

На правах рукописи



БЕЛОГОЛОВА Александра Максимовна

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: **Трофимов Александр Борисович**
доктор химических наук, профессор РАН

Официальные оппоненты: **Плахутин Борис Николаевич**
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», отдел механизмов каталитических реакций, ведущий научный сотрудник

Соломоник Виктор Геннадьевич
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», руководитель лаборатории квантовой химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Защита состоится « 15 » сентября 2021 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.306.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Иркутского государственного университета: www.isu.ru

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан « » июля 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.2.306.04, канд. хим. наук, доцент



А. А. Курохтина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 рассчитываются в квантовой химии с использованием теории одночастичной функции Грина (электронного пропагатора) [A1, A2], для изучения свойств конечных состояний этот подход был адаптирован сравнительно недавно [A3-A5]. Ключевым моментом при этом является трактовка хорошо известных приближений алгебраического диаграммного построения (ADC) [A6-A8] в терминах т. н. "промежуточных" состояний [A4]. Представление операторов физических величин в базисе последних (ISR) открывает целый ряд новых перспектив, среди которых (а) расчет различных параметров строения молекул с присоединенным и оторванным электроном, определяющих межмолекулярные взаимодействия и физико-химические свойства систем при взаимодействии с внешними полями (электрических дипольных и мультипольных моментов, констант сверхтонкого взаимодействия ЭПР, диамагнитного экранирования и т. д.), (б) анализ распределения электронной плотности, а также (в) возможность введения в гамильтониан различных операторов, например, для описания взаимодействия с окружением или комплексного абсорбирующего потенциала (CAP) для изучения метастабильных состояний, распадающихся с выбросом электрона [A9, A10].

Более конкретно, речь идет о возможности построения на базе расчетных схем для изучения процессов отрыва (IP) и присоединения (EA) электрона IP/EA-ADC(n) [A7, A8] расширенных схем IP/EA-ADC(n)/ISR(m), позволяющих находить ожидаемые значения и матричные элементы одноэлектронных операторов, а в более общем случае – одноэлектронную матрицу плотности для соответствующих конечных состояний. Наивысшие доступные в данный момент уровни теории $n = 3$ и $m = 2$ [A7, A8] 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 [A7, A11]. 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 [A8, A12-A14], а основные уравнения методов ISR(m) для $m = 0, 2$ были известны [A8], реализация расширенных методов IP/EA-ADC/ISR к моменту начала работы отсутствовала.

Цель работы: 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 C 1s ионизации молекулы CH_3I .

Научная новизна и практическая значимость работы. Разработана группа новых пропагаторных методов IP/EA-ADC/ISR для расчета свойств и параметров строения молекул в состояниях, образующихся в результате отрыва и присоединения электрона. Создано соответствующее программное обеспечение, связанное с пакетом программ Gamess [A15] и входящее в программный комплекс Q-Chem [A16] (совместно с группой А. Дройва, Институт научных вычислений Гейдельбергского университета, Германия) [2-4]. Установлена точность новых методов относительно данных метода FCI. Таким образом, получен новый теоретический инструмент с хорошо определенными характеристиками, который 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 моменты в них, для набора из 13 молекул и радикалов (BeH^\bullet , CH^\bullet , CH_2^\bullet , 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.

Реализован метод CAP/EA-ADC для расчета метастабильных (резонансных) состояний с присоединенным электроном [5, 6]. Метод может быть использован в исследованиях образующихся в результате захвата электрона короткоживущих активных частиц, которые играют важную роль при протекании многих химических реакций.

Рассчитан спектр ионизации гальвиноксильного радикала (с использованием метода IP-ADC(3)/ISR(2)). Предложено отнесение наблюдаемых в экспериментальном спектре полос и дана интерпретация электронного строения низших катионных состояний [2].

Изучено электронное строение ключевой активной частицы – молекулярного комплекса с присоединенным электроном в реакции ферментативной репарации фотоповреждений ДНК за счет образования (6-4) тимин-тиминовых димеров. Расчеты выполнены в рамках метода EA-ADC(3)/ISR(2) и отвечают наиболее высокому на сегодня уровню рассмотрения данной системы [4].

Впервые рассмотрен вопрос о влиянии релятивистских эффектов на интенсивность фотоэлектронных сателлитов. На примере галогенопроизводных метана (CH_3Cl и CH_3I) с использованием релятивистского метода IP-ADC(3) показано, что нерелятивистские правила отбора по пространственной и спиновой симметрии могут нарушаться в системах, содержащих тяжелые атомы [7, 8]. В приближении ADC(4)/CVS проведен расчет и выполнено отнесение спектра C 1s ионизации CH_3I [1].

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 совпадение 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 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 мас-

сива 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава содержит обзор основных направлений в развитии квантовохимических методов изучения процессов отрыва и присоединения электронов к молекулам и образующихся состояний. Наибольшее внимание уделено описанию методов в формализме ADC для одночастичной функции Грина (электронного пропагатора). Отдельная часть посвящена обзору работ в области расчета метастабильных состояний.

Вторая глава работы посвящена теории методов IP/EA-ADC/ISR и CAP/EA-ADC. Здесь же приводятся наиболее важные положения теории одночастичной функции Грина (ФГ), используемые в дальнейшем.

В спектральном представлении одночастичная ФГ имеет вид [A1]:

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

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. Суммирование в (1) 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 , при этом 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, могут быть интерпретированы как энергии отрыва и присоединения электрона, или потенциалы ионизации (IP) и сродство к электрону (EA), соответственно, а вычеты в полюсах – как спектроскопические амплитуды

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

которые определяют вероятности соответствующих процессов. На практике в качестве спектральной интенсивности перехода в состояние $|\Psi_n^{N\pm 1}\rangle$ часто используется величина

$$P_n = \sum_p |x_{n,p}|^2, \quad (3)$$

также называемая иногда "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), части $\mathbf{G}^-(\omega)$ и $\mathbf{G}^+(\omega)$ рассматриваются отдельно. При этом их спектральную форму (1) можно понимать как специальное "диагональное" представление

$$\mathbf{G}^\pm(\omega) = \mathbf{x}^\dagger (\omega - \mathbf{\Omega})^{-1} \mathbf{x}, \quad (4)$$

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

$$\Omega_{mn}^- = -(E_n^{N-1} - E_0^N) \text{ и } \Omega_{mn}^+ = -(E_0^N - E_n^{N+1}), \quad (5)$$

а \mathbf{x} – матрица спектроскопических амплитуд (величина η , несущественная здесь и далее, опущена).

В методе ADC постулируется существование общего "недиагонального" представления пропагаторов $\mathbf{G}^\pm(\omega)$ [A7]

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{f}^\dagger (\omega - \mathbf{M})^{-1} \mathbf{f}, \quad (6)$$

связанного с диагональным представлением (4) унитарным преобразованием \mathbf{Y} . Отсюда следует, что эрмитова матрица "эффективного взаимодействия" \mathbf{M} связана с диагональной матрицей $\mathbf{\Omega}$ уравнением на 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} уравнением

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

В более общем понимании преобразование \mathbf{Y} связывает базис точных состояний $|\Psi_n^{N\pm 1}\rangle$ с базисом "промежуточных состояний" $|\tilde{\Psi}_J^{N\pm 1}\rangle$ [A4, A7]:

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

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 (6) позволяет получить алгебраический ряд ТВ для $\mathbf{G}(\omega)$. Сравнение членов одного порядка малости в полученном алгебраическом ряду ТВ и ряду ТВ для $\mathbf{G}(\omega)$ по диаграммам Фейнмана-Голдстоуна [A1] позво-

ляет 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 $n = 3$ [A7]. Для практических целей наиболее важны уравнения (7) и (8), позволяющие извлекать заключенную в $\mathbf{G}(\omega)$ физическую информацию.

Методы IP/EA-ADC/ISR

Более общий способ построения схем IP/EA-ADC основан на формализме ISR [A7], согласно которому

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

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

Входящие в выражения (12) и (13) промежуточные состояния строятся из т.н. "коррелированных возбужденных состояний" [A4]

$$|\Psi_J^\# \rangle = \hat{C}_J |\Psi_0 \rangle \quad (14)$$

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 состояния $|\tilde{\Psi}_J^{N\pm 1} \rangle$ получают 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) - (14) основное состояние $|\Psi_0 \rangle$ и его энергия E_0 будут представлены ТВ Мёллера-Плессета.

Концепция ISR открывает перспективы создания "расширенных" методов IP/EA-ADC/ISR для расчета свойств конечных состояний с удаленным и присоединенным электроном. Суть такого расширения, состоит в том, что имея явный вид состояний $|\tilde{\Psi}_J^{N\pm 1} \rangle$ и зная их связь (9) с конечными состояниями $|\Psi_n^{N\pm 1} \rangle$, можно рассчитать ожидаемые значения, а также матричные элементы операторов любых физических величин:

$$D_{nm} \equiv \langle \Psi_n^{N\pm 1} | \hat{D} | \Psi_m^{N\pm 1} \rangle = \sum_{IJ} Y_{In}^\dagger \langle \tilde{\Psi}_I^{N\pm 1} | \hat{D} | \tilde{\Psi}_J^{N\pm 1} \rangle Y_{Jm} = \mathbf{Y}_n^\dagger \tilde{\mathbf{D}} \mathbf{Y}_m, \quad (15)$$

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

$$\tilde{D}_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I^{N\pm 1} | \hat{D} | \tilde{\Psi}_J^{N\pm 1} \rangle. \quad (16)$$

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

$$\tilde{\mathbf{D}} = \tilde{\mathbf{D}}^{(0)} + \tilde{\mathbf{D}}^{(1)} + \tilde{\mathbf{D}}^{(2)} + \dots, \quad (17)$$

ограничение числа членов в котором определяет схемы ISR(n). Уравнения ISR для $\tilde{\mathbf{D}}$ вплоть до $n = 2$ были получены в работе [8].

Аналогично может быть введена обобщенная одноэлектронная матрица плотности ρ :

$$(\rho_{pq})_{nm} = \sum_{IJ} Y_{In}^\dagger (\tilde{\rho}_{pq})_{IJ} Y_{Jm} = \mathbf{Y}_n^\dagger \tilde{\rho}_{pq} \mathbf{Y}_m. \quad (18)$$

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

$$(\tilde{\rho}_{pq})_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I^{N\pm 1} | c_p^\dagger c_q | \tilde{\Psi}_J^{N\pm 1} \rangle, \quad (19)$$

имеющая в схемах ISR разложение

$$\tilde{\rho} = \tilde{\rho}^{(0)} + \tilde{\rho}^{(1)} + \tilde{\rho}^{(2)} + \dots. \quad (20)$$

При наличии $\tilde{\rho}$ матричный элемент одноэлектронного оператора может быть вычислен с использованием обобщенного аналога стандартного выражения

$$D_{nm} = \text{Tr}(\mathbf{d}\rho_{nm}), \quad (21)$$

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

Вычислительная процедура методов IP/EA-ADC(n)/ISR(m) оперирует величинами, которые эрмитовы и компактны. Последнее означает, что учитывается только минимальное число классов возбужденных конфигурации, необходимое для последовательного описания характеристик переходов в n -м порядке ТВ и свойств в конечных состояний – в m -м порядке ТВ. Матричные элементы задаются регулярными пертурбативными разложениями по типу ТВ Мёллера-Плессета для основного состояния. Все это обеспечивает на каждом уровне теории (n , m) наилучший баланс точности (в смысле порядка ТВ) и вычислительных затрат.

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

Наконец, следует упомянуть, что схемы IP/EA-ADC/ISR обладают свойством размерной согласованности.

Метод CAP/EA-ADC

Метод комплексного абсорбирующего потенциала (CAP) [A9, A10, A17] 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

$$E = E_R - i \frac{\Gamma}{2}. \quad (22)$$

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:

$$\hat{H}' = \hat{H} - i\eta\hat{W}, \quad (23)$$

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

$$\hat{W} = \sum_{\alpha=x,y,z} \hat{W}_\alpha, \quad \hat{W}_\alpha = \begin{cases} 0, & |r_\alpha| \leq d_\alpha \\ (|r_\alpha| - d_\alpha)^2, & |r_\alpha| > d_\alpha \end{cases}. \quad (24)$$

Резонансная энергия получается в пределе $\eta \rightarrow 0$. На практике способ нахождения E_R и Γ основан на анализе η -траекторий $E(\eta)$ собственных значений $\hat{H}'(\eta)$ [A9]. 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 $v(\eta) = |\eta dE(\eta)/d\eta|$ имеет минимум. Наилучшее приближение для резонансной энергии $E(\eta)$ находится в этом минимуме [A9].

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

$$M'_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I^{N+1} | \hat{H} - E_0 - i\eta\hat{W} | \tilde{\Psi}_J^{N+1} \rangle = M_{IJ} - i\eta W_{IJ}, \quad (25)$$

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):

$$\tilde{\mathbf{M}}' = \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{M}' \mathbf{Y} = \mathbf{\Omega} - i\eta \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{W} \mathbf{Y}. \quad (26)$$

где $\mathbf{\Omega}$ – диагональная матрица собственных значений матрицы \mathbf{M} . Предыдущий опыт решения подобных задач свидетельствует, что небольшого количества векторов $\{\mathbf{Y}_n\}$ 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

$$\tilde{\mathbf{M}}' \mathbf{Z} = \mathbf{\Omega}' \mathbf{Z} \quad (27)$$

имеют смысл энергий Зигерта (22) для состояний с присоединенным электроном за вычетом энергии основного N -электронного состояния.

Третья глава посвящена вопросам реализации, изучению точности и обсуждению методических аспектов методов IP/EA-ADC/ISR.

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 спину и его проекции ($S = 1/2, 3/2; M_S = 1/2$) уравнения методов, предполагающие, что в начальном состоянии система обладает электронной конфигурацией с закрытой оболочкой, а также использующие стратегию представления оператора свойства в базисе IS согласно выражениями (15)-(17). Полученные уравнения были реализованы в виде модулей на языке Фортран, расширяющих программу по методам IP/EA-ADC [A8, A18] с интерфейсом к пакету квантовохимических программ Gamess [A15], где решаются уравнения ХФ и генерируются матричные элементы необходимых операторов в базисе MO. Поскольку приоритетной задачей являлось создание не содержащей ошибок первой рабочей версии программ, 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 [A16] в рамках совместного проекта. При этом созданная нами программа на базе пакета Gamess играла роль действующего прототипа и источника данных сравнения. Высокая 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 использования библиотеки libtensor [A19] для манипуляций с тензорными данными. Другие преимущества данной версии метода состоят в использовании варианта ISR, основанного на одночастичной матрице плотности в соответствии с выражениями (18)-(21), а также уравнений адаптированных только по проекции спина ($M_S = 1/2$). Последнее делает возможными расчеты систем с открытой оболочкой, начальное состояние которых может быть описано волновой функцией в приближении неограниченного метода ХФ (UHF).

Создание калибровочного набора данных по методу FCI

Так как метод полного конфигурационного взаимодействия (FCI) дает для заданного орбитального базиса точное (в смысле учета межэлектронного взаимодействия) решение электронной задачи, его результаты используются в квантовой химии для изучения ошибки ("калибровки") приближенных расчетных схем. 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, которые широко востребованы (см., например, [A20]). Для состояний с оторванным и присоединенным электроном такие наборы в литературе до сих пор отсутствовали.

В целях получения надежных оценок точности развиваемых подходов, в работе был сгенерирован массив данных по методу FCI, включающий энергии переходов в низколежащие состояния с оторванным и присоединенным электроном и дипольные моменты в них для 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 (в случае конечных состояний, представляющих собой заряженные системы, дипольный момент не является хорошо определенной физической величиной и использован как формальная величина сравнения). Расчеты проводились с использованием базисов не ниже двухэкспонентного качества и программы по методу конфигурационного взаимодействия (CI) [A21] из пакета Gamess. Поскольку в случае CO , HCN и NO_2^\bullet расчеты FCI оказались невыполнимыми, вместо них были проведены расчеты CI с учетом четырех низших классов возбужденных конфигураций (CISDTQ) в рамках подхода ORMAS [A21].

Изучение точности методов IP/EA-ADC/ISR было проведено для различных типов начальных и конечных состояний [3,4]. В диссертации, однако, обсуждаются в основном результаты для случая начального состояния с закрытой оболочкой, полученные диссертантом по разработанной им программе. Результаты расчетов сопоставлялись с данными программы из пакета Q-Chem в целях взаимного тестирования программ. Отмеченное при этом полное совпадение данных, подтверждает правильность обеих реализаций методов.

Оценка точности схем IP/EA-ADC/ISR

Как следует из рассмотрения 25 переходов в 10 системах (Табл. 1), средняя абсолютная ошибка 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. Средняя ошибка схемы IP-ADC(2) значительно больше и составляет 0.76 эВ при максимальном отклонении от данных FCI 1.69 эВ. 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).

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 тривиальном 0-м порядке ТВ, поэтому соответствующие данные в Табл. 1 не приводятся.

Таблица 1

Пример сравнения результатов методов IP-ADC/ISR и FCI для систем с закрытой оболочкой: энергии вертикальной ионизации (IP, эВ), силы полюса (P , ат. ед.), дипольные моменты в конечных состояниях (μ^{N-1} , Д); средняя ($\bar{\Delta}$) и максимальная (Δ_{\max}) абсолютные ошибки относительно FCI (эВ для IP и % для μ^{N-1}). Схемы IP-ADC(n)/ISR(m) обозначены как n/m .

Начальное и конечное состояния	IP			μ^{N-1}			P		
	FCI	3	2	FCI	3/2	2/2	3		
H ₂ O	1 ² B ₁	1b ₁ ⁻¹	12.30	12.56	11.08	-2.55	-2.44	-2.57	0.928
	1 ² A ₁	3a ₁ ⁻¹	14.63	14.89	13.44	-2.12	-2.04	-2.09	0.929
	1 ² B ₂	1b ₂ ⁻¹	18.97	19.15	17.99	-3.09	-3.05	-3.15	0.937
	2 ² B ₁	3a ₁ ⁻¹ 1b ₁ ⁻¹ a ₁	26.88	31.17	-	0.55	0.96	-	<0.001
OH ⁻	1 ² Π	1π ⁻¹	-0.62	-0.42	-1.43	1.80	1.48	1.66	0.935
	1 ² Σ ⁺	3σ ⁻¹	3.74	3.82	3.16	1.68	1.75	1.75	0.943
	1 ² Σ ⁻	1π ⁻² σ	8.00	11.96	-	-2.80	-3.55	-	<0.001
$\bar{\Delta}^a$			0.24	0.76			19	29	
Δ_{\max}^a			0.61	1.69			90	230	

^a Учитываются только переходы с доминированием $1h$ -характера ($P > 0.7$); полный список систем включает также CO, CN⁻, HCN, HF, NH₃, LiH, NH₂⁻, NO₂⁻ [3].

Таблица 2

Пример сравнения результатов методов EA-ADC/ISR и FCI для систем с закрытой оболочкой: энергии вертикального присоединения электрона (EA, эВ), силы полюса (P , ат. ед.), дипольные моменты в конечных состояниях (μ^{N+1} , Д); средняя ($\bar{\Delta}$) и максимальная (Δ_{\max}) абсолютные ошибки относительно FCI (эВ для EA и % для μ^{N+1}). Схемы EA-ADC(n)/ISR(m) обозначены как n/m .

Начальное и конечное состояния	EA			μ^{N+1}			P		
	FCI	3	2	FCI	3/2	2/2	3		
H ₂ O	1 ² A ₁	4a ₁	-0.94	-0.95	-0.98	1.80	1.82	1.87	0.991
	1 ² B ₂	2b ₂	-1.88	-1.88	-1.90	1.50	1.49	1.52	0.996
	2 ² A ₁	5a ₁	-6.27	-6.30	-6.34	-3.24	-3.31	-3.22	0.984
	1 ² B ₁	2b ₁	-6.68	-6.74	-6.79	-1.95	-2.44	-2.48	0.981
	2 ² B ₁	4a ₁ ² 1b ₁ ⁻¹	-7.15	-8.07	-	3.38	4.06	-	0.007
NH ₂ ⁺	1 ² B ₁	1b ₁	12.20	12.30	12.52	2.00	2.12	2.16	0.913
	1 ² A ₁	1b ₁ ² 3a ₁ ⁻¹	10.02	9.27	-	1.34	1.81	-	0.005
	2 ² A ₁	4a ₁	4.67	4.69	4.66	-1.67	-1.65	-1.78	0.984
$\bar{\Delta}^a$			0.06	0.11			12	18	
Δ_{\max}^a			0.47	0.64			172	145	

^a Учитываются только переходы с доминированием $1p$ -характера ($P > 0.7$); полный список систем включает также BeH⁺, CO, CH⁺, CH₂, HCN, HF, LiH, NH₃ [4].

Средняя абсолютная ошибка схемы EA-ADC(3) для вертикальных энергий присоединения электрона составляет 0.06 эВ, тогда как максимальная абсолютная ошибка – 0.47 эВ (Табл. 2). 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) эти оценки получены впервые. Отличный от Табл. 1 набор прототипных систем обусловлен в данном случае тем, что основное состояние ряда катионов, соответствующих анионам в Табл. 2, орбитально вырождено или имеет многоконфигурационный характер, что несовместимо 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.

Таблица 3

Рассчитанные (IP/EA-ADC(3)/ISR(2)/aug-cc-pVDZ) и экспериментальные [A22] вертикальные энергии присоединения (EA, эВ) и отрыва (IP, эВ) электрона, а также дипольные моменты в основном состоянии (μ_0 , Д) нейтральных радикалов.

Радикал	Метод	EA	IP	μ_0
NH_2^\bullet (2B_1)	IP-ADC/ISR	0.71		1.63
	EA-ADC/ISR		12.44	1.88
	Эксп.	0.77	12.0	1.82
NO_2^\bullet (2A_1)	IP-ADC/ISR	1.37		0.48
	EA-ADC/ISR		11.69	0.46
	Эксп.	2.27	11.23	0.32

Отрыв электрона от анионов с закрытой оболочкой дает нейтральные радикалы, которые также могут быть получены путем присоединения электрона к соответствующим катионам. Для основного состояния некоторых из рассмотренных выше радикалов известны экспериментальные значения дипольных моментов и сродства к электрону, что позволяет провести сравнение рассчитанных и экспериментальных значений (Табл. 3). Полученные для μ_0 результаты удовлетворительно согласуются с данными измерений. Наблюдаемые раз-

личия лежат в основном в пределах ожидаемых ошибок и отражают прежде всего упомянутые выше объективные трудности расчета рассматриваемых величин. Кроме того, здесь следует учитывать всегда имеющиеся для них неточности в определении вертикальных экспериментальных значений.

В третьей главе работы также изучена зависимость результатов от базисного набора, уровня описания постоянной части собственной энергии ФГ, а также вариантов схем IP/EA-ADC(n)/ISR(m), характеризующихся различными допустимыми комбинациями n и m .

Четвертая глава работы содержит изложение результатов, относящихся к программной реализации метода CAP/EA-ADC для изучения метастабильных состояний молекул с присоединенным электроном.

Разработка схем CAP/EA-ADC(n), $n = 2$ и 3 осуществлялась на базе выполненной ранее в работе реализации формализма ISR(2) для метода EA-ADC. Приведенные по спину уравнения метода были реализованы в виде расширения развиваемого нами пакета программ по методам IP/EA-ADC с интерфейсом к программному комплексу Gamess.

Таблица 4

Вертикальные энергии присоединения электрона EA (эВ) и ширины Γ (эВ) для π^* -резонансных анионных состояний N_2^- , CO^- , и $C_2H_2^-$, рассчитанные с использованием метода CAP/EA-ADC(3) и базисного набора aug-cc-pVTZ+3s3p в сравнении экспериментальными данными.

Анион	Метод	EA	Γ
N_2^- ($^2\Pi_g$)	CAP/EA-ADC(3)	2.35	0.35
	Эксп. ^a	2.32	0.41
CO^- ($^2\Pi$)	CAP/EA-ADC(3)	1.95	0.63
	Эксп.	1.50 ^a	0.40, ^a 0.75, ^b 0.80 ^b
$C_2H_2^-$ ($^2\Pi_g$)	CAP/EA-ADC(3)	2.82	0.65
	Эксп. ^b	2.6	0.8

^a Данные, цитируемые в [A23]. ^b Данные, цитируемые в [A24].

Метод CAP/EA-ADC(3) опробован в расчетах низших π^* -резонансных состояний N_2^- , CO^- и ацетилена. Расчеты проводились для равновесных геометрий молекул с использованием базиса aug-cc-pVTZ, дополненного тремя s и p функциями на атомах второго периода (aug-cc-pVTZ+3s3p). Рассчитанные положения и ширины резонансных состояний соответствующих анионов достаточно хорошо согласуются с данными эксперимента (Табл. 4). При сравнении результатов необходимо учитывать, что экспериментальные значения имеют большой разброс в зависимости от способа определения, особенно для ширин резонансных состояний, что отражает объективные трудности практического изучения короткоживущих метастабильных анионов.

В работе также был изучен ряд методических аспектов, связанных с подходом CAP/EA-ADC. В частности, рассмотрена зависимость результатов от уровня схемы EA-ADC, качества базисного набора, размера подпространства собственных векторов схемы EA-ADC, на которое проектируются уравнения CAP/EA-ADC, а также параметров потенциала CAP.

Пятая глава посвящена расчетам спектра ионизации, электронной структуры низших катионных состояний и других параметров строения гальвиноксильного радикала (ГР) $C_{29}H_{41}O_2$ (Рис. 1). Этот стабильный радикал, состоящий из двух эквивалентных фрагментов, широко используется в химии в качестве акцептора активных радикальных частиц, а также как реагент при исследовании элементарных актов химических превращений с участием радикальных интермедиатов.

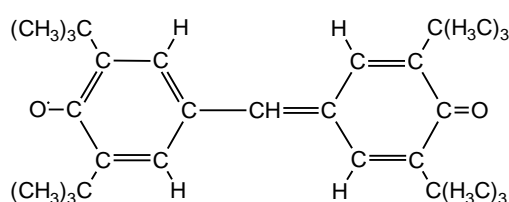


Рис. 1 Гальвиноксильный радикал (ГР).

Таблица 5

Рассчитанные (IP-UADC(3)/ISR(2)/cc-pVDZ) и экспериментальные [A25] 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).

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

^a Мультиплетность ряда состояний не определена вследствие нарушения спиновой чистоты волновой функции в расчетах по методу UHF.

Электронное строение ГР представляет значительный интерес, но его изучение затруднено ввиду значительного размера и основного состояния с открытой оболочкой. Все это делает ГР хорошей задачей для опробования возможностей метода IP-ADC/ISR. В работе для этого использовалась т. н. "стро-

гая" схема IP-UADC(3)/ISR(2) для начального состояния в приближении UHF с расчетом собственно-энергетической части ФГ на уровне 3-го порядка ТВ [A8], реализованная в пакете Q-Chem. Расчеты проводились с использованием базисного набора cc-pVDZ (639 молекулярных орбиталей) и равновесных структурных параметров ГР, оптимизированных на уровне UMP2/cc-pVTZ [2].

Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными (Табл. 5). 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.

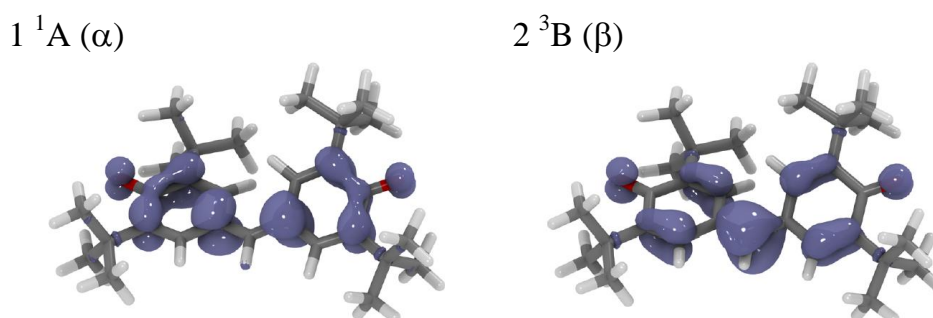


Рис. 2 Отрываемая часть электронной плотности при образовании двух низших катионных состояний галвиноксильного радикала по данным IP-UADC(3)/ISR(2)/cc-pVDZ.

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. На Рис. 2 в качестве примера приводится графическое изображение отрываемой части электронной плотности преобладающей спиновой компоненты в случае образования двух 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 появляются дополнительные компоненты, касающиеся метинового мостика. Для анализа катионных состояний могут быть также привлечены дипольные моменты, рассчитываемые в приближении ISR(2) (Табл. 5).

Шестая глава посвящена изучению электронного строения анионного комплекса (Рис. 3), играющего ключевую роль в реакции ферментативной репарации фотоповреждений ДНК, обусловленных образованием (6-4) тимин-тиминных димеров [A26, A27]. Повреждения такого рода образуются под действием УФ-радиации, и для восстановления ДНК в живой природе существует специальный механизм, в котором задействован фермент ДНК-фотолиаза. ДНК-фотолиаза селективно связывается с поврежденным фрагментом ДНК и запускает его репарацию, в ходе которой мутагенные 6-4 фотопродукты разъединяются. Последовательность связанных с репарацией химических превра-

щений до сих пор не до конца изучена [A26], но, как установлено, начинается с переноса фотоиндуцированного ДНК-фотолиазой электрона на повреждение. При этом ДНК-фотолиаза координирована к поврежденным тиминовым нуклеотидам гистидиновым фрагментом.

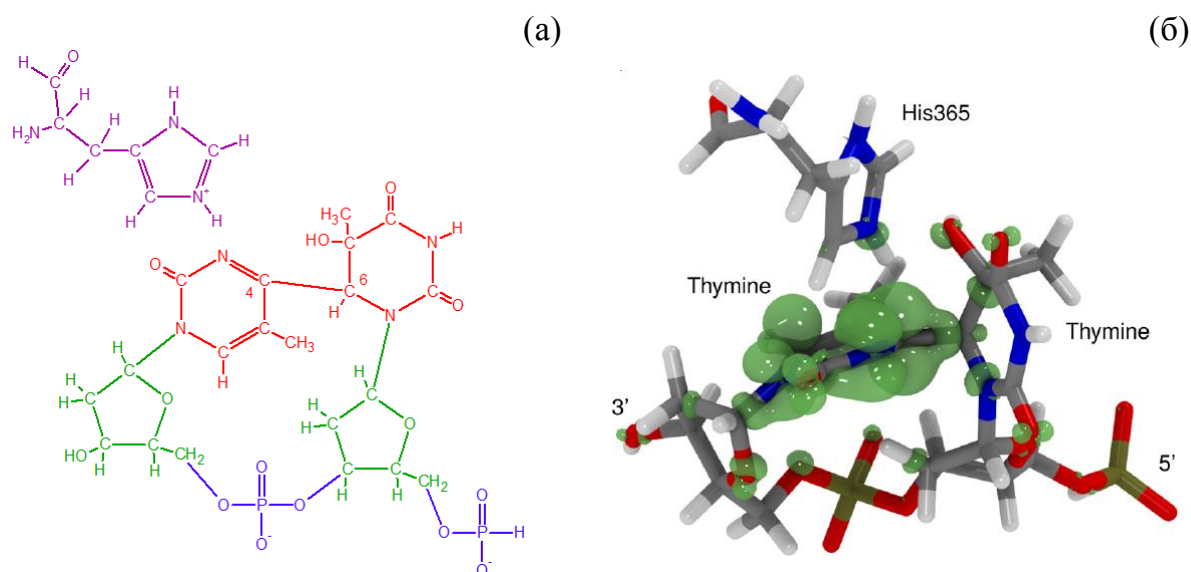


Рис. 3 (а) Комплекс, моделирующий фрагмент ДНК из двух тиминовых нуклеотидов, соединенных мутагенной (6-4)-связью, и гистидиновую группу, относящуюся к ДНК-фотолиазе; (б) электронная плотность, связанная с присоединением электрона (по данным расчетов в приближении EA-ADC(3)/ISR(2)/6-31+G).

Строение образующихся молекулярных комплексов и элементарные акты возможных реакций с их участием активно исследовались теоретически на примере модельной системы, включающей тимин-тиминный динуклеотид (ТТД), в котором тиминовые фрагменты соединены мутагенной (6-4)-связью, и гистидиновую группу, относящуюся к ДНК-фотолиазе (Рис. 3а) [A26]. 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 переходит на гистидине [A28].

Проведенные нами с использованием приближения EA-ADC(3)/ISR(2)/6-31+G (730 молекулярных орбиталей) и геометрических параметров модели из работ [A27, A28] расчеты впервые предсказывают правильный характер распределения присоединенной электронной плотности (Рис. 3б), отвечающий представлению о том, что поставляемый *in vivo* ДНК-фотолиазой дополнительный электрон, оказывается локализованным на тиминовом фрагменте. По результатам проведенных расчетов образующееся состояние характеризуется вертикальным сродством к электрону -0.32 эВ, то есть, является несвязанным. Это, однако, может быть следствием использования недостаточно широкого базис-

ного набора, неучета реального протеинового окружения и релаксации геометрии. Все эти факторы способны стабилизировать анион и должны быть учтены в дальнейшем. Несмотря на данное разногласие с экспериментом, полученные результаты [4] вносят принципиальную корректировку в выводы предыдущих работ и демонстрируют необходимость использования методов уровня EA-ADC(3)/ISR(2) и выше в обсуждаемых и аналогичных исследованиях.

Седьмая глава посвящена расчетам и отнесению спектра C 1s ионизации молекулы CH₃I, а также рассмотрению вопроса о влиянии релятивистских эффектов на интенсивности фотоэлектронных сателлитов.

Галогенозамещенные метаны представляют 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.

Расчеты C 1s спектра ионизации CH₃I проводились с использованием метода ADC 4-го порядка (ADC(4)) для одночастичной ФГ в приближении разделения остовных и валентных взаимодействий (CVS) [A29], базисного набора 6-311++G**^{*}, дополненного диффузными функциями на иоде и геометрических параметров, оптимизированных в рамках метода MP2 [1].

Расчитанный спектр (Рис. 4) на хорошем качественном уровне воспроизводит экспериментальный [1] за исключением следующего за основной линией максимума в районе 294.3 эВ. Согласно расчетам, в данной области лежат два сателлитных состояния ²E с конфигурацией, отвечающей C 1s ионизации, сопровождающейся переходом 5p электрона иода на разрыхляющую σ-орбиталь связи C-I (C 1s⁻¹ I 5p → σ_{CI}^{*}). Состояния различаются типом промежуточного спинового связывания и характеризуются вертикальными энергиями ионизации 293.88 и 295.0 эВ для S' = 1 и 0, соответственно. Среднее значение этих энергий 294.44 эВ отлично согласуется с энергией экспериментального пика, однако переходы, согласно расчетам, не имеют интенсивности, поскольку симметрия конечных состояний не совпадает с симметрией состояния, отвечающего основной линии (²A₁).

Появления интенсивности у обсуждаемых C 1s⁻¹ I 5p → σ_{CI}^{*} (²E) переходов может быть объяснено при учете возможных для атома иода релятивистских (спин-орбитальных) эффектов. За рамками приближения LS-связи симметрия состояний определяется в соответствии с неприводимыми представлениями расширенной точечной группы C_{3v}, где состояния ²E и ²A₁ попадают в одно неприводимое представление E_{1/2}, т. е., имеют одинаковую симметрию, что позволяет им взаимодействовать и создает возможность перераспределения интенсивности от основной линии к сателлитам.

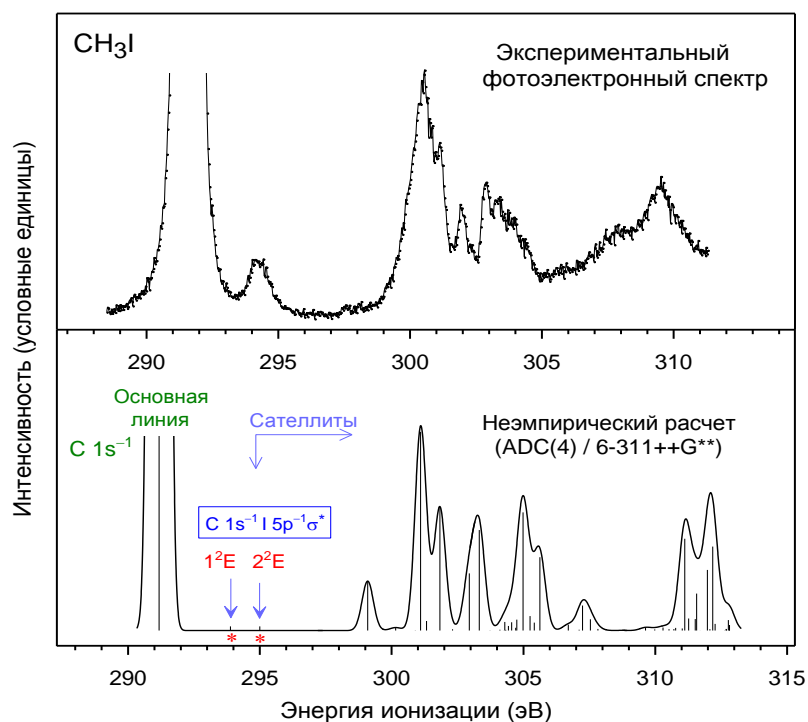


Рис. 4 Экспериментальный и теоретический спектры C 1s ионизации CH₃I.

В целях проверки данной гипотезы в работе были проведены расчеты с использованием релятивистского варианта метода IP-ADC(3) в четырехкомпонентном приближении Дирака-Фока по программе DIRAC [A30] и модифицированного базисного набора 6-311G**. Как видно из полученных результатов (Табл. 6), каждый из обсуждаемых ²E термов расщепляется на две компоненты E_{1/2} и E_{3/2}, причем компонента E_{1/2} характеризуется ненулевой фотоэлектронной интенсивностью. Полученные интенсивности в абсолютном выражении все еще довольно малы, но подтверждают принципиальное наличие обсуждаемого эффекта. Кроме того, следует учитывать, что расчеты проведены в приближении ADC(3), которое недостаточно хорошо подходит для изучения основной ионизации, так как более подходящий для этих целей метод ADC(4) не реализован в релятивистском варианте. Отсюда возникает не только большая ошибка в энергиях ионизации (~4.6 эВ для основной линии), но и сильно переоцененный зазор между основной линией и сателлитами (~7 эВ вместо ~3 эВ). Последний критически влияет на эффективность конфигурационного взаимодействия этих состояний, существенно ослабляя его. В результате сателлитные состояния характеризуются меньшим вкладом 1h-конфигураций, а следовательно – меньшей относительной интенсивностью.

Не менее интересным является предсказание появления интенсивности у двух состояний E_{1/2}, возникающих при расщеплении низколежащего квартетного состояния 1⁴E (Табл. 6). Механизм преодоления запрета, связанного со спином, здесь аналогичен рассмотренному выше для случая пространственной симметрии, а переходы в квартетные состояния являются аналогом синглет-триплетных переходов в спектрах возбуждений. Возвращаясь к отнесению

спектра C 1s ионизации CH₃I, можно предположить, что переходы, связанные с состоянием 1⁴E вносят вклад в спектральный максимум в районе 294.3 эВ, увеличивая его суммарную интенсивность.

Таблица 6

Энергии IP (эВ) и относительные интенсивности *P* (ат. ед.) вертикальных переходов в спектре C 1s ионизации CH₃I, рассчитанные в нерелятивистском и релятивистском приближениях IP-ADC(3)/ 6-311G**.

Нерелятивистская теория				Релятивистская теория		
Терм	Переход	IP	<i>P</i>	Терм	IP	<i>P</i>
1 ² A ₁	C 1s ⁻¹	295.93	0.77716	E _{1/2}	296.00	0.77486
1 ⁴ E	I 5p ⁻¹ → σ _{Cl} *	301.95	0.0	E _{1/2}	301.62	0.0
				E _{3/2}	301.72	0.0
				E _{1/2}	301.86	0.00005
				E _{1/2}	302.35	0.00094
1 ² E	I 5p ⁻¹ → σ _{Cl} *	302.45	0.0	E _{1/2}	302.58	0.00062
				E _{3/2}	302.67	0.0
2 ² E	I 5p ⁻¹ → σ _{Cl} *	304.26	0.0	E _{3/2}	303.92	0.0
				E _{1/2}	304.60	0.00001

Полученные в работе свидетельства о способности релятивистских эффектов влиять на интенсивность фотоэлектронных сателлитов и приводить к преодолению запретов по пространственной и спиновой симметрии имеют самый общий характер и относятся в равной степени ко всем типам сателлитов. В работе показано наличие подобных проявлений в валентной области спектра ионизации CH₃I, а их обусловленность релятивистскими эффектами доказана путем сравнения со спектром CH₃Cl, где обсуждаемые запреты не нарушаются вследствие слабой выраженности релятивистских эффектов у атома хлора.

Список цитируемой литературы

- A1. J. Schirmer, *Many-Body Methods for Atoms, Molecules and Clusters*, 1st ed., Lecture Notes in Chemistry Vol. 94 (Springer International Publishing, 2018).
- A2. H. H. Corzo, J. V. Ortiz, in *Löwdin Volume*, Adv. Quantum Chem.– Vol. 74, 1st ed., ed. by J. R. Sabin, E. J. Brändas (Academic Press, 2017).– p. 267.
- A3. J. Schirmer // *Phys. Rev. A.*– 1991.– Vol. 43.– p. 4647.
- A4. F. Mertins, J. Schirmer // *Phys. Rev. A.*– 1996.– Vol. 53.– p. 2140.
- A5. J. Schirmer, A. B. Trofimov // *J. Chem. Phys.*– 2004.– Vol. 120.– p. 11449.
- A6. J. Schirmer, L. S. Cederbaum, O. Walter // *Phys. Rev. A.*– 1983.– Vol. 28.– p. 1237.
- A7. J. Schirmer, A. B. Trofimov, G. Stelter // *J. Chem. Phys.*–1998.–Vol.109.– p. 4734.
- A8. A. B. Trofimov, J. Schirmer // *J. Chem. Phys.*– 2005.– Vol.123.– p.144115.
- A9. U. V. Riss, H.-D. Meyer // *J. Phys. B.*– 1993.– Vol. 26.– p. 4503.
- A10. R. Santra, L. S. Cederbaum // *Phys. Rep.*– 2002.– Vol. 368.– p. 1.
- A11. J. Schirmer, F. Mertins // *Theor. Chem. Acc.*– 2010.– Vol. 125.– p. 145.

- A12. M. Schneider, *et al.* // J. Chem. Phys.– 2015.– Vol. 143.– p. 144103.
- A13. A. L. Dempwolff, *et al.* // J. Chem. Phys.– 2019.– Vol. 150.– p. 064108.
- A14. S. Banerjee, A. Y. Sokolov // J. Chem. Phys.– 2019.– Vol. 151.– p. 224112.
- A15. M. W. Schmidt, *et al.* // J. Comput. Chem.– 1993.– Vol. 14.– p. 1347.
- A16. Y. Shao, *et al.* // Mol. Phys.– 2015.– Vol. 113.– p. 184.
- A17. N. Moiseyev // Phys. Rep.– 1998.– Vol. 302.– p. 211.
- A18. A. B. Trofimov, J. Schirmer // 14th European Symposium on Gas Phase Electron Diffraction.– Moscow State University, 2011.– p. 77.
- A19. E. Epifanovsky, *et al.* // J. Comput. Chem.– 2013.– Vol. 34.– p. 229.
- A20. H. Koch, *et al.* // Chem. Phys. Lett.– 1995.– Vol. 244.– p. 75; O. Christiansen, *et al.* // Chem. Phys. Lett.– 1996.– Vol. 256.– p. 185.
- A21. J. Ivanic, K. Ruedenberg // Theoret. Chem. Acc.– 2001.– Vol. 106.– p. 339; J. Ivanic // J. Chem. Phys.– 2003.– Vol. 119.– p. 9364.
- A22. J. M. Brown, S. W. Chalkley, F. D. Wayne // Mol. Phys.– 1979.– Vol. 38.– p. 1521; F. X. Powell, D. R. Lide // J. Chem. Phys.– 1965.– Vol. 42.– p. 4201; J. A. Hodgeson, E. E. Sibert, R. F. Curl // J. Phys. Chem.– 1963.– Vol. 67.– p. 2833; J. C. Rienstra-Kiracofe, *et al.* // Chem. Rev.– 2002.– Vol. 102.– p. 231; R. Loch, *et al.* // Chem. Phys.– 1988.– Vol. 123.– p. 443; S. J. Dunlavey, *et al.* // Mol. Phys.– 1980.– Vol. 39.– p. 1121; S. Katsumata, *et al.* // Chem. Phys.– 1982.– Vol. 69.– p. 423; P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979).
- A23. T.-C. Jagau, *et al.* // J. Phys. Chem. Lett.– 2014.– Vol. 5.– p. 310.
- A24. D. Zuev, *et al.* // J. Chem. Phys.– 2014.– Vol. 143.– p. 149901.
- A25. I. Ljubić, *et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys.– 2018.– Vol. 20.– p. 2480.
- A26. J. Yamamoto, P. Plaza, K. Brettel // Photochem. Photobiol.– 2017.– Vol. 93.– p. 51.
- A27. S. Faraji, A. Dreuw // Photochem. Photobiol.– 2017.– Vol. 93.– p. 37.
- A28. S. Faraji, G. Groenhof, A. Dreuw // J. Phys. Chem. B.– 2013.– Vol. 117.– p. 10071.
- A29. G. Angonoa, O. Walter, J. Schirmer // J. Chem. Phys.– 1987.– Vol. 87.– p. 6789.
- A30. M. Pernpointner // J. Chem. Phys.– 2004.– Vol. 121.– p. 8782.

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 гальвиноксильного 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-тиминных 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. **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.
6. **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.
7. **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.
8. **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.