

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И СПЕКТРА ИОНИЗАЦИИ γ -ПИРОНА¹

© 2023 г. А. Б. Трофимов^{a, b, *}, Э. К. Якимова^b, Е. В. Громов^{b, c}, А. Д. Скитневская^b

^a ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

^b ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», Россия, 664003 Иркутск, ул. К.Маркса, 1

^c Max-Planck Institute for Medical Research, Germany, 69120 Heidelberg, Jahnstraße 29,

*e-mail: abtrof@mail.ru

Поступила в редакцию 15.08.2023 г.

После доработки 25.08.2023 г.

Принята к публикации 26.08.2023 г.

Электронная структура и спектр ионизации γ -пирона (4H-пиран-4-она) рассчитаны с использованием метода алгебраического диаграммного построения третьего порядка для одночастичной функции Грина [IP-ADC(3)] и ряда других высокоуровневых квантовохимических методов. Результаты расчетов использованы для интерпретации недавно полученных фотоэлектронных спектров. Предложен ряд новых отнесений, касающихся природы фотоэлектронных максимумов γ -пирона выше 12 эВ, где, согласно расчетам, имеет место обусловленное корреляционными эффектами выраженное нарушение одноэлектронной картины ионизации. Полученные результаты существенно меняют имеющуюся в литературе интерпретацию спектра.

Ключевые слова: γ -пирон, 4H-пиран-4-он, электронная структура, фотоэлектронные спектры, ионизация, квантовохимические расчеты, IP-ADC(3), IP-EOM-CCSD, SAC-CI

DOI: 10.31857/S0514749223100075, **EDN:** ORQVUD

ВВЕДЕНИЕ

γ -Пирон (4H-пиран-4-он) принадлежит к числу фундаментальных сопряженных гетероциклических молекул, играющих важную роль в построении биологических систем и соединений с формокофорными свойствами (рис. 1). Изучение свойств и синтез пиранов находятся в центре внимания продолжающихся исследований [1–5]. В качестве недавнего примера можно привести открытый под руководством Б.А. Трофимова эффективный одностадийный способ получения замещенных пиранов из ацетиленов [6, 7].

Значительный интерес представляет электронная структура пиранов. Так, здесь π -электроны двойных связей пиранового цикла находятся в сопряжении с неподеленными электронными пара-

ми атомов кислорода цикла и карбонильной группой, что может быть отражено посредством соответствующих резонансных структур нейтрального и цвиттер-ионного типа (рис. 1). В связи с этим, можно ожидать присутствие достаточно сильных эффектов электронной корреляции, которые должны проявляться в первую очередь в спектрах ионизации. Недавно полученные в синхротронном центре Elettra фотоэлектронные спектры γ -пирона [8] подтверждают это, демонстрируя выше 12 эВ широкие полосы, которые должны представлять собой сложные комбинации основных и сателлитных линий.

Хорошо известно, что сателлитные переходы являются неотъемлемой частью любого спектра ионизации, а их появление обусловлено нарушением одноэлектронной картины ионизации [9]. Последняя применима для основных линий, представляющих собой процессы, состоящие в

¹ Статья посвящается академику РАН Б.А. Трофимову в связи с его 85-летием.

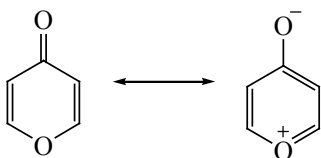


Рис. 1. γ -Пирон и его резонансные структуры

отрыве электрона от одной из занятых орбиталей с образованием конфигурации типа «дырка» (h). Сателлиты соответствуют более сложным процессам, при которых удаление одного электрона сопровождается возбуждением другого с образованием конфигураций типа «две дырки–одна частица» ($2h-1p$). Интенсивность сателлитных переходов заимствуют у основных линий, что может быть описано как смешение конфигураций h - и $2h-1p$ -типа. Такое конфигурационное взаимодействие начинает наблюдаться в большинстве случаев в области 12–15 эВ. По мере увеличения энергии ионизации оно становится все более значимым, приводя к увеличению числа сателлитов и уширению полос [9].

В свете упомянутых закономерностей предложенная в работе [8] интерпретация фотоэлектронного спектра γ -пирона на базе расчетов по методу конфигурационного взаимодействия приведенных по симметрии кластеров (SAC-CI) [10–12] выглядит довольно странно, так как предсказывает во всей внешневалентной области ионизации (≤ 18 –19 эВ) наличие лишь электронных переходов, соответствующих ионизации 12 орбиталей γ -пирона, при полном отсутствии сателлитных линий.

В целях установления реальной физической картины, в данной работе нами было предпринято исследование внешневалентной ионизации γ -пирона с использованием хорошо зарекомендовавшего себя метода алгебраического диаграммного построения третьего порядка для одночастичной функции Грина [IP-ADC(3)] [13–17]. Результаты сопоставлялись с экспериментальными данными из работы [8], а также с результатами расчетов по методу уравнений движения для связанных кластеров в приближении модели однократных и двукратных возбуждений (IP-EOM-CCSD) [18–20], эквивалентного методу SAC-CI. Для ряда низлежащих переходов было проведено также исследование зависимости энергий ионизации от базисно-

го набора и теоретического уровня описания электронной структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов шести низших вертикальных энергий ионизации γ -пирона с использованием различных методов и базисных наборов представлены в табл. 1. Каждое из соответствующих катионных состояний может быть однозначно связано с одной из молекулярных орбиталей (МО) γ -пирона, вид которых иллюстрирует рис. 2. Орбитали рассчитаны по методу Хартри–Фока (ХФ), согласно которому, электронная конфигурация γ -пиона имеет вид:

[остовная часть] $10a_1^2 5b_2^2 11a_1^2 1b_1^2 6b_2^2 12a_1^2 7b_2^2 13a_1^2 2b_1^2 8b_2^2 1a_2^2 3b_1^2$,

где использована нумерация МО в рамках точечной группы симметрии C_{2v} , к которой принадлежит γ -пирон, а остовная часть включает все остовные и внутривалентные орбитали.

При переходе от метода ХФ (теорема Купманса) к коррелированным методам наблюдаются существенные изменения вертикальных энергий ионизации (табл. 1). При этом в ряде случаев не согласуется даже последовательность МО (и катионных состояний). Большая величина эффектов электронной корреляции для γ -пирона проявляется также в том, что подобные разногласия сохраняются при использовании высокоуровневых методов. Так, рассматривая состояния в парах $1^2B_1 (3b_1^{-1})/1^2B_2 (8b_2^{-1})$ и $2^2B_1 (2b_1^{-1})/1^2A_1 (13a_1^{-1})$, можно видеть, что указанная последовательность, которую предсказывает метод IP-ADC(3), противоположна той, которую дает метод IP-EOM-CCSD.

В целях надежного установления порядка низлежащих вертикальных электронных переходов в спектре ионизации γ -пирона, нами были проведены расчеты с использованием метода CC3, который является одним из наиболее точных на сегодня. Согласно полученным результатам (табл. 1), последовательность катионных состояний в обсуждаемых парах такова: $1^2B_2 (8b_2^{-1})/1^2B_1 (3b_1^{-1})$ и $2^2B_1 (2b_1^{-1})/1^2A_1 (13a_1^{-1})$.

Полученные на уровне CC3/cc-pVTZ энергии переходов, однако, еще довольно далеки от экспериментальных данных, что связано с ошибкой

1		8	
2		9	
3		10	
4		11	
5		12	
6		13	
7		14	

Рис. 2. Верхние занятые МО γ -пирона (с ВЗМО по ВЗМО-13), их симметрии и энергии по данным расчетов в приближении ХФ/aug-cc-pVTZ

Таблица 1. Энергии (эВ) вертикальных переходов, связанные с шестью низколежащими катионными состояниями γ -пирона, рассчитанные с использованием различных методов и базисных наборов, в сравнении с экспериментальными и предшествующими теоретическими данными

Метод	Базис	1^2B_2	1^2B_1	1^2A_2	2^2B_1	1^2A_1	2^2B_2
		($8b_2^{-1}$)	($3b_1^{-1}$)	($1a_2^{-1}$)	($2b_1^{-1}$)	($13a_1^{-1}$)	($7b_2^{-1}$)
ХФ (Купманс)	cc-pVTZ	11.37	9.93	10.99	14.61	15.13	15.46
IP-ADC(3)		9.79	9.42	10.91	12.89	13.63	14.01
IP-EOM-CCSD		9.43	9.54	11.03	13.43	13.34	13.96
CC3		9.13	9.43	10.78	12.87	13.10	13.58
ХФ (Купманс)	aug-cc-pVTZ	11.46	10.01	11.05	14.69	15.18	15.51
IP-ADC(3)		9.91	9.54	10.99	13.00	13.72	14.09
IP-EOM-CCSD		9.55	9.65	11.11	13.53	13.43	14.04
IP-EOM-CCSD	6-311G**	9.19	9.32	10.92	13.24	13.16	13.83
SAC-CI ^a		9.19	9.28	10.78	13.23	13.37	13.85
OVGF	cc-pVDZ	9.46	9.17	10.64	13.28	13.23	13.75
	cc-pVTZ	9.77	9.42	10.83	13.49	13.45	13.96
	cc-pVQZ	9.90	9.53	10.91	13.59	13.56	14.05
	cc-pV5Z	9.95	9.57	10.94	13.62	13.61	14.08
	cc-pV Zb	9.99	9.60	10.97	13.66	13.66	14.13
	aug-cc-pVDZ	9.88	9.52	10.82	13.60	13.61	14.02
	aug-cc-pVTZ	9.94	9.56	10.91	13.61	13.61	14.06
	aug-cc-pVQZ	9.97	9.59	10.94	13.63	13.63	14.09
	aug-cc-pV Zb	10.00	9.61	10.96	—	—	14.11
	CBS ^c	10.00	9.60	10.97	13.66	13.66	14.12
	Δ_{TZ} ^d	0.23	0.18	0.14	0.17	0.20	0.16
BTE ^e		9.36	9.61	10.92	13.04	13.30	13.74
			9.48			13.36	
Эксп. ^f			9.5	10.9		13.1	

^a Данные из работы [8]

^b Результат экстраполяции к пределу полного базиса для последовательности базисных наборов

^c Ожидаемое значение для полного базиса, вычисленное как среднее по последовательностям cc-pVxZ и aug-cc-pVxZ

^d Поправка на неполноту базиса для набора cc-pVTZ

^e Наилучшая теоретическая оценка (сумма энергии перехода на уровне CC3/cc-pVTZ и поправки Δ_{TZ}); для переходов, дающих вклад в один пик, показано также среднее значение энергии для удобства сравнения с экспериментальными данными

^f Положения фотоэлектронных максимумов [8]

базисного набора. Последнее вытекает из достаточно большой величины поправок на неполноту набора ss-pVTZ (Δ_{TZ}), найденных путем экстраполяции к пределу полного базиса (CBS) в методе OVGF (табл. 1). Комбинируя Δ_{TZ} с данными приближения CC3/ss-pVTZ , можно получить наилучшие теоретические оценки (ВТЕ) для результатов метода CC3 с полным базисом (табл. 1). Поскольку в наблюдаемом спектре два первых перехода образуют один пик, с экспериментом следует сравнивать среднее их рассчитанных энергий (9.48 эВ). Третий переход с ВТЕ-энергией 10.92 эВ дает индивидуальный пик. Для переходов с четвертого по шестой, которые дают вклад в третий пик, вновь следует рассматривать среднее их ВТЕ-энергий (13.36 эВ). Эти оценки хорошо согласуются с положениями фотоэлектронных максимумов из работы [8]: 9.5, 10.9, 13.1 эВ, соответственно, особенно в случае двух низших пиков.

Для моделирования спектра во всем внешневалентном диапазоне использовался базисный набор aug-ss-pVTZ , включающий диффузные функции, необходимые для описания сателлитных состояний, которые, как уже упоминалось выше, находились в центре внимания нашего исследования. Результаты расчетов и полученные спектральные огибающие в случае методов IP-ADC(3) и IP-EOM-CCSD показаны в сопоставлении с экспериментальными данными на рис. 3 и 4, соответственно. Более подробные результаты приведены в табл. 2.

Построенная по данным метода IP-ADC(3) спектральная огибающая на хорошем качественном уровне воспроизводит экспериментальный спектр. Теоретическая огибающая при этом передает не только относительные положения спектральных максимумов, но и их характер. Хорошо видно (рис. 3), что увеличение ширины максиму-

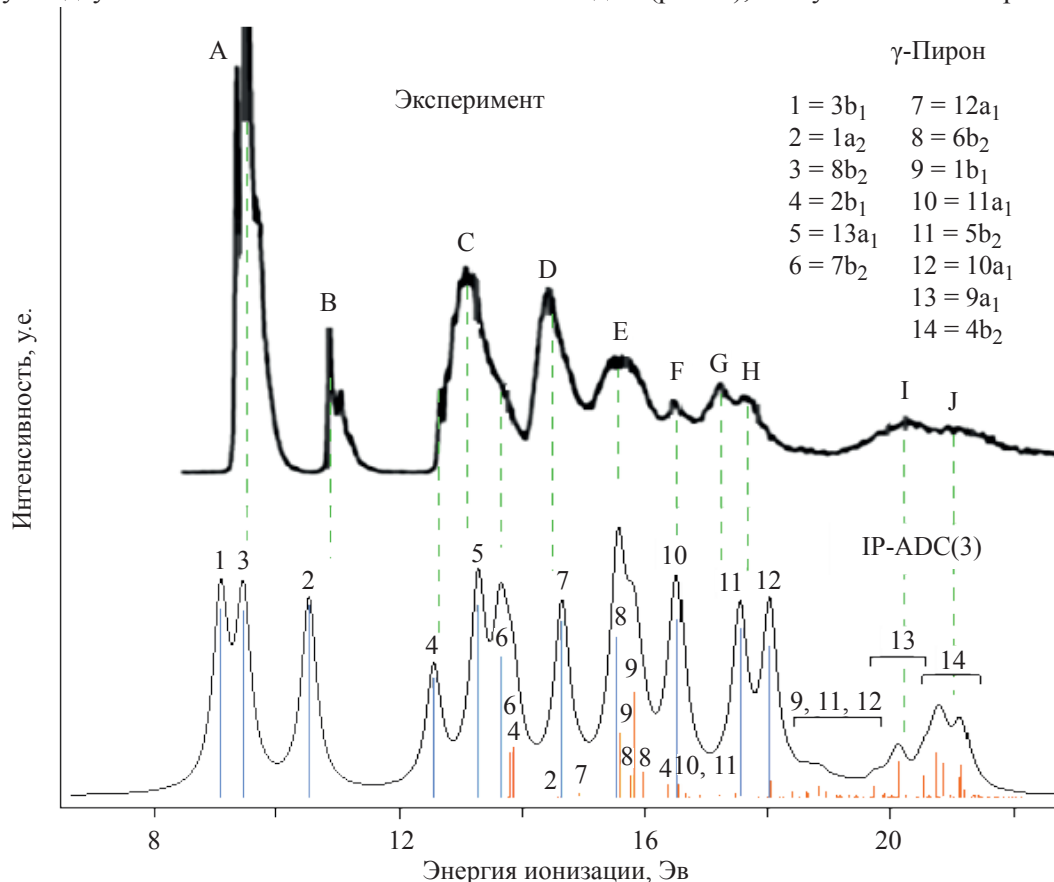


Рис. 3. Теоретический [IP-ADC(3)/aug-ss-pVTZ] и экспериментальный спектры ионизации γ -пирона. Теоретический спектр сдвинут на -0.30 эВ относительно экспериментального; синим обозначены вертикальные переходы, которые могут рассматриваться как основные линии (с интенсивностями $P \geq 0.5$), красным – переходы, соответствующие сателлитным линиям ($P < 0.5$)

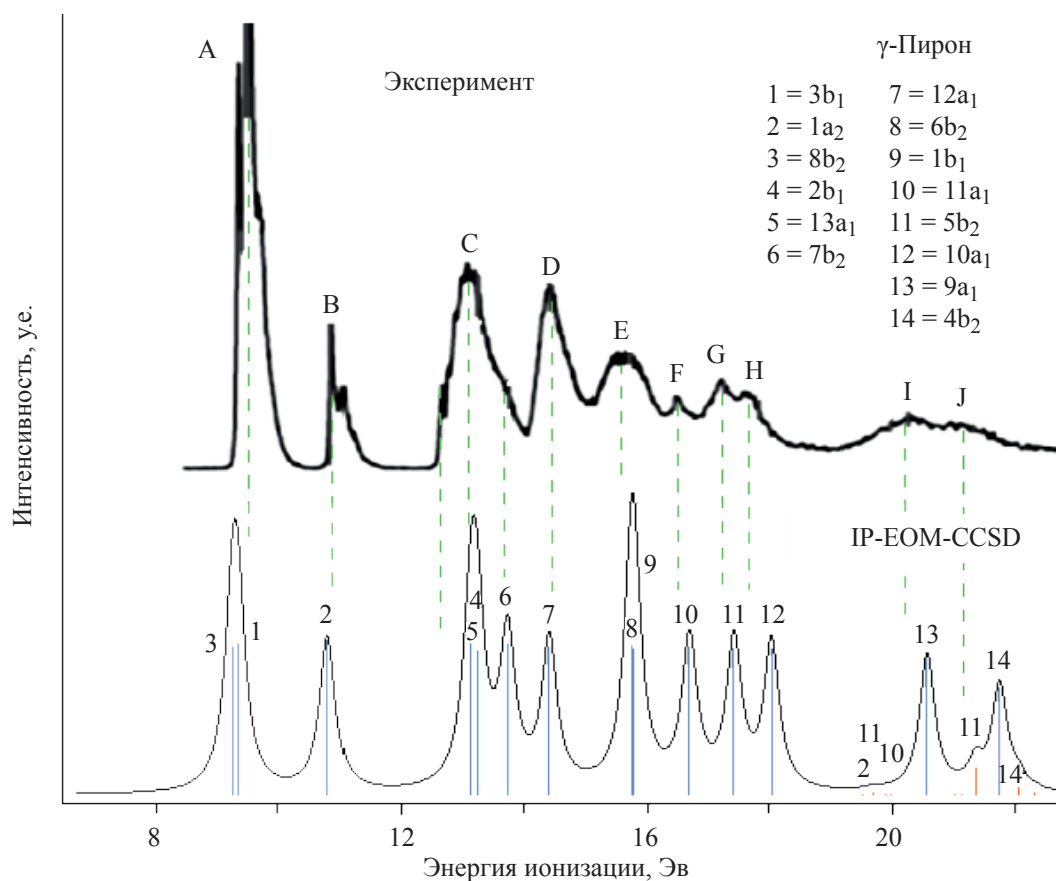


Рис. 4. Теоретический (IP-EOM-CCSD/aug-cc-pVTZ) и экспериментальный спектры ионизации γ -пирона. Теоретический спектр сдвинут на -0.46 эВ относительно экспериментального; синим обозначены вертикальные переходы, которые могут рассматриваться как основные линии (с интенсивностями $P \geq 0.5$), красным – переходы, соответствующие спутным линиям ($P < 0.5$)

мов в спектре обусловлено появлением в районе ~ 14 эВ фотоэлектронных спутников, роль которых возрастает с увеличением энергии. Поскольку механизм появления спутников подразумевает заимствование интенсивностей у основных линий, то некоторые основные переходы в спектре заметно ослаблены, что ведет к появлению специфических форм максимумов. В целом все это соответствует известным для спектров внешневалентной ионизации закономерностям, подразумевающим нарушение орбитальной картины ионизации в средней и верхней частях спектра [9].

Наблюдаемое соответствие рассчитанного и экспериментального спектров является вполне достаточным для интерпретации и отнесения экспериментальных данных на хорошем качественном уровне.

Максимум А в экспериментальном спектре с энергией ~ 9.5 эВ обусловлен, как уже обсужда-

лось выше, двумя близлежащими переходами $8b_2^{-1}$ (1^2B_2) и $3b_1^{-1}$ (1^2B_1), последовательность которых здесь указана с учетом наиболее точных данных метода CC3. Расчеты IP-ADC(3) дают обратный порядок обсуждаемых переходов за счет того, что состояние 1^2B_2 ($8b_2^{-1}$) лежит примерно на 0.6 эВ выше по энергии, чем предсказывается расчетами CC3 (табл. 1). Большая ошибка IP-ADC(3) в данном случае связана с тем, что МО $8b_2$ представляет собой неподеленную электронную пару (НЭП) $\pi\sigma$ -типа карбонильного кислорода (рис. 2). Ионизация таких орбиталей сопровождается большими релаксационными эффектами [17] (состояние 1^2B_2 ($8b_2^{-1}$) из третьего на уровне метода ХФ становится первым на уровне метода CC3), что не позволяет добиться хороших результатов в менее точных подходах. Можно заметить, что данный результат фактически означает, что по отношению к процессам ионизации, а также реакциям, где γ -пи-

Таблица 2. Энергии (E , эВ) и интенсивности (P) тридцати низколежащих вертикальных переходов γ -пирона, рассчитанные в приближении IP-ADC(3)/aug-cc-pVTZ в сравнении с результатами приближения IP-EOM-CCSD/aug-cc-pVTZ и экспериментальными данными

Состояние	Конфигурация ^a		ADC(3)		CCSD			Эксп. ^b
			E	P	E	P		
1 2B_1	$3b_1^{-1}$		9.54	0.87	9.65	0.93	}	9.5 (A)
1 2B_2	$8b_2^{-1}$		9.91	0.85	9.55	0.91		
1 2A_2	$1a_2^{-1}$		10.99	0.88	11.11	0.94		10.9 (B)
2 2B_1	$2b_1^{-1}$		13.00	0.54	13.53	0.89	}	13.1 (C)
1 2A_1	$13a_1^{-1}$		13.72	0.88	13.43	0.92		
2 2B_2	$7b_2^{-1}$		14.09	0.64	14.04	0.92		
2 2A_1	$13a_1^{-1}$	$8b_2^{-1} 1a_2^{-1} 5b_1$	14.23	< 0.01				
3 2B_2	$7b_2^{-1}$	$8b_2^{-1} 3b_1^{-1} 5b_1$	14.25	0.20				
2 2A_2	$1a_2^{-1}$	$3b_1^{-1} 3b_1^{-1} 2a_2$	14.29	0.01				
3 2B_1	$2b_1^{-1}$	$3b_1^{-1} 3b_1^{-1} 5b_1$	14.31	0.22				
3 2A_2	$1a_2^{-1}$	$1a_2^{-1} 3b_1^{-1} 5b_1$	15.02	0.01			}	14.5 (D)
3 2A_1	$12a_1^{-1}$		15.10	0.81	14.72	0.90		
4 2A_1	$12a_1^{-1}$	$1a_2^{-1} 8b_2^{-1} 5b_1$	15.37	0.02				
4 2B_2	$6b_2^{-1}$		16.00	0.74	16.05	0.92	}	15.6 (E)
4 2B_1	$1b_1^{-1}$	$1a_2^{-1} 1a_2^{-1} 5b_1$	16.05	0.29				
5 2B_2	$6b_2^{-1}$	$8b_2^{-1} 1a_2^{-1} 2a_2$	16.23	0.10				
5 2B_1	$1b_1^{-1}$	$3b_1^{-1} 1a_2^{-1} 2a_2$	16.28	0.48	16.07	0.89		
6 2B_2	$6b_2^{-1}$	$8b_2^{-1} 1a_2^{-1} 2a_2$	16.43	0.12				
6 2B_1	$2b_1^{-1}$	$8b_2^{-1} 8b_2^{-1} 5b_1$	16.85	0.06			}	16.5 (F)
5 2A_1	$11a_1^{-1}$		16.97	0.82	16.99	0.91		
7 2B_1	$2b_1^{-1}$	$8b_2^{-1} 8b_2^{-1} 5b_1$	17.01	0.06				
6 2A_1	$11a_1^{-1}$	$8b_2^{-1} 3b_1^{-1} 2a_2$	17.09	0.02				
4 2A_2	$1a_2^{-1}$	$1a_2^{-1} 2b_1^{-1} 5b_1$	17.17	<0.01				
5 2A_2	$1a_2^{-1}$	$1a_2^{-1} 3b_1^{-1} 5b_1$	17.33	0.01				
7 2B_2	$5b_2^{-1}$	$7b_2^{-1} 3b_1^{-1} 5b_1$	17.64	0.01				
7 2A_1	$11a_1^{-1}$	$13a_1^{-1} 3b_1^{-1} 5b_1$	17.92	0.01			}	17.2 (G)
8 2B_2	$5b_2^{-1}$		17.99	0.78	17.72	0.90		
6 2A_2	$1a_2^{-1}$	$13a_1^{-1} 8b_2^{-1} 5b_1$	18.29	<0.01			}	17.7 (H)
9 2B_2	$5b_2^{-1}$	$13a_1^{-1} 1a_2^{-1} 5b_1$	18.44	<0.01				
8 2A_1	$10a_1^{-1}$		18.47	0.70	18.34	0.90		

^a Для состояний с доминированием $2h$ - $1p$ -конфигураций наряду с формально наиболее значимой $2h$ - $1p$ -конфигурацией указана также наиболее важная h -конфигурация, ответственная за интенсивность соответствующего перехода

^b Положения фотоэлектронных максимумов [8], см. рис. 3 и 4

рон выступает донором σ -электронной плотности, $\pi\sigma$ -НЭП карбонильного кислорода $8b_2$ можно рассматривать как высшую занятую МО (ВЗМО), за которой следуют орбитали π -связей $3b_1$ и $1a_2$.

Хорошо обособленный фотоэлектронный максимум В с энергией ~ 10.9 эВ в соответствии с имеющимися теоретическими данными может быть однозначно отнесен к переходу $1a_2^{-1}$ (1^2A_2), соответствующему ионизации второй π -орбитали.

Отнесение полосы С с максимумом в районе ~ 13.1 эВ представляет собой более сложную задачу, так как полоса занимает значительный интервал 12.5–14 эВ и имеет два выраженных плеча при ~ 12.7 и ~ 13.7 эВ. В соответствии с результатами IP-ADC(3)-расчетов, в данную часть спектра вносят вклад семь переходов, три из которых являются основными и четыре – сателлитными (табл. 2). Основные линии соответствуют ионизации орбиталей $2b_1$, $13a_1$, $7b_2$. Сателлиты представляют собой переходы с образованием вакансий на $\pi\sigma$ -МО и высшей π -МО и заселением π^* -МО, заимствующие интенсивность у основных переходов $2b_1^{-1}$ и $7b_2^{-1}$. Результаты нашего моделирования (рис. 3) дают основание полагать, что именно последние два перехода с заметно сниженными интенсивностями отвечают за плечи с энергиями ~ 12.7 и ~ 13.7 эВ. Высокоэнергетическое плечо при этом содержит вклады также от сателлитных переходов. Это согласуется с данными CC3-расчетов, предсказывающих для полосы С такую же последовательность основных состояний как IP-ADC(3), а также качественно схожее распределение относительных интенсивностей $P(2b_1^{-1}):P(13a_1^{-1}):P(7b_2^{-1}) = 0.81:1:0.95$ [в IP-ADC(3) это соотношение имеет вид: $0.61:1:0.73$]. Хотя в методе CC3 принадлежащие полосе С сателлитные переходы не были рассчитаны (по причине больших вычислительных затрат), приведенные данные ясно указывают, что они находятся где-то рядом, так как к ним ушла недостающая часть интенсивности переходов $2b_1^{-1}$ и $7b_2^{-1}$. Такая интерпретация полосы С довольно сильно отличается от ее трактовки в работе [8], где на основе расчетов SAC-CI она была отнесена только к трем основным переходам равной интенсивности.

Полоса D с максимумом в районе ~ 14.5 эВ согласно нашим данным относится к переходу

$12a_1^{-1}$, который сопровождается двумя низкоинтенсивными сателлитами (табл. 2). Такое же отнесение, но без участия сателлитов, было предложено в работе [8]. Предположение о том, что в данную полосу может вносить вклад состояние 2^2B_2 ($7b_2^{-1}$), сделанное на основе расчетов многоконфигурационным методом ХФ (CASSCF) [8] представляется мало реалистичным, так как это должно было бы приводить к удвоению интенсивности полосы D, что не наблюдается в эксперименте.

Полоса Е в экспериментальном спектре с максимумом около ~ 15.6 эВ выглядит довольно диффузной, занимая область 15.1–16.2 эВ. Такой вид полосы хорошо объясняется нашими IP-ADC(3)-расчетами, которые предсказывают, что в данную полосу вносит вклад довольно большое число сателлитных переходов, берущих интенсивность от наиболее глуболежащей π -МО $1b_1$. По причине сильной передачи интенсивности сателлитам, основная $1b_1^{-1}$ -линия полностью отсутствует в спектре ионизации γ -пирона (рис. 3, табл. 2), что часто отмечается в спектрах сопряженных гетероциклов [21]. Другую часть интенсивности данной полосы по нашим данным дает переход $6b_2^{-1}$ (4^2B_2). Расчеты SAC-CI [8] в данном случае опять не предсказывают вклад сателлитов и объясняют происхождение полосы Е исключительно как результат переходов $6b_2^{-1}$ и $1b_1^{-1}$.

Небольшой пик F в районе ~ 16.5 эВ экспериментального спектра в соответствии с нашими данными является результатом удаления электрона с орбитали $11a_1$. В окрестностях соответствующей основной линии расчеты предсказывают наличие некоторого числа сателлитов, которые, однако, имеют незначительную интенсивность.

Аналогичная ситуация предсказывается расчетами в случае максимумов G и H, наблюдаемых в спектре при ~ 17.2 и ~ 17.7 эВ, соответственно. Они обусловлены основными линиями за счет ионизации орбиталей $5b_2$ и $10a_1$, соответственно. Также как и в случае пика F, роль сателлитов в их формировании незначительна, хотя расчеты предсказывают их наличие.

Выше 18 эВ в соответствии с данными IP-ADC(3)-расчетов в спектре начинается область тотального нарушения орбитальной картины иони-

зации, что соответствует общепринятым представлениям о структуре фотоэлектронных спектров [9]. Спектральная огибающая здесь представляет собой результат большого числа низкоинтенсивных спутных переходов $2h-1p$ -типа, получающих интенсивность в результате взаимодействия с переходами h -типа, отвечающими ионизации МО с подходящими энергиями. Основные линии, соответствующие орбитальной ионизации в данной части спектра уже не появляются, а результирующие состояния имеют сложную многоэлектронную природу.

В рамках проверки результатов SAC-CI [8] нами были проведены расчеты по эквивалентному SAC-CI методу IP-EOM-CCSD. В табл. 1 полученные результаты сравниваются с данными SAC-CI для использовавшегося в работе [8] базиса 6-311G**. Как и ожидалось, результаты хорошо согласуются друг с другом, а имеющиеся небольшие разногласия, наиболее вероятно, объяснимы различиями в геометрических параметрах и ограничением орбитального базиса в расчетах SAC-CI [8]. Рассчитанный в широком диапазоне по методу IP-EOM-CCSD спектр, воспроизводит данные SAC-CI [8], а также связанные с ними проблемы (рис. 4, табл. 2). Суть последних, как уже упоминалось выше, заключается в том, что ниже ~ 19 эВ спектр состоит исключительно из основных линий. Спутные переходы отсутствуют, также как и какая-либо вариация интенсивностей основных линий. Данная особенность методов IP-EOM-CCSD и SAC-CI, насколько нам известно, ранее не обсуждалась в литературе и требует более тщательного теоретического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энергии (E) и относительные интенсивности (P) вертикальных переходов в спектрах ионизации рассчитывались по методам IP-ADC(3) [13–15] и IP-EOM-CCSD [18–20] с использованием базисных наборов 6-311G** [22, 23], cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ [24, 25]. Расчеты проводились по программному комплексу Q-Chem [26]. Используемые в расчетах геометрические параметры γ -пирона были получены путем их полной оптимизации в рамках метода теории возмущений Мёллера-Плессета второго порядка (MP2) с базисом набором cc-pVTZ по программе GAUSSIAN [27].

Спектральные огибающие строились путем свертки рассчитанных энергий и интенсивностей вертикальных переходов с функциями Лоренца типа с полушириной линии 0.3 эВ. Для визуализации МО использовалась программа MOLDEN [28].

Энергии четырех низколежащих вертикальных переходов γ -пирона были также рассчитаны по методу связанных кластеров с явным учетом однократно- и двукратно-возбужденных конфигураций и пертурбативным учетом трехкратно-возбужденных конфигураций в рамках подхода линейного отклика (CC3) [29–31], который является более точным, чем методы IP-ADC(3) и IP-EOM-CCSD. В расчетах использовался базисный набор cc-pVTZ. Расчеты проводились по программе CFOUR [32].

В целях выяснения зависимости энергии низколежащих вертикальных переходов от базисного набора были проведены расчеты по методу внешневалентных функций Грина (OVGF) [33–35], который представляет собой несколько менее строгое в теоретическом плане, но более экономичное в плане вычислительных ресурсов приближение по сравнению с методом IP-ADC(3). В расчетах использовались две серии базисных наборов cc-pVxZ ($x = D, T, Q, 5$) и aug-cc-pVxZ ($x = D, T, Q$) [24, 25], для каждой из которых затем проводилась экстраполяция результатов к пределу полного базисного набора (CBS) [36, 37]. Расчеты проводились по программе GAUSSIAN.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные с использованием высокоуровневых квантовохимических методов [IP-ADC(3), IP-EOM-CCSD, CC3, OVGF] расчеты свидетельствуют, что природа электронной структуры γ -пирона является весьма сложной из-за эффектов электронной корреляции. Такие эффекты проявляются в сложной структуре спектра и приводят к разногласиям между высокоуровневыми методами относительно последовательности катионных состояний и природы линий.

Другим свидетельством важности многоэлектронных эффектов является наглядно демонстрируемая IP-ADC(3)-расчетами значительная роль спутных переходов в спектре ионизации. Перераспределение интенсивности от основных линий к спутникам наблюдается уже начиная с ~ 12 эВ, за счет чего

заметно снижена интенсивность переходов, отвечающих ионизации орбиталей $2b_1$ и $7b_2$, следом за которыми в спектре появляются связанные с ними сателлиты. Еще одним примером интенсивного сателлиитообразования является нарушение орбитальной картины ионизации для глубоко лежащей π -орбитали $1b_1$, в результате которого соответствующая ей основная линия отсутствует, а вся ее интенсивность распределена между сателлитами в области ~ 15.1 – 16.2 эВ экспериментального спектра.

Рассчитанная на уровне приближения IP-ADC(3)/aug-cc-pVTZ спектральная огибающая на хорошем качественном уровне согласуется с недавно полученным фотоэлектронным спектром γ -пирона [8], что позволило провести отнесение наблюдаемых полос. Полученные результаты существенно меняют имеющуюся в литературе интерпретацию спектра на основе расчетов по методу SAC-CI [8], предсказывающих отсутствие сателлитов во всей внешневалентной области ионизации γ -пирона. Кроме того, это дает основания полагать, что у метода SAC-CI и эквивалентного ему приближения IP-EOM-CCSD имеются определенные проблемы с описанием $2h$ – $1p$ -состояний, которые заслуживают специального теоретического анализа.

С использованием метода CC3 и экстраполяции энергий к пределу полного базиса надежно установлена последовательность шести низших переходов в спектре ионизации. Полученные результаты находятся в количественном согласии с экспериментальными данными. В соответствии с ними вертикальный зазор между низшими катионными состояниями γ -пирона 1^2B_2 ($8b_2^{-1}$) и 1^2B_1 ($3b_1^{-1}$) составляет 0.25 эВ. Это указывает на возможность их вибронного взаимодействия, что должно учитываться при изучении вибронной структуры фотоэлектронных переходов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00485, <https://rscf.ru/project/23-23-00485/>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Трофимов Александр Борисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3523-7086>

Якимова Эмма Константиновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6534-7553>

Громов Евгений Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1176-026X>

Скитневская Анна Дмитриевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9328-1598>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilk W., Waldmann H., Kaiser M. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 2304–2309. doi 10.1016/j.bmc.2008.11.001
2. Lauridsen J.M.V., Kragh R.R., Lee J.-W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry IV*. New York: Elsevier. **2022**, 329–490. doi 10.1016/B978-0-12-818655-8.00005-6
3. Xu Y.-L., Teng Q.-H., Tong W., Wang H.-S., Pan Y.-M., Ma X.-L. *Molecules*. **2017**, *22*, 109. doi 10.3390/molecules22010109
4. Zantioti-Chatzouda E.-M., Kotzabasaki V., Stratakis M. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 8525–8533. doi 10.1021/acs.joc.2c00627
5. Peng X.-P., Li G., Ji L.-X., Li Y.-X., Lou H.-X. *Nat. Prod. Res.* **2020**, *34*, 1091–1096. doi 10.1080/14786419.2018.1548462
6. Gotsko M.D., Saliy I.V., Sobenina L.N., Ushakov I.A., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 151126. doi 10.1016/j.tetlet.2019.151126
7. Gotsko M.D., Saliy I.V., Sobenina L.N., Ushakov I.A., Kireeva V.V., Trofimov B.A. *Synthesis (Stuttg.)*. **2022**, *54*, 1134–1144. doi 10.1055/a-1681-4164
8. Palmer M.H., Coreno M., De Simone M., Grazioli C., Jones N.C., Hoffmann S.V., Aitken R.A., Sonecha D.K. *J. Chem. Phys.* **2023**, *158*, 014304. doi 10.1063/5.0128764
9. Cederbaum L.S., Domcke W., Schirmer J., Von Niessen W. *Adv. Chem. Phys.* **1986**, *65*, 115. doi 10.1002/9780470142899.ch3
10. Nakatsuji H., Hirao K. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 2053–2065. doi 10.1063/1.436028
11. Nakatsuji H. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *67*, 334–342. doi 10.1016/0009-2614(79)85173-8
12. Ehara M., Hasegawa J., Nakatsuji H. *Theory and Applications of Computational Chemistry*. New York: Elsevier. **2005**, 1099–1141. doi 10.1016/B978-044451719-7/50082-2
13. Schirmer J., Cederbaum L.S., Walter O. *Phys. Rev. A*. **1983**, *28*, 1237–1259. doi 10.1103/PhysRevA.28.1237

14. Schirmer J., Trofimov A.B., Stelter G. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4734–4744. doi 10.1063/1.477085
15. Dempwolff A.L., Paul A.C., Belogolova A.M., Trofimov A.B., Dreuw A. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 1–16. doi 10.1063/1.5137792
16. Patanen M., Abid A.R., Pratt S.T., Kivimäki A., Trofimov A.B., Skitnevskaya A.D., Grigoricheva E.K., Gromov E.V., Powis I., Holland D.M.P. *J. Chem. Phys.* **2021**, *155*, 1–16. doi 10.1063/5.0058983
17. Trofimov A.B., Holland D.M.P., Powis I., Menzies R.C., Potts A. W., Karlsson L., Gromov E.V., Badsyuk I.L., Schirmer J. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 1–21. doi 10.1063/1.4986405
18. Nooijen M., Bartlett R.J. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3629–3647. doi 10.1063/1.468592
19. Sinha D., Mukhopadhyaya D., Chaudhuri R., Mukherjee D. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 544–549. doi 10.1016/0009-2614(89)87149-0
20. Stanton J.F., Gauss J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8938–8944. doi 10.1063/1.468022
21. Trofimov A.B., Schirmer J., Holland D.M.P., Karlsson L., Maripuu R., Siegbahn K., Potts A.W. *J. Chem. Phys.* **2001**, *263*, 167–193. doi 10.1016/S0301-0104(00)00334-7
22. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654. doi 10.1063/1.438955
23. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.v.R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301. doi 10.1002/jcc.540040303
24. Dunning T.H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023. doi 10.1063/1.456153
25. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806. doi 10.1063/1.462569
26. Shao Y., Gan Z., Epifanovsky E., Gilbert A.T.B., Wormit M., Kussmann J., Lange A.W., Behn A., Deng J., Feng X., Ghosh D., Goldey M., Horn P.R., Jacobson L.D., Kaliman I., Khaliullin R.Z., Kuš T., Landau A., Liu J., Proynov E.I., Rhee Y.M., Richard R.M., Rohrdanz M.A., Steele R.P., Sundstrom E.J., Woodcock H.L., Zimmerman P.M., Zuev D., Albrecht B., Alguire E., Austin B., Beran J.O.G., Bernard Y.A., Berquist E., Brandhorst K., Bravaya K.B., Brown S.T., Casanova D., Chang C.M., Chen Y., Chien S.H., Closser K.D., Crittenden D.L., Diedenhofen M., DiStasio R.A., Do H., Dutoi A.D., Edgar R.G., Fatehi S., Fusti-Molnar L., Ghysels A., Golubeva-Zadorozhnaya A., Gomes J., Hanson-Heine M.W.D., Harbach P.H.P., Hauser A.W., Hohenstein E.G., Holden Z.C., Jagau T.-C., Ji H., Kaduk B., Khistyayev K., Kim J., Kim J., King R.A., Klunzinger P., Kosenkov D., Kowalczyk T., Krauter C.M., Lao K.U., Laurent A.D., Lawler K.V., Levchenko S.V., Lin C.Y., Liu F., Livshits E., Lochan R.C., Luenser A., Manohar P., Manzer S.F., Mao S.-P., Mardirossian N., Marenich A.V., Maurer S.A., Mayhall N.J., Neuscamman E., Oana C.M., Olivares-Amaya R., O'Neill D.P., Parkhill J.A., Perrine T.M., Peverati R., Prociuk A., Rehn D.R., Rosta E., Russ N.J., Sharada S.M., Sharma S., Small D.W., Sodt A., Stein T., Stück D., Su Y.-C., A.Thom J.W., Tsuchimochi T., Vanovschi V., Vogt L., Vydrov O., Wang T., Watson M.A., Wenzel J., White A., Williams C.F., Yang J., Yeganeh S., Yost S.R., You Z.-Q., Zhang I.Y., Zhang X., Zhao Y., Brooks B.R., Chan G.K.L., Chipman D.M., Cramer C.J., Goddard W.A., Gordon M.S., Hehre W.J., Klamt A., Schaefer H.F., Schmidt M.W., Sherrill C.D., Truhlar D.G., Warshel A., Xu X., Aspuru-Guzik A., Baer R., Bell A.T., Besley N.A., Chai J.-D., Dreuw A., Dunietz B.D., Furlani T.R., Gwaltney S.R., Hsu C.P., Jung Y., Kong J., Lambrecht D.S., Liang W., Ochsenfeld C., Rassolov V.A., Slipchenko L.V., Subotnik J.E., Voorhis Van T., Herbert J.M., Krylov A.I., Gill P.M.W., Head-Gordon M. *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 184–215. doi 10.1080/00268976.2014.952696
27. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., J.Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. *Gaussian 16*. Revision A.03. Wallingford: Gaussian, Inc. **2016**
28. Schaftenaar G., Vlieg E., Vriend G. *J. Comput. Aided. Mol. Des.* **2017**, *31*, 789–800. doi 10.1007/s10822-017-0042-5
29. Christiansen O., Koch H., Jørgensen P. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7429–7441. doi 10.1063/1.470315
30. Koch H., Jensen H. J. A., Jørgensen P., Helgaker T. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3345–3350. doi 10.1063/1.458815

31. Koch H., Jørgensen P. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3333–3344. doi 10.1063/1.458814
32. Stanton J.F., Gauss J., Harding M.E., Szalay P.G., with contributions from Auer A.A., Bartlett R.J., Benedict U., Berger C., Bernholdt D.E., Bomble Y.J., Cheng L., Christiansen O., Heckert M., Heun O., Huber C., Jagau T.-C., Jonsson D., Jusélius J., Klein K., Lauderdale W.J., Matthews D.A., Metzroth T., Mück L.A., O'Neill D.P., Price D.R., Prochnow E., Puzzarini C., Ruud K., Schiffmann F., Schwalbach W., Simmons C., Stopkowicz S., Tajti A., Vázquez J., Wang F., Watts J.D. *CFOUR, Coupled cluster techniques for Computational Chemistry, a Quantumchemical Program Package*.
33. Von Niessen W., Schirmer J., Cederbaum L.S. *Comput. Phys. Rep.* **1984**, *1*, 57–125. doi 10.1016/0167-7977(84)90002-9
34. Zakrzewski V.G., Ortiz V. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *52*, 23–27. doi 10.1002/qua.560520806
35. Zakrzewski V.G., Von Niessen W. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 13–18. doi 10.1002/jcc.540140105
36. Feller D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6104–6114. doi 10.1063/1.462652
37. Feller D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7059–7071. doi 10.1063/1.464749

Theoretical Study of Electronic Structure and Ionization Spectrum of γ -Pyrone

A. B. Trofimov^{a, b, *}, E. K. Iakimova^b, E. V. Gromov^{b, c}, and A. D. Skitnevskaya^b

^a A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia

^b Irkutsk State University, ul. K. Marksa, 1, Irkutsk, 664003 Russia

^c Max-Planck Institute for Medical Research, Jahnstraße 29, Heidelberg, 69120 Germany

*e-mail: abtrof@mail.ru

Received August 15, 2023; revised August 25, 2023; accepted August 26, 2023

The electronic structure and ionization spectrum of γ -pyrone (4H-pyran-4-one) were studied using the third-order algebraic-diagrammatic construction method for a one-particle Green's function [IP-ADC(3)] and a number of other high-level quantum chemical methods. The results of the calculations are used to interpret the recently obtained photoelectron spectra. A number of new assignments are proposed concerning the nature of the photoelectron maxima of γ -pyrone above 12 eV, where, according to our calculations, there is a significant violation of the single-electron ionization picture due to electron correlation effects. The results obtained significantly change the interpretation of the spectrum available in the literature.

Keywords: γ -pyrone, 4H-pyran-4-one, electronic structure, photoelectron spectra, ionization, quantum chemical calculations, IP-ADC(3), IP-EOM-CCSD, SAC-CI