基于运动方程耦合簇方法和复基函数计算电子共振的解析核梯度

Robin E. Moorby 和 Thomas-C. Jagau鲁汶大学化学系，比利时鲁汶
Celestijnenlaan 200F，邮编 *3001*
（*电子邮件：thomas.jagau@kuleuven.be）
（*电子邮件：robin.moorby@kuleuven.be）
（日期：2026年11月24日）

我们提出了在采用复缩放基函数的运动方程耦合簇单双激发方法框架内，针对相对于电子衰变呈亚稳态的状态的解析核梯度通用理论及其高效实现。我们着重说明了本方法与复吸收势方法的差异，并概述了几何优化的计算流程；此外，我们还利用该方法计算了若干临时阴离子形状共振和芯电离费什巴赫共振的平衡结构及谐振动频率。

arXiv:2611.30830v1 [physics.chem-ph] 23 Nov 2026

电子共振态是嵌入连续谱中的状态，因电子衰变而不稳定；例如，暂态阴离子、[1–3] 芯电离态和芯激发态、[4–6] 自电离里德伯态、[7–10] 斯塔克共振、[11,12] 以及分子间库仑衰变。[13–15]这些状态参与多种化学反应，包括解离性电子脱附、[16,17] 解离复合[18,19] 和库仑爆炸，[14,15] 并与等离激元催化[20,21]、辐射损伤[3,22] 和天体化学等诸多过程相关。[23]

共振波函数不可平方积，这意味着它们不适用于束缚态量子化学方法。除了基于散射理论的方法，[24]解决这一问题的一种优雅途径是采用复变量方法，[25–27] 其中包括整体和外部复数缩放、[28–33] 复吸收势（CAPs）[34–38] 以及复基函数（CBF）。[39–42] CAP方法的一个优点是，只要软件能够计算单电子复吸收势积分并处理复值密度矩阵，就可以在无需重大修改的情况下重复使用标准束缚态计算程序；在该方法中，虚势被加到哈密顿量上。此外，在投影CAP方法中，CAP方程会在伪连续态基组中、于常规电子结构计算之后求解，从而大幅节省计算资源。[43–45]

另一方面，CBF需要针对非标准基函数重新实现所有哈密顿算符及性质矩阵元，因此通常实现起来更具挑战性。然而，无论在理论上还是实践中，该方法都具有若干优于CAP方法的优势。经CAP修正的哈密顿量具有纯离散谱，而哈密顿量的连续谱则得以完整保留，尽管它被旋转到了复平面中；采用复数缩放时，CBF方法可视为外部复数缩放的有限基组表示。从更技术的角度来看，CBF方法往往更像黑箱。CAP有多种可能的函数形式；盒式复吸收势和基于Voronoi等值面的复吸收势[46] 同样有效，但会得出不同结果。同样，尽管两种方法都需要优化某个非平凡参数，复吸收势强度 η没有上限，而最优复数缩放角 θ 则受限于 $0 < \theta < \pi/4$。最后，定义最优缩放角的$\mathrm{d}E/\mathrm{d}\theta$ 的极小值，往往比CAP方法中所寻找的 $\mathrm{d}E/\mathrm{d}\eta$ 的极小值显著得多。[48,49] 同样，最优缩放角对核位置的敏感性低于最优复吸收势强度，而实空间中的复吸收势起始位置需要在不同势能面上重新优化。

在本文中，我们首次提出了复数缩放基组中复能量 CC 和 EOM-CC 方法的解析核梯度理论，并在 Q-Chem 软件中以单激发和双激发（SD）近似实现了高效计算。[50]

自 Pulay 的开创性工作证明解析导数不仅比有限差分梯度更准确，而且计算成本更低以来，解析导数一直被认为是几何优化的优选方法[51]。通过将梯度写成适当拉格朗日泛函的导数，人们已经为束缚态的耦合簇（CC）[52,53] 和运动方程耦合簇（EOM-CC）[54,55] 方法推导并实现了高效的梯度计算，使得对多原子分子基态和激发态的高精度平衡结构及谐力常数进行计算成为常规工作。对于电子共振，相关研究则少得多，尽管.....

尽管已有适用于复吸收势的可推广解析梯度表达式[56] ，并且最近已将其扩展至投影CAP[57]。CAP 梯度已应用于几何优化、[58] 最低能量交叉点和例外点搜索、[59,60] 从头算分子动力学[61] 以及非绝热耦合。[62]

在 CBF 方法中，选定的高斯型轨道的指数由复坐标前因子$e^{-2i\theta}$进行缩放，

$$\chi_\mu(\mathbf{r},\mathbf{A}) = N_\mu(\theta) S_\mu(\mathbf{r}-\mathbf{A}) \cdot \exp\left[-\alpha e^{-2i\theta}(\mathbf{r}-\mathbf{A})^2\right]. \quad (1)$$

当所有基函数都经过缩放时，该方法得到的能量与在该基组中对哈密顿量进行复数缩放所得的能量在数值上完全相同。当基组中最弥散的基函数经过缩放时，该方法就是外部复数缩放的有限基组表示。在非厄米量子力学中，哈密顿量及所有

其他算符O均使用 c-积构造，[25,63]

$$\langle\psi|\hat{O}|\phi\rangle_c = \int \psi(\mathbf{r})\hat{O}\phi(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r}, \tag{2}$$

其中，左矢不进行复共轭，这与标准的厄米乘积度量不同。这导致哈密顿量具有复谱；对于共振态，可观测量由复激发能 $\Delta E = E_R - i\Gamma/2 = E_{\text{total}} - E_{\text{threshold}} - i\Gamma/2$导出。该能量的实部 E_R 是相对于连续谱起点的共振位置，而宽度 Γ 则通过能量—时间不确定性关系与衰变寿命相关。

在缩放角 θ 大于共振的复值动量 $\theta > \arctan(\sqrt{2\Delta E})$ 的反正切值时，利用复基函数可将共振波函数构造成平方可积函数。在完备基组中，超过该临界角后，复能量与 θ 无关。然而，在有限基组中情况并非如此，因此在实际的电子结构计算中，通过最小化 ΔE 对 θ 的导数来确定最佳缩放角，

$$\theta_{\text{opt}} = \arg\min_{\theta} \sqrt{\left(\frac{\mathrm{d}E_R}{\mathrm{d}\theta}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}\theta}\right)^2}. \tag{3}$$

在 CBF-EOM-CC 中，共振波函数表示为 $|\Psi\rangle = \hat{R}e^{\hat{T}}|\Psi_{\text{HF}}\rangle$，其中 $|\Psi_{\text{HF}}\rangle$ 是 CBF Hartree-Fock 基态参考波函数，$\hat{T}$是簇算符，$\hat{R}$ 是用于生成目标电子态的线性算符。$\hat{T}$和 $\hat{R}$ 的定义与标准 EOM-CC 理论中的定义类似，但它们通常为复值，并根据公式 2 中的 c-积构造。

与常规 EOM-CC 梯度的情况一样，CBF-EOM-CC 梯度最有效的写法是将其表示为能量拉格朗日量对核坐标的导数。事实上，CBF-EOM-CC 拉格朗日量的形式与常规 EOM-CC 拉格朗日量完全相同，区别仅在于：(i) 有效单电子和双电子密度矩阵及积分为复值；(ii) 使用 c-积：

$$\begin{aligned}\mathscr{L} = &\sum_{\mu\nu} D^{\text{HF}}_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\sigma\rho} D^{\text{HF}}_{\mu\nu} D^{\text{HF}}_{\sigma\rho} \langle\mu\sigma \,||\, \nu\rho\rangle_c + \sum_{\mu\nu} I^{\text{HF}}_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \\ &+ \sum_{\mu\nu} D^{\text{CC}}_{\mu\nu} f_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\sigma\rho} \Gamma^{\text{CC}}_{\mu\sigma\nu\rho} \langle\mu\sigma \,||\, \nu\rho\rangle_c + \sum_{\mu\nu} I^{\text{CC}}_{\mu\nu} S_{\mu\nu} + V_{\text{nuc}}.\end{aligned} \tag{4}$$

这里，$h^{\mu\nu}$、$f^{\mu\nu}$ 和$S^{\mu\nu}$ 分别是单电子哈密顿量、Fock矩阵和重叠积分的元素，$\langle\mu\sigma \,||\, \nu\rho\rangle_c$ 是反对称化双电子积分，而D、 Γ和I 分别是有效单电子、双电子和广义能量加权密度矩阵。[64]核排斥能V_{nuc} 是唯一的实值量。

令 $\mathscr{L}$ 相对于分子轨道系数和 CC 振幅保持驻定，[65,66] 即可得到以下复值梯度表达式：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R_k} &= \frac{\mathrm{d}E_{\text{total}}}{\mathrm{d}R_k} - \frac{i}{2}\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}R_k} \\ &= \sum_{\mu\nu}\left[D^{\text{HF}}_{\mu\nu} + D^{\text{CC}}_{\mu\nu}\right]\frac{\mathrm{d}h_{\mu\nu}}{\mathrm{d}R_k} \\ &+ \sum_{\mu\nu\sigma\rho}\left[\frac{1}{2}D^{\text{HF}}_{\mu\nu}D^{\text{HF}}_{\sigma\rho} + D^{\text{CC}}_{\mu\nu}D^{\text{HF}}_{\sigma\rho} + \Gamma^{\text{CC}}_{\mu\sigma\nu\rho}\right]\frac{\mathrm{d}(\mu\sigma \,||\, \nu\rho)}{\mathrm{d}R_k} \\ &+ \sum_{\mu\nu}\left[I^{\text{HF}}_{\mu\nu} + I^{\text{CC}}_{\mu\nu}\right]\frac{\mathrm{d}S_{\mu\nu}}{\mathrm{d}R_k} + \frac{\mathrm{d}V_{\text{nuc}}}{\mathrm{d}R_k}.\end{aligned} \tag{5}$$

梯度的实部负责产生在复值势能面上传播原子的力，而虚部则控制电子衰减速率的变化。[67] 我们在此强调，与核动力学和几何优化等 相关的量是总 电子能，而不是共振位置。

在公式 5 中的各种导数积分里，电子排斥积分（ERIs）最难以高效处理。所有 ERI 导数的起点都是 Boys 函数的计算，[68] 对于至少包含一个复基函数的任意 ERI，该函数都是复值的。在我们的实现中，对于未求导的 ERI，我们采用 White等人[40] 提出的算法；需要指出的是，Boys 函数是在计算过程中即时计算的，而不是采用通常用于实值 Boys 函数的插值方案。随后，可以使用所有标准递推关系[69–71] 构造目标 ERI 导数；对于具有复指数且指数实部为负的高斯型基函数上的任意阶导数积分，这些递推关系均适用。在复基函数的语境下，该条件等价于要求 $\theta < \pi/4$。我们已在 Q-Chem 的 libqints 库中实现了具有复缩放指数的哈密顿矩阵元的一阶和二阶导数递推关系，其中密度收缩由 libposthf 和 libfock 库处理。中间量分别采用 Head-Gordon-Pople 算法[71] 计算电子排斥积分和电子-原子核吸引积分导数，采用 Gao-Thorvaldsen-Ruud 算法[72] 计算重叠积分导数，以及采用 Taketa-Huzinaga-Ohata 算法[73,74] 计算动能积分导数。由于采用 c-积度量，导数积分通常具有的置换对称性在复数情形下仍然成立，见公式 2。

在我们的实现中，首先在分子轨道基组中计算复有效 CC 和 EOM-CC 密度矩阵，将其反变换至原子轨道基组，然后直接与单电子和双电子积分导数进行缩并，无需在随机存取存储器中存储任何四指标原子轨道量；所有成熟的实数 EOM-CC 梯度实现均采用这种做法。在 EOM-CCSD 的电离势（IP）[55] 和电子附着（EA）[75] 变体中，$\hat{R}$ 振幅的计算量仅随基组大小的五次方增长。此外，双电子积分导数的形成及其与二粒子密度矩阵的缩并，其计算量随基组大小仅按四次方增长。这意味着

在计算 EOM-IP-CCSD 和 EOM-EA-CCSD 梯度时，决定计算速度的步骤是 $\mathcal{O}(o^2v^4)$ CC 振幅、响应拉格朗日乘子和二粒子密度矩阵的计算。对于复基函数和复吸收势，这些量是在分子轨道基组中采用复数代数计算的；因此，CBF-EOM-CCSD 梯度的计算成本并不高于 CAP-EOM-CCSD 梯度，但高于使用实数波函数的标准 EOM-CCSD 梯度。密度矩阵由 Q-Chem 的 ccman2 库计算。我们沿用 CAP-EOM-CCSD 梯度中的全电子复能量轨道响应拉格朗日乘子[56]，并已实现用于冻结芯梯度的复能量轨道响应。底层张量代数由 libtensor 执行，该库利用了自旋、置换和点群对称性。[76]

鉴于基函数显式依赖于缩放角 θ，拉格朗日量和导数表达式也会隐式地依赖于它。因此，有人可能会认为，采用 CBF 方法对共振态进行几何优化，要么需要使 $\mathscr{L}$ 对 θ 保持定常，要么需要在梯度表达式中加入哈密顿量对 θ 的导数，以便将 θ 引入为额外的优化参数。然而，鉴于 θ 是一个一维参数，像进行 CBF 单点计算时那样“手动”优化该参数要容易得多。因此，在我们的方法中，我们在给定 θ 下优化几何结构，然后通过在新几何结构上进行若干次单点计算来确定 θ_{opt}。随后，如果 θ_{opt} 发生变化，则在新的固定 θ 下重新优化几何结构。这与针对 CAP 几何优化提出的步骤类似，在该步骤中，每次重新优化几何结构时，都需要重新确定 η_{opt} 和 CAP 起始位置。[56,58] 事实上，我们的数值结果表明，无论对于暂态阴离子还是芯电离态，θ_{opt} 的变化都从未超过几度；在某些情况下，甚至完全没有变化（在 1° 的步长范围内）。因此，只需进行一到两个这样的循环即可使结构收敛，这对用户来说相当方便。

我们通过计算若干小分子的临时阴离子共振态和芯电离态的平衡结构与振动频率，展示了 CBF-EOM-CC 解析核梯度的应用。对于阴离子，我们使用 EOM-EA-CCSD，分别采用 CAP 和 CBF 进行结构计算以作比较。对于阳离子，我们使用带有 CBF 的 EOM-IP-CCSD 计算结构，同时采用 CFOUR 软件中实现的芯价分离（CVS）[77–79] 方法[80]，其中描述俄歇衰变的 EOM-CC 振幅被置零。对于母体中性分子的结构与频率计算，我们使用带有实数基函数的标准 CCSD。

选择足够大的基组对于电子共振的计算尤为重要。在 CBF 的语境下，需要使用能够描述分子相互作用区域的适当实数基组，以及能够近似外部复缩放波函数渐近形式的适当复基函数。对于暂态负离子共振，我们采用 aug-cc-pVTZ 基组[81,82]，并在所有非氢原子上增添三层额外的*s*、*p* 和*d* 函数。指数通过等比递进方式生成，即递归地将最弥散函数的指数除以 2。在 CBF 计算中，这些壳层中的第一层不进行缩放，后两层进行缩放。我们对这些阴离子分别进行了冻结核心和全电子计算。

在芯电离态的计算中，基组的高基数对于捕捉与连续谱的耦合至关重要：由于这些态是 Feshbach 共振，价电子会直接参与衰变。此外，还需要相对陡峭的复函数来描述快速出射电子。在这些计算中，我们使用 cc-pCVTZ(5sp)+3*spd* 基组[81,83]，其中括号表示使用来自 cc-pCV5Z 基组的实值 *s* 壳层和 *p* 壳层，以及来自 cc-pCVTZ 的*d* 和*f* 函数。我们在所有非氢原子上使用针对俄歇衰变优化的自定义复指数[84]；相关指数见 SI。由于我们希望捕捉电离引起的芯层弛豫，因此在这些计算中对所有电子进行了相关处理。

为计算振动频率，我们对解析梯度的实数部分进行数值微分。为了与 Q-Chem 软件配合使用，我们开发了一系列小型独立代码，使这些计算能够利用点群对称性。正如之前所讨论并在其他地方实现的那样，[80] 有许多方法可以显著加快频率计算。[85] 我们的代码在给定分子的点群最大阿贝尔子群内，生成质量加权笛卡尔位移向量的对称性适配线性组合。通过投影去除旋转和平移，得到一组属于点群不可约表示的 $3N_{\text{atom}}-6$ 个位移向量。对于全对称位移，每个振动坐标需要进行两次力计算，以求得中心差分导数。对于非全对称位移，我们利用这样一个事实：沿位移两个方向的梯度变化是相同的。需要指出的是，无论采用完全解析微分，还是对解析梯度进行数值微分，计算 CCSD Hessian 的运算量都随原子数线性增长。[86] 因此，采用分别进行力计算的方法比解析 Hessian 更快，因为整个过程可以在多节点高性能计算集群上沿不同位移进行简单的并行化。对于 CBF 频率计算，为简单起见，我们将 θ 固定为共振平衡结构的最优值；在所有频率计算中，数值微分所采用的步长均为 0.001 Å。

表 I 列出了 CH_2O、HCOOH 和 C_2H_4 暂态阴离子的结构参数和零点振动能（ZPVE）。各谐振频率及其归属见补充信息。所有三种阴离子在母体中性结构下均呈 π^* 状，因此相关双键的有效键级形式上有所降低。相对于母体中性分子，所有阴离子都会发生对称性破缺的面外畸变。对于甲醛阴离子和乙烯阴离子，弯曲程度适中，最显著的结构变化是双键明显伸长

表 I。各种暂态阴离子及其母体中性分子的键长、R（Å）、键角、∠（°）、二面角、τ（°）以及零点振动能 ZPVE（电子伏特）。采用 EOM-EA-CCSD、全电子（AE）和冻结核心（FC）进行计算。对于 HCOOH，O_a 和 O_b 分别指羰基氧原子核和羟基氧原子核。采用全电子完整复合原子势优化的结构取自参考文献 58。采用投影CAP优化的结构取自参考文献57。

CH_2O			R（CO）	R（CH）	∠（HCO）	∠（HCH）	τ（HCHO）	ZPVE
中性	AE	C_{2v}	1.200	1.097	121.8	116.5	180.0	0.737
	FC	C_{2v}	1.205	1.101	121.7	116.5	180.0	0.734
CBF	AE	C_s	1.286	1.101	122.3	114.6	170.4	0.662
	FC	C_s	1.289	1.105	122.3	114.5	169.6	0.662
完整复合原子势	FC	C_{2v}	1.273	1.103	122.4	115.2	180.0	⋯
完整复合原子势/增广相关一致三ζ基组+3p3d	AE	C_{2v}	1.275	1.098	122.4	115.2	180.0	⋯
投影 CAP-SA-19-CASSCF		C_s	1.268	1.098	121.0	113.1	156.1	⋯
投影 CAP-MRCIS/SA-7-CASSCF		C_{2v}	1.283	1.102	121.9	116.2	180.0	⋯

C_2H_4			R(碳碳)	R(CH)	∠(HCC)	∠(HCH)	τ(HCCH)	ZPVE
中性	AE	D_{2h}	1.328	1.078	117.1	121.4	0	1.395
	FC	D_{2h}	1.332	1.082	117.0	121.5	0	1.392
CBF	AE	C_{2h}	1.418	1.084	120.6	115.1	23.0	1.244
	FC	C_{2h}	1.423	1.089	120.6	114.9	23.5	1.241
完整复合原子势	FC	C_{2h}	1.404	1.085	121.9	116.2	0.3	⋯
完整复合原子势/增广相关一致三ζ基组+3p	AE	C_{2h}	1.414	1.084	120.7	115.4	21.0	⋯
Proj. CAP-SA-15-CASSCF		C_{2h}	1.429	1.080	118.2	113.2	37.2	⋯
Proj. CAP-MRCIS/SA-6-CASSCF		C_{2h}	1.426	1.094	119.4	114.2	30.9	⋯

HCOOH			R(CO$_a$)	R(CO$_b$)	R(CH)	R(OH)	∠(OCO)	∠(O$_a$CH)	∠(O$_b$CH)	∠(COH)	τ(HOCH)	零点振动能
中性	AE	C_s	1.193	1.336	1.089	0.963	125.1	124.9	109.9	107.2	180.0	0.940
	FC	C_s	1.198	1.341	1.093	0.966	125.0	125.0	110.1	107.0	180.0	0.934
CBF	AE	C_1	1.265	1.443	1.114	0.964	115.5	120.8	107.8	100.5	135.9	0.804
	FC	C_1	1.271	1.451	1.120	0.967	115.4	120.6	107.6	100.4	135.0	0.801
完整复合原子势/增广相关一致三ζ基组+3p3d	AE	C_1	1.263	1.433	1.106	0.965	116.7	121.0	108.2	101.4	136.9	⋯
投影式CAP-SA-16-CASSCF		C_1	1.265	1.430	1.123	0.964	113.8	119.0	108.9	103.5	115.5	⋯
投影式CAP-MRCIS/SA-8-CASSCF		C_1	1.266	1.465	1.143	0.949	114.8	119.1	104.9	101.5	136.6	⋯

在这两种情况下，双键均伸长约约0.09 Å。对于甲酸根阴离子，羟基显著扭转至平面外，因此 C-OH键也伸长了约0.11 Å。这可归因于共振效应减弱，因为羟基不再与 π 体系共振。我们指出，由于电子共振态的 Siegert 能量具有虚部，因此电子共振态与弹性散射态连续谱之间始终存在有限能隙。这意味着，即使在完备基组中，共振态与连续谱之间的导数耦合也不奇异，因此降对称畸变是由非绝热耦合力驱动的。[87,88] CBF 和复吸收势得到的键长和键角高度一致。全投影和投影式复吸收势方法也都预测乙烯阴离子和甲酸根阴离子相对于母体中性分子会发生对称性降低。然而，对于甲醛阴离子，CAP-EOM-EA-CCSD 预测其几何结构为平面结构，这与先前的研究一致。[56,58] 不过，我们指出，在参考文献57中，作者报告称，使用投影式CAP-CASSCF/cc-pVTZ+X[2s5p2d] 计算得到 CH_2O^- 的非平面结构，而使用投影式CAP-MRCIS/cc-pVDZ+[3p]得到平面结构。

在这三种分子中，共振态的零点振动能低于母体中性分子；鉴于多余电子占据反键轨道，或——

表 II. 理论和实验垂直电子亲和能（VEA）、垂直脱附能（VDE）、绝热电子亲和能（AEA），以及中性（0）和阴离子（res）结构下的衰减宽度。所有数值均以电子伏特为单位。绝热亲和能包含零点振动修正

		VEA	VDE	AEA	Γ_0	Γ_{res}
CH_2O^-	CBF AE	−1.197	−0.648	−0.875	0.579	0.296
	FC	−1.180	−0.634	−0.856	0.565	0.287
	实验	-0.86^{89}	…	-0.65^{89}	0。2–0.4[89]	
碳$_2H_4^-$	CBF AE	−2.106	−1.539	−1.746	0.788	0.413
	FC	−2.088	−1.516	−1.725	0.777	0.402
	实验	-1.76^{90}	…	-1.55^{91}	0.3–0.7[90]	
$HCOOH^-$	CBF AE	−2.325	−0.332	−1.386	0.521	0.123
	FC	−2.285	−0.260	−1.335	0.509	0.109
	实验	-1.73^{92}	…	-1.3^{93}	…	

轨道，这并不令人意外。为确认对基函数进行复数缩放不会使势能面形状发生畸变，我们使用 CBF-CCSD，在复数缩放角为 26° 即该共振在其平衡结构处的最优角度时，重新计算了中性 CH_2O 的平衡结构和谐振频率。平衡结构的变化可以忽略不计，所有振动频率的变化均小于 10 cm^{-1}。

如表 II 所示，对于所有阴离子，结构弛豫都会使衰变宽度显著减小。在各自的平衡结构处，所有阴离子仍处于非束缚态，尽管更接近脱附阈值。

从技术角度来看，我们发现使用 CBFs 进行优化比使用 CAPs 更加便于操作。除了在 CBF 情况下只需重新优化一个参数外，复数基函数梯度还具有旋转和平移不变性。由于长方体盒的存在，CAP 梯度并不具备这一性质。[58]这通常意味着，在使用 CAP 进行优化时，梯度无法反变换到内坐标中，优化器只能使用笛卡尔坐标继续计算。因此，使用 CAPs 时优化收敛得相当缓慢，且梯度的最大值往往趋于平稳；而对于 CBFs，无需用户干预，梯度最大值即可收敛到低于 10^{-8} Eh bohr^{-1}。对于所有状态，冻结核对平衡结构的影响都可以忽略，其量级与束缚态优化相同；零点能仅变化约。5 meV。对于 $HCOOH^-$，使用冻结核时，一个几何优化循环约需 44 个 CPU小时，不使用冻结核时则需 55 小时。

表III详细列出了水、甲醛和乙烯的K壳层电离态的结构参数和零点振动能。使用复基函数计算得到的结构与采用芯价分离方法计算的结构高度吻合，验证了CBF结果。对于水，芯电离会使零点能降低，这是由于与HOH弯曲振动相关的频率降低所致。由于氧孤对电子的电子密度部分填充了芯空穴，HOH键角的刚性减弱，因此零点能降低。对于甲醛和乙烯分子，芯电离会使键长缩短，并显著提高振动频率。这可以用等效芯近似来解释：[94] 氢原子与1s电离碳之间的键，其行为类似于氮氢键。在C_2H_4, 中，两个芯分子轨道近简并，导致强烈的伪Jahn-Teller效应，使$1b_{3u}^{-1}$态发生畸变。由此形成的C_{2v}结构在C_b 处的碳原子上具有局域化的芯空穴（见表III）。这使全对称态沿该简正坐标具有极陡的谐势；与对称性破缺相关的b_{3u} 简正坐标方向上，其频率仅有一个，约为 *ca.* 7000 cm^{-1}。这使$1a_g^{-1}$态的零点能增加*ca.* 0.2电子伏特。

表IV列出了所研究体系的垂直芯电离能和绝热芯电离能。与阴离子情况不同，在某些情况下，芯电离态的结构弛豫会使衰变宽度有所增加。这伴随着CH键显著收缩，表明电子密度从CH成键分子轨道迁移至核空穴，会增强俄歇衰变过程。

此外，我们还尝试使用实数 EOM-IP-CCSD 对芯电离态进行优化。在 Q-Chem 和 CFOUR 中，经过若干次几何步骤后，Davidson 求解器收敛到了具有显著双激发特征的伪连续态，$||\hat{}R_2||^2 > 0.4$。这进而导致几何迭代之间的总能量发生剧烈振荡，无法找到极小值，说明了芯电离态的非束缚特性。

总之，我们提出了结合 EOM-CC 和复基函数计算复值 Siegert 能量的解析核梯度的一般理论。对于阴离子，CBF-EOM-CC 优化比 CAP-EOM-CC 优化更接近黑箱方法。对于芯电离态，几何优化的表现与成熟的 CVS-EOM-IP-CCSD 方法相近。CBF 方法的一项突出优势是适用于各种类型的电子衰变过程。值得注意的是，内价层电离态也可能发生自电离，[100–104] 而对于此类态，芯价分离的有效性则更值得商榷。同时，内价层电离导致结构变化的可能性平均而言高于芯电离，因此这类态是应用 CBF-EOM-CC 梯度的有趣对象。

这项工作的一个有吸引力的拓展方向，是评估俄歇谱中的振动展宽。[105] 对于双原子分子，考虑振动效应能够显著改善从头算结果与实验俄歇谱之间的一致性。[106] 另一个值得关注的方向是为成本较低的电子结构方法实现解析梯度，例如近期已应用于暂态阴离子的 CBF-RICC2。[47]

致谢

T.-C.J. 感谢欧洲研究委员会（ERC）通过欧盟“地平线 2020”研究与创新计划（资助协议编号 851766）以及鲁汶大学内部基金（资助编号 C14/22/083）提供资助。R.E.M. 感谢 Simen Camps 和 Paul Albrecht 博士提供宝贵讨论，感谢 Yifan Jiang 协助处理 EOM 方程的残差求解器，并感谢 Anthuan Ferino Pérez 博士协助在 CFOUR 中进行 CVS 计算。

数据可用性声明

支持本研究结论的数据可在本文及其补充材料中获取。

补充材料

所有优化结构的 Z 矩阵格式坐标、谐振动频率及其归属、最优复变量参数，以及计算中使用的其他基组函数指数。

作者声明

作者声明不存在需要披露的利益冲突。

表III. 各种芯电离态的键长，R (Å)，键角，$\angle$ (°)，以及零点振动能，零点振动能 (电子伏特)。对于 C_2H_4，的 b_{3u}^{-1}态，核空穴局域于标记为 C_b 的原子上。

H_2O			R(OH)	$\angle$(HOH)	ZPVE
中性	Real	C_{2v}	0.9549	104.30	0.593
$1a_1^{-1}$	CBF	C_{2v}	0.9459	116.53	0.570
	CVS	C_{2v}	0.9459	116.56	⋯

CH_2O			R(CO)	R(CH)	$\angle$(HCO)	ZPVE
中性	Real	C_{2v}	1.1985	1.0986	121.80	0.739
$1a_1^{-1}$	CBF	C_{2v}	1.2059	1.0805	117.28	0.782
	CVS	C_{2v}	1.2081	1.0803	117.24	⋯
$2a_1^{-1}$	CBF	C_{2v}	1.1764	1.0436	119.95	0.818
	CVS	C_{2v}	1.1763	1.0433	119.95	⋯

C_2H_4			R(CC)	R(碳$_a$H)	R(碳$_b$H)	$\angle$(HC$_a$碳$_b$)	$\angle$(HC$_b$碳$_a$)	ZPVE
中性	Real	D_{2h}	1.3264	1.0792	1.0792	121.51	121.51	1.399
$1a_g^{-1}$	CBF	D_{2h}	1.2839	1.0504	1.0504	120.52	120.52	1.738
	CVS	D_{2h}	1.2835	1.0502	1.0502	120.50	120.50	⋯
$1b_{3u}^{-1}$	CBF	C_{2v}	1.2806	1.0747	1.0275	119.89	121.23	1.506
	CVS	C_{2v}	1.2807	1.0747	1.0272	119.87	121.22	⋯

表IV. 中性（0）和平衡共振（res）结构下的理论和实验垂直电离能（IE，电子伏特）、绝热电离能（AIE，电子伏特）及衰减宽度（meV）。绝热电离能包含零点振动修正

			IE_0	电离能$_{res}$	AIE	Γ_0	Γ_{res}
H_2O	$1a_1^{-1}$	CBF	541.360	541.189	541.250	180.2	170.1
		实验	539.8[95]	⋯	⋯	160±5[95]	
CH_2O	$1a_1^{-1}$	CBF	541.330	541.192	541.290	183.2	171.0
		实验	539.48[96]	⋯	⋯	⋯	
	$2a_1^{-1}$	CBF	295.871	295.571	295.787	79.9	84.1
		实验	294.47[96]	⋯	⋯	83±7[97]	
C_2H_4	$1a_g^{-1}$	CBF	292.160	291.934	292.417	78.2	76.8
	$1b_{3u}^{-1}$	CBF	292.210	291.788	292.090	73.9	83.0
	⋯	实验	290.6[98]	⋯	⋯	85±10[99]	

[1]J. Simons, 《负分子离子的理论研究》, 《物理化学年度评论》**62**, 107–128（2011）。[2]J. M. Herbert, 《弱束缚电子的量子化学》, 载于《计算化学评论》第*28*卷（John Wiley & Sons, Ltd，2015）第8章，第391–517页。[3]E. Alizadeh、T. M. Orlando 和 L. Sanche, 《电离辐射诱发的生物分子损伤：低能电子对 DNA 的直接和间接影响》, 《物理化学年度评论》**66**，379–398（2015）。[4]B. K. Agarwal, 《X射线光谱学：导论》（施普林格，柏林、海德堡，2013）。[5]P. Norman 和 A. Dreuw, 《模拟分子的X射线光谱并计算芯激发态》, 《化学评论》**118**, 7208–7248（2018）。[6]P. Zimmermann、S. Peredkov、P. M. Abdala、S. DeBeer、M. Tromp、C. Müller 和 J. A. van Bokhoven, 《现代X射线光谱学：实验室中的X射线吸收谱与X射线发射谱》, 《配位化学评论》**423**，213466（2020）。[7]R. L. Platzman, 《分子的超激发态》, 《辐射研究》**17**，419–425（1962）。[8]M. Klinker、C. Marante、L. Argenti、J. González-Vázquez 和 F. Martín, 《分子电离连续态中的电子关联：霍普菲尔德系列自电离态附近 N_2 的光电离》, 《物理化学快报》**9**，756–762（2018）。

[9]A. Plunkett, N. Harkema, R. R. Lucchese, C. W. McCurdy, and A. Sandhu, “氧中的超快里德堡态解离：揭示多电子激发的作用,” Phys. Rev. A **99**, 063403 (2019). [10]I. Rabadán and J. Gorfinkiel, “ 迈向对 H_2O^+ 中电子诱导解离激发的描述：对 $\tilde{}B$ 态以上三个共振态的研究,” Phys. Rev. A **103**, 032804 (2021). [11]A. Scrinzi, M. Y. Ivanov, R. Kienberger, and D. M. Villeneuve, “阿秒物理,” J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys. **39**, R1–R37 (2006). [12]L. Gallmann, C. Cirelli, and U. Keller, “阿秒科学：近期亮点与未来趋势,” Annu. Rev. Phys. Chem. **63**, 447–469 (2012). [13]L. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli, “团簇中的巨大分子间衰变与碎裂,” Phys. Rev. Lett. **79**, 4778 (1997). [14]T. Ouchi, K. Sakai, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, I. Higuchi, Y. Tamenori, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, D. Zhang, 等, “NeAr 内价层双空穴态的三电子原子间库仑衰变,” Phys. Rev. Lett. **107**, 053401 (2011). [15]T. Jahnke, U. Hergenhahn, B. Winter, R. Dörner, U. Frühling, P. V. Demekhin, K. Gokhberg, L. S. Cederbaum, A. Ehresmann, A. Knie, 等, “原子间与分子间库仑衰变,” Chem. Rev.**120**, 11295–11369 (2020). [16]I. I. Fabrikant, S. Eden, N. J. Mason, and J. Fedor, “第九章——解离性电子附着研究进展：从双原子分子到生物分子,”（学术出版社，2017）第545–657页。[17]O. Ingólfsson, 低能电子：基础与应用（ CRC 出版社，2019 ）。[18] J. N. Bardsley, “解离复合理论,” J. Phys. B: At. Mol. Phys. **1**, 365 (1968). [19]J. Brian and A. Mitchell, “分子离子的解离复合,” Phys. Rep. **186**, 215–248 (1990). [20]U. Aslam, V. G. Rao, S. Chavez, and S. Linic, “等离激元金属纳米结构上太阳能向化学能的催化转化,” Nat. Catal. **1**, 656–665 (2018). [21]J. M. P. Martirez, J. L. Bao, and E. A. Carter, “等离激元诱导催化的第一性原理洞见,” Annu. Rev. Phys. Chem. **72**, 99–119 (2021). [22]B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, “低能（3至20电子伏特）电子诱导DNA链断裂的共振形成,” Science **287**, 1658–1660 (2000). [23]T. J. Millar, C. Walsh, and T. A. Field, “太空中的负离子,” Chem. Rev. **117**, 1765–1795 (2017). [24]J. D. Gorfinkiel, “电子与分子及分子团簇的碰撞,” Eur. Phys. J. D **74**, 51 (2020). [25]N. Moiseyev,非厄米量子力学（剑桥大学出版社，2011）。

[26]T.-C. Jagau、K. B. Bravaya 和 A. I. Krylov，《将束缚态量子化学拓展至电子共振》，《物理化学年度评论》68，525–553（2017）。[27]T.-C. Jagau，《电子共振理论：基本原理与最新进展》，《化学通讯》58，5205–5224（2022）。[28]J. Aguilar 和 J. M. Combes，《一类用于单体薛定谔哈密顿量的解析摄动》，《数学物理通讯》22，269–279（1971）。[29]E. Balslev 和 J. M. Combes，《具有伸缩解析相互作用的多体薛定谔算符的谱性质》，《数学物理通讯》22，280–294（1971）。[30]B. Simon，《二次型技术与Balslev-Combes定理》，《数学物理通讯》27，1–9（1972）。[31]N. Moiseyev 和 C. Corcoran，《使用复缩放方法研究H_2 和H_2^-的自电离态》，《物理评论A》20，814–817（1979）。[32]N. Moiseyev，《共振量子理论：通过复数缩放计算能量、宽度和截面》，《物理报告》302，212–293（1998）。[33]K. B. Bravaya、D. Zuev、E. Epifanovsky 和 A. I. Krylov，《用于自电离激发态的复缩放运动方程耦合簇单激发和双激发方法：理论、实现与实例》，《化学物理学杂志》138，124106（2013）。[34]G. Jolicard 和 E. J. Austin，《用于预测共振能级的光学势稳定化方法》，《化学物理快报》121，106–110（1985）。[35]U. V. Riss 和 H.-D. Meyer，《使用复吸收势方法计算共振能量和宽度》，《物理学杂志B》26，4503–4536（1993）。[36]D. Zuev、T.-C. Jagau、K. B. Bravaya、E. Epifanovsky、Y. Shao、E. Sundstrom、M. Head-Gordon 和 A. I. Krylov，《EOM-CC方法族中的复吸收势：理论、实现与基准测试》，《化学物理学杂志》141，024102（2014）。[37]T.-C. Jagau、D. Zuev、K. B. Bravaya、E. Epifanovsky 和 A. I. Krylov，《重新审视共振与复吸收势：基于密度矩阵的方法》，《物理化学快报》5，310–315（2014）。[38]T.-C. Jagau 和 A. I. Krylov，《复吸收势运动方程耦合簇方法为分子共振提供平滑且内部一致的势能面和寿命》，《物理化学快报》5，3078–3085（2014）。[39]C. W. McCurdy 和 T. N. Rescigno，《将复基函数方法拓展至分子共振》，《物理评论快报》41，1364–1368（1978）。[40]A. F. White、M. Head-Gordon 和 C. W. McCurdy，《重新探讨复基函数：在静态交换近似下的实现及其在四氟化碳和芳香族含氮杂环中的应用》，《化学物理学杂志》142，054103（2015）。[41]A. F. White、C. W. McCurdy 和 M. Head-Gordon，《受限与非受限非厄米 Hartree-Fock：理论、实践考量及其在亚稳态分子负离子中的应用》，《化学物理学杂志》143，074103（2015）。[42]A. F. White、E. Epifanovsky、C. W. McCurdy 和 M. Head-Gordon，《用于电子-分子散射中共振态的复基函数二阶Møller-Plesset方法和耦合簇单激发双激发方法》，《化学物理学杂志》146，234107（2017）。[43]T. Sommerfeld 和 R. Santra，《执行暂态阴离子CAP/CI计算的高效方法》，《国际量子化学杂志》82，218–226（2001）。[44]R. Santra 和 L. S. Cederbaum，《用于研究分子电子共振态的高效计算技术组合》，《化学物理学杂志》115，6853–6861（2001）。[45]J. R. Gayvert 和 K. B. Bravaya，《用于电子共振的投影CAP-EOM-CCSD方法》，《化学物理学杂志》156，094108（2022）。[46]T. Sommerfeld 和 M. Ehara，《采用Voronoi等值面完美包覆分子的复吸收势》，《化学理论与计算杂志》11，4627–4633（2015）。[47]C. Utku、G. P. Paran 和 T.-C. Jagau，《用于电子共振的复能量二阶近似耦合簇方法》，《化学物理学杂志》163，244103（2025）。[48]J. A. Gyamfi 和 T.-C. Jagau，《一种优化复吸收势以计算共振能量和宽度的新策略》，《化学理论与计算杂志》20，1096–1107（2024）。[49]A. Sanov，“如何选择更好的盒子：阴离子共振态的复吸收势优化”，《物理化学杂志 A》**130**，2112–2125（2026年）。[50]E. Epifanovsky，A. T. B. Gilbert，X. Feng，J. Lee，Y. Mao，N. Mardirossian，P. Pokhilko，A. F. White，M. P. Coons，A. L. Dempwolff，Z. Gan，D. Hait，P. R. Horn，L. D. Jacobson，I. Kaliman，J. Kussmann，A. W. Lange，K. U. Lao，D. S. Levine，J. Liu，S. C. McKenzie，A. F. Morrison，K. D. Nanda，F. Plasser，D. R. Rehn，M. L. Vidal，Z.-Q. You，Y. Zhu，B. Alam，B. J. Albrecht，A. Aldossary，E. Alguire，J. H. Andersen，V. Athavale，D. Bar- ton，K. Begam，A. Behn，N. Bellonzi，Y. A. Bernard，E. J. Berquist，H. G. A. Burton，A. Carreras，K. Carter-Fenk，R. Chakraborty，A. D. Chien，K. D. Closser，V. Cofer-Shabica，S. Dasgupta，M. de Wergifosse，J. Deng，M. Diedenhofen，H. Do，S. Ehlert，P.-T. Fang，S. Fatehi，Q. Feng，T. Friedhoff，J. Gayvert，Q. Ge，G. Gidofalvi，M. Goldey，J. Gomes，C. E. González-Espinoza，S. Gulania，A. O. Gunina，M. W. D. Hanson- Heine，P. H. P. Harbach，A. Hauser，M. F. Herbst，M. Hernández Vera，M. Hodecker，Z. C. Holden，S. Houck，X. Huang，K. Hui，B. C. Huynh，M. Ivanov，Á. Jász，H. Ji，H. Jiang，B. Kaduk，S. Kähler，K. Khistyaev，J. Kim，G. Kis，P. Klunzinger，Z. Koczor-Benda，J. H. Koh，D. Kosenkov，L. Koulias，T. Kowalczyk，C. M. Krauter，K. Kue，A. Kunitsa，T. Kus，I. Ladjánszki，A. Landau，K. V. Lawler，D. Lefrancois，S. Lehtola，R. R. Li，Y.-P. Li，J. Liang，M. Liebenthal，H.-H. Lin，Y.-S. Lin，F. Liu，K.-Y. Liu，M. Loipersberger，A. Luenser，A. Manjanath，P. Manohar，E. Man- soor，S. F. Manzer，S.-P. Mao，A. V. Marenich，T. Markovich，S. Ma- son，S. A. Maurer，P. F. McLaughlin，M. F. S. J. Menger，J.-M. Mewes，S. A. Mewes，P. Morgante，J. W. Mullinax，K. J. Oosterbaan，G. Paran，A. C. Paul，S. K. Paul，F. Pavošević，Z. Pei，S. Prager，E. I. Proynov，Á. Rák，E. Ramos-Cordoba，B. Rana，A. E. Rask，A. Rettig，R. M. Richard，F. Rob，E. Rossomme，T. Scheele，M. Scheurer，M. Schneider，N. Ser- gueev，S. M. Sharada，W. Skomorowski，D. W. Small，C. J. Stein，Y.-C. Su，E. J. Sundstrom，Z. Tao，J. Thirman，G. J. Tornai，T. Tsuchimochi，N. M. Tubman，S. P. Veccham，O. Vydrov，J. Wenzel，J. Witte，A. Yamada，K. Yao，S. Yeganeh，S. R. Yost，A. Zech，I. Y. Zhang，X. Zhang，Y. Zhang，D. Zuev，A. Aspuru-Guzik，A. T. Bell，N. A. Besley，K. B. Bravaya，B. R. Brooks，D. Casanova，J.-D. Chai，S. Coriani，C. J. Cramer，G. Cserey，A. E. DePrince，R. A. DiStasio，A. Dreuw，B. D. Dunietz，T. R. Furlani，W. A. Goddard，S. Hammes-Schiffer，T. Head-Gordon，W. J. Hehre，C.-P. Hsu，T.-C. Jagau，Y. Jung，A. Klamt，J. Kong，D. S. Lambrecht，W. Liang，N. J. Mayhall，C. W. McCurdy，J. B. Neaton，C. Ochsenfeld，J. A. Parkhill，R. Peverati，V. A. Rassolov，Y. Shao，L. V. Slipchenko，T. Stauch，R. P. Steele，J. E. Subotnik，A. J. W. Thom，A. Tkatchenko，D. G. Truhlar，T. Van Voorhis，T. A. Wesolowski，K. B. Whaley，H. L. Woodcock，P. M. Zimmer- man，S. Faraji，P. M. W. Gill，M. Head-Gordon，J. M. Herbert和A. I. Krylov，“量子化学前沿领域的软件：Q-Chem 5软件包进展综述”，《化学物理学杂志》**155**，084801（2021年）。[51]P. Pulay，“多原子分子中力常数和平衡几何构型的从头算”，《分子物理学》**17**，197–204（1969年）。[52]A. C. Scheiner，G. E. Scuseria，J. E. Rice，T. J. Lee和H. F. Schaefer III，“单、双激发耦合簇（CCSD）波函数的能量梯度解析计算：理论与应用”，《化学物理学杂志》**87**，5361–5373（1987年）。[53]J. Gauss，J. F. Stanton和R. J. Bartlett，“耦合簇开壳层解析梯度：能量梯度计算中直接积方法的实现”，《化学物理学杂志》**95**，2623–2638（1991年）。[54]J. F. Stanton，“激发态势能面的多体方法。一、运动方程耦合簇方法能量梯度的一般理论”，《化学物理学杂志》**99**，8840–8847（1993年）。[55]J. F. Stanton和J. Gauss，“运动方程耦合簇方法描述的电离态的解析能量导数”，《化学物理学杂志》**101**，8938–8944（1994年）。[56]Z. Benda和T.-C. Jagau，“通信：复吸收势运动方程耦合簇方法的解析梯度”，《化学物理学杂志》**146**，031101（2017年）。[57]S. Mondal和K. B. Bravaya，“复势能面的解析核梯度：投影复吸收势方法”，《化学理论与计算杂志》**21**，5986–5996（2025年）。[58]Z. Benda、K. Rickmeyer和T.-C. Jagau，“暂态阴离子的结构优化”，《化学理论与计算杂志》**14**，3468–3478（2018年）。

[59]Z. Benda和T.-C. Jagau，“理解共振电子附着后的过程：阴离子与中性势能面之间的最低能量交叉点”，《化学理论与计算杂志》14，4216 4223 2018–（）。[60]Z. Benda和T.-C. Jagau，“在多维复值势能面上定位例外点”，《物理化学快报》9，6978 6984 2018–（）。[61]J. A. Gyamfi和T.-C. Jagau，“利用复吸收势对暂态阴离子进行从头算分子动力学模拟”，《物理化学快报》13，8477 8483 2022–（）。[62] K. Chatterjee、Z. Koczor-Benda、X. Feng、A. I. Krylov和T.-C. Jagau，“在复吸收势运动方程耦合簇方法中解析计算非绝热耦合”，《化学理论与计算杂志》19，5821–5834（2023年）。[63]N. Moiseyev、P. Certain和F. Weinhold，“复旋转哈密顿量的共振性质”，《分子物理学》36，1613–1630（1978年）。[64]我们强调，此表达式中有效双粒子密度矩阵采用正体 Γ，以便将其与衰变宽度 *Γ*区分开来。[65]T. Helgaker和P. Jørgensen，“分子电子结构理论中几何导数的解析计算”，载于《量子化学进展》第19卷，由P.-O. Löwdin编（学术出版社，1988年），第183–245页。[66]P. Jørgensen和T. Helgaker，“莫勒–普莱塞特能量导数”，《化学物理学杂志》89，1560–1570（1988年）。[67]N. Moiseyev，“在自电离分子势能面上运动的原子核所受的力”，《化学物理学杂志》146，024101（2017年）。[68]S. F. Boys，“电子波函数。一、适用于任意分子系统定态的一般计算方法”，《伦敦皇家学会会刊：A辑》200，542–554（1950年）。[69]L. E. McMurchie和E. R. Davidson，“笛卡尔高斯函数上的单电子和双电子积分”，《计算物理学杂志》26，218–231（1978年）。[70]S. Obara和A. Saika，“笛卡尔高斯函数上分子积分的高效递归计算”，《化学物理学杂志》84，3963–3974（1986年）。[71]M. Head-Gordon和J. A. Pople，“利用递推关系计算双电子高斯积分及其积分导数的方法”，《化学物理学杂志》89，5777–5786（1988年）。[72]B. Gao、A. J. Thorvaldsen和K. Ruud，“GEN1INT：计算高斯基函数上的单电子积分及其几何导数的统一程序”，《国际量子化学杂志》111，858–872（2011年）。[73]H. Taketa、S. Huzinaga和K. O-ohata，“分子积分的高斯展开方法”，《日本物理学会杂志》21，2313–2324（1966年）。[74]T. Petersson和B. Hellsing，“电子结构计算中基于高斯轨道的矩阵元的详细推导”，《欧洲物理学杂志》31，37 2009（）。[75]M. Nooijen和R. J. Bartlett，“用于电子附着的运动方程耦合簇方法”，《化学物理学杂志》102，3629–3647（1995年）。[76]E. Epifanovsky、M. Wormit、T. Ku´s、A. Landau、D. Zuev、K. Khistyaev、P. Manohar、I. Kaliman、A. Dreuw和A. I. Krylov，“利用通用分块张量库实现高性能电子结构计算的高精度相关方法新实现”，《计算化学杂志》34，2293 2309 2013–（）。[77]L. S. Cederbaum、W. Domcke和J. Schirmer，“芯空穴的多体理论”，《物理评论A》22，206–222（1980年）。[78]S. Coriani和H. Koch，“通信：芯价分离耦合簇框架下的X射线吸收谱和芯电离势”，《化学物理学杂志》143，181103（2015年）。[79]F. Frati、F. de Groot、J. Cerezo、F. Santoro、L. Cheng、R. Faber和S. Coriani，“甲醛衍生物氧、碳和氟K边X射线吸收谱的耦合簇研究”，《化学物理学杂志》151，064107（2019年）。[80]D. A. Matthews、L. Cheng、M. E. Harding、F. Lipparini、S. Stopkowicz、T.-C. Jagau、P. G. Szalay、J. Gauss和J. F. Stanton，“用于计算化学的耦合簇技术：CFOUR程序包”，《化学物理学杂志》152，214108（2020年）。[81] T. H. Dunning，“相关分子计算所用的高斯基组。一、硼至氖和氢原子”，《化学物理学杂志》90，1007–1023（1989年）。[82]R. A. Kendall、T. H. Dunning 和 R. J. Harrison，《重新研究第一周期原子的电子亲和能：系统基组与波函数》，《化学物理学杂志》96，6796–6806（1992年）。[83]D. E. Woon 和 T. H. Dunning，《用于相关分子计算的高斯基组。V. 硼至氖的核价基组》，《化学物理学杂志》103，4572–4585（1995年）。[84]F. Matz 和 T.-C. Jagau，《基于复变量耦合簇理论的分子俄歇衰变率》，《化学物理学杂志》156，114117（2022年）。[85]J. F. Stanton 和 J. Gauss，《高阶多体微扰理论与耦合簇理论中的解析二阶导数：计算考量与应用》，《国际物理化学评论》19，61–95（2000年）。[86]J. Gauss，《分子性质》，载于《量子化学的现代方法与算法》，NIC Series，第3卷，J. Grotendorst 编（约翰·冯·诺伊曼计算研究所，德国于利希，2000年），第2版，第541–592页。[87]R. E. Moorby、V. Parravicini、M. Alessio 和 T.-C. Jagau，《束缚电子态中 s 波散射的特征》，Phys. Chem. Chem. Phys. 26，6532–6539（2024年）。[88]R. E. Moorby、M. Mukherjee、C. Utku、T.-C. Jagau 和 A. I. Krylov，《重新审视 s 波散射的特征：对称性与玻恩–奥本海默近似的失效》，J. Phys. Chem. A 130，4745–4758（2026年）。[89]P. D. Burrow 和 J. A. Michejda，《甲醛电子亲和能的电子透射研究》，Chem. Phys. Lett. 42，223–226（1976年）。[90]L. Sanche 和 G. J. Schulz，《电子透射谱学：三原子分子和烃中的共振》，《化学物理学杂志》58，479–493（1973年）。[91]P. D. Burrow 和 K. D. Jordan，《关于乙烯和1,3-丁二烯的电子亲和能》，Chem. Phys. Lett. 36，594–598（1975年）。[92]K. Aflatooni、B. Hitt、G. A. Gallup 和 P. D. Burrow，《若干氨基酸的暂态负离子态》，《化学物理学杂志》115，6489–6494（2001年）。[93]M. Tronc、M. Allan 和 F. Edard，载于《第十五届ICPEAC论文摘要集》（北荷兰出版社，阿姆斯特丹，1987年），第335页。[94]D. Shirley，《原子弛豫和原子外弛豫对原子结合能的影响》，Chem. Phys. Lett. 16，220–225（1972年）。[95]R. Sankari、M. Ehara、H. Nakatsuji、Y. Senba、K. Hosokawa、H. Yoshida、A. De Fanis、Y. Tamenori、S. Aksela 和 K. Ueda，《水的振动分辨 O 1s 光电子能谱》，Chem. Phys. Lett. 380，647–653（2003年）。[96]K. Kuramoto、M. Ehara、H. Nakatsuji、M. Kitajima、H. Tanaka、A. De Fanis、Y. Tamenori 和 K. Ueda，《含卫星峰的甲醛 C 1s 和 O 1s 光电子能谱：理论与实验》，J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 142，253–259（2005年）。[97]A. De Fanis、D. A. Mistrov、M. Kitajima、M. Hoshino、H. Shindo、T. Tanaka、H. Tanaka、Y. Tamenori、A. A. Pavlychev 和 K. Ueda，《形状共振区甲醛 C 1s 光电子发射中的振动效应》，Phys. Rev. A 71，052510（2005年）。[98]A. Hitchcock 和 C. Brion，《2.5 keV电子碰撞激发 C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 和 C_6H_6 的碳K壳层》，J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 10，317–330（1977年）。[99]B. Kempgens、A. Kivimäki、B. Itchkawitz、H. Köppe、M. Schmidbauer、M. Neeb、K. Maier、J. Feldhaus 和 A. Bradshaw，《高分辨芯能级光电子能谱中的阈值现象：乙烯分子》，J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 93，39–48（1998年）。[100]R. D. Molloy 和 J. H. Eland，《甲苯的双光电离》，Chem. Phys. Lett. 421，31–35（2006年）。[101]J. H. Eland，《苯、萘和蒽的双阳离子谱》，Chem. Phys. 345，82–86（2008年）。[102]A. S. Sandhu、E. Gagnon、R. Santra、V. Sharma、W. Li、P. Ho、P. Ranitovic、C. L. Cocke、M. M. Murnane 和 H. C. Kapteyn，《观测软X射线诱导 O_2 解离过程中电子 Feshbach 共振态的形成》，Science 322，1081–1085（2008年）。[103]V. D. Ideböhn、A. Gloriod、R. J. Squibb、A. H. Roos、N. R. Behera、I. Kanungo、E. Gustafsson、S. Gällblad、S. Berglund、E. Olsson、M. M. Al-Mogren、G. Öhrwall、G. Nyman、J. M. Dyke、J. H. D. Eland、M. Hochlaf 和 R. Feifel，《臭氧的单光子双电离：实验与理论》，Sci. Rep. 16，26361（2026年）。[104]L. Schepens，《仅由轻元素构成的分子中的超俄歇-克罗尼希衰变》，硕士论文，鲁汶大学，比利时鲁汶（2026年）。

[105]L. S. Cederbaum、P. Campos、F. Tarantelli 和 A. Sgamellotti，《俄歇谱中的能带形状与振动结构：理论及其在一氧化碳中的应用》，《化学物理学杂志》**95**，6634–6644（1991年）。

[106]S. Camps、C. Utku、J. Creutzberg 和 T.-C. Jagau，“采用恒等分解近似的复变量运动方程耦合簇单双激发理论”，《物理化学杂志 A》**129**，4798–4811（2025年）。