

Ридберговские состояния радикала ОН

© А.С. Корнев¹, В.Е. Чернов^{1,*}, Б.А. Зон¹, Д.Л. Дорофеев¹, Р. Kubelik², М. Ferus²¹ Воронежский государственный университет,
394018 Воронеж, Россия² J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,
18223 Prague, Czech Republic

* e-mail: chernov@niif.vsu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2021 г.

В окончательной редакции 21.06.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

Рассмотрены ридберговские состояния радикала ОН в адиабатическом (вращательное приближение Борна–Оппенгеймера) и в обратном ему пределах. Необходимое значение $d = 0.833$ дипольного момента катиона OH^+ вычислено методом RCCSD(T)/aug-cc-pV5Z. Результаты расчетов показывают, что такой дипольный момент оказывает относительно малое влияние на энергии ридберговских состояний. Исключение составляют состояния, порождаемые s -состояниями в центрально-симметричном поле, для которых влияние дипольного момента оказывается весьма значительным. В обратном вращательном приближении Борна–Оппенгеймера подробно рассмотрена зависимость ридберговского спектра от полного углового момента молекулы J . Эта зависимость принципиально отличается от хорошо известной зависимости от полного момента энергий вращающегося волчка $\sim J(J+1)$.

Ключевые слова: полярные молекулы, мультипольные моменты, поляризуемость, гидроксил.

DOI: 10.21883/OS.2021.11.51634.2462-21

Введение

Процессы с участием высоковозбужденных (ридберговских) состояний атомов и молекул важны во многих разделах физики и химии. Сказанное касается и радикала ОН, присутствующего в заметных количествах в атмосфере Земли и других планет. Гидроксильный радикал образуется в атмосфере в результате фотолиза [1] или диссоциативного возбуждения молекул воды свободными электронами [2]. Отметим, что в газоразрядной плазме возможен дополнительный механизм образования гидроксильного радикала за счет передачи энергии от метастабильных атомов аргона молекулам воды [3]. Радикал ОН способствует образованию окислов азота из атмосферного азота [4]. Облака ОН занимают значительные объемы во Вселенной, поэтому наблюдение ридберговских спектров ОН может дать полезную информацию о физических условиях в этих объектах. Суточные колебания поглощения ОН в лунной атмосфере в ближнем ИК диапазоне могут дать важную информацию о формировании молекул воды в результате поглощения протонов солнечного ветра [5], падения метеоритов или комет с ледяным ядром [5], либо в результате фотолиза [7–9]. Кроме того, этот радикал рассматривается как один из кандидатов для определения изменения со временем мировых постоянных (см., например, [10–15]).

Одна из основных проблем, связанных с нахождением ридберговских спектров полярных молекул, обусловлена перемешиванием дипольным моментом молекулярного

остова состояний ридберговского электрона (RE) с разными орбитальными моментами. Известно несколько вариантов решения этой проблемы, например, многоканальная теория квантового дефекта (MQDT), предложенная Ситоном [16,17]. Эта теория развивалась многими авторами в первую очередь для неполярных молекул [18–22]. Позже MQDT применялась и к некоторым полярным молекулам, в частности, NO [23], CaF [24–29], BaF [15,30–33], CaCl [34–36], SO [37] и др.

MQDT применим в области больших квантовых чисел RE, $n \gg 1$, и обладает в этой области относительно высокой точностью. Однако в некоторых случаях могут быть применены более простые в вычислительном отношении подходы. Один из таких подходов основан на приближенном представлении потенциала молекулярного остова в виде суперпозиции потенциалов точечного заряда и точечного диполя. В рамках этого подхода в двух предельных случаях были получены аналитические решения уравнения Шредингера для RE.

Одним из этих предельных случаев является адиабатическое приближение, известное также как приближение Борна–Оппенгеймера (BOA), когда вращение остова происходит значительно медленнее, чем движение RE. Соответствующее аналитическое решение было дано в работах [38,39]. Именно в работах [38,39] из состояний RE с целочисленными орбитальными моментами были построены состояния с некоторыми эффективными нецелочисленными, в общем случае, орбитальными моментами, которые учитывают влияние перемешивания состояний дипольным моментом остова.

Вторым предельным случаем является обратное приближение Борна–Оппенгеймера (ИВОА), когда остов считается быстро вращающимся по сравнению с движением РЕ. Такой предельный случай возможен, если главное квантовое число РЕ достаточно велико. Аналитическое решение уравнения Шредингера для ИВОА получено в работе [40]. При переходе от ВОА к ИВОА происходит радикальная перестройка спектра РЕ, в частности, его зависимость от дипольного момента остова. Подчеркнем, что ИВОА в нашем случае связано с медленностью движения, соответствующего электронным степеням свободы, по сравнению с вращательными, а не с колебательными, как это обычно понимается для низковозбужденных состояний молекул [41–43].

Расчеты ридберговских спектров молекулы SO в предельных случаях ВОА и ИВОА изложены в работе [44]. В данной работе аналогичные расчеты проводятся для радикала ОН.

С ростом главного квантового числа РЕ порождаемые квантовым дефектом смещения уровней уменьшаются по абсолютной величине. Когда они становятся сравнимыми с расщеплением остова Λ -дублета, в ридберговском спектре полярной молекулы могут наблюдаться аномалии, обсуждавшиеся в общем случае в работе [45], а для молекулы SO в работе [44]. В данной работе эти аномалии не рассматриваются. Отметим лишь, что именно переход между уровнями Λ -дублета в радикале ОН (длина волны $\simeq 18$ см) анализировался в работах [10–15].

Также в данной работе не рассматриваются кривые потенциальной энергии для молекулы ОН и ее колебательные спектры. Соответственно не анализируются и возмущения спектра, связанные с предиссоциацией. Предиссоциация $A^2\Sigma^+$ -состояния радикала ОН исследовалась теоретически и экспериментально в ряде работ (см., например, [46] и ссылки в ней), однако предиссоциация более высоких ридберговских состояний, являющихся предметом данной работы, требует особого рассмотрения.

В работе, где не оговорено особо, используется атомная система единиц.

Основные уравнения

Адиабатический предел (ВОА)

Для учета перемешивания состояний РЕ с разными орбитальными моментами l , дипольным моментом d в работах [38,39,47] вместо обычных сферических функций $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ вводятся угловые функции

$$Z_{\text{ВОА}}(d; \theta, \varphi) = \sum_{l=|m|}^{\infty} a_l Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1)$$

где m — проекция орбитального момента РЕ на направление z дипольного момента молекулярного остова, а коэффициенты a_l являются собственными векторами

линейной трехдиагональной системы однородных алгебраических уравнений, соответствующих собственным числам \mathcal{L} :

$$l(l+1)a_l + 2d \sum_{l'=\pm 1} \left(\frac{2l'+1}{2l+1} \right)^{1/2} \times C_{l'010}^{l0} C_{l'm10}^{lm} a_{l'} = \mathcal{L} a_l, \quad |m| \leq l < \infty. \quad (2)$$

Собственные числа \mathcal{L} и собственные векторы системы уравнений (2) будем нумеровать целыми числами L , изменяющимися в тех же пределах, что и индекс суммирования l в (2), а именно $|m| \leq L < \infty$. При этом нумерацию выберем так, что при $d \rightarrow 0$

$$\mathcal{L}^{(L)} \rightarrow L(L+1), \quad a_l^{(L)} \rightarrow \delta_{ll}. \quad (3)$$

В общем случае удобно ввести эффективные орбитальные моменты \tilde{L} , определяемые соотношением

$$\mathcal{L}^{(L)} = \tilde{L}(\tilde{L}+1), \quad \tilde{L} = \sqrt{\mathcal{L}^{(L)} + 1/4} - 1/2. \quad (4)$$

Спектр РЕ выражается через \tilde{L} соотношением

$$\varepsilon_{vL} = -1/2v^2, \quad v = n_r + \tilde{L} + 1. \quad (5)$$

Здесь $n_r = 0, 1, \dots$ есть радиальное квантовое число. Отметим, что при $\mathcal{L}^{(L)} < -1/4$, что возможно при достаточно большой величине дипольного момента, спектр РЕ, а вместе с ним и спектр всей молекулы становится комплексным. Это означает, как известно, неустойчивость системы, а именно падение РЕ в центр молекулярной системы координат [48]. Применительно к рассматриваемой здесь задаче возникновение такого поведения свидетельствует о неприменимости приближения точечного остова для состояний с $\mathcal{L}^{(L)} < -1/4$. Более подробно этот вопрос рассматривается, например, в работе [49].

Вклад квадрупольного момента и поляризуемости остова в квантовый дефект в первом приближении теории возмущений:

$$\mu_Q = \frac{2(L(L+1) - 3m^2)}{L(L+1)(2L-1)(2L+1)(2L+3)} Q_{zz}, \quad (6)$$

$$\mu_{\text{pol}} = \frac{12(1 - L(L+1)/3n^2)}{L(L+1)(2L-1)(2L+1)(2L+3)} \times \left(\frac{\bar{\alpha}}{2} + \frac{\gamma}{3} \frac{L(L+1) - 3m^2}{(2L+1)(2L+3)} \right), \quad (7)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3}, \quad \gamma = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}, \quad n = n_r + L + 1.$$

Приведенные выражения для μ_Q и μ_{pol} справедливы при $L \neq 0$. При $L = 0$ имеем $\mu_Q = 0$, а соответствующее выражение для μ_{pol} оказывается расходящимся, что также говорит о неприменимости в этом случае приближения точечного остова.

Обратное вращательное приближение Борна–Оппенгеймера (ИВОА)

Решение уравнения Шредингера для электрона, движущегося в кулоновском поле и поле быстро вращающегося точечного диполя, найдено в работе [40] для симметричного волчка. Для двухатомной молекулы, рассматриваемой в данной работе, общие формулы несколько упрощаются.

Согласно [40] волновая функция молекулы в ИВОА ищется в виде:

$$\Psi_{JM}^{j\lambda} = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} R(r) \sum_{ljz} C_{jj_z}^{JM} D_{\omega j_z}^j(\Omega) Y_{lm}(\mathbf{r}/r) a_l^x. \quad (8)$$

Здесь индекс x обозначает набор индексов (J, j, ω) , J — полный момент молекулы, M — его проекция на ось z лабораторной системы координат (ЛСК), j, j_z — полный момент остова и его проекция на ось z ЛСК соответственно, ω — проекция момента остова на ось молекулы, совпадающей с направлением дипольного момента, D — матрица конечных вращений, зависящая от углов Эйлера остова Ω , $R(r)$ — радиальная волновая функция RE.

Решение уравнения Шредингера, полученное в [40], сводится к нахождению собственных чисел \mathcal{L}_x и собственных векторов $\{a_l^x\}$ теперь уже в отличие от [38,39] конечной системы линейных алгебраических уравнений, определяющих угловую функцию $Z_{\text{ИВОА}}(d; \theta, \varphi)$, аналогичной (2):

$$l(l+1)a_l^x + 2(-1)^{2j} d \omega \left[\frac{(2j+1)(2l+1)}{j(j+1)} \right]^{1/2} \times \sum_{l'=l\pm 1} C_{l'0}^{l'0} W(j1Jl'; j) a_{l'}^x = \mathcal{L}_x a_l^x, \quad (9)$$

$$|J-j| \leq l \leq J+j,$$

где W — коэффициенты Рака. Зависимость собственных чисел \mathcal{L}_x от J , следующая из этой формулы, определяет зависимость энергии молекулы от ее полного момента. Поскольку мы не учитываем спин RE, из свойств коэффициента Клебша–Гордана, входящего в формулу (8), следует, что полный момент молекулы J является целым или полуцелым в зависимости от того, является ли целым или полуцелым момент остова j .

Собственные числа и собственные векторы системы уравнений (9) будем также нумеровать целыми числами L , которые теперь изменяются в пределах $|J-j| \leq L \leq J+j$. По аналогии с формулами (3), (5)

$$\mathcal{L}_x^{(L)} \rightarrow L(L+1), \quad a_l^{x(L)} \rightarrow \delta_{Ll}, \quad \text{при } d \rightarrow 0,$$

$$\varepsilon_{xvL} = -1/2v^2, \quad v = n_r + \mathcal{L} + 1, \quad n_r = 0, 1, \dots \quad (10)$$

Заметим, что при $\omega = 0$, что возможно при целых j , из уравнений (9) следует $\mathcal{L}_x = l(l+1)$, что лишь обозначениями отличается от предельных значений (10).

Иными словами, при $\omega = 0$ дипольный момент не влияет на движение RE. Физический смысл этого факта совершенно понятен: при $\omega = 0$ дипольный момент остова перпендикулярен оси его вращения, и величина дипольного момента при быстром вращении остова усредняется.

Полная энергия молекулы определяется выражением

$$E_{xvL} = B j(j+1) + \varepsilon_{xvL}, \quad (11)$$

где B — вращательная постоянная остова. Поскольку $\varepsilon_{xvL} < 0$, из формулы (11) следует, что ниже каждого вращательного уровня остова с моментом j располагается кулоноподобный спектр RE, расщепленный по L и J . Уравнения (2), (9) являются основными. После их решения ридберговские спектры находятся по формулам (5), (10). Более сложные случаи связи внутримолекулярных угловых моментов рассмотрены в [50].

Дипольный и квадрупольный моменты и поляризуемость радикал-катиона OH^+

Для решения уравнений (2), (9) необходимо знание дипольного момента радикала OH^+ , а также его квадрупольного момента и поляризуемости (для оценки квантовых дефектов по формулам (6) и (7)). Мы использовали две группы методов для расчета мультипольных моментов.

В первом случае расчет проводился с помощью современных программ квантово-химических расчетов: Gaussian [51], MOLPRO [52] и NWChem [53]. Были задействованы такие методы, как теория функционала плотности (DFT), Møller–Plesset Perturbation Theory (MP2), метод связанных кластеров (CCSD), взаимодействие конфигураций (QCISD). Использовалось такое равновесное межъядерное расстояние R_e , которое получалось оптимизацией в рамках использованного метода.

Во втором случае мы использовали для расчета одноконфигурационный конечно-разностный метод Хартри–Фока x2DHF [54], который дает слэтеровскую асимптотику радиальных волновых функций. Для величины R_e принималось справочное значение [55].

Вычисления проводились в системе центра заряда ядер. По поводу другого выбора начала координат, что важно для расчетов дипольных моментов систем, обладающих избыточным зарядом, см. [56–58]. Ось z выбиралась направленной от O к H. Тогда при заданной электронной плотности $\rho_e(\mathbf{r})$ для дипольного и квадрупольного моментов имеем соответственно

$$d = - \int z \rho_e(\mathbf{r}) d^3r,$$

$$Q_{zz} = \frac{8}{9} R_e^2 - \frac{1}{2} \int \rho_e(\mathbf{r}) (3z^2 - r^2) d^3r. \quad (12)$$

Таблица 1. Равновесное межъядерное расстояние, постоянные дипольный d и квадрупольный Q_{zz} моменты и поляризуемости радикал-катиона OH^+ в системе центра заряда ядер. Ось z направлена от O к H; значения NIST взяты из базы [59], остальные значения вычислены в данной работе („д.р.“)

№	Метод / базис	R_e , Å	d , а.у.		Q_{zz} , а.у.		Поляризуемость, а.у.		
			д.р.	NIST	д.р.	NIST	α_{\perp}	α_{\parallel}	$\bar{\alpha}$
1	wB97X-D/ d-aug-cc-pVQZ	1.0289	0.7904		1.3405		3.4563	4.9698	3.9608
2	B97D3/ Def2TZVPP	1.0292	0.7954	0.784	1.3351	1.342	2.9949	4.9224	3.68 [59]
3	QCISD/ 6-31G(2df,p)	1.0294	0.8410	0.841	1.3660		3.0566	4.7472	3.6201
4	CCSD/ aug-cc-pVTZ	1.0290	0.8338	0.792	1.3507	1.334	3.4265	5.0139	3.9556
5	CCSD/ d-aug-cc-pVTZ	1.0291	0.8331	0.792	1.3526	1.335	3.4191	5.0041	3.9474
6	MP2/ d-aug-cc-pVDZ	1.0276	0.8299		1.3435	1.326	3.4530	4.9146	3.94 [59]
7	RCCSD/ aug-cc-pVTZ	1.0289	0.8343		1.3837		3.4558	5.0352	3.9823
8	RCCSD/ d-aug-cc-pVTZ	1.0290	0.8336		1.3853		3.4470	5.0254	3.9731
9	CCSD+T(CCSD)/ aug-cc-pVTZ	1.0277	0.7912			1.319	3.4414	4.9984	3.9604
10	CCSD+T(CCSD)/ d-aug-cc-pVTZ	1.0285	0.7915			1.322	3.4400	4.9862	3.9554
11	MCSCF [60]	1.031	0.913						
12	x2DHF	1.029 [54]	0.8394		1.4336				

Первое слагаемое в Q_{zz} обусловлено вкладом положительных зарядов ядер. Второе слагаемое определяется электронной конфигурацией. Мы рассматриваем основной электронный терм $X^3\Sigma^-$ с конфигурацией $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_{+1} 1\pi_{-1}$, где π -электроны не спарены и образуют спиновый триплет.

Статическая поляризуемость вычисляется здесь численным дифференцированием наведенного дипольного момента по напряженности внешнего поля.

Результаты расчетов даны в табл. 1. Для квантово-химических расчетов были использованы такие методы/базисы, которые для дипольного момента нейтрального радикала OH давали отличие от экспериментального значения $d(\text{OH}) = 0.6531$ а.у., рекомендуемого NIST [59], менее 1%. Для моментов d и Q_{zz} в ионе OH^+ в строках 1–6 приведены результаты расчета с методами/базисами, дающими равновесное межъядерное расстояние R_e , отличающееся от табличного $R_e = 1.029$ Å в пределах 0.1%. Результаты в строках 1–5 получены с использованием пакета MOLPRO, а в строке 6 с методом MP2 — с помощью пакета Gaussian. Методы

3–6 относят к классу пост-хартри–фоковских. Методы связанных кластеров CCSD и взаимодействия конфигураций QCISD являются непертурбативными многоконфигурационными.

Мы также исследовали дополнительно методы RCCSD, предотвращающие „спиновую контаминацию“ в системах с незамкнутыми оболочками. Как показано в строках 7, 8, это приводит к изменению дипольного момента менее, чем на 0.1% и квадрупольного момента — на $\sim 1\%$.

Методы DFT уменьшают время расчета на 2–3 порядка и дают для R_e сопоставимые по точности ($< 0.1\%$) с RCCSD(T) результаты.

Пертурбативный учет тройных возбуждений электронов методами CCSD(T) и QCISD(T) привел к изменению равновесного межъядерного расстояния на несколько процентов. Причиной такого расхождения может быть специфика использования данных методов (см. ниже).

Другой многоконфигурационный метод учета тройных возбуждений CCSD+T(CCSD), выполненный с использованием показавшего свою эффективность базисного

набора aug-cc-pVTZ в пакете NWChem, дал приемлемые значения и для межъядерных расстояний R_e в OH и OH⁺, и для дипольного момента OH. Однако дипольный момент радикал-катиона OH⁺ (строки 9, 10 в табл. 1) оказывается меньшим и сопоставимым с полученным методами функционала плотности.

Мы также протестировали возможности многочастичной теории возмущений 4-го порядка MBPT4, реализованной в пакете NWChem. Несмотря на хорошее воспроизведение межъядерного расстояния, дипольный момент нейтрального радикала OH оказался отличающимся от табличного значения на ~ 10 % при использовании корреляционно-согласованных базисных наборов. Поэтому мы не использовали метод MBPT4 для расчета мультипольных моментов радикал-катиона OH⁺.

Для сравнения приведены также значения R_e и d , полученные в работе [61] многоконfigurационным методом самосогласованного поля MCSCF в подходе Рутана–Хартри–Фока [60] (строка 11 в табл. 1). В цитированной работе были задействованы 7 конфигураций, которые в декартовых координатах имеют вид: $3\sigma^2 1\pi_x 1\pi_y$, $4\sigma^2 1\pi_x 1\pi_y$, $3\sigma^2 \{1\pi_x 2\pi_y - 1\pi_y 2\pi_x\}$, $3\sigma^2 2\pi_x 2\pi_y$, $^1(3\sigma 4\sigma) \{1\pi_x 2\pi_y - 1\pi_y 2\pi_x\}$, $^1(3\sigma 4\sigma) 1\pi_x 1\pi_y$, $^3(3\sigma 4\sigma)^3(1\pi_x 1\pi_y)$.

В строке 12 табл. 1 приведены данные, полученные конечно-разностным методом Хартри–Фока в сферoidalных координатах, предложенным в работе [54].

К сожалению, дипольный и квадрупольный моменты, найденные различными пост-хартри–фовскими методами: связанных кластеров CCSD, взаимодействия конфигураций QCISD и Меллера–Плессета MP2 (строки 3–6 табл. 1), с базисными наборами, использованными в [59] для OH, имеют достаточно большой разброс значений ($d = 0.834 \pm 0.004$, $Q_{zz} = 1.364 \pm 0.016$).

Тем не менее упомянутый выше метод связанных кластеров признается одним из наиболее точных подходов современной квантовой химии. Точность расчета большинства молекулярных параметров, в частности, поляризуемостей, сравнима с точностью экспериментальных методов [62]. Однако корректный учет корреляционной энергии не может быть проведен даже методом CCSD(T) в базисах малого и среднего размера. По этой причине использование CCSD(T)/aug-cc-pVTZ ухудшало результат для равновесного межъядерного расстояния по сравнению с CCSD/aug-cc-pVTZ.

В табл. 2 приведены равновесные межъядерные расстояния, мультипольные моменты и статическая поляризуемость радикал-катиона OH⁺, вычисленные по теории функционала плотности wB97X–D и методом RCCSD(T) с различными базисными наборами x-aug-cc-pVXZ.

Метод RCCSD демонстрирует хорошую сходимость R_e , d и Q_{zz} радикал-катиона OH⁺ с ростом параметра качества X в базисном наборе x-aug-cc-pVXZ. Существенного различия между *-pV5Z и *-pV6Z нет. Для радикал-катиона OH⁺ поляризуемость практически не чувствительна к количеству диффузных функций x

Таблица 2. Равновесное межъядерное расстояние (в Å), постоянные дипольный d и квадрупольный Q_{zz} моменты радикал-катиона OH⁺ в системе центра заряда ядер и статическая поляризуемость (все в атомных единицах); ось z направлена от O к H; базисные наборы x-aug-cc-pVXZ

x	X	R_e	d	Q_{zz}	α_{\perp}	α_{\parallel}	$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \text{Sp}\alpha$
wB97X–D							
1	T	1.0299	0.7907	1.3381	3.4606	5.0069	3.9760
	Q	1.0289	0.7904	1.3405	3.4563	4.9698	3.9608
	5	1.0286	0.7904	1.3391	3.4668	4.9735	3.9690
	6	1.0286	0.7900	1.3392	3.4621	4.9685	3.9642
2	T	1.0300	0.7900	1.3415	3.4554	4.9911	3.9673
	Q	1.0289	0.7904	1.3392	3.4551	4.9686	3.9596
	5	1.0286	0.7903	1.3392	3.4669	4.9734	3.9691
	6	1.0286	0.7900	1.3392	3.4622	4.9690	3.9645
RCCSD(T)							
1	T	1.0312	0.8366	1.3933	3.4558	5.0352	3.9823
	Q	1.0283	0.8329	1.3839	3.4328	4.9742	3.9466
	5	1.0280	0.8328	1.3824	3.4250	4.9572	3.9357
	6	1.0280	0.8327	1.3824	3.4241	4.9537	3.9340
2	T	1.0313	0.8359	1.3949	3.4470	5.0254	3.9731
	Q	1.0283	0.8329	1.3839	3.4285	4.9721	3.9430
	5	1.0280	0.8328	1.3826	3.4247	4.9572	3.9355
	6	1.0280	0.8328	1.3824	3.4236	4.9539	3.9337

на одну орбиталь. Различия отсутствуют уже при $x=1$ (aug-*) или 2 (d-aug-*).

Для мультипольных моментов сходимость обоих методов тоже имеет место. Однако DFT дает заниженные значения по сравнению с RCCSD(T) на 5% для дипольных моментов и на 3% — для квадрупольных.

Для статических поляризуемостей результаты обоих методов сопоставимы. Однако в отличие от RCCSD(T) сходимость результатов DFT с ростом X оказывается более медленной и немонойтонной.

Равновесное межъядерное расстояние $R_e = 1.0280$ Å отличается от предложенного NIST [59] менее, чем на 0.1%. Важность точного воспроизведения параметра R_e показана в табл. 2 для расчета мультипольных моментов как функций межъядерного расстояния методом RCCSD(T)/aug-cc-pV5Z. Легко заметить, что изменение межъядерного расстояния в окрестности равновесного значения на 10% приводит к изменению дипольного момента на величину того же порядка, а квадрупольного момента — на ~ 34%. Такая чувствительность моментов

Таблица 3. Функции дипольного d и квадрупольного Q_{zz} моментов радикал-катиона OH^+ в системе центра заряда ядер, найденные в расчетах CCSD(T)/aug-cc-pV5Z; ось z направлена от О к Н

$R, \text{Å}$	$d, \text{a.u.}$	$Q_{zz}, \text{a.u.}$
0.9252	0.7326	0.9804
0.9509	0.7552	1.0736
0.9766	0.7787	1.1712
1.0023	0.8031	1.2729
1.0280	0.8328	1.3824
1.0537	0.8548	1.4892
1.0794	0.8820	1.6040
1.1051	0.9102	1.7231
1.1308	0.9394	1.8468

к выбору межъядерного расстояния отмечалась в работе [63].

Таким образом, для вычисления параметров OH^+ там, где не оговорено особо, достаточно ограничиться RCCSD(T)/aug-cc-pV5Z. Значения мультипольных моментов, $d = 0.833$, $Q_{zz} = 1.382$, будут использованы в дальнейшем для расчета параметров ридберговских состояний радикала ОН.

Ридберговские спектры

Область ВОА

В этом и следующем разделах мы рассмотрим вклад дипольного момента молекулярного остова в ридберговские спектры радикала ОН. Состояния RE принято делить на проникающие и непроникающие. Для первых существенно короткодействующее взаимодействие RE с остовом катиона, тогда как для вторых это взаимодействие мало. Из литературы известно (см., например, [25,64]), что для двухатомных молекул непроникающими можно считать состояния RE с орбитальными моментами $l \geq 3$. В пределе ВОА это означает, что использование уравнений (2) для расчета спектров RE при $|m| \geq 3$ является вполне оправданным. Заметим, что описание проникающих состояний проводилось в некоторых работах в рамках довольно простых моделей (для атомов, например, см. [65]).

В табл. 4 приведены значения параметров ридберговских состояний радикала ОН в пределе ВОА. Проекция из интервала $0 \leq |m| \leq 2$ соответствуют проникающим состояниям. Для возможного сопоставления параметров RE с этими значениями $|m|$ с экспериментом необходимо учитывать короткодействующее взаимодействие RE с

остовом. Как видно, для состояния с $m = 0$ эффективный орбитальный момент \tilde{L} , соответствующий $L = 0$, является комплексным. Это связано, как говорилось выше, с нарушением приближения точечного диполя. Для непроникающих состояний мы приводим результаты лишь для одного значения $|m| = 3$, поскольку видно, что уже в этом случае отличие эффективных орбитального момента \tilde{L} и главного квантового числа ν от целочисленных значений является малым. Это же заключение применимо и к вкладу в главное квантовое число ν квадрупольного момента. Для молекулы SO этот вклад учитывался в работе [44] и оказался мал в указанном выше смысле.

Область ИВОА

Перейдем теперь к анализу области ИВОА. В табл. 5 приведены параметры ридберговских состояний, аналогичные тем, что даны в табл. 4. Поскольку основным состоянием катиона OH^+ является триплет, проекция полного углового момента на ось молекулы $\omega \geq 1$. Как видно, наиболее сильно дипольный момент остова влияет на состояния $L = 0$, что вполне естественно. В случае $\omega = j = J = 2$ для этого состояния возникает даже „падение на центр“, связанное с комплексностью эффективного орбитального момента \tilde{L} и неприменимостью приближения точечного диполя. Обратим внимание на отрицательность \tilde{L} для $L = 0$ при других значениях параметров ω, j, J . Это связано с тем, что при $L = 0$ центробежное отталкивание RE от остова практически отсутствует, и дипольный момент притягивает RE к остову.

Таблица 4. Параметры ридберговских состояний радикала ОН в пределе ВОА, квантовохимический расчет статической поляризуемости OH^+ выполнен методом RCCSD(T)/aug-cc-pV6Z

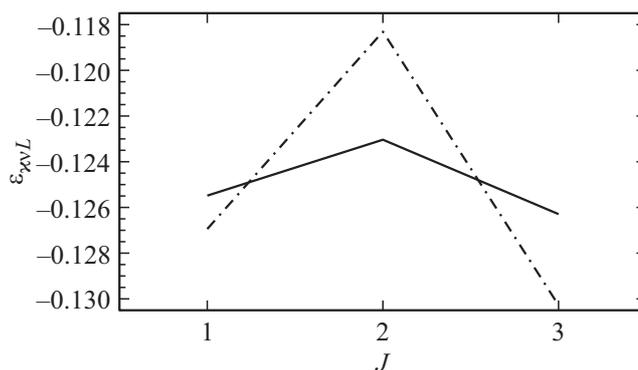
$ m $	L	\tilde{L}	$\mu_d = L - \tilde{L}$	μ_Q	μ_{pol}
0	0	$-0.5 + 0.392941i$	–	–	–
	1	1.071	–0.071	0.184	0.678
	2	2.014	–0.014	0.026	0.030
1	1	0.954	0.046	–0.092	–0.064
	2	2.006	–0.006	0.013	0.030
	3	3.003	–0.003	0.007	0.005
2	2	1.987	0.013	–0.026	–0.028
	3	3.000	0.000	0.000	0.005
	4	4.001	–0.001	0.002	0.001
3	3	2.994	0.006	–0.011	–0.004
	4	3.999	0.001	–0.001	–0.001
	5	5.000	0.000	0.000	0.000

Таблица 5. Параметры ридберговских состояний радикала ОН в пределе ИВОА

ω	j	J	L	\tilde{L}
1	1	1	0	-0.307
			1	1.051
			2	2.012
1	1	2	1	0.966
			2	2.011
			3	3.007
1	1	3	2	1.987
			3	3.004
			4	4.004
1	2	1	1	0.996
			2	2.001
			3	3.001
1	2	2	0	-0.082
			1	1.016
			2	2.003
			3	3.001
			4	4.001
1	2	3	1	0.990
			2	2.002
			3	3.001
			4	4.001
			5	5.000
2	2	1	1	0.984
			2	2.005
			3	3.003
2	2	2	0	-0.5 + 0.171i
			1	1.056
			2	2.011
			3	3.004
			4	4.002
2	2	3	1	0.959
			2	2.008
			3	3.005
			4	4.003
			5	5.002

Зависимость энергии молекулы от полного углового момента

На рисунке показаны зависимости энергий RE, определяемых по формуле (10), от полного момента молекулы J для значений $\omega = 1, 2$; $j = 2$, $L = 1$. Численные данные взяты из табл. 5. Как видно, эти зависимости принципиально отличаются от зависимостей типа $\sim J(J+1)$, характерных для энергий ротатора. К сожалению, получение значений вращательных энергий для больших значений J не представляется возможным из-за малого отличия спектра RE от чисто кулоновского спектра.



Зависимость энергии RE ε_{xvL} от полного момента молекулы J . Сплошная линия: $\omega = 1$, штрихпунктирная: $\omega = 2$. В обоих случаях $j = 2$, $L = 1$.

Заключение

Проведенные расчеты показывают, что для молекул с величиной дипольного момента такого порядка, как у радикала ОН, $d \simeq 0.8$ а.е., перемешивание состояний ридберговского электрона с разными орбитальными моментами относительно мало. Исключение в области применимости приближения Борна–Оппенгеймера составляют состояния с $m = L = 0$, для которых, однако, неприменимо приближение точечного диполя. Аналогичный вывод следует и для состояний $\omega = j = J = 2$, $L = 0$ в области обратного приближения Борна–Оппенгеймера. Проведенные расчеты вращательных энергий ридберговских состояний ОН показывают их принципиальное отличие от спектров квантового ротатора $\sim J(J+1)$.

Благодарности

Авторы благодарят Воронежский госуниверситет за предоставленный высокопроизводительный компьютерный центр параллельных вычислений для проведения расчетов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-52-26006) и Чешского научного фонда (GAČR, проект 20-10591J), а также ERDF/ESF „Centre of Advanced Applied Sciences“ (проект CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000778).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Зверева Г.Н. // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. С. 963–970; Zvereva G.N. // Opt. Spectrosc. 2010. V. 108. N 6. P. 915–922. doi 10.1134/S0030400X10060135

- [2] Корбут А.Н., Кельман В.А., Жменяк Ю.В., Кленовский М.С. // Опт. и спектр. 2014. Т. 116. С. 995–1002; Korbut A.N., Kelman V.A., Zhmenyak Yu.V., Klenovskii M.S. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 116. N 6. P 919–925. doi 10.1134/S0030400X14040146
- [3] Шуаибов А.К., Миня А.И., Гомоки З.Т., Грицак Р.В. // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. С. 212–215; Shuaibov A.K., Minya A.I., Gomoki Z.T., Gritsak R.V. // Opt. Spectrosc. 2013. V. 114. N 2. P. 193–196. doi 10.1134/S0030400X13020264
- [4] Беловолова Л.В. // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. С. 923–942; Belovolova L.V. // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. N 7. P 932–951. doi 10.21883/OS.2020.07.49565.64-20
- [5] Wöhler C., Grumpe A., Berezhnoy A.A., Shevchenko V.V. // Sci. Adv. 2017. V. 3. N 9. P. e1701286. doi 10.1126/sciadv.1701286
- [6] Wöhler C., Grumpe A., Bhatt M., Berezhnoy A.A. et al. // Astron. & Astrophys. 2019. V. 630. P. L7. doi 10.1051/0004-6361/201935927
- [7] Valiev R.R., Berezhnoy A.A., Sidorenko A.D., Merzlikin B.S., Cherepanov V.N. // Phys. Sol. State. 2017. V. 145. P. 38–48. doi 10.1016/j.pss.2017.07.011
- [8] Grumpe A., Wöhler C., Berezhnoy A.A., Shevchenko V.V. // Icarus. 2019. V. 321. P. 486–507. doi https://doi.org/10.1016/j.icarus.2018.11.025
- [9] Valiev R.R., Berezhnoy A.A., Gritsenko I.S., Merzlikin B.S. et al. // Astron. & Astrophys. 2020. V. 633. P. A39. doi 10.1051/0004-6361/201936230
- [10] Shelkovnikov A., Butcher R.J., Chardonnet C., Amy-Klein A. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 150801. doi 10.1103/PhysRevLett.100.150801
- [11] Kozlov M.G. // Phys. Rev. A. 2009. V. 80. P. 022118. doi 10.1103/PhysRevA.80.022118
- [12] Flambaum V.V., Wiringa R.B. // Phys. Rev. C. 2009. V. 79. P. 034302. doi 10.1103/PhysRevC.79.034302
- [13] Kanekar N., Langston G.I., Stocke J.T., Carilli C.L., Menten K.M. // Astrophys. J. Lett. 2012. V. 746. N 2. P. L16. doi 10.1088/2041-8205/746/2/L16
- [14] Wall T.E. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2016. V. 49. N 24. P. 243001. doi 10.1088/0953-4075/49/24/243001
- [15] Safronova M.S., Budker D., DeMille D., Kimball D.F.J. et al. // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. P. 025008. doi 10.1103/RevModPhys.90.025008
- [16] Seaton M.J. // Proc. Phys. Soc. (London). 1966. V. 88. N 4. P. 801–814. doi 10.1088/0370-1328/88/4/302
- [17] Seaton M.J. // Proc. Phys. Soc. (London). 1966. V. 88. N 4. P. 815–832. doi 10.1088/0370-1328/88/4/303
- [18] Fano U. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 353–365. doi 10.1103/PhysRevA.2.353
- [19] Greene C., Fano U., Strinati G. // Phys. Rev. A. 1979. V. 19. P. 1485–1509. doi 10.1103/PhysRevA.19.1485
- [20] Greene C.H. // Phys. Rev. A. 1979. V. 20. P. 656–669. doi 10.1103/PhysRevA.20.656
- [21] Jungen C., Atabek O. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. N 12. P. 5584–5609. doi 10.1063/1.433881
- [22] Jungen C., Dill D. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 7. P. 3338–3345. doi 10.1063/1.440528
- [23] Jungen C., Miescher E. // Can. J. Phys. 1969. V. 47. N 17. P. 1769–1787. doi 10.1139/p69-225
- [24] Murphy J.E., Friedman-Hill E., Field R.W. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. N 15. P. 6459–6466. doi 10.1063/1.470423
- [25] Arif M., Jungen C., Roche A.L. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. N 10. P. 4102–4118. doi 10.1063/1.473124
- [26] Jungen C., Roche A.L. // Can. J. Phys. 2001. V. 79. N 2–3. P. 287–298. doi 10.1139/p00-099
- [27] Altunata S.N., Coy S.L., Field R.W. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. N 8. P. 084319. doi 10.1063/1.2005041
- [28] Altunata S.N., Coy S.L., Field R.W. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. N 19. P. 194302. doi 10.1063/1.2192518
- [29] Kay J.J., Coy S.L., Wong B.M., Jungen C., Field R.W. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. N 11. P. 114313. doi 10.1063/1.3565967
- [30] Jakubek Z.J., Field R.W. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 2167–2170. doi 10.1103/PhysRevLett.72.2167
- [31] Jakubek Z.J., Field R.W. // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 179. P. 99–124. doi 10.1006/jmsp.1996.0189
- [32] Jakubek Z.J., Field R.W. // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A. 1997. V. 355. N 1729. P. 1507–1526. doi 10.1098/rsta.1997.0073
- [33] Jakubek Z.J., Field R.W. // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 205. N 2. P. 197–220. doi 10.1006/jmsp.2000.8264
- [34] Raouafi S., Jeung G.-H., Jungen C. // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 196. N 2. P. 248–258. doi 10.1006/jmsp.1999.7884
- [35] Li J., Liu Y., Moss D.B., Gittins C.M. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 193. N 2. P. 403–411. doi 10.1006/jmsp.1998.7746
- [36] Clevenger J. O., Harris N.A., Field R.W., Li J. // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 193. N 2. P. 412–417. doi 10.1006/jmsp.1998.7755
- [37] Elfimov S.V., Dorofeev D.L., Zon B.A. // Phys. Rev. A. 2014. V. 89. P. 022507. doi 10.1103/PhysRevA.89.022507
- [38] Зон Б.А. // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. № 1. С. 36–46; Zon B.A. // JETP. 1992. V. 75. N 1. P. 36–46.
- [39] Watson J. K.G. // Mol. Phys. 1994. V. 81. N 2. P. 277–289. doi 10.1080/00268979400100191
- [40] Zon B.A. // Phys. Lett. A. 1995. V. 203. N 5–6. P. 373–375. doi 10.1016/0375-9601(95)00447-B
- [41] Kozlov S.V., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. P. 042510. doi 10.1103/PhysRevA.94.042510
- [42] Козлов Т.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. С. 672–677; Kozlov S.V., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. N 5. P 676–681. doi 10.7868/S0030403417110149
- [43] Пазюк Е.А., Путьшев В.И., Зайцевский А.В., Столяров А.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 1461–1469; Pazyuk E.A., Pupyshov V.I., Zaitsevskii A.V., Stolyarov A.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. N 10. P 1865–1872.
- [44] Dorofeev D.L., Elfimov S.V., Zon B.A. // Phys. Rev. A. 2012. V. 85. P. 022509. doi 10.1103/PhysRevA.85.022509
- [45] Дорофеев Д.Л., Зон Б.А. // ЖЭТФ. 1996. Т. 110. № 3. С. 882–890; Dorofeev D.L., Zon B.A. // JETP. 1996. V. 86. N 3. P 485–489.
- [46] Sun G., Zhou W., Zheng X., Qin Y. et al. // Mol. Phys. 2021. V. 119. N 1–2. P. e1837974. doi 10.1080/00268976.2020.1837974
- [47] Червинская А.С., Елфимов Т.В., Дорофеев Д.Л., Чернов В.Е., Зон Б.А. // Опт. и спектр. 2017. Т. 122. С. 720–725; Chervinskaya A.S., Elfimov S.V., Dorofeev D.L., Chernov V.E., Zon B.A. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. N 5. P. 699–704. doi 10.7868/S0030403417050051
- [48] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 808 с.; Landau L.D., Lifshitz E.M. Quantum Mechanics, Nonrelativistic Theory. Oxford: Pergamon, 1991.
- [49] Chernov V.E., Dolgikh A.V., Zon B.A. // Phys. Rev. A. 2005. V. 72. N 5. P. 052701. doi 10.1103/PhysRevA.72.052701

- [50] Данилян А.В., Чернов В.Е. // Опт. и спектр. 2008. Т. 104. № 1. С. 26–44; *Danilyan A.V., Chernov V.E.* // Opt. Spectrosc. 2008. V. 104. N 1. P 21–39. doi 10.1134/S0030400X08010050
- [51] *Frisch M.J.* Gaussian 16 Revision A.02. 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [52] *Werner H.-J., Knowles P.J., Manby F.R., Black J.A.* et al. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. N 14. P. 144107. doi 10.1063/5.0005081
- [53] *Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K.* et al. // Comput. Phys. Commun. 2010. V. 181. N 9. P. 1477–1489. doi 10.1016/j.cpc.2010.04.018
- [54] *Kobus J.* // Comput. Phys. Commun. 2013. V. 184. N 3. P. 799–811. doi 10.1016/j.cpc.2012.09.033
- [55] *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.; *Radzig A.A., Smirnov B.M.* Reference data on atoms, molecules and ions. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 466 p. doi 10.1007/978-3-642-82048-9
- [56] *Buckingham A.D., Longuet-Higgins H.C.* // Mol. Phys. 1968. V. 14. N 1. P. 63–72. doi 10.1080/00268976800100051
- [57] *Gramada A., Bourne P.E.* // Phys. Rev. E. 2008. V. 78. P. 066601. doi 10.1103/PhysRevE.78.066601
- [58] *Chervinskaya A.S., Dorofeev D.L., Elfimov S.V., Zon B.A.* // Mol. Phys. 2020. V. 118. N 7. P. e1659433.
- [59] NIST computational chemistry comparison and benchmark database (release 21). 2020. URL: <http://cccbdb.nist.gov> (online; accessed: August 2020)
- [60] *Werner H.-J., Rosmus P., Reinsch E.-A.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N 2. P. 905–916. doi 10.1063/1.445867
- [61] *Adamowicz L.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 10. P. 6305–6309. doi 10.1063/1.455396
- [62] *Корнев А.С., Чернов В.Е., Зон Б.А.* // Опт. и спектр. 2021. Т. 129. С. 22–26; *Kornev A.S., Chernov V.E., Zon B.A.* // Opt. Spectrosc. 2021. V. 129. N 1. P 18–22. doi 10.21883/OS.2021.01.50434.224-20
- [63] *Watts J.D., Gauss J., Bartlett R.J.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 200. N 1. P. 1–7. doi 10.1016/0009-2614(92)87036-O
- [64] *Eyler E.E.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 2881–2888. doi 10.1103/PhysRevA.34.2881
- [65] *Kornev A.S., Zon B.A.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2003. V. 36. N 19. P. 4027–4034. doi 10.1088/0953-4075/36/19/011