

«Национальный исследовательский университет  
«Высшая школа экономики»

Лицей

Индивидуальная выпускная работа  
**Определение электронного строения**  
**CH<sub>2</sub>SiN<sup>-</sup>, CCSiH<sup>-</sup>, 2-хинолин- и 6-изохинолин-анионов**

*Выполнил Васильев Максим Константинович*

Научный консультант:  
Лысенко Антонина Николаевна

Москва 2025

# Содержание

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Теоретические основы исследования</b>      | <b>2</b>  |
| 1.1      | Введение . . . . .                            | 2         |
| 1.2      | Типы связывания электрона . . . . .           | 3         |
| 1.3      | Методология расчета . . . . .                 | 4         |
| <b>2</b> | <b>Методы расчета</b>                         | <b>4</b>  |
| 2.1      | Теория функционала плотности — DFT . . . . .  | 4         |
| 2.2      | Функционал B3LYP . . . . .                    | 7         |
| 2.3      | Базисные наборы . . . . .                     | 7         |
| 2.4      | Метод связанных кластеров – CCSD(T) . . . . . | 8         |
| <b>3</b> | <b>Расчет электронного строения</b>           | <b>10</b> |
| 3.1      | $\text{CH}_2\text{SiN}^-$ . . . . .           | 10        |
| 3.2      | $\text{CCSiH}^-$ . . . . .                    | 11        |
| 3.3      | 2-хинолин-анион . . . . .                     | 12        |
| 3.4      | 6-изохинолин-анион . . . . .                  | 14        |
| <b>4</b> | <b>Выводы и заключение</b>                    | <b>15</b> |

# 1. Теоретические основы исследования

## 1.1. Введение

К настоящему моменту известно о достаточно большом количестве межзвездных частиц — как электронейтральных, так и имеющих заряд. В частности, за последние годы были опубликованы десятки исследований межзвездных катионов<sup>[1–4]</sup>, в то же время информации про анионы гораздо меньше: не до конца ясно, как они образуются и в каких реакциях участвуют. Компьютерное моделирование позволяет получить новые данные о строении и свойствах малоизученных анионов, что сильно расширяет возможности их изучения. Понимание свойств, характеристик (в частности спектроскопических) и механизмов образования анионов станет большим достоинством при изучении диффузных полос межзвездного поглощения, а также при поиске новых межзвездных частиц, представляющих большой интерес для астрономии, космохимии и астробиологии.

Таким образом, целью исследования является установление электронного строения частиц, потенциально являющихся межзвездными анионами. Установленное электронное строение позволяет точно определить возможность существования частицы в виде аниона, а также является необходимым теоретическим минимумом для расчета спектроскопических характеристик для последующего их поиска в межзвездном пространстве. К настоящему моменту известно несколько гомологических рядов анионов<sup>[5]</sup>, например,  $C_nH$ ,  $n \leq 2 \leq 14$ ;  $C_{n-1}CH_2$ ,  $3 \leq n \leq 9$ ;  $C_nO$ ,  $2 \leq n \leq 8$ . Физико-химическая схожесть углерода и кремния позволяет предположить существование анионов типа  $CH_2SiN^-$ ,  $CCSiH^-$ , которые изучены в этой работе.

Помимо относительно простых молекул в межзвездном пространстве зафиксированы полициклические ароматические соединения<sup>[6]</sup>. Стоит отметить, что их изучение может открыть много нового в области химической эволюции, пред-

шествующей зарождению жизни на Земле. В этой работе будет исследовано электронное строение анионов, образованных хинолином и изохинолином, а именно 2-хинолин-аниона и 6-изохинолин-аниона, где цифры «2» и «6» обозначают номер депротонированного атома углерода.

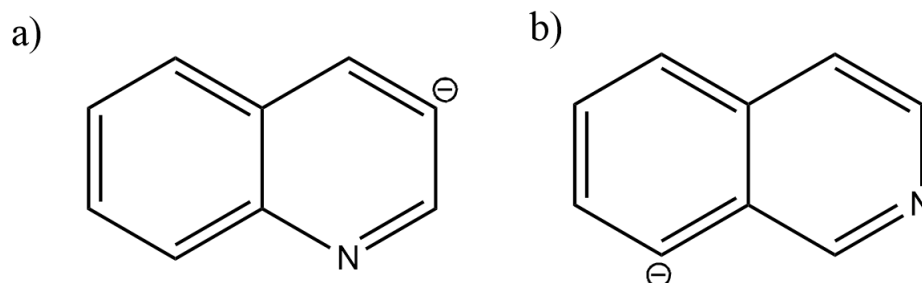
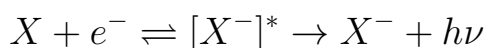


Рис. 1: Структурные формулы 2-хинолин-аниона (a), 6-хинолин-аниона(b)

## 1.2. Типы связывания электрона

Различают 2 типа связывания избыточного электрона: валентный тип и дипольный тип<sup>[5]</sup>.

Валентный тип связывания предполагает нахождение избыточного электрона на валентной орбитали. При дипольном связывании избыточный электрон находится не внутри валентной оболочки частицы, а на диффузных орбиталях, находящихся вне ее. Электрон связывается с частицей электростатическими силами, возникающими между частью молекулы, имеющей частичный положительный заряд и самим электроном. Предполагается<sup>[5]</sup>, что анионы образуются по следующей схеме:



где  $[X^{-}]^{*}$  — образующийся анион в возбужденном состоянии; направление реакции образования может сместиться в сторону начальной электронейтральной частицы  $X$ , однако достаточно большой дипольный момент может стабилизировать возбужденное состояние. Как было показано<sup>[7–10]</sup>, минимальный дипольный момент для связывания электрона  $s$ -орбиталью равен 1, 625 D. Однако

такой дипольный момент соответствует слабому связыванию, и оптимальный минимальный дипольный момент должен составлять  $2 - 2,5 D^{[10]}$ .

### 1.3. Методология расчета

Способ определения электронного строения и спектроскопических данных частицы в исследовании опирается на предложенную Райаном Фортенберри<sup>[11]</sup> методологию, которая была неоднократно проверена<sup>[11–14]</sup> и доказала свою эффективность. В настоящей работе для нахождения соответствующей минимуму энергии геометрии использован метод CCSD(T)/aug-cc-pVTZ<sup>[15–18]</sup> для  $CH_2SiN^-$  и  $CCSiH^-$ . Для 2-хинолин- и 6-изохинолин-анионов с целью оптимизации геометрии использован метод B3LYP<sup>[19–21]</sup>/aug-cc-pVTZ. Возбужденные состояния рассчитаны вертикально в формализме EOM<sup>[22]</sup> (*Equation of motion*), основываясь на оптимизированной геометрии. Изменяя при этом диффузность базиса, можно определить тип связывания избыточного электрона (валентный или дипольный). Ранняя сходимость значений при увеличении диффузности позволяет предположить валентный тип, поздняя сходимость – дипольный. В настоящей работе с этой целью использованы следующие базисы<sup>[15–18]</sup> (в порядке увеличения диффузности): pVDZ, aug-cc-pVDZ, d-aug-cc-pVDZ, t-aug-cc-pVDZ. Вертикальные потенциалы ионизации (eBE) основных состояний рассчитаны с помощью вида EOM – EOMIP<sup>[22]</sup> с базисом aug-cc-pVDZ.

## 2. Методы расчета

### 2.1. Теория функционала плотности — DFT

DFT – Density Functional Theory (*Теория функционала плотности*) представляет собой один из самых универсальных и проверенных временем методов расчета. В этой работе таким методом будут рассчитаны геометрические структуры 2-хинолин- и 6-изохинолин-аниона, поскольку, как было показано<sup>[13]</sup>, DFT

позволяет точно рассчитать оптимизированную структуру полициклических ароматических соединений.

Суть метода заключается в предположении, что свойства многоэлектронной системы могут быть определены через функционал электронной плотности.

Стационарное состояние электронов описывается уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}]\Psi = \left[ \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + \sum_i^N V(\vec{r}, t) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где  $\hat{T}$  – оператор кинетической энергии,  $\hat{V}$  – оператор потенциальной энергии взаимодействия ядро-электрон,  $\hat{U}$  – оператор потенциальной энергии электрон-электронного взаимодействия;

Теорема Хоэнберга-Кона позволяет утверждать, что энергия  $n$ -электронной системы в основном состоянии может быть записана так:

$$E[q] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i^*(r_1) \Delta_1 \Psi_i(r_1) dr_1 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho], \quad (2)$$

где  $j_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ , орбитали с волновой функцией  $\Psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$  – орбитали Кона-Шэма, получающиеся при решении уравнения Кона-Шэма для системы с  $N$  ядрами с атомными номерами  $Z_I$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right] \Psi_i(r_1) = \varepsilon_i \Psi_i(r_1), \quad (3)$$

где  $\varepsilon_i$  – орбитальная энергия,  $V_{XC}$  – обменно-корреляционный потенциал, а  $\rho(r)$  может быть точно определено следующим образом:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(r)|^2 \quad (4)$$

В уравнении (2) единственным членом, представляющим вычислительные трудности, является  $E_{XC}$  – кинетическая энергия, поскольку, несмотря на теорему Хоэнберга-Кона, утверждающую, что кинетическая энергия является функ-

ционалом электронной плотности, установить точное выражение для электронной плотности сложно, поэтому приходится прибегать к приближениям. Однако как только будет получено аппроксимированное значение плотности, а следовательно и  $E_{XC}$ , то станет возможным расчет  $V_{XC}$ :

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (5)$$

Орбитали Кона-Шэма могут быть либо рассчитаны, либо выражены в виде набора базисных функций. При использовании набора базисных функций обменно-корреляционный потенциал обычно разбивается на обменный и корреляционный потенциалы. Одним из наиболее важных приближений в DFT является local-density approximation – LDA (*приближение локальной плотности*). В LDA постулируется, что функционал  $E_{XC}$  зависит только от электронной плотности:

$$E_{XC} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (6)$$

где  $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$  – обменно-корреляционная энергия одного электрона в однородном электронном газе постоянной плотности. Более точной версией LDA является LSDA, учитывающее спин:

$$E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \rho(r) d^3r, \quad (7)$$

$\rho_\alpha + \rho_\beta = \rho$ ,  $\rho_\alpha$  и  $\rho_\beta$  соответствуют плотности электронов со спином  $+1/2$  и  $-1/2$  соответственно.

С целью учесть неоднородность электронной плотности часто добавляется градиент плотности. Такое приближение называется GGA - generalized gradient approximation (*обобщенное градиентное приближение*):

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) dr \quad (8)$$

Как только значения энергий получены, легко могут быть определены многие свойства частиц, например, оптимальная геометрическая структура.

К настоящему времени существует большое количество функционалов, но в этой работе используется B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr), поэтому рассмотрим его подробнее.

## 2.2. Функционал B3LYP

B3LYP<sup>[19–21]</sup> представляет собой гибридный функционал – обменно-корреляционный функционал, состоящий из точного обменного-корреляционного функционала Хартри-Фока и других функционалов, причем к каждому слагаемому добавляется коэффициент, регулирующий «вес» параметра и определяющийся экспериментально:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{GGA} + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP}, \quad (9)$$

где  $a = 0,20$ ,  $b = 0,72$ ,  $c = 0,81$ ,  $E_C^{LYP}$  – обменно-корреляционный функционал Ли-Янг-Парр (Lee-Yang-Parr),  $E_X^{HF}$  – хартри-фоковский обменно-корреляционный функционал, определяющийся так:

$$E_X^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \iint \Psi_i^*(\vec{r}_1) \Psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \Psi_j(\vec{r}_1) \Psi_i(\vec{r}_2) dr_1 dr_2, \quad (10)$$

где  $\Psi_i$  и  $\Psi_j$  – волновые функции электронов  $i$  и  $j$ , находящихся в точках с координатами  $r_1$  и  $r_2$ ;  $\Psi_i^*$  и  $\Psi_j^*$  – комплексно-сопряженные с  $\Psi_i$  и  $\Psi_j$  соответственно.

## 2.3. Базисные наборы

Итак, *базисным набором* называют набор функций, линейной комбинацией которых составляется модель молекулярной орбитали:

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j, \quad (11)$$

где  $\Psi_i$  –  $i$ -я волновая функция молекулярной орбитали,  $\phi_j$  –  $j$ -я базисная функция,  $c_{ij}$  – некоторый поправочный коэффициент.

В данной работе используется сразу несколько базисов (pVDZ, aug-cc-pVDZ, d-aug-cc-pVDZ и др.)<sup>[15–18]</sup>. Рассматривать каждый базис в деталях не имеет смысла, поэтому рассмотрим только их отличия, поскольку они играют ключевую роль при определении типа связывания электрона (см. главу 3).

aug-cc-pVDZ является расширенной версией набора cc-pVDZ, позволяющей учитывать диффузность молекулярной орбитали; бóльшая диффузность возникает из-за нахождения частицы в возбужденном состоянии. Сам cc-pVDZ представляет собой набор  $2-\zeta$  базисных функций для валентных орбиталей, учитывающий поляризацию частиц. d-aug-cc-pVDZ предоставляет два набора диффузных функций, а t-aug-cc-pVDZ – три набора диффузных функций, что позволяет с хорошей точностью моделировать диффузные орбитали, которые играют важную роль в дипольном связывании электрона.

## 2.4. Метод связанных кластеров – CCSD(T)

Метод Coupled Cluster Singles and Doubles with Perturbative Triples (*Метод связанных кластеров с одно-, дву- и трехкратными возбуждениями*) – один из самых точных методов, поэтому часто используется для оптимизации геометрических структур и точного расчета ровибрационных характеристик. В этой работе выбран именно этот метод для оптимизации геометрии молекул, поскольку для расчета ровибрационных характеристик нужна высокая точность.

Метод использует разложение волновой функции системы:

$$\Psi = \exp(T)\Psi_{HF} = (1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{6}\hat{T}^3 + \dots)\Psi_{HF} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k \Psi_{HF}, \quad (12)$$

где  $\hat{T}$  – кластерный оператор:

$$\hat{T} = \sum_N \hat{T}_N \quad (13)$$

Так, действуя на хартри-фоковскую волновую функцию, оператор  $\hat{T}_1$  порождает однократные возбуждения, оператор  $\hat{T}_2$  – двухкратные, но исключая вклады,

обусловленные двумя однократными возбуждениями, оператор  $\hat{T}_3$  – трехкратные возбуждения, но вычитая вклады, обусловленные произведениями одно- и двукратных возбуждений и т.д.:

$$\hat{T}_1 \Psi_{HF} = \sum_i^{occ} \sum_a^{vir} t_i^a \Psi_i^a; \quad (14)$$

$$\hat{T}_2 \Psi_{HF} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}, \quad (15)$$

где  $i$  и  $j$  – индексы суммирования по занятым спин-орбиталям, а  $a$  и  $b$  – по свободным,  $\Psi_i^a$  – детерминант, в котором электрон возбужден с  $i$ -й спин-орбитали на  $a$ -ю; коэффициенты  $t$  называются амплитудами.

Энергия, получаемая этим методом, вычисляется следующим образом:

$$E_{CC} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \exp(\hat{T}) \Psi_{HF} \rangle \quad (16)$$

### 3. Расчет электронного строения

#### 3.1. $\text{CH}_2\text{SiN}^-$

Геометрия аниона была оптимизирована на уровне CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, приведена на рис. 2

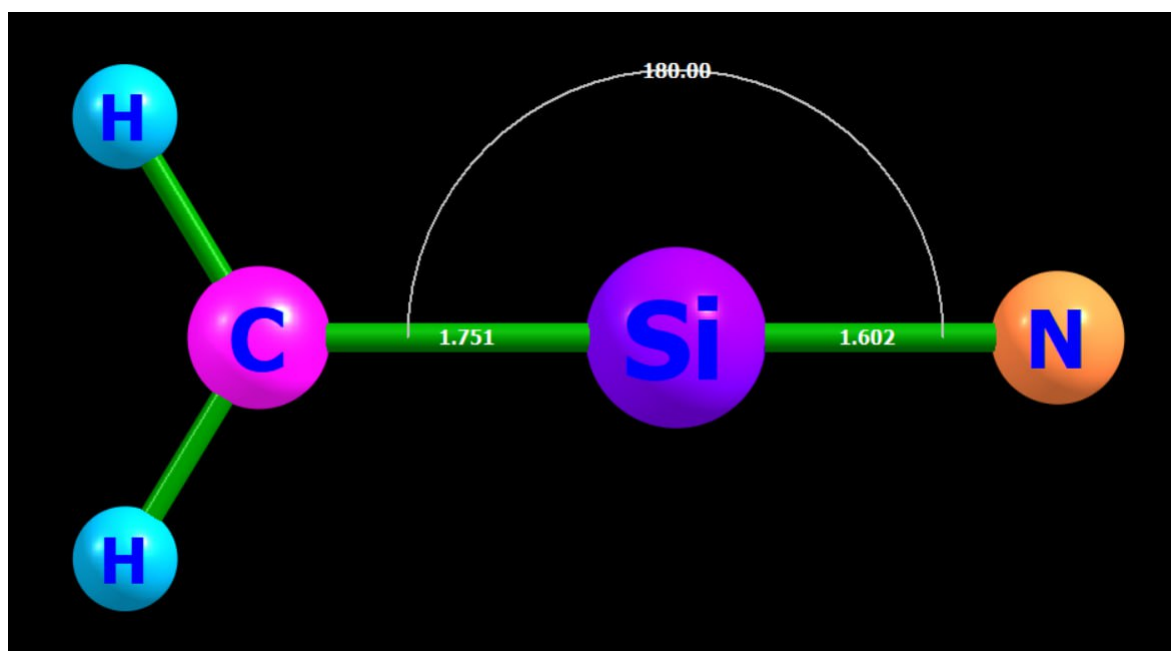


Рис. 2: Оптимизированная CCSD(T)/aug-cc-pVTZ структура  $\text{CH}_2\text{SiN}^-$ . Длины связи отмечены в Å, углы в градусах.

Для определения типа связывания избыточного электрона были проведены расчеты энергии возбуждения (*VEE: Vertical excitation energy*) с использованием все более и более диффузного базиса: pV(D+d)Z, aug-cc-pV(D+d)Z, d-aug-cc-pV(D+d)Z, t-aug-cc-pV(D+d)Z. В табл. 1 приведены рассчитанные значения VEE и вертикального потенциала ионизации (eBE).

| Переход                    | pVDZ | apVDZ | dapVDZ | tapVDZ | eBE  |
|----------------------------|------|-------|--------|--------|------|
| $1^1B_1 \leftarrow 1^1A_1$ | 2.90 | 2.24  | 2.12   | 2.12   | 2.34 |
| $2^1B_1 \leftarrow 1^1A_1$ | 6.44 | 3.38  | 2.59   | 2.39   |      |

Таблица 1: VEE для  $\text{CH}_2\text{SiN}^-$ , посчитанные в базисах с постепенным увеличением диффузности, и eBE. Все численные значения приведены в eV.

Расчет в формализме EOM-CCSD находит два возможных перехода, энергии которых лежат ниже eBE. При рассмотрении перехода  $1^1B_1 \leftarrow 1^1A_1$  видно, что изменение VEE при переходе от pVDZ к арVDZ значительное ( $\Delta VEE = 0.66$  eV), но при переходе от арVDZ к даpVDZ изменение становится небольшим, переход от даpVDZ к таpVDZ сопровождается пренебрежимо малым изменением VEE ( $\Delta VEE < 10^{-2}$  eV). Приведенные данные позволяют убедиться в валентном характере связывания электрона.

При рассмотрении перехода  $2^1B_1 \leftarrow 1^1A_1$  видно, что при переходе от pVDZ к арVDZ сильно уменьшается VEE ( $\Delta VEE = 3.06$  eV), причем при дальнейшем увеличении диффузности базиса VEE продолжает уменьшаться:  $\Delta VEE$  составляет 0.79 eV при переходе от арVDZ к даpVDZ;  $\Delta VEE = 0.2$  eV при переходе от даpVDZ к таpVDZ, что сильно отличается от соответствующего  $\Delta VEE$  для перехода  $1^1B_1 \leftarrow 1^1A_1$ . eBE при этом с точностью до десятых электронвольта совпадает со значением VEE для таpVDZ. Дипольный момент, рассчитанный методом CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, составляет 3.95D и является достаточно большим для стабилизации дипольно-связанного состояния. Полученные данные позволяют заключить, что связывание избыточного электрона осуществляется по дипольному механизму.

### 3.2. $CCSiH^-$

Расчеты для  $CCSiH^-$  проводились на том же уровне теории, что и для  $CH_2SiN^-$ , а для определения типа связывания электрона был использован тот же набор базисов, что и для  $CH_2SiN^-$  (см. подраздел 3.1). В табл.2 приведены полученные значения VEE и eBE, оптимизированная геометрия приведена на рис.3

Для  $CCSiH^-$  были найдены два возможных перехода. При рассмотрении перехода  $1^1A'' \leftarrow 1^1A'$  видно, что VEE изменяется на 0.04eV при переходе от pVDZ к арVDZ, а затем изменением становится пренебрежимо мало ( $\Delta VEE$

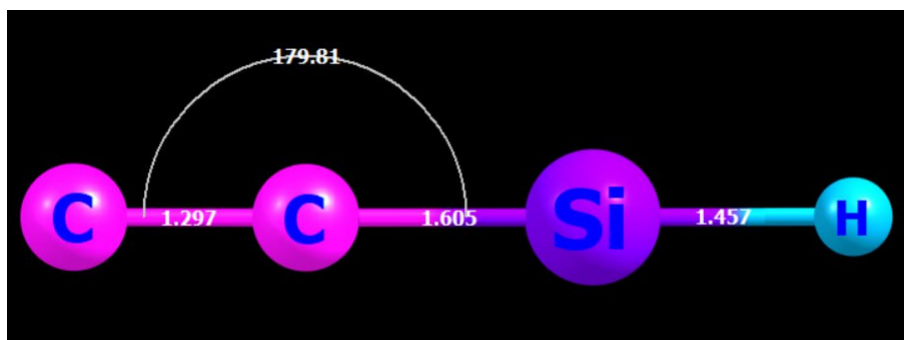


Рис. 3: Оптимизированная структура CCSD(T)/aug-cc-pVTZ  $CCSiH^-$ . Длины связи отмечены в Å, углы в градусах.

| Переход                       | pVDZ | apVDZ | dapVDZ | tapVDZ | eBE  |
|-------------------------------|------|-------|--------|--------|------|
| $1\ ^1A'' \leftarrow 1\ ^1A'$ | 2.09 | 2.05  | 2.05   | 2.05   | 3.27 |
| $2\ ^1A' \leftarrow 1\ ^1A'$  | 6.41 | 4.02  | 3.32   | 3.25   |      |

Таблица 2: VEE для  $CCSiH^-$ , посчитанные в базисах с постепенным увеличением диффузности, и eBE. Все численные значения приведены в eV.

меньше  $10^{-2}$  eV при переходе от одного базиса к другому, что в явном виде говорит о валентном характере связывания электрона.

При рассмотрении перехода  $2\ ^1A' \leftarrow 1\ ^1A'$  видно постепенное уменьшение VEE при увеличении диффузности базиса. Так, переход от pVDZ к apVDZ сопровождается значительным понижением VEE ( $\Delta VEE = 2.39$  eV), последующее изменение VEE при переходе от apVDZ к dapVDZ менее значительно ( $\Delta VEE = 0.7$  eV), а при замене dapVDZ на tapVDZ  $\Delta VEE = 0.07$  eV. Полученный методом CCSD(T)/aug-cc-pVDZ дипольный момент составляет 2.01D. Таким образом, реализуется дипольный механизм связывания электрона.

### 3.3. 2-хинолин-анион

Геометрия аниона была оптимизирована на уровне B3LYP/cc-aug-pVTZ. Для определения типа связывания избыточного электрона были проведены расчеты с использованием базисов pVDZ, apVDZ, аналогично п.3.1, но вместо dapVDZ взяты apVDZ+4s и dapVDZ+4s, которые, как было показано<sup>[15]</sup>, с высокой точ-

ностью описывают VEE, в то время как *tapVDZ* оставлен для сравнения полученных результатов. В табл.3 приведены рассчитанные значения VEE и *eBE*, оптимизированная геометрия приведена на рис.4.

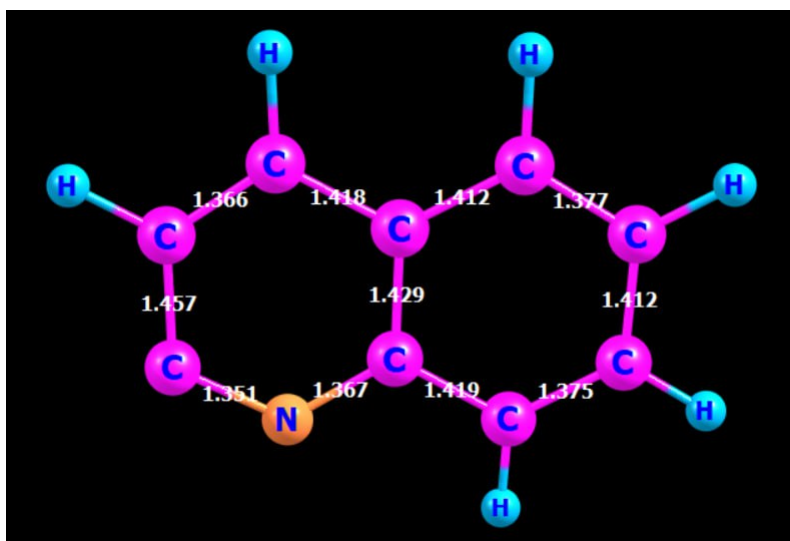


Рис. 4: Оптимизированная B3LYP/сс-aug-pVTZ структура 2-хинолин-аниона. Длины связи отмечены в Å, углы в градусах.

| Переход                    | pVDZ | apVDZ | tapVDZ | apVDZ+4s | dapVDZ+4s | <i>eBE</i> |
|----------------------------|------|-------|--------|----------|-----------|------------|
| $2\ ^1A' \leftarrow\ ^1A'$ | 5.65 | 2.95  | 2.05   | 2.03     | 2.03      | 2.03       |

Таблица 3: VEE для 2-хинолин-аниона, посчитанные в базисах с постепенным увеличением диффузности, и *eBE*. Все численные значения приведены в eV.

Установлено<sup>[23]</sup>, что хинолин не может образовывать валентно-связанные анионы, однако рассчитанный методом B3LYP/aug-сс-pVTZ дипольный момент (2.03D) позволяет предположить существование дипольно-связанного аниона. Это предположение подтверждается сильным уменьшением VEE ( $\Delta VEE = 2.7\text{eV}$ ) при увеличении диффузности базиса. Результат расчета с базисом *tapVDZ* несильно отличается от значений, полученных при расчетах с базисами *apVDZ+4s* и *dapVDZ+4s*, которые совпадают с точностью до сотых электронвольта не только друг с другом, но и с *eBE*. Таким образом, можно заключить, что хинолин способен образовывать дипольно-связанный анион.

### 3.4. 6-ИЗОХИНОЛИН-АНИОН

Для установления электронного строения 6-изохинолин-аниона были использованы те же метод и набор базисов, что и для 2-хинолин-аниона (см. подраздел 3.3). Аналогичным образом вместо ранее используемого  $\text{dapVDZ}$  были взяты  $\text{apVDZ}+4s$  и  $\text{dapVDZ}+4s$ . Результаты расчетов приведены в табл.4, оптимизированная геометрия на рис. 5.

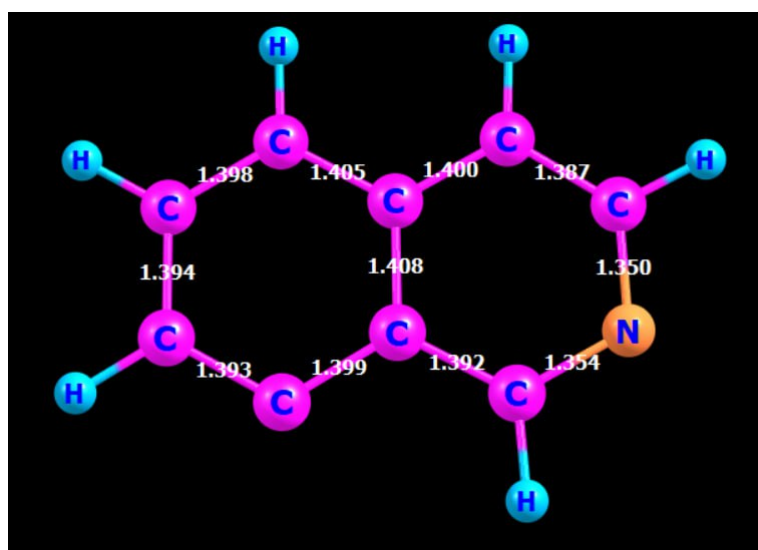


Рис. 5: Оптимизированная  $\text{B3LYP/cc-aug-pVTZ}$  структура 6-изохинолин-аноина. Длины связи отмечены в Å, углы в градусах.

| Переход                    | pVDZ | apVDZ | tapVDZ | apVDZ+4s | dapVDZ+4s | eBE  |
|----------------------------|------|-------|--------|----------|-----------|------|
| $2\ ^1A' \leftarrow\ ^1A'$ | 4.31 | 2.65  | 2.09   | 2.08     | 2.08      | 2.08 |

Таблица 4: VEE для 6-изохинолин-аниона, посчитанные в базисах с постепенным увеличением диффузности, и eBE. Все численные значения приведены в eV.

Изохинолин, как и хинолин, не способен образовывать валентно-связанные анионы<sup>[23]</sup>, но рассчитанный на уровне теории  $\text{B3LYP/aug-cc-pVTZ}$  дипольный момент (2.02D) позволяет предположить возможность существования дипольно-связанного 6-хинолин-аниона. Это предположение подтверждается при рассмотрении изменения VEE, происходящем при постепенном увеличении диффузности используемого базиса. Так, при переходе от pVDZ к apVDZ VEE значи-

тельно уменьшается ( $\Delta V_{EE} = 1.66\text{eV}$ ), при переходе от  $\text{apVDZ}$  к  $\text{apVDZ}+4\text{s}$  и  $\text{dapVDZ}+4\text{s}$  изменение не настолько значительное ( $\Delta V_{EE} = 0.56\text{eV}$ ). Переход от  $\text{apVDZ}+4\text{s}$  к  $\text{dapVDZ}+4\text{s}$  сопровождается пренебрежимо малым изменением  $V_{EE}$  ( $\Delta V_{EE} < 10^{-2}\text{eV}$ ), а значения, полученные при использовании этих базисов, с точностью до  $10^{-2}\text{eV}$  совпадают с  $\text{eBE}$ .

Отдельно стоит отметить, что приведенные расчеты, выполненные для 2-хинолин-аниона и 6-изохинолин-аниона, демонстрируют высокую точность результатов, получаемых при использовании базисов  $\text{apVDZ}+4\text{s}$  и  $\text{dapVDZ}+4\text{s}$ , а также позволяют заключить, что нет никакой необходимости использовать более ресурсоемкий  $\text{tapVDZ}$  для описания анионов, образованных хинолином или изохинолином.

## 4. Выводы и заключение

Межзвездные анионы представляют большой интерес для квантово-химического исследования, поскольку до сих пор не установлено, как они образуются и в каких реакциях принимают участие. Помимо этого вполне вероятно, что именно в межзвездных анионах кроется объяснение появления диффузных полос поглощения, которые уже полвека представляют собой загадку спектроскопии. Безусловно, для дальнейшего продвижения в изучении межзвездных анионов необходимы новые данные. Квантово-химические расчеты позволяют четко разделять валентно-связанные и дипольно-связанные анионы, а так же моделировать вибрационные и вращательные спектры интересующих частиц, что сильно облегчает их обнаружение. В этой работе было определено электронное строение  $\text{CH}_2\text{SiN}^-$ ,  $\text{CCSiH}^-$ , 2-хинолин- и 6-изохинолин-анионов. Установлено, что  $\text{CH}_2\text{SiN}^-$  способен образовывать и валентно-, и дипольно-связанные анионы,  $\text{CCSiH}^-$ , 2-хинолин- и 6-изохинолин-анионы способны образовывать анионы только по дипольному механизму. Полученные результаты могут быть использованы для моделирования спектров и силовых констант.

## Список использованной литературы:

1. Herbst, Eric. Chemistry in the Interstellar Medium. *Annual Review of Physical Chemistry* 46, вып. 1 (октябрь 1995 г.): 27–54.
2. Hudgins, Douglas M, Charles W Bauschlicher, и Louis J Allamandola. Closed-Shell Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations: A New Category of Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 57, вып. 4 (март 2001 г.): 907–30.
3. Snow, Theodore P., Valery Le Page, Yeghis Keheyan, и Veronica M. Bierbaum. The Interstellar Chemistry of PAH Cations. *Nature* 391, вып. 6664 (январь 1998г.): 259–60.
4. Tinacci, Lorenzo, Stefano Pantaleone, Andrea Maranzana, Nadia Balucani, Cecilia Ceccarelli, и Piero Ugliengo. Structures and Properties of Known and Postulated Interstellar Cations. *The Astrophysical Journal Supplement Series* 256, вып. 2 (1 октябрь 2021 г.): 35.
5. Larsson M., Geppert W. D., Nyman G. Ion chemistry in space // *Reports on Progress in Physics*. 2012. № 6 (75). С. 066901.
6. Joblin C. et al. PAHs and the Universe: A Symposium to Celebrate the 25th Anniversary of the PAH Hypothesis // *EAS Publications Series*. 2011. (46). С. III–VI.
7. Brown W. B., Roberts R. E. On the Critical Binding of an Electron by an Electric Dipole // *The Journal of Chemical Physics*. 1967. № 5 (46). С. 2006–2007.
8. Fermi E., Teller E. The Capture of Negative Mesotrons in Matter // *Physical Review*. 1947. № 5 (72). С. 399–408.
9. Mittleman M. H., Myerscough V. P. Minimum moment required to bind a charged particle to an extended dipole // *Physics Letters*. 1966. № 9 (23). С. 545–546.
10. Turner J. E., Fox K. Minimum dipole moment required to bind an electron to a finite dipole // *Physics Letters*. 1966. № 9 (23). С. 547–549.
11. Fortenberry R. C. Interstellar Anions: The Role of Quantum Chemistry // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2015. № 39 (119). С. 9941–9953.

12. Fortenberry R. C., Crawford T. D. Theoretical prediction of new dipole-bound singlet states for anions of interstellar interest // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. № 15 (134). C. 154304.
13. Fortenberry R. C., Lukemire J. A. Electronic and rovibrational quantum chemical analysis of  $C_3P^-$ : the next interstellar anion? // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2015. № 3 (453). C. 2825–2830.
14. Pichierri F. Molecular Structure of the Octatetryl Anion,  $C_8H^-$ : A Computational Study // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2008. № 33 (112). C. 7717–7722.
15. Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *The Journal of Chemical Physics*. 1989. № 2 (90). C. 1007–1023.
16. Kendall R. A., Dunning T. H., Harrison R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *The Journal of Chemical Physics*. 1992. № 9 (96). C. 6796–6806.
17. Woon D. E., Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // *The Journal of Chemical Physics*. 1993. № 2 (98). C. 1358–1371.
18. Woon D. E., Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties // *The Journal of Chemical Physics*. 1994. № 4 (100). C. 2975–2988.
19. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *The Journal of Chemical Physics*. 1993. № 7 (98). C. 5648–5652.
20. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Physical Review B*. 1988. № 2 (37). C. 785–789.
21. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Canadian Journal of Physics*. 1980. № 8 (58). C. 1200–1211.
22. Stanton J. F., Bartlett R. J. The equation of motion coupled-cluster method. A

systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties // *The Journal of Chemical Physics*. 1993. № 9 (98). С. 7029–7039.

23. Theis M. L. et al. Electronically excited states of PANH anions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. № 22 (17). С. 14761–14772.

24. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие для вузов : учебное пособие / В. Г. Цирельсон. — 5-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2021. — 522с.

25. Atkins P. W., Friedman R. *Molecular quantum mechanics* / P. W. Atkins, R. Friedman, 4. ed., reprint. (with corr.)-е изд., Oxford: Oxford Univ. Press, 2008. 573с.