

01

Дипольные моменты электронных переходов в релятивистской теории связанных кластеров: метод конечного поля*

© А.В. Зайцевский^{1,2}, Л.В. Скрипников^{1,3}, А.В. Кудрин²,
А.В. Олейниченко^{1,2}, Э. Элиав⁴, А.В. Столяров²

¹ НИЦ „Курчатовский институт“ – ПИЯФ,
188300 Гатчина, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Tel Aviv University,
69978 Tel Aviv, Israel

e-mail: zaitsevskii_av@pnpi.nrcki.ru, azaitsevskii@pnpi.spb.ru

Поступила в редакцию 28.11.2017 г.

Определение матричных элементов одноэлектронных операторов для переходов между электронными состояниями, в первую очередь дипольных моментов электронных переходов, представляет собой одну из центральных задач моделирования атомных и молекулярных спектров. В предлагаемой работе исследуется эффективность простого варианта метода конечного поля для расчета этих величин в рамках теории связанных кластеров в пространстве Фока.

DOI: 10.21883/OS.2018.04.45739.268-17

Введение

Лазерный синтез, охлаждение и когерентный контроль ультрахолодных молекулярных ансамблей с высокой пространственной плотностью частиц является приоритетным направлением современной молекулярной физики [1]. Поиск многоступенчатых методов оптической сборки молекул требует беспрецедентно точных данных как об энергетических, так и радиационных свойствах изолированных молекул в широком интервале их электронно-колебательного возбуждения [2]. Так, например, адекватное (на спектроскопическом уровне точности) описание оптических и магнитно-индуцированных резонансов Фешбаха невозможно без детального рассмотрения сверхтонких внутримолекулярных взаимодействий, приводящих к практически полному смещению молекулярных состояний на диссоциационном пределе. Необходимая оптимизация лазерных сред, используемых в эффективном двухступенчатом (pump-dump) методе оптической трансформации молекул в основное (наименьшее по энергии) состояние [3], требует знания абсолютных вероятностей ровибронных переходов на экспериментальном уровне точности (порядка нескольких процентов) [4].

В настоящее время наиболее точными средствами моделирования электронно-возбужденных состояний молекул считаются различные варианты метода связанных кластеров для многомерных модельных пространств [5,6]. Подходы этого типа весьма эффективны

в расчетах (гипер)поверхностей потенциальной энергии, но плохо приспособлены для вычисления недиагональных (переходных) матричных элементов одноэлектронных операторов, в том числе дипольных моментов электронных переходов, необходимых для прогнозирования радиационных характеристик молекул. Существующие алгоритмы расчета этих величин посредством конструирования одночастичных переходных матриц плотности (например, [7]) достаточно громоздки и ресурсоемки. Последнее обстоятельство может оказаться критическим для попыток получения исчерпывающей картины распределения интенсивностей переходов между большим количеством электронных состояний, значения энергии которых могут быть найдены в результате единственного расчета эффективного гамильтониана в многомерном модельном пространстве. Особенно серьезные сложности ожидаются при использовании полных релятивистских (двух- или четырехкомпонентных) моделей электронной структуры, необходимых для прецизионного моделирования спектров молекул соединений тяжелых элементов.

Альтернативным подходом к вычислению недиагональных матричных элементов операторов может быть конечно-разностная схема, известная как техника конечного поля [8] и первоначально сформулированная в рамках квазивырожденной теории возмущений для эффективных гамильтонианов в многомерных модельных пространствах [9]. Ее важнейшими достоинствами являются следующие.

– Простота программной реализации и вычислений вне зависимости от конкретной техники построения эффективного гамильтониана благодаря тому, что анали-

* Совещание по прецизионной атомно-молекулярной спектроскопии, 13–14 ноября 2017 г., ПИЯФ НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия.

зируется только изменение собственных векторов этого оператора, действующего в модельном пространстве относительно небольшой размерности, при наложении внешнего поля. Явный вид составляющих многоэлектронных волновых функций за пределами модельного пространства („во внешнем пространстве“) просто не нужен.

– Достаточно высокая точность результатов, обеспечиваемая неявным учетом вкладов указанных составляющих в значения недиагональных матричных элементов [8].

– Одновременное получение недиагональных матричных элементов для всех пар состояний, энергии которых определяются при диагонализации матрицы эффективного гамильтониана.

Анализ поправок второго порядка многочастичной теории возмущений послужил обоснованием корректности приложений простой конечно-разностной схемы к определению дипольных моментов переходов в молекулах в рамках релятивистского метода связанных кластеров в работах [10,11]. Это обоснование нельзя считать исчерпывающим уже потому, что последний метод в принципе претендует на значительно более высокий уровень точности результатов. Кроме того, для исследованных в указанных работах объектов рассматривались лишь простейшие модельные пространства типа „одна частица над вакуумом Ферми“ и, за исключением случая изолированных атомов щелочных металлов, отсутствовала возможность прямого сопоставления результатов с данными эксперимента или прецизионного моделирования *ab initio*. В настоящей работе представлен теоретический анализ оценок недиагональных матричных элементов при помощи простейшего варианта техники конечного поля в предположении, что эффективные гамильтонианы конструируются методом связанных кластеров в пространстве Фока. Подробно рассматриваются результаты приложений этой техники к электронным переходам молекулы CaF, атома Hg и атомного иона Hg⁺, для которых возможно сопоставление результатов расчетов с надежными экспериментальными данными.

Техника конечного поля для недиагональных матричных элементов

В предлагаемой работе используется формулировка релятивистского метода связанных кластеров для пространств Фока (Fock-space relativistic coupled clusters, FS RCC) [12]. Полные модельные подпространства в пространстве Фока определяются разбиением совокупности одночастичных спинов, полученных решением релятивистских аналогов уравнений Хартри–Фока, на занятые во всех слейтеровских детерминантах модельного пространства, виртуальные (не заняты ни в одном из детерминантов модельного пространства) и активные

(в рамках модельного пространства реализуются всевозможные способы заполнения). Пусть H — релятивистский гамильтониан рассматриваемой многоэлектронной системы. Решение задачи в приближении связанных кластеров сводится к построению волнового оператора Ω , восстанавливающего собственные векторы ψ_i оператора H по их проекциям $\tilde{\psi}_i$ на модельное пространство:

$$\psi_i = \Omega \tilde{\psi}_i, \quad (1)$$

и эффективного гамильтониана в модельном пространстве $\tilde{H} = (\overline{H\Omega})_{Cl}$ (здесь нижний индекс Cl означает закрытую (closed) часть оператора, а черта сверху — сумму его связанных (connected) слагаемых). Спектр \tilde{H} представляет собой часть спектра H . Предполагается, что Ω имеет вид нормально упорядоченной экспоненты

$$\Omega = \{\exp(T)\}_N = 1 + T + \frac{1}{2!} \{TT\}_N + \dots, \quad (2)$$

где T (кластерный оператор) представляет собой линейную комбинацию операторов возбуждений, каковые полагаются открытыми. Векторы $\tilde{\psi}_i$ суть правые собственные векторы эффективного гамильтониана. Для левых собственных векторов $\tilde{\psi}_i^{\perp\perp}$ справедливо [13] соотношение

$$\langle \psi_i | = \langle \tilde{\psi}_i^{\perp\perp} | (\Omega^\dagger \Omega)^{-1} \Omega^\dagger \quad (3)$$

(обращение относится только к ограничению на модельное пространство).

Пусть D — оператор, описывающий интенсивность взаимодействия системы с внешним полем. Для определенности будем полагать, что D представляет собой оператор компоненты дипольного момента вдоль некоторой оси и гамильтониан системы в однородном внешнем электрическом поле напряженностью F в направлении той же оси имеет вид $H(F) = H(0) - DF$. Обобщение для большинства одночастичных операторов взаимодействий с другими внешними полями достаточно тривиально. Предположим, что модельное пространство не зависит от F . Это легко достигается, если расчеты при конечных ненулевых значениях F выполняются с использованием одного и того же набора одночастичных спинов, полученных решением уравнений Хартри–Фока при выключенном поле. Значения дипольного момента перехода $\langle \psi_i | D | \psi_j \rangle$ удовлетворяют „недиагональной“ теореме Гельмана–Фейнмана:

$$\langle \psi_i | D | \psi_j \rangle = (E_i - E_j) \left\langle \psi_i \left| \frac{\partial}{\partial F} \psi_j \right. \right\rangle_{F=0} \quad (4)$$

(E_i, E_j — собственные значения H , соответствующие собственным векторам ψ_i, ψ_j) и в центральном конечно-разностном приближении могут быть оценены как

$$\langle \psi_i | D | \psi_j \rangle \approx (E_i - E_j) \langle \psi_i | (-\Delta F/2) | \psi_j(\Delta F/2) \rangle / \Delta F, \quad (5)$$

где ΔF — шаг численного дифференцирования [8]. Располагая построенным в некотором приближении оператором T и учитывая соотношения (1–3), можно записать первые члены разложения переходного матричного

элемента дипольного момента в ряд по степеням T :

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | D | \psi_j \rangle &\approx (E_i - E_j) \langle \tilde{\psi}_i^{\perp\perp}(-\Delta F/2) | \tilde{\psi}_j(\Delta F/2) \rangle / \Delta F \\ &+ (E_i - E_j) \langle \tilde{\psi}_i^{\perp\perp}(-\Delta F/2) | T^\dagger(-\Delta F/2) \\ &\times T(\Delta F/2) | \tilde{\psi}_j(\Delta F/2) \rangle / \Delta F \\ &- (E_i - E_j) \langle \tilde{\psi}_i^{\perp\perp}(-\Delta F/2) | T^\dagger(-\Delta F/2) \\ &\times T(-\Delta F/2) | \tilde{\psi}_j(\Delta F/2) \rangle / \Delta F + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Мы предположили, что $\tilde{\psi}_i$ и $\tilde{\psi}_j$ относятся к одному и тому же сектору модельного пространства (характеризуются одним и тем же числом „активных“ частиц и дырок) и приняли во внимание то обстоятельство, что T является открытым оператором, в связи с чем его матричные элементы (как и матричные элементы эрмитово сопряженного к нему оператора T^\dagger) в базисе любых состояний, принадлежащих модельным пространствам, будут нулевыми. Поэтому правая часть соотношения (6) не содержит линейных по T слагаемых, и ограничение первым слагаемым при расчете дипольного момента перехода приведет только к ошибке, квадратичной по T . Это оправдывает оценку дипольного момента перехода по конечно-разностной схеме одним только первым слагаемым в правой части (6) в случаях, когда кластерное разложение сходится достаточно быстро. Между тем для вычисления этого слагаемого достаточно знать лишь собственные векторы эффективного гамильтониана — объекты, принадлежащие модельному пространству, — при нескольких значениях напряженности внешнего поля.

Напротив, прямой расчет матричного элемента оператора D с учетом соотношений (1–3) немедленно приводит к появлению слагаемых, линейных по T :

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | D | \psi_j \rangle &\approx \langle \tilde{\psi}_i^{\perp\perp} | D | \tilde{\psi}_j \rangle + \langle \tilde{\psi}_i^{\perp\perp} | T^\dagger D | \tilde{\psi}_j \rangle \\ &+ \langle \tilde{\psi}_i^{\perp\perp} | D T | \tilde{\psi}_j \rangle + \dots, \end{aligned} \quad (7)$$

поскольку произведения $T^\dagger D$ и $D T$ будут содержать как открытые, так и закрытые слагаемые (см. также [14]). Таким образом, конечно-разностная оценка дипольного момента перехода первым слагаемым в (6) заведомо точнее, чем прямое вычисление матричного элемента дипольного момента в базисе собственных функций эффективного гамильтониана (первое слагаемое в (7)). Это заключение согласуется со сделанным в [8] на основании теории возмущений выводом о том, что зависимость собственных векторов эффективного гамильтониана от внешнего поля в неявном виде содержит основную информацию о вкладах конфигураций ортогонального дополнения модельного пространства в переходные значения свойства.

Необходимо отметить, что расчет по конечно-разностной схеме требует многократного решения уравнений метода связанных кластеров (для двух разных значений интенсивностей каждой компоненты внешнего поля). На

практике это, однако, обычно не приводит к многократному увеличению объема вычислений. Дело в том, что вклады отдельных возбуждений в оператор T (кластерные амплитуды), полученные в отсутствие внешнего поля, являются очень хорошей стартовой точкой для обычной итерационной процедуры решения уравнений для амплитуд при малых ненулевых значениях ΔF , и число необходимых дополнительных итераций оказывается очень небольшим. Исключением являются ситуации, когда наложение внешнего поля понижает симметрию системы. Переход от высокосимметричной системы к формально низкосимметричной, особенно если это связано с потерей возможности использования действительной арифметики вместо комплексной, значительно увеличивает вычислительные затраты.

Вычислительная процедура

Релятивистская модель электронных подсистем молекулы CaF, нейтрального атома и атомного иона Hg определялась высокоточными двухкомпонентными полулокальными псевдопотенциалами [15] „малых“ остров Ca и Hg: из явного рассмотрения исключались лишь оболочки $1s, 2s, 2p$ Ca и $1s - 4s, 2p - 4p, 3d, 4d, 4f$ Hg. Наборы одночастичных спиноров были получены решением релятивистских крамерс-ограниченных аналогов уравнений Хартри–Фока для ионов CaF^+ и Hg^{2+} с разложением компонент спиноров по сгруппированным гауссовым базисам ($[7s\ 5p\ 4d\ 3f\ 1g]$ Ca, $[6s\ 5p\ 4d\ 3f]$ F, $[6s\ 7p\ 5d\ 4f\ 3g\ 2h]$ Hg). Эффективные гамильтонианы строились методом FS RCC с включением однократных и двукратных возбуждений в разложение кластерного оператора T (FS RCCSD).

В случае молекулы CaF расчеты проводились в вертикальном приближении для межъядерного расстояния 3.7 а.е., практически совпадающего с таковыми для основного и возбужденных состояний A, A', B , с серией модельных пространств, получающихся размещением одного электрона на одном из низших виртуальных спиноров иона CaF^+ . При этом исследовалась зависимость получаемых оценок дипольных моментов переходов от размерности модельного пространства (числа крамерсовских пар активных спиноров M). Модельное пространство в расчетах атома (иона) ртути соответствовало всевозможным размещениям двух (одного) электрона на 29 крамерсовских парах виртуальных спиноров с низшими одноэлектронными энергиями. В этой ситуации традиционная валентно-универсальная формулировка FS RCC [12] исключает возможность непосредственного получения решений по крайней мере для нейтрального атома из-за неминуемого появления вторгающихся состояний. В связи с этим мы использовали приближенную формулировку, предполагающую модификацию энергетических знаменателей в уравнениях FS RCC и ориентированную на воспроизведение только низшей части энергетического спектра [16]. Расчеты выполнялись со значениями параметра сдвига знаменателей для

двухчастичных возбуждений $-0.7 \geq S_2 \geq -1.5$ (в а.е.) и рекомендованными в этой работе характеристиками демпфирования сдвигов хорошо определенных знаменателей ($m = 3$ в уравнении (4) из [16]).

Напряженности внешнего электрического поля в направлении каждой координатной оси менялись в пределах ± 0.0002 а.е. для молекулы CaF и ± 0.0001 а.е. для атома ртути.

Все расчеты выполнялись при помощи программы DIRAC 15 [17] с модификациями, описанными в работах [10,16].

Результаты и их обсуждение

Молекула CaF

Симбатность кривых потенциальной энергии основного и низколежащих возбужденных состояний молекулы CaF, благодаря которой эта система рассматривается как перспективная для прямого доплеровского или сизифова охлаждения, позволяет надежно оценить вертикальные значения моментов переходов между основным и низколежащими возбужденными состояниями из экспериментальных данных об энергетических характеристиках [18,19] и временах жизни низших колебательных уровней [20] возбужденных состояний. На рис. 1 представлены результаты расчетов дипольных моментов переходов при помощи метода конечного поля

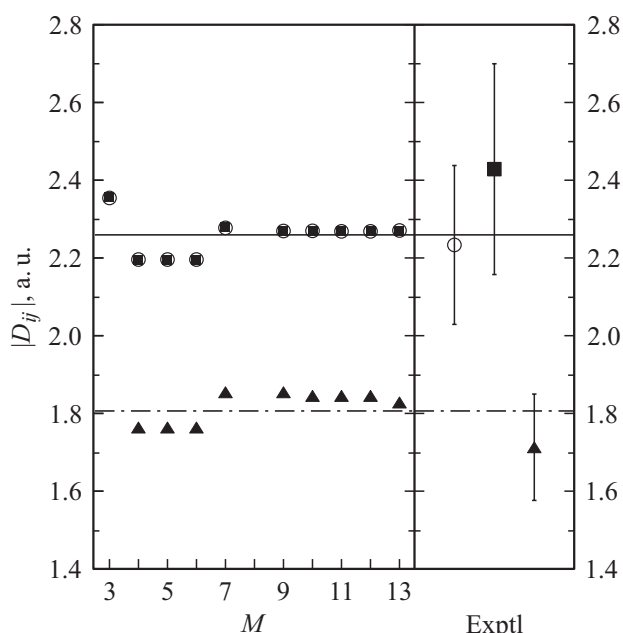


Рис. 1. Абсолютные значения дипольных моментов переходов ($|D_{ij}|$) молекулы CaF: квадраты — $X(^2\Sigma_{1/2}) \leftarrow A(^2\Pi_{1/2})$, кружки — $X(^2\Sigma_{1/2}) \leftarrow A'(^2\Pi_{3/2})$, треугольники — $X(^2\Sigma_{1/2}) \leftarrow B(^2\Sigma_{1/2})$. Слева: FS RCCSD с различными размерностями модельных пространств (M — число крамеровских пар активных спиноров). Справа: экспериментальные оценки по данным [18–20]. Результаты расчетов методом LR-CCSD представлены горизонтальными линиями.

в приближении FS RCCSD и соответствующие величины, определенные из данных эксперимента. На этом же рисунке отмечены дипольные моменты переходов, вычисленные методом линейного отклика в приближении связанных кластеров с учетом однократных и двукратных кластерных амплитуд (linear response coupled cluster singles and doubles, LR-CCSD, [7]). В рамках скалярно-релятивистского подхода были также определены дипольные моменты переходов методом LR-CCSDT (с включением дополнительно трехкратных возбуждений в кластерный оператор), из сравнения которых с результатами LR-CCSD было установлено, что вклад трехкратных кластерных амплитуд пренебрежимо мал.

Оценки по схеме конечного поля в приближении FS RCCSD приводят к значениям моментов переходов, которые укладываются в экспериментально определяемый интервал. Рассмотрим изменение этих оценок с увеличением размерности M модельного пространства. Минимальная размерность $M = 3$ соответствует совокупности активных спиноров, определяемых в основном σ^* - и парой вырожденных π^* -орбиталей. При добавлении еще одной σ -орбитали оценки заметно меняются. Начиная с $M = 7$, дальнейшее расширение модельного пространства ведет к плавному сближению расчетных и наиболее вероятных экспериментальных значений.

Атом и ион Hg

Расчетные дипольные моменты переходов $6s^2 \leftarrow 6s6p\ ^1P^o$ атома Hg и $6s \leftarrow 6p_{1/2}$, $6s \leftarrow 6p_{3/2}$ иона Hg^+ в зависимости от параметра сдвига энергетических знаменателей двухчастичных возбуждений S_2 представлены на рис. 2. При изменении этого параметра более чем вдвое оценки моментов переходов меняются менее чем на 3%. Кроме того, регулярный (практически линейный при $|S_2| \leq 1$) характер их зависимости от S_2 позволяет считать осмысленной экстраполяцию к нулевой величине параметра сдвига, то есть к пределу решений точных уравнений FS RCC. Вариация расчетного дипольного момента перехода $6s^2 \leftarrow 6s6p\ ^3P^o$ нейтрального атома Hg остается в пределах нескольких

Абсолютные значения дипольных моментов переходов (а.е.) атома и иона ртути, полученные решением задачи наложения конфигураций в модельном пространстве (MS CI), методом FS RCC (результаты расчета с минимальным значением параметра сдвига $|S_2| = 0.7$ и линейной экстраполяцией к нулевому сдвигу) и найденные из экспериментальных данных [21]

Переход	MS CI	FS RCC		Эксперимент
		min $ S_2 $	$S_2 \rightarrow 0$	
Hg $6s^2 \leftarrow 6s6p\ ^3P^o$	0.213	0.256	0.258	0.25
Hg $6s^2 \leftarrow 6s6p\ ^1P^o$	1.983	1.661	1.635	1.526
Hg ⁺ $6s \leftarrow 6p_{1/2}$	1.684	1.223	1.197	1.115
Hg ⁺ $6s \leftarrow 6p_{3/2}$	1.614	1.234	1.206	1.110

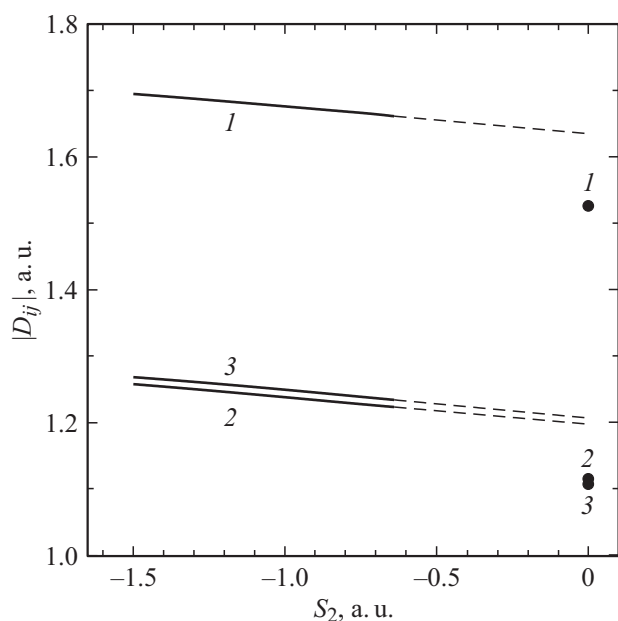


Рис. 2. Расчетные абсолютные значения дипольных моментов переходов $|D_{ij}|$ атома Hg и иона Hg^+ как функции параметра сдвига (сплошные линии) и линейная экстраполяция этих значений (штриховые линии). Экспериментальные значения отмечены черными кружками: (1) $6s^2 \leftarrow 6s6p^1P^o$ Hg, (2) $6s \leftarrow 6p_{1/2}$ Hg^+ , (3) $6s \leftarrow 6p_{3/2}$ Hg^+ .

сотых долей атомной единицы. Как непосредственные результаты расчета дипольных моментов методом конечного поля, так и экстраполированные величины (таблица) для интенсивных переходов оказываются несколько (на 7–11%) завышены по сравнению с данными обработки эксперимента.

Заметим, что оценки дипольных моментов переходов, получаемые в пренебрежении взаимодействиями конфигураций модельного и внешнего подпространств (иными словами, при решении задачи наложения конфигураций в модельном пространстве), гораздо сильнее отклоняются от экспериментальных значений, чем результаты расчетов по схеме конечного поля методом FS RCC (таблица).

Заключительные замечания

В настоящей работе анализируется новая схема расчета переходных значений свойств в рамках теории связанных кластеров для эффективных гамильтонианов в пространстве Фока, основанная на исследовании поведения собственных векторов эффективных гамильтонианов при включении внешнего поля. Продемонстрированы преимущества такого подхода перед непосредственным вычислением матричных элементов оператора в базисе указанных векторов. Данный подход позволяет избежать расчета переходной матрицы плотности, который на практике является более сложным и ресурсоемким, чем вычисление энергии. Рекомендуемые размерности

модельных пространств должны превышать необходимые для получения надежных оценок энергий электронных состояний. Переход к приближенному варианту FS RCC [16] не связан со значительным искажением оценок характеристик переходов между низколежащими состояниями даже при весьма больших значениях параметров сдвигов энергетических знаменателей, которые могут оказаться необходимыми при анализе спектров в ультрафиолетовой области. Сопоставление с результатами прецизионных расчетов и данными экспериментов указывает на небольшое систематическое завышение дипольных моментов переходов, что коррелирует с потерей части ренормализационных вкладов в высших порядках многочастичной теории возмущений, продемонстрированной в [8]. Отметим, что дальнейшее уточнение результатов путем включения в конечно-разностную оценку квадратичных по T слагаемых — второго и третьего в правой части соотношения (6) — требует лишь незначительного увеличения объема вычислений, несравнимого с необходимым для решения уравнений метода FS RCC.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант 14-31-00022, за исключением расчетов в рамках метода LR-CC (поддерживались грантом РФФИ 16-32-60013 мол_а_дк).

Список литературы

- [1] Bohn J.L., Rey A.M., Ye J. // *Science*. 2017. V. 357. P. 1002–1010. doi 10.1126/science.aam6299
- [2] Пазюк Е.А., Зайцевский А.В., Столяров А.В., Таманис М., Фербер Р. // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 10. С. 1001–1020. doi 10.1070/RCR4534
- [3] Bergmann K., Vitanov N.V., Shore B.W. // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. P. 170901-1. doi 10.1063/1.4916903
- [4] Stolyarov A. // *Progress in Photon Science*, Ed. by Yamamoto K. Springer Series in Chemical Physics. Springer International Publishing. 2017. V. 115. P. 169. doi 10.1007/978-3-319-52431-3_16
- [5] Bartlett R.J., Musiał M. // *Rev. Mod. Phys.* 2007. V. 79. P. 291–352. doi 10.1103/RevModPhys.79.291
- [6] Lyakh D., Musiał M., Lotrich V., Bartlett R. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 182–243. doi 10.1021/cr2001417
- [7] Kállay M., Gauss J. // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. N 19. P. 9257–9269. doi 10.1063/1.1805494
- [8] Zaitsevskii A., Pychtchev A.P. // *Eur. Phys. J. D.* 1998. V. 4. P. 303–308. doi 10.1007/s100530050213
- [9] Tamaniš M., Auzinsh M., Klincare I., Nikolayeva O., Ferber R., Zaitsevskii A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. N 16. P. 6725–6735. doi 10.1063/1.477350
- [10] Medvedev A.A., Stolyarov A.V., Zaitsevskii A., Eliav E. // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*. 2017. V. 20. N 2. P. 205–209.
- [11] Isaev T.A., Zaitsevskii A., Eliav E. // *J. Phys. B.* 2017. V. 50. P. 225101-1–25101-7. doi 10.1088/1361-6455/aa8f34
- [12] Eliav E., Kaldor U., Ishikawa Y. // *Phys. Rev. A.* 1994. V. 49. N 3. P. 1724–1729. doi 10.1103/PhysRevA.49.1724

- [13] *Hurtubise V., Freed K.F.* // Adv. Chem. Phys. 1993. V. 83. P. 465–541. doi 10.1002/9780470141410.ch6
- [14] *Sahoo B.K., Majumder S., Merlitz H., Chaudhuri R., Das B.P., Mukherjee D.* // J. Phys. B. 2006. V. 39. P. 355–363. doi 10.1088/0953-4075/39/2/010
- [15] *Mosyagin N.S., Zaitsevskii A., Titov A.V.* // Int. Rev. At. Mol. Phys. 2010. V. 1. N 1. P. 63–72.
- [16] *Zaitsevskii A., Mosyagin N.S., Stolyarov A.V., Eliav E.* // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. N 2. P. 022516-1–022516-9. doi 10.1103/PhysRevA.96.022516
- [17] *Bast R., Saue T., Visscher L., Jensen H.J.Aa., Bakken V., Dyall K.G., et al.* DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC15. 2015. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.diracprogram.org>
- [18] *Field R.W., Harris D.O., Tanaka T.* // J. Mol. Spectrosc. 1975. V. 57. N 1. P. 107–117. doi 10.1016/0022-2852(75)90045-4
- [19] *Kaledin L.A. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 197. N 2. P. 289–296. doi 10.1006/jmsp.1999.7909
- [20] *Dagdigian P.J., Cruse H.W., Zare R.N.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. N 6. P. 2330–2339. doi 10.1063/1.1681366
- [21] *Sansonetti J.E., Martin W.C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. P. 1559–2259. doi 10.1063/1.1800011