ENERGY= -15.2146540042 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 4.533699 4.533699

Энергия и дипольный момент
 (N-1)-электронной системы

1A1
 STATE 1 ENERGY= -14.8925004341 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.927905 2.927905

Данные расчетов методом FCI для молекулы
 CH:

ATOM	ATOMIC	COORDINATES (BOHR)		
	CHARGE	X	Y	Z
CARBON	6.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
HYDROGEN	1.0	0.0000000000	0.0000000000	2.1163041336

SHELL	TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION	COEFFICIENT(S)
CARBON					
1	S	1	6665.0000000	0.000691583963	
1	S	2	1000.0000000	0.005325796153	
1	S	3	228.0000000	0.027060721042	
1	S	4	64.7100000	0.101656846141	
1	S	5	21.0600000	0.274574823617	
1	S	6	7.4950000	0.448294318924	
1	S	7	2.7970000	0.284902610715	
1	S	8	0.5215000	0.015194859206	
2	S	9	6665.0000000	-0.000293269653	
2	S	10	1000.0000000	-0.002318035474	
2	S	11	228.0000000	-0.011499786039	
2	S	12	64.7100000	-0.046826727010	
2	S	13	21.0600000	-0.128466168750	
2	S	14	7.4950000	-0.301266272463	
2	S	15	2.7970000	-0.255630702330	
2	S	16	0.5215000	1.093793361012	
3	S	17	0.1596000	1.000000000000	
4	S	18	0.0469000	1.000000000000	
5	P	19	9.4390000	0.056979251590	
5	P	20	2.0020000	0.313207211501	
5	P	21	0.5456000	0.760376741738	
6	P	22	0.1517000	1.000000000000	
7	P	23	0.0404100	1.000000000000	
8	D	24	0.5500000	1.000000000000	
9	D	25	0.1510000	1.000000000000	

HYDROGEN

10 S	26	13.0100000	0.033498726390
10 S	27	1.9620000	0.234800801174
10 S	28	0.4446000	0.813682957883
11 S	29	0.1220000	1.000000000000
12 S	30	0.0297400	1.000000000000
13 P	31	0.7270000	1.000000000000
14 P	32	0.1410000	1.000000000000

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 2.8351312576
 FINAL RHF ENERGY IS -37.9023359590 (для катиона)

THE POINT GROUP = C2V
 THE STATE SYMMETRY = A1
 NUMBER OF CORE ORBITALS = 1
 NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 33
 NUMBER OF ELECTRONS = 7

Энергия и дипольный момент
 N-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -38.2793703369 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.829955 0.829955
 STATE 2 ENERGY= -38.2412555060 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.861742 0.861742
 STATE 3 ENERGY= -38.1557882615 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -3.765923 3.765923

2B1

STATE 1 ENERGY= -38.3898166030 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.367427 1.367427
 STATE 2 ENERGY= -38.1145258883 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.793203 0.793203
 STATE 4 ENERGY= -38.0982765580 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -4.467498 4.467498

2A2

STATE 2 ENERGY= -38.2793703369 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.829954 0.829954
 STATE 3 ENERGY= -38.2677362339 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.209802 1.209802
 STATE 5 ENERGY= -38.0452714434 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.252771 1.252771

2B2

STATE 1 ENERGY= -38.3898166030 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.367427 1.367427
 STATE 2 ENERGY= -38.1145258883 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.793203 0.793203

Энергия и дипольный момент
 (N+1)-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -38.3938778448 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1

DX DY DZ /D/ (DEBYE)
0.000000 0.000000 1.387299 1.387299

Энергия и дипольный момент
(N-1)-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -38.0068974066 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1

DX DY DZ /D/ (DEBYE)
0.000000 0.000000 1.616250 1.616250

Данные расчетов методом FCI для молекулы
CN:

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
C	6.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
N	7.0	0.0000000000	0.0000000000	2.2143809124

SHELL	TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION COEFFICIENT(S)
C				
1	S	1	3047.5248800	0.001834737132
1	S	2	457.3695180	0.014037322813
1	S	3	103.9486850	0.068842622264
1	S	4	29.2101553	0.232184443216
1	S	5	9.2866630	0.467941348435
1	S	6	3.1639270	0.362311985337
2	L	7	7.8682723	-0.119332419775 0.068999066591
2	L	8	1.8812885	-0.160854151696 0.316423960957
2	L	9	0.5442493	1.143456437840 0.744308290898
3	L	10	0.1687145	1.000000000000 1.000000000000
4	L	11	0.0438000	1.000000000000 1.000000000000

C

1	S	12	4173.5114600	0.001834772160
5	S	13	627.4579110	0.013994627002
5	S	14	142.9020930	0.068586551812
5	S	15	40.2343293	0.232240873040
5	S	16	12.8202129	0.469069948082
5	S	17	4.3904370	0.360455199063
6	L	18	11.6263619	-0.114961181702 0.067579743878
6	L	19	2.7162798	-0.169117478561 0.323907295893
6	L	20	0.7722184	1.145851947027 0.740895139755
7	L	21	0.2120315	1.000000000000 1.000000000000
8	L	22	0.0639000	1.000000000000 1.000000000000

N

5	S	12	4173.5114600	0.001834772160
5	S	13	627.4579110	0.013994627002
5	S	14	142.9020930	0.068586551812
5	S	15	40.2343293	0.232240873040
5	S	16	12.8202129	0.469069948082
5	S	17	4.3904370	0.360455199063
6	L	18	11.6263619	-0.114961181702 0.067579743878
6	L	19	2.7162798	-0.169117478561 0.323907295893
6	L	20	0.7722184	1.145851947027 0.740895139755
7	L	21	0.2120315	1.000000000000 1.000000000000
8	L	22	0.0639000	1.000000000000 1.000000000000

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 18.9669264961
FINAL RHF ENERGY IS -91.5633071429 (для катиона)

THE POINT GROUP = C2V
THE STATE SYMMETRY = A1
NUMBER OF CORE ORBITALS = 2
NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 24
NUMBER OF ELECTRONS = 13

Энергия и дипольный момент
N-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -92.3713787056 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1

DX DY DZ /D/ (DEBYE)

0.000000 0.000000 -1.555543 1.555543
 STATE 2 ENERGY= -92.2537352408 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.310493 1.310493

2B1

STATE 1 ENERGY= -92.3032665575 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.102020 0.102020
 STATE 2 ENERGY= -92.0827672753 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.419583 0.419583

2A2

STATE 3 ENERGY= -92.0340159787 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.195195 1.195195
 STATE 4 ENERGY= -92.0281672560 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.655599 1.655599

Энергия и дипольный момент
 (N+1)-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -92.4910424314 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.757273 0.757273

Энергия и дипольный момент
 (N-1)-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -91.8906828407 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.947958 0.947958

1B1

STATE 2 ENERGY= -91.8105757972 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.287606 2.287606

3B1

STATE 1 ENERGY= -91.8587375462 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.804654 1.804654

Данные расчетов методом FCI для молекулы
 NH₂:

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
N	7.0	0.0000000000	0.0000000000	-0.1510854940
H	1.0	-1.5187176251	0.0000000000	1.0496171196
H	1.0	1.5187176251	0.0000000000	1.0496171196

SHELL	TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION	COEFFICIENT(S)
N					
1	S	1	9046.0000000	0.000699617413	
1	S	2	1357.0000000	0.005386054630	
1	S	3	309.3000000	0.027391021189	
1	S	4	87.7300000	0.103150591982	
1	S	5	28.5600000	0.278570663317	
1	S	6	10.2100000	0.448294849454	
1	S	7	3.8380000	0.278085928395	
1	S	8	0.7466000	0.015431561233	
2	S	9	9046.0000000	-0.000304990096	

2 S	10	1357.0000000	-0.002408026379
2 S	11	309.3000000	-0.011944448725
2 S	12	87.7300000	-0.048925992909
2 S	13	28.5600000	-0.134472724725
2 S	14	10.2100000	-0.315112577700
2 S	15	3.8380000	-0.242857832550
2 S	16	0.7466000	1.094382206854
3 S	17	0.2248000	1.000000000000
4 S	18	0.0612400	1.000000000000
5 P	19	13.5500000	0.058905676772
5 P	20	2.9170000	0.320461106714
5 P	21	0.7973000	0.753042061792
6 P	22	0.2185000	1.000000000000
7 P	23	0.0561100	1.000000000000
8 D	24	0.8170000	1.000000000000

H

13 S	25	13.0100000	0.019684989991
13 S	26	1.9620000	0.137976929844
13 S	27	0.4446000	0.478147756880
13 S	28	0.1220000	0.501239745139
14 S	29	0.1220000	1.000000000000
15 S	30	0.0297400	1.000000000000
16 P	31	0.7270000	1.000000000000

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 7.5605394146
 FINAL RHF ENERGY IS -55.5327107329 (для аниона)

THE POINT GROUP = C2V
 THE STATE SYMMETRY = A1
 NUMBER OF CORE ORBITALS = 1
 NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 30
 NUMBER OF ELECTRONS = 9

Энергия и дипольный момент
 N-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -55.6636161418 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.344571 1.344571
 STATE 2 ENERGY= -55.4668310655 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 -1.674202 1.674202

2B1

STATE 1 ENERGY= -55.4971273962 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 2.759944 2.759944
 STATE 2 ENERGY= -55.4053471813 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 -1.478057 1.478057

2A2

STATE 2 ENERGY= -55.4149870675 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 -1.976418 1.976418
 STATE 4 ENERGY= -55.3411280823 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 -1.844999 1.844999

2B2
 STATE 1 ENERGY= -55.7437497945 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 2.003276 2.003276
 STATE 3 ENERGY= -55.4669109878 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 -0.000000 -2.041493 2.041493

Энергия и дипольный момент
 (N+1)-электронной системы

1A1
 STATE 1 ENERGY= -55.7551390544 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 1.927786 1.927786

1B2
 STATE 2 ENERGY= -55.7103186267 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 -2.425146 2.425146

3B2
 STATE 1 ENERGY= -55.7142694421 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 -2.327401 2.327401
 STATE 2 ENERGY= -55.5882128410 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 4.590062 4.590062

Энергия и дипольный момент
 (N-1)-электронной системы

1A1
 STATE 1 ENERGY= -55.2952582139 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 2.223780 2.223780

1B2
 STATE 2 ENERGY= -55.2308622382 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.783333 1.783333

3B2
 STATE 1 ENERGY= -55.3146700097 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 0.000000 1.533879 1.533879

Данные расчетов методом CISDTQ для молекулы
 NO₂:

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
N	7.0	0.0000000000	0.0000000000	0.6121105933
O	8.0	-0.0000000000	-2.0764592612	-0.2677987389
O	8.0	0.0000000000	2.0764592612	-0.2677987389

SHELL	TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION	COEFFICIENT(S)
N					
1	S	1	4173.5114600	0.001834772160	
1	S	2	627.4579110	0.013994627002	
1	S	3	142.9020930	0.068586551812	
1	S	4	40.2343293	0.232240873040	
1	S	5	12.8202129	0.469069948082	
1	S	6	4.3904370	0.360455199063	
2	L	7	11.6263619	-0.114961181702	0.067579743878
2	L	8	2.7162798	-0.169117478561	0.323907295893
2	L	9	0.7722184	1.145851947027	0.740895139755

3 L 10 0.2120315 1.000000000000 1.000000000000

O

7 S 11 5484.6716600 0.001831074430
 7 S 12 825.2349460 0.013950172200
 7 S 13 188.0469580 0.068445078098
 7 S 14 52.9645000 0.232714335992
 7 S 15 16.8975704 0.470192897984
 7 S 16 5.7996353 0.358520852987

8 L 17 15.5396162 -0.110777549525 0.070874268231
 8 L 18 3.5999336 -0.148026262701 0.339752839147
 8 L 19 1.0137618 1.130767015354 0.727158577316

9 L 20 0.2700058 1.000000000000 1.000000000000

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 65.0738673037

FINAL ROHF ENERGY IS -203.9309408275 (для аниона)
 FINAL ROHF ENERGY IS -203.4388101021 (для катиона)
 FINAL ROHF ENERGY IS -203.8995659013 (для нейтрального радикала)

THE POINT GROUP = C2V
 THE STATE SYMMETRY = A1
 NUMBER OF CORE ORBITALS = 3
 NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 24
 NUMBER OF ELECTRONS = 23

Энергия и дипольный момент
 N-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -204.2967471299 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.226106 0.226106

STATE 2 ENERGY= -203.9949409100 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 0.000000 0.280360 0.280360

2B1

STATE 1 ENERGY= -204.1929340842 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 0.000000 0.351056 0.351056
 STATE 2 ENERGY= -203.9917584559 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 0.000000 -0.654779 0.654779

2A2

STATE 1 ENERGY= -204.1588662160 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 -0.000000 -0.869804 0.869804
 STATE 3 ENERGY= -204.0910436497 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 0.000000 -0.027556 0.027556

2B2

STATE 1 ENERGY= -204.1684008776 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 0.000000 -0.637976 0.637976
 STATE 3 ENERGY= -204.0772706283 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 -0.000000 0.000000 -0.248256 0.248256

Энергия и дипольный момент
 (N+1)-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -204.2905101280 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1

DX DY DZ /D/ (DEBYE)
0.000000 -0.000000 -0.418874 0.418874

1B2

STATE 2 ENERGY= -203.9811765610 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=B2
DX DY DZ /D/ (DEBYE)
-0.000000 -0.000000 -0.862771 0.862771

3B2

STATE 1 ENERGY= -204.0809899951 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=B2
DX DY DZ /D/ (DEBYE)
-0.000000 -0.000000 -1.411604 1.411604

Энергия и дипольный момент
(N-1)-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -203.8983233542 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
DX DY DZ /D/ (DEBYE)
0.000000 -0.000000 0.344824 0.344824

1B2

STATE 2 ENERGY= -203.7556749062 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=B2
DX DY DZ /D/ (DEBYE)
0.000000 -0.000000 0.642288 0.642288

3B2

STATE 1 ENERGY= -203.8120599831 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=B2
DX DY DZ /D/ (DEBYE)
0.000000 -0.000000 0.103098 0.103098

Данные расчетов методом CISDTQ для молекулы
CO:

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
O	8.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
C	6.0	0.0000000000	0.0000000000	2.1320000000

SHELL	TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION COEFFICIENT(S)
O				
1	S	1	11720.0000000	0.000710000250
1	S	2	1759.0000000	0.005470001928
1	S	3	400.8000000	0.027837009812
1	S	4	113.7000000	0.104800036941
1	S	5	37.0300000	0.283062099777
1	S	6	13.2700000	0.448719158169
1	S	7	5.0250000	0.270952095508
1	S	8	1.0130000	0.015458005449
1	S	9	0.3023000	-0.002585000911
2	S	10	11720.0000000	-0.000160000015
2	S	11	1759.0000000	-0.001263000121
2	S	12	400.8000000	-0.006267000602
2	S	13	113.7000000	-0.025716002472
2	S	14	37.0300000	-0.070924006817
2	S	15	13.2700000	-0.165411015900
2	S	16	5.0250000	-0.116955011242
2	S	17	1.0130000	0.557368053576
2	S	18	0.3023000	0.572759055056
3	S	19	0.3023000	1.000000000000
4	P	20	17.7000000	0.043017992421
4	P	21	3.8540000	0.228912959668

4 P	22	1.0460000	0.508727910367
4 P	23	0.2753000	0.460530918859
5 P	24	0.2753000	1.000000000000
6 D	25	1.1850000	1.000000000000

C

7 S	26	6665.0000000	0.000692000179
7 S	27	1000.0000000	0.005329001381
7 S	28	228.0000000	0.027077007014
7 S	29	64.7100000	0.101718026351
7 S	30	21.0600000	0.274740071173
7 S	31	7.4950000	0.448564116203
7 S	32	2.7970000	0.285074073850
7 S	33	0.5215000	0.015204003939
7 S	34	0.1596000	-0.003191000827

8 S	35	6665.0000000	-0.000146000064
8 S	36	1000.0000000	-0.001154000508
8 S	37	228.0000000	-0.005725002519
8 S	38	64.7100000	-0.023312010255
8 S	39	21.0600000	-0.063955028135
8 S	40	7.4950000	-0.149981065979
8 S	41	2.7970000	-0.127262055984
8 S	42	0.5215000	0.544529239546
8 S	43	0.1596000	0.580496255368

9 S	44	0.1596000	1.000000000000
-----	----	-----------	----------------

10 P	45	9.4390000	0.038109021271
10 P	46	2.0020000	0.209480116922
10 P	47	0.5456000	0.508557283852
10 P	48	0.1517000	0.468842261685

11 P	49	0.1517000	1.000000000000
------	----	-----------	----------------

12 D	50	0.5500000	1.000000000000
------	----	-----------	----------------

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 22.5140712946
 FINAL RHF ENERGY IS -112.7496873919

THE POINT GROUP = C2V
 THE STATE SYMMETRY = A1
 NUMBER OF CORE ORBITALS = 2
 NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 28
 NUMBER OF ELECTRONS = 13

Энергия и дипольный момент
 N-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -113.0579863311 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.235767 0.235767
 STATE 4 ENERGY= -112.6708803744 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.397682 1.397682

1A2

STATE 3 ENERGY= -112.6757034670 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.575163 1.575163

1B2

STATE 2 ENERGY= -112.7264066810 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.318724 0.318724

3B2

STATE 1 ENERGY= -112.8127769636 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 1.222704 1.222704

Энергия и дипольный момент
 (N+1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -112.6956719403 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.551196 2.551196

STATE 2 ENERGY= -112.6482000408 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.081507 1.081507

STATE 3 ENERGY= -112.6191527307 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.252508 1.252508

2A2

STATE 2 ENERGY= -112.6404531188 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.095677 1.095677

2B2

STATE 1 ENERGY= -112.9248813253 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.298427 2.298427

STATE 3 ENERGY= -112.5919151474 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -4.283067 4.283067

STATE 4 ENERGY= -112.5591901673 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -4.244950 4.244950

Энергия и дипольный момент
 (N-1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -112.5594317048 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 2.597904 2.597904

STATE 2 ENERGY= -112.3425735599 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.739437 0.739437

2A2

STATE 3 ENERGY= -112.2069488320 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 2.082570 2.082570

2B2

STATE 1 ENERGY= -112.4449156035 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 0.274213 0.274213

STATE 2 ENERGY= -112.2142486274 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 2.270756 2.270756

Данные расчетов методом CISDTQ для молекулы
 HCN:

ATOM	ATOMIC		COORDINATES (BOHR)		
	CHARGE	X	Y	Z	
H	1.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
C	6.0	0.0000000000	0.0000000000	2.0106686054	
N	7.0	0.0000000000	0.0000000000	4.1951920150	

SHELL	TYPE	PRIMITIVE	EXPONENT	CONTRACTION	COEFFICIENT(S)

H

1 S	1	13.0100000	0.033498726401
1 S	2	1.9620000	0.234800801005
1 S	3	0.4446000	0.813682958018
2 S	4	0.1220000	1.000000000000
3 P	5	0.7270000	1.000000000000

C

4 S	6	6665.0000000	0.000693516317
4 S	7	1000.0000000	0.005341502433
4 S	8	228.0000000	0.027136671416
4 S	9	64.7100000	0.101992385060
4 S	10	21.0600000	0.275508636161
4 S	11	7.4950000	0.451086433263
4 S	12	2.7970000	0.287565745168
5 S	13	6665.0000000	0.000007733547
5 S	14	228.0000000	0.000278072137
5 S	15	64.7100000	-0.002578756537
5 S	16	21.0600000	-0.008950876828
5 S	17	7.4950000	-0.106058854859
5 S	18	2.7970000	-0.131517685826
5 S	19	0.5215000	1.099486598543
6 S	20	0.1596000	1.000000000000
7 P	21	9.4390000	0.056979251563
7 P	22	2.0020000	0.313207211794
7 P	23	0.5456000	0.760376741500
8 P	24	0.1517000	1.000000000000
9 D	25	0.5500000	1.000000000000

N

10 S	26	9046.0000000	0.000701708742
10 S	27	1357.0000000	0.005402998794
10 S	28	309.3000000	0.027472950969
10 S	29	87.7300000	0.103514579883
10 S	30	28.5600000	0.279586578685
10 S	31	10.2100000	0.451317240492
10 S	32	3.8380000	0.280626874684
11 S	33	9046.0000000	0.000007774468
11 S	34	309.3000000	0.000300742073
11 S	35	87.7300000	-0.002800165503
11 S	36	28.5600000	-0.009897085094
11 S	37	10.2100000	-0.114331114512
11 S	38	3.8380000	-0.118162383529
11 S	39	0.7466000	1.097868854918
12 S	40	0.2248000	1.000000000000
13 P	41	13.5500000	0.058905676774
13 P	42	2.9170000	0.320461106859
13 P	43	0.7973000	0.753042061669
14 P	44	0.2185000	1.000000000000
15 D	45	0.8170000	1.000000000000

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 23.8788203451
 FINAL RHF ENERGY IS -92.8832966729

THE POINT GROUP = C2V
 THE STATE SYMMETRY = B1
 NUMBER OF CORE ORBITALS = 2
 NUMBER OF ACTIVE ORBITALS = 33
 NUMBER OF ELECTRONS = 14

Энергия и дипольный момент
 N-электронной системы

1A1

STATE 1 ENERGY= -93.1916946679 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -2.772968 2.772968

1B1

STATE 2 ENERGY= -92.8312471099 S= 0.00 SZ= 0.00 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.929814 0.929814

3B1

STATE 1 ENERGY= -92.8805032663 S= 1.00 SZ= 1.00 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.392929 0.392929

Энергия и дипольный момент
 (N+1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -93.0295005846 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 5.652060 5.652060
 STATE 2 ENERGY= -92.8644501268 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.921918 0.921918
 STATE 4 ENERGY= -92.7604107852 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 6.592499 6.592499
 STATE 6 ENERGY= -92.7217114084 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 6.450454 6.450454

2A2

STATE 3 ENERGY= -92.7217114084 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 6.450452 6.450452

2B1

STATE 1 ENERGY= -93.0196216848 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.338681 1.338681
 STATE 3 ENERGY= -92.7590221525 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.815600 0.815600
 STATE 4 ENERGY= -92.7235220031 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -0.891204 0.891204

Энергия и дипольный момент
 (N-1)-электронной системы

2A1

STATE 1 ENERGY= -92.6921019404 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.671593 1.671593
 STATE 3 ENERGY= -92.4516780100 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A1
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -5.868314 5.868314

2A2

STATE 3 ENERGY= -92.3526868986 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=A2
 DX DY DZ /D/ (DEBYE)
 0.000000 0.000000 -1.244227 1.244227

2B1

```
STATE 1 ENERGY=  -92.6974803096 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
  DX      DY      DZ      /D/ (DEBYE)
  0.000000  0.000000 -3.383881  3.383881
STATE 3 ENERGY=  -92.4070133708 S= 0.50 SZ= 0.50 SPACE SYM=B1
  DX      DY      DZ      /D/ (DEBYE)
  0.000000  0.000000 -2.720614  2.720614
```