

01

Релятивистские расчеты потенциальных энергий низколежащих электронных состояний и дипольных моментов переходов радикала ОН

© Д.П. Усов¹, Н.К. Дулаев¹, А.В. Столяров², Ю.С. Кожедуб¹, И.И. Тупицын¹, В.М. Шабаев^{1,3}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр „Курчатовский Институт“ — Петербургский институт ядерной физики,
Гатчина, Ленинградская область, Россия

e-mail: st054876@student.spbu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2024 г.

В окончательной редакции 15.11.2024 г.

Принята к публикации 25.11.2024 г.

Релятивистский расчет молекулярных свойств низколежащих электронных состояний радикала ОН выполнен с использованием различных неэмпирических методов квантовой химии. В результате исследования получены кривые потенциальной энергии для электронных состояний в широком диапазоне межъядерных расстояний, сходящихся к трем нижшим диссоциационным пределам радикала ОН. Для основного состояния установлены зависимости релятивистских поправок, вклада Гаунта, величины спин-орбитального расщепления и квантово-электродинамической поправки к полной энергии от межъядерного расстояния. Дополнительно была рассчитана кривая дипольного момента основного состояния в широком диапазоне межъядерных расстояний. Для электронных состояний, асимптотически приближающихся к первому диссоциационному пределу, вычислены кривые дипольных моментов переходов в основное состояние, включая спин-запрещенные переходы. Полученные результаты важны для исследования процессов формирования молекулы гидроксила в условиях межзвездной среды.

Ключевые слова: релятивистские эффекты, корреляционные эффекты, квантово-электродинамические поправки, гидроксил ОН.

DOI: 10.61011/OS.2024.11.59506.7347-24

Введение

Исследование свободного радикала гидроксила (молекулы ОН) играет важную роль в различных областях современной молекулярной физики и физической химии. Интенсивные колебательно-вращательные переходы в основном $X^2\Pi$ электронном состоянии радикала ОН являются основным источником собственного излучения атмосферы Земли [1–3]. Гидроксил активно участвует в химических процессах, влияющих на плотность озонового слоя [4,5]. Являясь сильным окислителем, молекула ОН играет существенную роль в механизмах горения [6]. Молекула ОН является также важной компонентной разнообразных астрохимических превращений. Анализ спектральных линий ОН дает возможность определять содержание кислорода в звездах, включая Солнце [7–9]. Молекула гидроксила одной из первых была обнаружена в межзвездной среде [10,11], а также в атмосфере других планет внесолнечной системы [12].

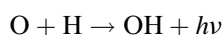
В литературе накопилось большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ по изучению структуры и динамики молекулы ОН в широком интервале ее электронно-колебательно-вращательного возбуждения. Наиболее полные данные имеются по

основному $X^2\Pi$ и первому возбужденному $A^2\Sigma^+$ дублетным состояниям [13–22]. Также, имеются неэмпирические расчеты энергий следующих возбужденных дублетных и кватертных состояний [23–32], сходящихся к первым трем диссоциационным пределам молекулы (рис. 1). Помимо кривых потенциальной энергии, в работах [14–19,25,28,29] исследовались дипольные моменты различных состояний молекулы гидроксила. В подавляющем большинстве опубликованных работ использовалось либо полностью нерелятивистское, либо скалярно-релятивистское приближение, а учет электронной корреляции осуществлялся в рамках метода многоссылочного конфигурационного взаимодействия (Multi-Reference Configuration Interaction, MRCI).

Для описания спектрально измеряемых интенсивностей оптических переходов и радиационных времен жизни молекулы ОН в широком интервале колебательных и вращательных квантовых чисел необходимо знать кривые зависимости собственных дипольных моментов электронных состояний, а также функции дипольных моментов электронных переходов (включая и запрещенные по спину) в широком интервале межъядерных расстояний. В работах [16,19,22,25] изучался собственный

дипольный момент основного электронного состояния и дипольный момент наиболее часто наблюдаемого эмиссионного перехода $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$. В работе [29] дополнительно представлены спин-разрешенные дипольные моменты переходов между основным и рядом наиболее значимых низколежащих электронных термов молекулы ОН.

Для реалистичного моделирования преддиссоциационных (безызлучательных) и фотодиссоциационных (оптических) свойств электронно-возбужденных состояний молекулы ОН крайне важна прецизионная информация о потенциальных кривых отталкивательных (точнее, слабосвязанных) дублетных и квартетных состояний, сходящихся к основному диссоциационному пределу [32], (рис. 1). Эти так называемые „темновые“ („dark“) состояния, как правило, индивидуально не участвуют в подавляющем большинстве наблюдаемых оптических переходов из-за запрета по спину, поэтому эмпирическая информация о них может быть получена только косвенным образом, что делает результаты прямых неэмпирических расчетов электронной структуры особенно ценными. Кроме того, именно эти отталкивательные „темновые“ состояния отвечают за процессы радиационной ассоциации и радиационного охлаждения, происходящие в космологическом масштабе времени при бинарном столкновении изолированных атомов кислорода и водорода в сильно разреженной межзвездной среде:



Для корректной оценки скоростей данных крайне медленных процессов также необходимы кривые дипольного момента соответствующих спин-запрещенных переходов, которые могут быть адекватно получены только в рамках строгих релятивистских методов квантовой механики.

Таким образом, данная работа была направлена на проведение систематических релятивистских расчетов энергий, собственных дипольных моментов и дипольных моментов переходов основного и ряда низколежащих возбужденных электронных состояний молекулы ОН в широком диапазоне межъядерных расстояний. Для высокоточных расчетов основного состояния в области минимума потенциальной энергии использовался односсылочный метод связанных кластеров, точно учитывающий возбуждения вплоть до третьего порядка включительно (CCSDT). Исходя из экспериментальной величины спин-орбитального расщепления в спектре атома кислорода в основном состоянии $O(^3P)$, следует ожидать, что усредненная величина спин-орбитального эффекта в молекуле гидроксила должна быть на уровне $100\text{--}150\text{ см}^{-1}$, что сопоставимо с неопределенностью вычисления энергии корреляции методом CCSDT и делает дорогостоящие релятивистские расчеты вполне оправданными. Для расчета кривых потенциальной энергии и дипольного момента основного и возбужденных состояний, а также спин-разрешенных и спин-запрещенных дипольных моментов переходов использовался метод MRCI с учетом

однократных и двухкратных возбуждений с добавлением поправки Девидсона, реализованный в программе DIRAC [33]. В работе также была исследована зависимость квантово-электродинамических (КЭД) поправок к энергии основного состояния молекулы ОН как функции межъядерного расстояния. Вычисления проводились методом модельного КЭД оператора QEDMOD [34] в рамках метода MRCI, построенного в базе орбиталей Дирака-Фока-Штурма (Multi-Reference Configuration Interaction in the basis of the Dirac-Fock-Sturm orbitals, MRCI-DFS [35–37]). Ранее метод MRCI-DFS был успешно апробирован в расчетах электронной структуры молекул CO [38] и CN [39]

Детали расчета

Метод связанных кластеров

Релятивистские расчеты масс-инвариантной борн-оппенгеймеровской (БО) кривой и функции собственного дипольного момента для нижней $^2\Pi_{\Omega=3/2}$ компоненты основного электронного состояния $X^2\Pi$ молекулы ОН (напомним, что основное состояние ОН имеет так называемый „обращенный“ мультиплет) проводились односсылочным методом связанных кластеров (СС) с включением однократных, двухкратных и трехкратных кластерных амплитуд, при этом трехкратные возбуждения учитывались как по многочастичной теории возмущений (CCSD(T)), так и точным непертурбативным способом (CCSDT). Для построения одноэлектронного базиса использовался метод Дирака–Хартри–Фока (DHF) с релятивистским четырехкомпонентным гамильтонианом Дирака–Кулона, реализованный в программе DIRAC. Расчеты методом связанных кластеров проводились также в пакете EXP-T [40], предоставляющем возможность полного учета трехкратных кластерных амплитуд. Собственный дипольный момент рассчитывался методом конечного поля со значениями напряженности ± 0.0001 а.у.

В СС вычислениях были использованы стандартные корреляционно ориентированные базисные наборы примитивных гауссовых функций aug-cc-pVnZ с кординальным числом $n = 5$ и 6 [41]. В корреляционных расчетах методами CCSD и CCSD(T) явно учитывались все 9 электронов с включением виртуальных орбиталей с энергией вплоть до 300 а.у. Дополнительный расчет с базисом aug-cc-pV5Z показал вклад от учета виртуальных орбиталей от 300 до 10000 а.у. в кривую энергии на уровне 5 см^{-1} , а в кривую дипольного момента — на уровне 10^{-4} D в доступном диапазоне межъядерных расстояний. Поправка на полный вклад трехкратных кластерных амплитуд относительно их пертурбативного учета определялась как разница между результатами CCSDT и CCSD(T) расчетов на базисах cc-pVnZ ($n = 5, 6$) с корреляцией 7 электронов и учетом виртуальных орбиталей до 30 а.у. Для получения итоговых значений CCSDT соответствующая поправка

добавлялась к результатам систематических вычислений методом CCSD(T).

Результаты расчетов корреляционной энергии $E_{\text{corr}}(n)$ были экстраполированы к бесконечному базисному набору (CBS) $E_{\text{corr}}^{\text{CBS}}$ по следующей формуле с $n = 5, 6$:

$$E_{\text{corr}}(n) = E_{\text{corr}}^{\text{CBS}} + \frac{A}{n^3}. \quad (1)$$

Данная формула также использовалась и при экстраполяции значений собственного дипольного момента к бесконечному базису. Погрешность расчета, связанная с неполнотой базисного набора, оценивалась как разница между результатами, соответствующими экстраполяции к CBS и базису с $n = 6$.

Релятивистские поправки к энергии и дипольному моменту определялись как разница между результатами расчетов с гамильтонианом Дирака-Кулона и нерелятивистским гамильтонианом Шредингера, полученными с использованием одинакового базисного набора. Для наиболее полного учета релятивистских эффектов была вычислена релятивистская поправка на межэлектронное взаимодействие в приближении оператора Гаунта V^{G} :

$$V_{ij}^{\text{G}} = -\frac{(\alpha_i \cdot \alpha_j)}{r_{ij}}. \quad (2)$$

Оператор был включен в расчет на уровне метода DHF с использованием двухкомпонентного молекулярного гамильтониана среднего поля H^{X2Cmmf} [42] и базиса aug-cc-pV5Z. Данная поправка к энергии рассчитывалась как разница между энергией с включением взаимодействия Гаунта и без него. Величина спин-орбитального расщепления рассчитывалась как разность энергий $X^2\Pi_{3/2}$ и $X^2\Pi_{1/2}$ термов, полученных с использованием базиса aug-cc-pV5Z.

Метод конфигурационного взаимодействия программы DIRAC

При расчете методом MRCI в программе DIRAC был использован стандартный базисный набор гауссовых функций aug-cc-pCV5Z. В качестве гамильтониана молекулярной системы был взят четырехкомпонентный гамильтониан Дирака-Кулона. На первом этапе расчета были получены орбитали Дирака-Фока, при этом неспаренный электрон на орбитали $2p\pi$ был усреднен по четырем спин-орбиталям $2p\pi$ и $2p\sigma^*$ для дальнейшего лучшего воспроизведения возбужденных уровней. На следующем этапе MRCI при построении ссылочного пространства рассматривались конфигурации, образованные всевозможным расселением всех 9 электронов по 7 нижним орбиталям. При построении матрицы MRCI были учтены одно- и двукратные возбуждения из полученных ссылочных конфигураций в пространство активных и виртуальных орбиталей. Выбор числа виртуальных орбиталей для CI является нетривиальной задачей, поскольку в модуле KRCI программы DIRAC

при взятии высоких по энергии орбиталей процесс диагонализации матрицы CI перестает сходиться. Путем численных экспериментов было установлено, что для молекулы OH в качестве виртуального базисного набора можно взять 190 орбиталей, при этом процедура поиска нижних собственных значений матрицы CI будет удовлетворительно сходиться.

При выполнении расчетов методом MRCI с одно- и двукратными возбуждениями, может оказаться необходимым учет так называемых поправок типа Девидсона [43], позволяющих *a posteriori* частично учесть вклад трех- и четырехкратных возбуждений. Хотя DIRAC имеет встроенную возможность вычисления поправок Девидсона [44], к сожалению на данный момент соответствующий модуль программы работает не идеально. Поэтому, в настоящей работе ко всем расчетам применялась собственная процедура получения поправок Девидсона. Для этого дополнительно к стандартному расчету необходимо провести расчет, где в качестве базисных детерминантов используются только ссылочные конфигурации стандартного расчета, т.е. full-CI в базисе орбиталей, из которых строится ссылочное пространство стандартного расчета. Тогда поправки Девидсона можно получить по формуле [45]

$$\Delta E = \frac{(N-2)(N-3)}{N(N-1)} \frac{1 - \sum_{j \in \text{ref}} |c_j|^2}{\sum_{j \in \text{ref}} |c_j|^2} \times (E_{\text{MRCI-SD}} - E_{\text{Full-CI-ref}}), \quad (3)$$

где $E_{\text{MRCI-SD}}$ и $E_{\text{Full-CI-ref}}$ — энергии, полученные в стандартном и дополнительном расчете, соответственно, $\sum_{j \in \text{ref}} |c_j|^2$ — сумма квадратов коэффициентов ссылочных конфигураций в CI разложении волновой функции стандартного расчета, N — число скоррелированных электронов.

В рамках метода MRCI дипольный момент может быть вычислен двумя способами. Первый способ заключается в вычислении матричного элемента оператора дипольного момента на волновых функциях CI. Альтернативный подход основан на методе конечного поля и позволяет дополнительно учесть поправки Девидсона, поэтому считается более точным. Однако необходимо тщательно контролировать точность вычисления производной энергии по полю. Если дипольный момент сильно меняется в зависимости от межъядерного расстояния или его значение близко к нулю, то использование первого способа является предпочтительным.

Метод конфигурационного взаимодействия в базисе орбиталей Дирака-Фока-Штурма

Метод MRCI-DFS в применении к двухатомным молекулам был подробно описан в работах [38,39]. В методе MRCI-DFS многоэлектронная волновая функция молекулы с определенным значением проекции Ω полного углового момента на межъядерную ось строится

в виде линейной комбинации детерминантов Слэтера, состоящих из одноэлектронных молекулярных орбиталей, полученных в ходе решения двухцентровых уравнений Дирака-Фока. Молекулярные орбитали строятся в базе одноцентровых орбиталей Дирака-Фока-Штурма (ДФШ). Орбитали ДФШ строятся отдельно для каждого атома в ходе решения уравнений ДФШ.

КЭД поправки к полной энергии молекулы ОН были получены с помощью метода модельного КЭД оператора [34]. При вычислении КЭД поправок модельный оператор добавляется в гамильтониан на этапе построения базиса ДФШ, при решении молекулярных уравнений ДФ, а также при вычислении матрицы CI.

Результаты и обсуждение

Функции потенциальной энергии

В настоящей работе методом MRCI программы DIRAC были получены кривые потенциальной энергии основного и некоторых возбужденных состояний в широкой области межъядерных расстояний $R \in [0.5, 5.0]$ Å. Дополнительно учитывалась поправка Девидсона методом, описанным в предыдущем разделе. При диагонализации матрицы CI вычислялись энергии 8 низших состояний с $\Omega = 1/2$, 4 низших состояний с $\Omega = 3/2$ и 2 состояний с $\Omega = 5/2$. Поскольку некоторые уровни с одним значением Ω имеют квази-пересечения в различных точках R_c , номенклатура нерелятивистского термина

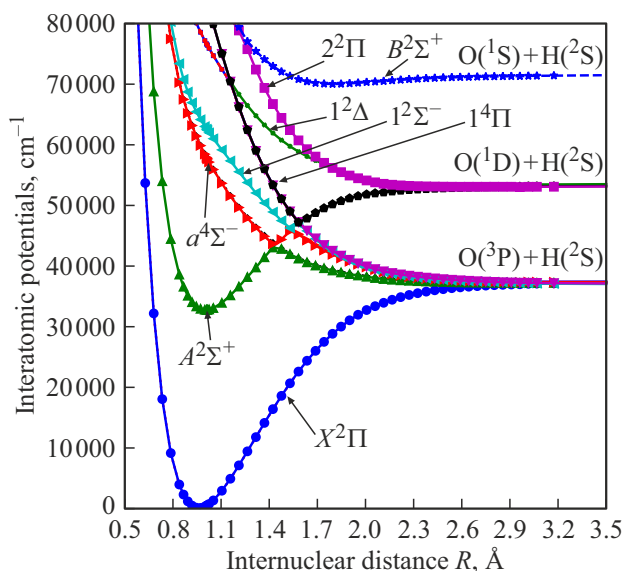


Рис. 1. Релятивистские кривые потенциальной энергии молекулы ОН, полученные в данной работе методом MRCI программы DIRAC. Кривые с определенным цветом и формой точек соответствуют определенному порядковому номеру уровня при диагонализации матрицы CI. Дополнительно на рисунке представлены обозначения нерелятивистских термов молекулы, которые можно соотнести с данными релятивистскими кривыми.

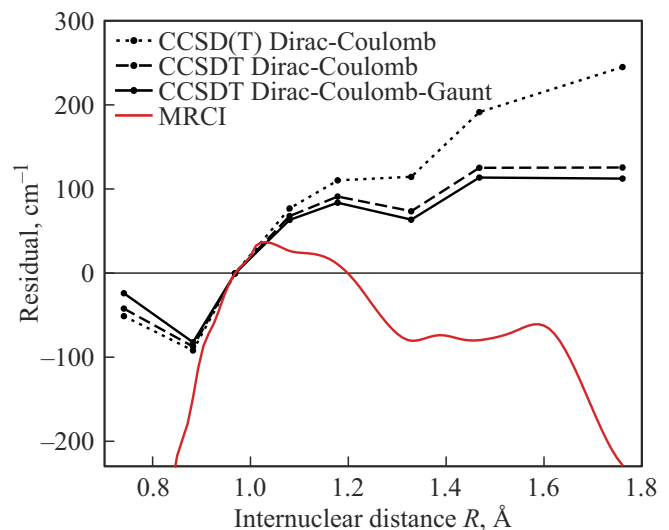


Рис. 2. Потенциальная энергия основного состояния $X^2\Pi_{3/2}$ молекулы ОН, полученная односылочным методом CC с различным уровнем учета кластерных амплитуд, как с включением взаимодействия Гаунта, так и без него. Значения, полученные методом MRCI без учета Гаунта, также приведены для сравнения. Данные представлены относительно эмпирического потенциала RKR из работы [46] и сдвинуты к нулю в точке, соответствующей равносному межъядерному расстоянию.

конкретного уровня может меняться в зависимости от расстояния. На рис. 1 представлены кривые потенциальной энергии состояний, соответствующих первым трем нерелятивистским диссоциационным пределам. Цвет и форма точек используются для обозначения уровней, которым соответствуют определенные порядковый номер и проекция полного углового момента.

Полученные кривые соотносятся со следующими нерелятивистскими терминами: $X^2\Pi$, $A^2\Sigma^+$, $a^4\Sigma^-$, $1^2\Sigma^-$, $1^4\Pi$, $2^2\Pi$ и $B^2\Sigma^+$ для $\Omega = 1/2$; $X^2\Pi$, $a^4\Sigma^-$, $1^4\Pi$ и $1^2\Delta$ для $\Omega = 3/2$; $1^4\Pi$ и $1^2\Delta$ для $\Omega = 5/2$. При этом, уровень $1^4\Pi$ включает в себя два близких уровня с $\Omega = 1/2$: с $\Lambda = 1$ и $\Sigma = -1/2$ и $\Lambda = -1$ и $\Sigma = 3/2$, а также по одному уровню с $\Omega = 3/2$ и $\Omega = 5/2$.

На рис. 2 представлена разница между энергетическими кривыми основного состояния $X^2\Pi_{3/2}$, полученными в данной работе, и эмпирическими RKR (Rydberg-Klein-Rees) данными из работы [46]. Кривые были сдвинуты к нулю в точке, соответствующей равносному межъядерному расстоянию R_c .

Односылочный метод связанных кластеров позволяет получить результаты для межъядерных расстояний до 1.8 Å. Погрешность вычислений определяется неполнотой базисного набора и оценивается на уровне 50 cm^{-1} . В данном диапазоне межъядерных расстояний отличие метода с полным учетом трехкратных амплитуд от полуэмпирической кривой не превышает 100 cm^{-1} . Метод MRCI дает похожее отличие для расстояний от 0.9 до 1.6 Å, для больших расстояний расхождение с эмпирической кривой резко увеличивается. Такое поведе-

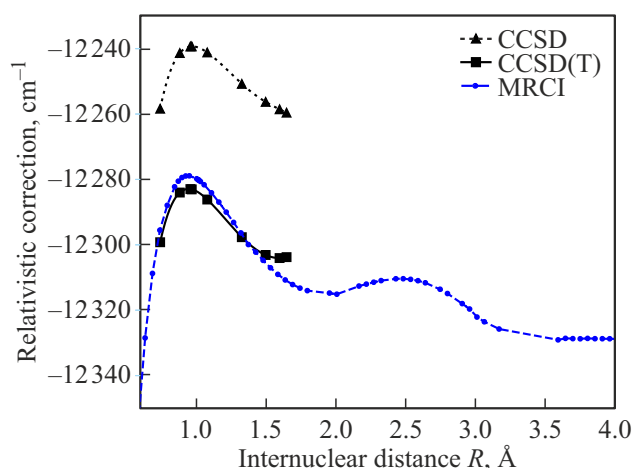


Рис. 3. Релятивистская поправка к потенциальной энергии основного состояния молекулы OH, полученная методами CC и MRCI в рамках гамильтониана Дирака-Кулона.

ние можно объяснить постепенным усилением эффекта смешивания конфигураций. Так, конфигурация $\pi_{1/2}^2\pi_{3/2}^1$, доминирующая при равновесном межъядерном расстоянии с весом более 0.9, к 1.8 Å имеет вес уже порядка 0.7. Определенное улучшение точности расчетов можно достичь, рассматривая возбуждения высших порядков, что видно на примере односсылочного метода связанных кластеров. Различие с эмпирическими данными в районе 1.8 Å для метода CCSD составляет около 1800 cm^{-1} , CCSD(T) — 250 cm^{-1} , а CCSDT — 100 cm^{-1} . При этом, для межъядерных расстояний больше 1.2 Å точность метода с полным учетом трехкратных амплитуд CCSDT падает значительно медленнее, чем в случае пертурбативного подхода CCSD(T).

Релятивистская поправка и вклад взаимодействия Гаунта в кривую потенциальной энергии основного состояния молекулы представлены на рис. 3 и 4. Можно заметить, что вклад Гаунта при равновесном расстоянии имеет значение около 15 cm^{-1} относительно атомного предела, а релятивистский вклад составляет около 50 cm^{-1} . На рис. 5 изображена энергия спин-орбитального расщепления основного состояния молекулы. Учет электронных корреляций практически не влияет на расщепление, в то время как взаимодействие Гаунта приводит к его значительному сдвигу. Само расщепление практически не меняется в представленном диапазоне межъядерных расстояний и составляет 138 cm^{-1} при равновесном расстоянии.

В таблице приведены результаты расчетов равновесного межъядерного расстояния R_e , выполненные односсылочным методом связанных кластеров CC с различными уровнями учета кластерных амплитуд — как с включением взаимодействия Гаунта, так и без него. Включение взаимодействия Гаунта аналогично полному учету трехкратных амплитуд по сравнению с их пертурбативным рассмотрением приводит к увеличению

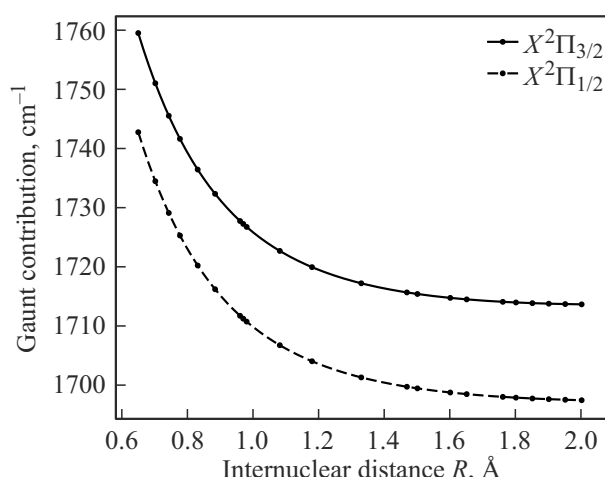


Рис. 4. Релятивистская поправка от вклада Гаунта к потенциальной энергии термов $X^2\Pi_{3/2}$ и $X^2\Pi_{1/2}$ молекулы OH, полученная на уровне метода DHF.

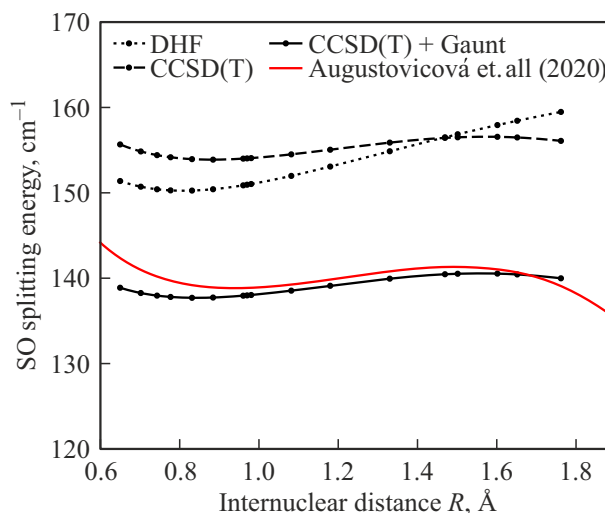


Рис. 5. Спин-орбитальное (SO) расщепление основного состояния $X^2\Pi$ на уровне методов DHF и CCSD(T), а также с учетом вклада Гаунта. Приведено сравнение с полуэмпирической функцией из работы [20].

длины связи молекулы на 0.0002 Å . В то же время экстраполяция к бесконечному базисному набору относительно наибольшего из используемых уменьшает это расстояние на ту же величину. Итоговое значение R_e , равное 0.9694 Å , находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 0.96966 Å [47]. Равновесное расстояние, полученное методом MRCI, составляет 0.9699 Å .

В рамках метода модельного КЭД оператора методом MRCI-DFS была рассчитана величина КЭД поправок к полной электронной энергии молекулы OH в зависимости от межъядерного расстояния. На рис. 6 представлена относительная кривая КЭД поправок для расстояний $R \in [0.5, 5.5] \text{ Å}$, сдвинутая к нулю на диссоциационном

Сходимость равновесного межъядерного расстояния R_e (Å) основного состояния $X^2\Pi_{3/2}$ молекулы OH в зависимости от полноты используемого базисного набора, уровня учета кластерных амплитуд и взаимодействия Гаунта

	CCSD	CCSD(T)	CCSDT
	Dirac-Coulomb		
$n = 4$	0.9670	0.9698	0.9699
$n = 5$	0.9666	0.9694	0.9696
$n = 6$	0.9663	0.9692	0.9694
CBS	0.9662	0.9690	0.9692
	Dirac-Coulomb-Gaunt		
CBS	0.9663	0.9692	0.9694
MRCI [18]	0.9702		
Exp. [47]	0.96966		

пределе. Абсолютная величина КЭД поправок составляет 1037.7 cm^{-1} . Относительная кривая КЭД поправок имеет минимум в окрестности точки R_e , глубина которого составляет 1 cm^{-1} . Таким образом, влияние КЭД поправок на основные молекулярные константы, такие как равновесное межъядерное расстояние и энергия диссоциации, является пренебрежимо малым.

Дипольный момент основного состояния

Релятивистским методом MRCI был вычислен собственный дипольный момент основного состояния $X^2\Pi_{3/2}$ молекулы OH в диапазоне межъядерных расстояний $R \in [0.5, 5.5] \text{ Å}$. Поскольку на расстояниях $R \geq 3.0 \text{ Å}$ дипольный момент асимптотически стремится к нулю, то в широкой области межъядерных расстояний его значение получено путем усреднения оператора дипольного момента на электронных волновых функциях основного состояния. Собственный дипольный момент был также вычислен методом связанных кластеров для межъядерных расстояний от 0.7 до 1.8 Å. Вклад взаимодействия Гаунта составил менее 0.001 D, поэтому он не был учтен в итоговых результатах.

На рис. 7 представлены результаты расчетов функции дипольного момента, полученные в данной работе, а также проводится сравнение с нерелятивистской функцией, взятой из работы [18], в которой аналогичным методом MRCI дипольный момент был вычислен как среднее значение соответствующего оператора (the expectation value). Рисунок 7 демонстрирует хорошее согласие рассматриваемых зависимостей. Различие дипольных моментов, полученных методом MRCI в текущей работе и работе [18], составляет величину до 0.1 D. После прохождения области максимума кривая плавно спадает к нулю на расстояниях, близких к диссоциационному

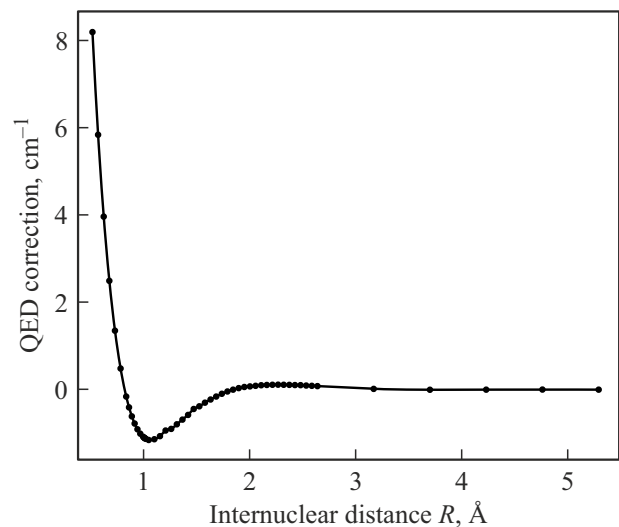


Рис. 6. Зависимость КЭД поправок к энергии основного состояния $X^2\Pi_{3/2}$ молекулы OH от межъядерного расстояния, вычисленная методом MRCI-DFS в рамках модельного КЭД оператора. За ноль принято значение энергии, соответствующее диссоциационному пределу.

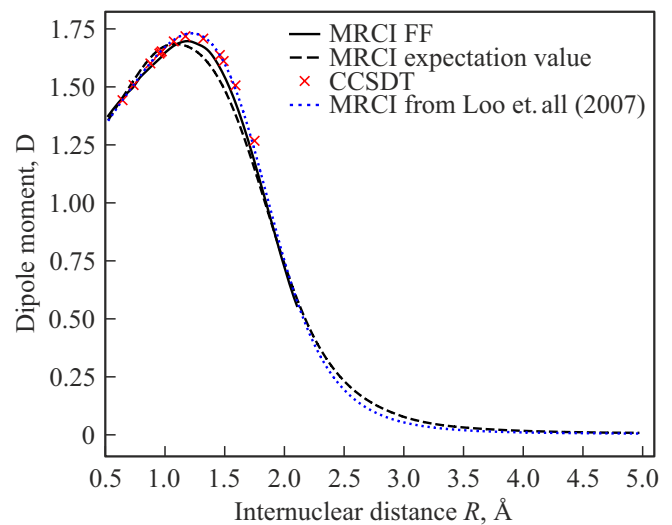


Рис. 7. Релятивистские функции собственного дипольного момента основного состояния $X^2\Pi_{3/2}$ молекулы OH, полученные методами CCSDT и MRCI в рамках приближения конечного поля (FF) и путем вычисления среднего значения. Результаты нерелятивистского расчета и работы [18] приведены для сравнения.

пределу. На рис. 8 представлено сравнение разности между рассчитанными значениями дипольного момента основного состояния и эмпирической функцией, предложенной в работе [48]. Дополнительно проведено сравнение с результатами исследования [49], в котором итоговые значения были получены путем сочетания расчетов методом CCSD(T) вблизи равновесного межъядерного расстояния с результатами, полученными методом MR-ACPF (multi-reference averaged coupled-pair

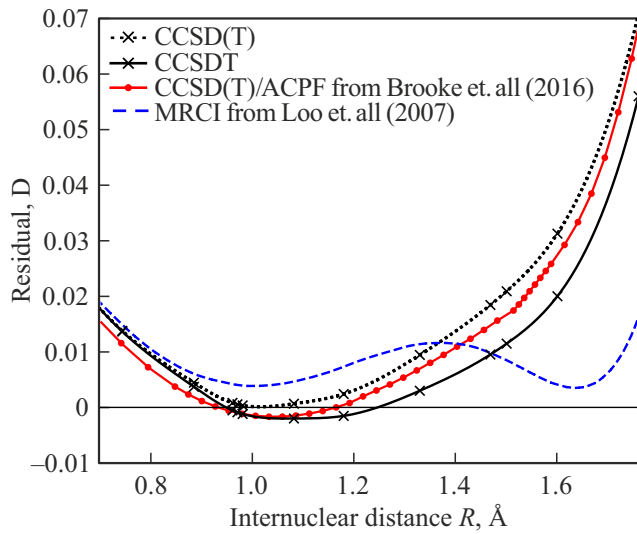


Рис. 8. Функции собственного дипольного момента основного состояния $X^2\Pi_{3/2}$ молекулы OH, полученные методами связанных кластеров CCSD(T) и CCSDT. Результаты работ [18,49] приведены для сравнения. Все данные представлены относительно эмпирической кривой, предложенной в работе [48].

functional) на больших расстояниях. Как и ожидалось, наши результаты, выполненные с использованием метода CCSD(T), хорошо согласуются с данными работы [49], где применялся аналогичный подход. Полный учет трехкратных амплитуд в расчете улучшает точность: в диапазоне межъядерных расстояний от 0.8 до 1.6 Å отклонение не превышает 0.02 D.

Дипольные моменты электронных переходов

В данном разделе представлены результаты релятивистского расчета как спин-разрешенных, так и спин-запрещенных электронных переходов между низколежащими дублетными и квартетными состояниями молекулы OH.

На рис. 9 представлены результаты расчета функции спин-разрешенного дипольного момента для перехода $A^2\Sigma_{1/2}^+ - X^2\Pi_{3/2}$ в интервале межъядерных расстояний $R \in [0.5, 5.5]$ Å, выполненного методом MRCI с использованием программы DIRAC. Для сравнения приводятся также результаты нерелятивистского расчета методом MRCISD в программе MOLPRO [19], а также эмпирические результаты из работы [50]. Полученный график демонстрирует хорошее согласие расчетных данных для всех рассматриваемых межъядерных расстояний.

На рис. 10 показана релятивистская функция дипольного момента спин-разрешенного перехода $1^2\Sigma_{1/2}^- - X^2\Pi_{3/2}$ в укороченном интервале $R \in [0.8, 2.0]$ Å. Для оценки точности полученных результатов дополнительно представлена нерелятивистская функция, вычисленная ранее аналогичным методом MRCI в работе [51]. Визуальное

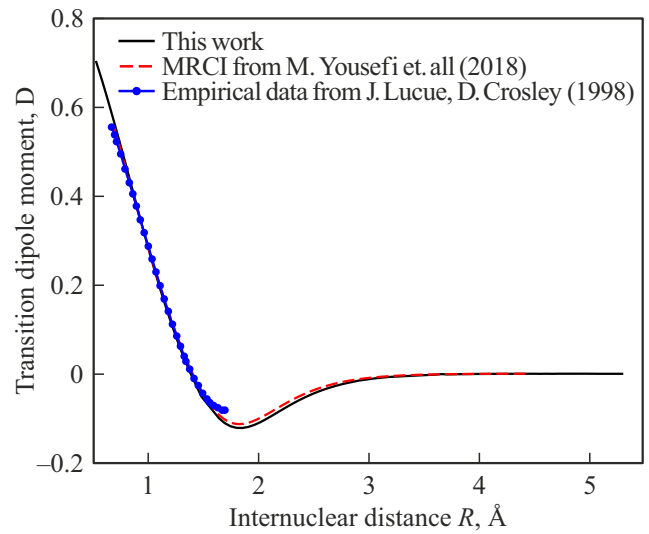


Рис. 9. Функция дипольного момента для разрешенного по спину перехода $A^2\Sigma_{1/2}^+ - X^2\Pi_{3/2}$, полученная релятивистским методом MRCI с использованием программы DIRAC (сплошная черная линия), в нерелятивистском приближении в работе [19] (штриховая красная линия), а также построенная на основе экспериментальных данных (синяя линия и кружки).

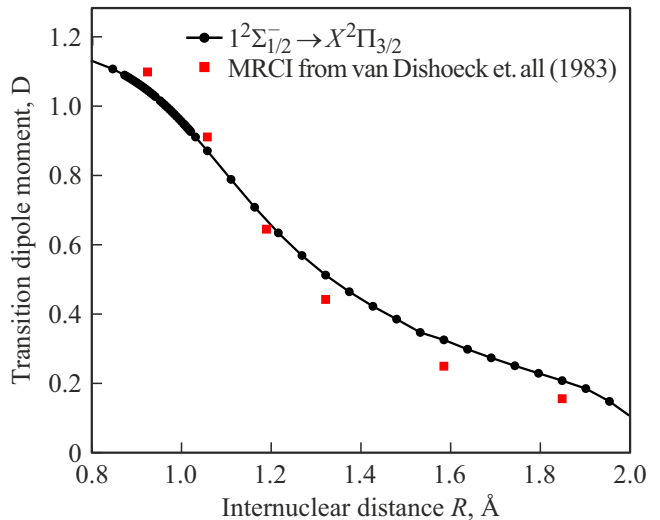


Рис. 10. Релятивистская функция для разрешенного по спину дипольного момента перехода $1^2\Sigma_{1/2}^- - X^2\Pi_{3/2}$, полученная методом MRCI с использованием программы DIRAC, в сопоставлении с ее нерелятивистским аналогом из работы [51].

сравнение представленных функций демонстрирует в целом разумное согласие.

На рис. 11 изображены релятивистские функции дипольного момента для квартет-дублетных переходов $a^4\Sigma_{1/2,3/2}^- - X^2\Pi_{3/2}$ и $1^4\Pi_{3/2,5/2} - X^2\Pi_{3/2}$, полученные с помощью метода MRCI программы DIRAC на интервале $R \in [0.8, 2.0]$ Å. Как и следовало ожидать, абсолютная величина спин-запрещенных переходов оказалась на порядок меньше величины разрешенных по спину пере-

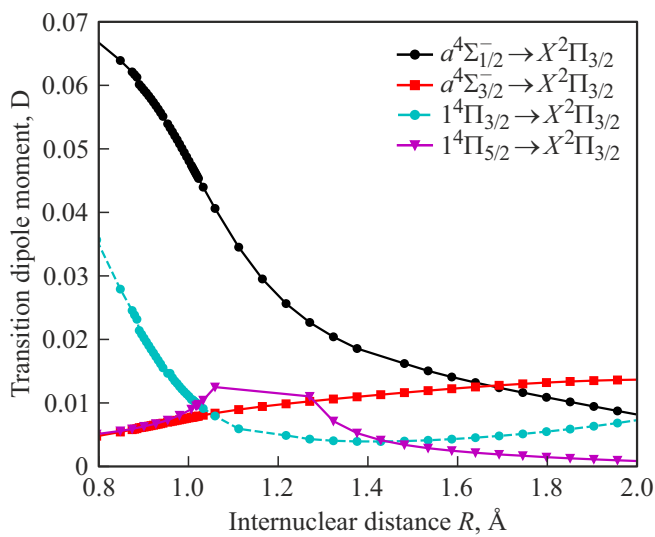


Рис. 11. Функции релятивистских дипольных моментов для кватрет-дублетных переходов $a^4\Sigma_{1/2,3/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$ и $1^4\Pi_{3/2,5/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$, вычисленные методом MRCI с использованием программы DIRAC.

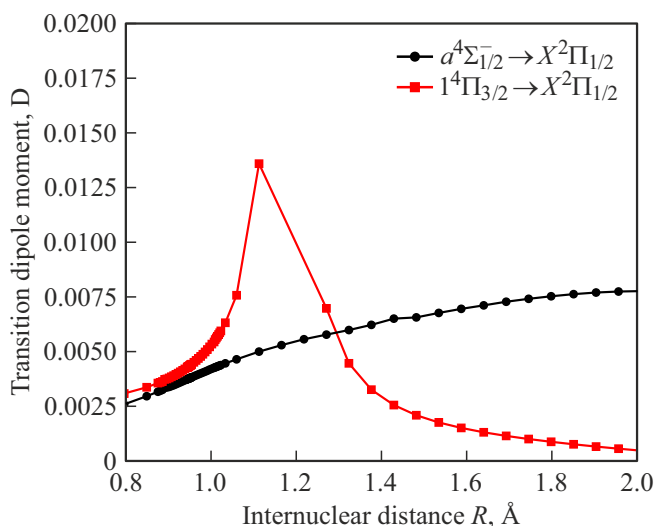


Рис. 12. Функции релятивистских дипольных моментов для кватрет-дублетных переходов $a^4\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ и $1^4\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$, полученные методом MRCI с использованием программы DIRAC.

дов. Необходимо отметить, что дипольный момент перехода $1^4\Pi_{5/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$ имеет скачкообразное поведение в районе $R = 1.1 \text{ \AA}$, поскольку в данной области терм $1^4\Pi_{5/2}$ имеет квазипересечение с термом $1^2\Delta_{5/2}$.

На рис. 12 представлены дипольные моменты переходов в состоянии $X^2\Pi_{1/2}$: $a^4\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ и $1^4\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$. На данном графике дипольный момент перехода $1^4\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ демонстрирует поведение, аналогичное переходу $1^4\Pi_{5/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$ на рис. 11. В окрестности точки квазипересечения кватретного термина $1^4\Pi_{3/2}$ с дублетом $1^2\Delta_{3/2}$ кривая дипольного момента

$1^4\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ имеет скачок аналогичный скачку функции дипольного момента перехода $1^4\Pi_{5/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$.

Заключение

В настоящей работе с использованием релятивистских методов MRCI и CC программы DIRAC, а также метода MRCI-DFS были исследованы низколежащие состояния молекулы OH в широком диапазоне межъядерных расстояний. Методом MRCI были рассчитаны кривые потенциальной энергии для состояний с $\Omega = 1/2$, $\Omega = 3/2$ и $\Omega = 5/2$, соответствующих чистому случаю связи „с“ по Хунду. Эти состояния образуются из состояний $X^2\Pi$, $A^2\Sigma^+$, $a^4\Sigma^-$, $1^2\Sigma^-$, $1^4\Pi$, $1^2\Delta$, $2^2\Pi$ и $B^2\Sigma^+$, которые соответствуют случаю связи „а“ по Хунду в результате спин-орбитального взаимодействия. Вблизи минимума потенциальной кривой основного состояния $X^2\Pi_{3/2}$ был также проведен расчет электронной структуры молекулы OH с использованием одноконfigurационного метода CC, что позволило получить значение равновесной длины связи, близкое к экспериментальному значению.

В рамках методов MRCI и CC был проведен дополнительный расчет релятивистской поправки для основного состояния $X^2\Pi_{3/2}$ молекулы OH. Данные, полученные методами MRCI и CC хорошо согласуются между собой. Абсолютная величина поправки составила около 12300 cm^{-1} , причем вблизи минимума потенциальной кривой относительная величина поправки составила примерно 50 cm^{-1} по сравнению с диссоциационным пределом. Кроме того, был исследован вклад взаимодействия Гаунта в спин-орбитальное расщепление основного состояния молекулы OH. Оказалось, что учет взаимодействия Гаунта является существенным для точного определения величины спин-орбитального расщепления. Зависимость спин-орбитального расщепления от межъядерного расстояния, полученная методом CCSD(T), демонстрирует высокую степень совпадения с полуэмпирической кривой. В целом, представленные результаты подчеркивают важность релятивистских расчетов при исследовании спектроскопических свойств даже такой легкой молекулы как OH.

Для состояния $X^2\Pi_{3/2}$ в рамках модельного КЭД оператора методом MRCI-DFS была получена величина КЭД поправок к электронной энергии молекулы в зависимости от межъядерного расстояния. Абсолютная величина КЭД поправок составила около 1037 cm^{-1} , при этом функция КЭД имеет минимум около R_e с глубиной примерно 1 cm^{-1} . Таким образом, учет КЭД взаимодействий практически не влияет на значение молекулярных констант молекулы OH.

В рамках метода MRCI был проведен релятивистский расчет функции собственного дипольного момента $X^2\Pi_{3/2}$ состояния в области $R \in [0.5, 5] \text{ \AA}$. Вблизи минимума потенциальной кривой, был также выполнен расчет дипольного момента методом CC в сочетании с

методом конечного поля. Сравнение с предыдущими теоретическими расчетами и эмпирическими данными показало высокую степень согласия. В частности, в точке равновесного межъядерного расстояния R_e результаты, полученные методом связанных кластеров, совпадают с экспериментальными значениями с точностью до сотых дебая.

Впервые с использованием релятивистского метода MRCI был выполнен расчет функций дипольного момента как для спин-разрешенных, так и для запрещенных по спину переходов низколежащих возбужденных состояний молекулы OH в основное электронное состояние. Сравнение полученных нами функций для спин-разрешенных переходов $A^2\Sigma_{1/2}^- - X^2\Pi_{3/2}$ и $1^2\Sigma_{1/2}^- - X^2\Pi_{3/2}$ с данными, представленными в литературе, демонстрирует хорошее согласие релятивистских и нерелятивистских результатов, тем самым подтверждая надежность наших оценок в целом.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №22-62-00004, <https://rscf.ru/project/22-62-00004/>. Расчеты проводились на базе гетерогенной вычислительной платформы HybriLIT (ЛИТ, ОИЯИ) [52].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I.A.B. Meinel. *Astrophys. J.*, **111**, 555 (1950).
- [2] A.B. Meinel. *Astrophys. J.*, **111**, 207 (1950).
- [3] P.C. Cosby, T.G. Slanger. *Canadian Journal of Physics*, **85** (2), 77 (2007).
- [4] R.G. Prinn, R.F. Weiss, B.R. Miller, J. Huang, F.N. Alyea, D.M. Cunnold, P.J. Fraser, D.E. Hartley, P.G. Simmonds. *Science*, **269** (5221), 187 (1995).
- [5] J. Lelieveld, F.J. Dentener, W. Peters, M.C. Krol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4** (9/10), 2337 (2004).
- [6] T.B. Settersten, R.L. Farrow, J.A. Gray. *Chemical Physics Letters*, **369** (5), 584 (2003).
- [7] N. Grevesse, A.J. Sauval, E.F. van Dishoeck. *Astronomy and Astrophysics*, **141** (1), 10 (1984).
- [8] J. Meléndez, B. Barbuy. *The Astrophysical Journal*, **575** (1), 474 (2002).
- [9] Asplund, M., Grevesse, N., Sauval, A. J., Allende Prieto, C., Kiselman, D. *AA*, **435** (1), 339 (2005).
- [10] B.J. Robinson, R.X. McGee. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **5** (Volume 5, 1967), 183 (1967).
- [11] J.R. Goicoechea, J. Cernicharo. *The Astrophysical Journal*, **576** (1), L77 (2002).
- [12] Piccioni, G., Drossart, P., Zasova, L., Migliorini, A., Gérard, J.-C., Mills, F. P., Shakun, A., García Muñoz, A., Ignatiev, N., Grassi, D., Cottini, V., Taylor, F. W., Erard, S., the VIRTIS-Venus Express Technical Team. *A&A*, **483** (3), L29 (2008).
- [13] P.E. Cade, W.M. Huo. *The Journal of Chemical Physics*, **47** (2), 614 (1967).
- [14] W.J. Stevens, G. Das, A.C. Wahl, M. Krauss, D. Neumann. *The Journal of Chemical Physics*, **61** (9), 3686 (1974).
- [15] W. Meyer, P. Rosmus. *The Journal of Chemical Physics*, **63** (6), 2356 (1975).
- [16] J. Charles W. Bauschlicher, S.R. Langhoff. *The Journal of Chemical Physics*, **87** (8), 4665 (1987).
- [17] S.R. Langhoff, J. Charles W. Bauschlicher, P.R. Taylor. *The Journal of Chemical Physics*, **91** (10), 5953 (1989).
- [18] M.P.J. van der Loo, G.C. Groenenboom. *The Journal of Chemical Physics*, **126** (11), 114314 (2007).
- [19] M. Yousefi, P.F. Bernath, J. Hodges, T. Masseron. *JQSRT*, **217**, 416 (2018).
- [20] L.D. Augustovičová, V. Špirko. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **254**, 107211 (2020).
- [21] Y.G. Borkov, O.N. Sulakshina, S.V. Kozlov, T.I. Velichko. *Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya)*, **128** (12), 1921 (2020).
- [22] S.V. Kozlov, E.A. Pazyuk. *Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya)*, **130** (12), 1517 (2022).
- [23] H. Michels, F. Harris. *Chemical Physics Letters*, **3** (6), 441 (1969).
- [24] I. Easson, M.H.L. Pryce. *Canadian Journal of Physics*, **51** (5), 518 (1973).
- [25] D.R. Yarkony. *The Journal of Chemical Physics*, **97** (3), 1838 (1992).
- [26] A. Varandas, A. Voronin. *Chemical Physics*, **194** (1), 91 (1995).
- [27] G. Parlant, D.R. Yarkony. *The Journal of Chemical Physics*, **110** (1), 363 (1999).
- [28] Y. Li, P.Y. Zhang. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, **10** (06), 747 (2011).
- [29] X. Qin, S.D. Zhang. *Journal of the Korean Physical Society*, **65** (12), 2017 (2014).
- [30] G.B. Mitev, J. Tennyson, S.N. Yurchenko. *The Journal of Chemical Physics*, **160** (14), 144110 (2024).
- [31] S.V. Kozlov, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **98** (5), 89 (2024).
- [32] G.B. Mitev, J. Tennyson, S.N. Yurchenko. *The Journal of Chemical Physics*, **160** (14), 144110 (2024).
- [33] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC19 (2019), written by A.S.P. Gomes, T. Saue, L. Visscher, H.J.Aa. Jensen, and R. Bast, with contributions from I.A. Aucar, V. Bakken, K.G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, L. Halbert, E.D. Hedegård, B. Heimlich-Paris, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch.R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, J.K. Lærdahl, C.V. Larsen, Y.S. Lee, H.S. Nataraj, M.K. Nayak, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, J.M.H. Olsen, Y.C. Park, J.K. Pedersen, M. Pernpointner, R. di Remigio, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, B. Senjean, A. Shee, J. Sikkema, A.J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, M.L. Vidal, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (available at <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.3572669>, see also <http://www.diracprogram.org>).
- [34] V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin. *Phys. Rev. A*, **88** (1), 012513 (2013).
- [35] И.И. Тупицын, А.В. Логинов. *Опт. и спектр.*, **94** (3), 357 (2003) [*Opt. Spectrosc.*, **94** (3), 319 (2003)].

- [36] I.I. Tupitsyn, V.M. Shabaev, J.R. Crespo López-Urrutia, I. Draganić, R. Soria Orts, J. Ullrich. *Phys. Rev. A*, **68** (2), 022511 (2003).
- [37] I.I. Tupitsyn, A.V. Volotka, D.A. Glazov, V.M. Shabaev, G. Plunien, J.R. Crespo López-Urrutia, A. Lapierre, J. Ullrich. *Phys. Rev. A*, **72** (6), 062503 (2005).
- [38] Н.К. Дулаев, И.И. Тупицын, Д.П. Усов, А.М. Рыжков, В.М. Шабает. *Опт. и спектр.*, **131** (8), 1033 (2023).
- [39] Н.К. Дулаев, И.И. Тупицын, Д.П. Усов, Ю.С. Кожедуб, А.М. Рыжков, И.М. Савельев, В.М. Шабает. *Опт. и спектр.*, **131** (12), 1618 (2023).
- [40] A.V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. Eliav Towards high performance relativistic electronic structure modelling: The exp-t program package in *Russian Supercomputing Days*, pp. 375–386, Springer, 2020.
- [41] A.K. Wilson, T. Van Mourik, T.H. Dunning Jr. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **388**, 339 (1996).
- [42] J. Sikkema, L. Visscher, T. Saue, M. Iliaš. *The Journal of chemical physics*, **131** (12), 124116 (2009).
- [43] P.G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, R. Shepard. *Chemical Reviews*, **112** (1), 108 (2012).
- [44] https://www.diracprogram.org/doc/release-14/tutorials/relci_q_corrections/q_corrections.html.
- [45] L. Meissner. *Chemical Physics Letters*, **146** (3), 204 (1988).
- [46] R.J. Fallon, I. Tobias, J.T. Vanderslice. *The Journal of Chemical Physics*, **34** (1), 167 (1961).
- [47] K. Huber *Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [48] D.D. Nelson Jr, A. Schiffman, D.J. Nesbitt, J.J. Orlando, J.B. Burkholder. *The Journal of chemical physics*, **93** (10), 7003 (1990).
- [49] J.S. Brooke, P.F. Bernath, C.M. Western, C. Sneden, M. Afşar, G. Li, I.E. Gordon. *JQSRT*, **168**, 142 (2016).
- [50] J. Luque, D.R. Crosley. *The Journal of Chemical Physics*, **109** (2), 439 (1998).
- [51] E.F. van Dishoeck, S.R. Langhoff, A. Dalgarno. *The Journal of Chemical Physics*, **78** (7), 4552 (1983).
- [52] G. Adam, M. Bashashin, D. Belyakov, M. Kirakosyan, M. Matveev, D. Podgainy, T. Sapozhnikova, O. Streltsova, S. Torosyan, M. Vala et al. T *Selected Papers of the 8th International Conference Distributed Computing and Gridtechnologies in Science and Education* (GRID 2018), pp. 638–644, 2018.