

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 544.174.2

ВЛИЯНИЕ ОТТАЛКИВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ  
НА ПАРАМЕТРЫ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ОСНОВНОГО  
ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ РАДИКАЛА ОН<sup>1</sup>

© 2024 г. С. В. Козлов<sup>a, \*</sup>, Е. А. Пазюк<sup>a</sup>, А. В. Столяров<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: kozlovsv@my.msu.ru

Поступила в редакцию 02.11.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

В рамках аппарата теории возмущений (контактных преобразований Ван Флека) выполнены расчеты вкладов возбужденных электронных состояний в параметры тонкой структуры основного электронного состояния радикала ОН. Необходимые для этого функции потенциальной энергии электронных состояний и матричные элементы спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия найдены из первых принципов. Показано, что отталкивательные (разлетные) возбужденные электронные состояния играют ключевую роль в зависимости параметров тонкой структуры основного состояния от величины колебательного возбуждения.

*Ключевые слова:* квантово-химическое моделирование, спин-орбитальные взаимодействия, электронно-вращательные взаимодействия, возбужденные электронные состояния, отталкивательные электронные состояния, радикал ОН

DOI: 10.31857/S0044453724050114, EDN: PJOSNN

## ВВЕДЕНИЕ

Радикал ОН считается самым важным свободным радикалом, присутствующим в атмосфере Земли. Благодаря ему происходит очищение тропосферы от токсичных органических молекул. ОН – одна из первых двухатомных молекул, обнаруженных в межзвездной среде. Его присутствие наблюдается в спектрах звезд, а также в атмосфере Солнца и ряда планет [1–3], он играет центральную роль во многих процессах, происходящих в этих средах. Излучение колебательно-возбужденных радикалов ОН (полосы Мейнеля) впервые наблюдалось в ночном небе еще в 1950 [4, 5], и эти ровибронные переходы в рамках основного электронного состояния  $X^2\Pi$  продолжают быть объектом как экспериментальных, так и теоретических исследований: они активно используются при мониторинге атмосферных явлений, в создании моделей химии и кинетики атмосферы, колебательный спектр ОН играет ключевую роль при определении содержания кислорода на Солнце, позволяет исследовать температурную структуру солнечной фотосферы и химический состав красных гигантских звезд [6–10].

Спектральная информация о радикале ОН присутствует и регулярно пополняется во всех базах

данных, например, HITRAN2020 [11], GEISA-2020 [12]. Данные для основного  $X^2\Pi$ -состояния базируются на модели эффективного Гамильтониана [13] с молекулярными постоянными, определенными в работе [14]. Такой подход, при всех очевидных преимуществах описания наблюдаемых частот, не дает возможности надежного прогнозирования новых переходов и требует переопределения набора молекулярных постоянных при появлении дополнительной экспериментальной информации [15]. Этим недостатком лишен метод связанных колебательных каналов (СКК), основанный на прямом решении соответствующей системы неадиабатически связанных радиальных уравнений Шрёдингера. Однако, для его практической реализации метода важно построить корректную квантово-химическую модель, в которой максимально полно учтены все внутримолекулярные взаимодействия [16]. Как показало проведенное неадиабатическое моделирование  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -системы радикала ОН [17], тонкая структура основного электронного состояния определяется, в основном, влиянием  $A^2\Sigma^+$ -состояния. Но такая редуцированная модель явно недостаточна для описания более высоких ( $v > 9$ ) колебательных уровней. Для ее расширения необходим учет неадиабатического взаимодействия с другими электронными состояниями, сходящимися к двум первым диссоциационным пределам.

<sup>1</sup> Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Многие из этих состояний (см. рис. 1) являются отталкивательными, что проявляется, прежде всего, в эффектах преддиссоциации ровибронных уровней  $A^2\Sigma^+$ -состояния [18, 19]. Однако, они могут оказывать влияние и на возбужденные ровибронные уровни основного электронного состояния. Косвенным доказательством этого служит экспериментально установленная немонотонная зависимость параметров тонкой структуры  $X^2\Pi$ -состояния от колебательного квантового числа [20]. В настоящей работе в рамках квантово-химических расчетов рассматривается влияние удаленных электронных состояний на параметры тонкой структуры основного электронного состояния радикала ОН.

### НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ РАДИКАЛА ОН

Расчет электронных состояний радикала ОН, сходящихся к двум нижним диссоциационным пределам (рис. 1), был выполнен методом многоэлектронного конфигурационного взаимодействия (MultiReference Configuration Interaction, MRCI). Молекулярные орбитали были получены в рамках метода многоконфигурационного самосогласованного поля в полном активном пространстве (Complete Active Space Self-Consistent Field, CASSCF). В активное пространство были включены все валентные орбитали ( $1s$  водорода +  $2s$  и  $2p$  кислорода), остов атома кислорода был заморожен. В процедуре усреднения CASSCF учитывались с равными весами все электронные состояния, сходящиеся к основному  $O(^3P) + H(^2S)$  и первому возбужденному  $O(^1D) + H(^2S)$  пределам:  $(1)^2\Sigma^-$ ,  $(1)^4\Sigma^-$ ,  $X^2\Pi$ ,  $(1)^4\Pi$ ,  $A(1)^2\Sigma^+$ ,  $(2)^2\Pi$  и  $(1)^2\Delta$ . С использованием волновых функций, полученных в рамках метода MRCI, были рассчитаны электронные матричные элементы неадиабатического (спин-орбитального и электронно-вращательного) взаимодействия между всеми рассмотренными электронными состояниями. Для описания атомов использовали базисные наборы aug-cc-pVQZ, расчет проводили в интервале межъядерных расстояний  $R = 0.6\text{--}5.0 \text{ \AA}$  с шагом  $0.05 \text{ \AA}$ . Все вычисления выполнены в пакете MOLPRO 2010 [21].

На рис. 2 и 3, в качестве примера, представлена часть рассчитанных функций спин-орбитального взаимодействия ( $S$ ), необходимых для проведения дальнейших оценок. Следует отметить их существенно разную зависимость от межъядерного расстояния ( $R$ ). Так, например, диагональная спин-орбита для основного  $X^2\Pi$  (рис. 2а) имеет ярко выраженный минимум в области  $1.5 \text{ \AA}$ , а для  $(1)^4\Pi$ -состояния аналогичная функция практически остается постоянной во всем диапазоне  $R$ . Недиагональные спин-орбитальные функции

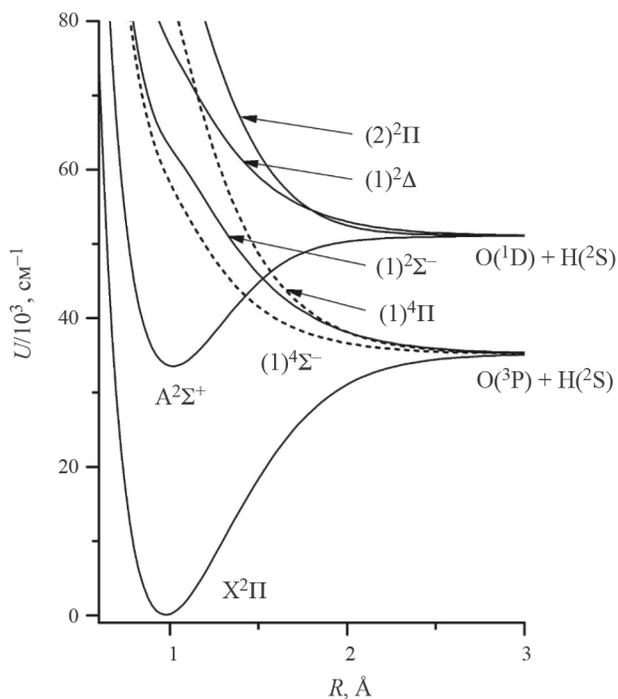


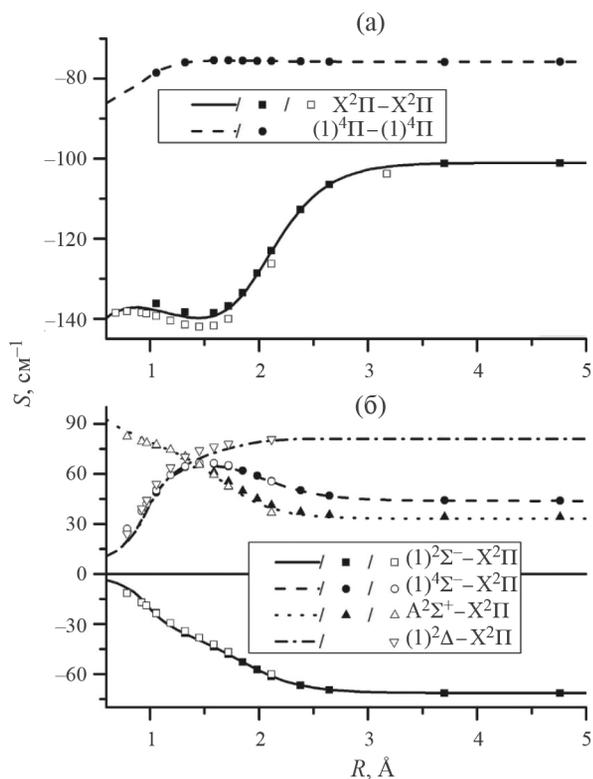
Рис. 1. Функции потенциальной энергии ( $U$ ) электронных состояний радикала ОН, сходящихся к двум диссоциационным пределам.

(рис. 2б, рис. 3), как правило, имеют гладкий монотонный характер.

Матричные элементы электронно-вращательного взаимодействия ( $L$ ), часть из которых приведена на рис. 4, практически на порядок меньше  $S$ -функций. Однако, их роль в неадиабатической модели становится сопоставимой по величине даже при небольших значениях вращательного квантового числа ( $J = 3\text{--}4$ ), т. к. в выражениях для соответствующих поправок  $L$ -функции всегда входят как,  $LB$ , где  $B \approx 18.9 \text{ cm}^{-1}$  — вращательная постоянная радикала ОН. Следует отметить, что все рассчитанные неадиабатические матричные элементы хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [19, 22], что подтверждает их надежность и корректность.

### РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ОСНОВНОГО ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ

При учете спин-орбитального взаимодействия основное  $X^2\Pi$ -состояние расщепляется на две  $\Omega$ -компоненты:  $X^2\Pi_{1/2}$  и  $X^2\Pi_{3/2}$ . Величина этого расщепления определяется, прежде всего, функцией  $S_{X^2\Pi-X^2\Pi}$  (рис. 2а), а ее зависимость от колебательного квантового числа ( $v$ ) в рамках теории возмущений может быть найдена как поправка первого порядка  $A(1)$ :



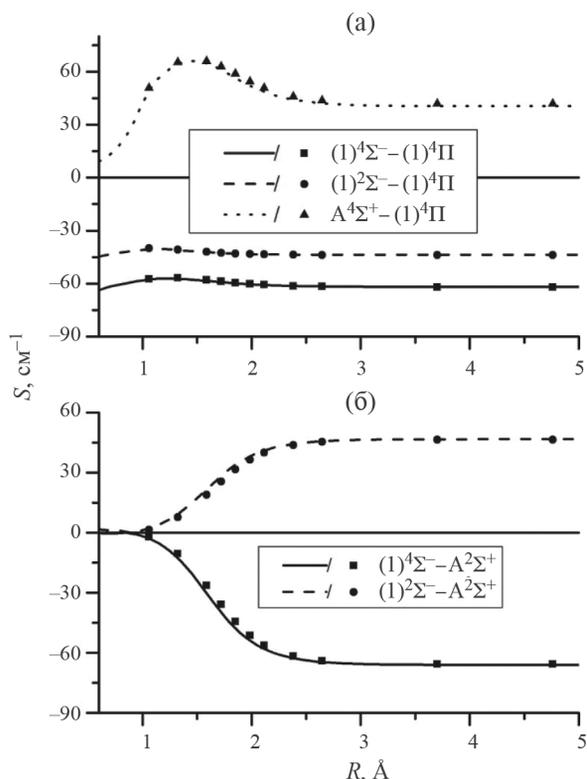
**Рис. 2.** Матричные элементы (МЭ) спин-орбитального ( $S$ ) взаимодействия: а – диагональные МЭ; б – МЭ между основным  $X^2\Pi$ - состоянием и возбужденными электронными состояниями. Линиями показаны рассчитанные в данной работе величины, закрашенными символами – данные из работы [19], открытыми символами – из работы [22].

$$A^{(1)} = \left\langle \phi_v \left| S_{X^2\Pi-X^2\Pi} \right| \phi_v \right\rangle. \quad (1)$$

Спин-орбитальное взаимодействие с другими возбужденными электронными состояниями, с учетом правила отбора  $\Delta L = \pm 1$ , приводит к дополнительной величине в расщеплении  $X^2\Pi$ -состояния, которая может быть оценена как сумма поправок второго порядка, используя контактные преобразования Ван Флека:

$$A^{(2)} = \sum_i C_i \left\langle \phi_v \left| \frac{S_{i-X^2\Pi}^2}{U_{X^2\Pi} - U_i} \right| \phi_v \right\rangle, \quad (2)$$

где  $i = A^2\Sigma^+$ ,  $(1)^2\Sigma^-$ ,  $(1)^4\Sigma^-$ , и  $(1)^2\Delta$ ,  $S_{i-X^2\Pi}$  – функции спин-орбитального взаимодействия  $X^2\Pi$ -состояния с соответствующими возбужденными электронными состояниями (рис. 2б и 3),  $U_i$  – потенциальная энергия  $i$ -го электронного состояния. Значения коэффициентов  $C_i$  зависят от типа взаимодействующего состояния: для



**Рис. 3.** Матричные элементы спин-орбитального ( $S$ ) взаимодействия между возбужденными электронными состояниями. Линиями показаны рассчитанные в данной работе величины, символами – данные из работы [19].

дублетов  $A^2\Sigma^+$  и  $(1)^2\Sigma^-$   $C = 1$ , для  $(1)^2\Delta$  коэффициент  $C = -1$ , а для кватерного  $(1)^4\Sigma^-$ -состояния  $C = -2/3$ . Зависимость спин-орбитального расщепления  $A(v)$  в рамках теории возмущений может быть оценена как сумма поправок первого и второго порядка:

$$A(v) = A^{(1)} + A^{(2)}. \quad (3)$$

Параметры  $\Lambda$ -удвоения определяются только поправками второго порядка, учитывающими неадиабатические взаимодействия  $X^2\Pi$ -состояния с дублетными  $^2\Sigma^\pm$  – состояниями:

$$q(v) = \left\langle \phi_v \left| \frac{B^2 L^2_{A^2\Sigma^+-X^2\Pi}}{U_{X^2\Pi} - U_{A^2\Sigma^+}} \right| \phi_v \right\rangle - \left\langle \phi_v \left| \frac{B^2 L^2_{(1)^2\Sigma^--X^2\Pi}}{U_{X^2\Pi} - U_{(1)^2\Sigma^-}} \right| \phi_v \right\rangle, \quad (4)$$

$$p(v) = \left\langle \phi_v \left| \frac{BL A^2\Sigma^+ - X^2\Pi S A^2\Sigma^+ - X^2\Pi}{U_{X^2\Pi} - U_{A^2\Sigma^+}} \right| \phi_v \right\rangle - \left\langle \phi_v \left| \frac{BL (1)^2\Sigma^- - X^2\Pi S (1)^2\Sigma^- - X^2\Pi}{U_{X^2\Pi} - U_{(1)^2\Sigma^-}} \right| \phi_v \right\rangle. \quad (5)$$

Здесь  $L_{A^2\Sigma^+ - X^2\Pi}$  и  $L_{(1)^2\Sigma^- - X^2\Pi}$  – матричные элементы электронно-вращательного взаимодействия (рис. 4),  $B = \hbar^2/2\mu R^2$  ( $\mu$  – приведенная масса молекулы).

Волновые функции  $\phi_v$ , соответствующие колебательным уровням  $X^2\Pi$ -состояния, были получены при решении одномерного радиального уравнения Шрёдингера:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_{X^2\Pi}(R) \right) \phi_v = E_v \phi_v. \quad (6)$$

На рис. 5а представлены результаты расчетов функции спин-орбитального расщепления основного электронного состояния в зависимости от колебательного квантового числа и аналогичные экспериментальные данные [20]. Как видно, предложенная неадиабатическая модель позволяет воспроизвести зависимость  $A(v)$  во всем диапазоне экспериментально доступной информации с точностью 2–3%. Несмотря на то, что абсолютная величина спин-орбитального расщепления, главным образом, определяется поправкой первого порядка (1), интересно оценить роль спин-орбитального взаимодействия с другими состояниями. Вклады в величины  $A^{(2)}(v)$  всех рассматриваемых возбужденных состояний (2) приведены на рис. 5б. Для первых колебательных уровней  $v = 0-5$  доминирующее влияние оказывает  $A^2\Sigma^+$ -состояние оказывается доминирующим, но для более высоких колебательных уровней влияние отталкивательных состояний  $(1)^2\Sigma^-$ ,  $(1)^4\Sigma^-$ , и  $(1)^2\Delta$  становится сопоставимо по величине, а для  $v = 12-13$  даже сильнее.

Результаты неэмпирической оценки параметров  $\Lambda$ -удвоения (4) и (5) и их эмпирические аналоги, полученные при обработке экспериментальных данных в рамках модели эффективного Гамильтониана [20], представлены на рис. 6. Обе зависимости  $p(v)$  (рис. 6а) и  $q(v)$  (рис. 6б) при учете неадиабатических взаимодействий с двумя  $A^2\Sigma^+$ - и  $(1)^2\Sigma^-$ -состояниями показывают очень хорошее согласие с экспериментом. При этом интересно отметить, что величины  $q(v)$  для всего диапазона колебательных квантовых чисел определяются взаимодействием практически с одним  $A^2\Sigma^+$ -состоянием. (рис. 6б). Характер изменения параметра  $p(v)$  (рис. 6а) с ростом колебательного числа, напротив, удалось описать только при учете взаимодействия с обоими  $A^2\Sigma^+$ - и  $(1)^2\Sigma^-$ -состояниями. Именно

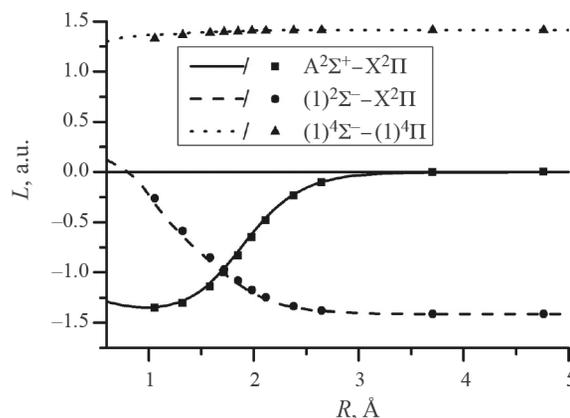


Рис. 4. Матричные элементы электронно-вращательного взаимодействия ( $L$ ) взаимодействия. Линиями показаны функции, рассчитанные в данной работе, символами – данные из работы [19].

отталкивательное  $(1)^2\Sigma^-$ -состояние отвечает за

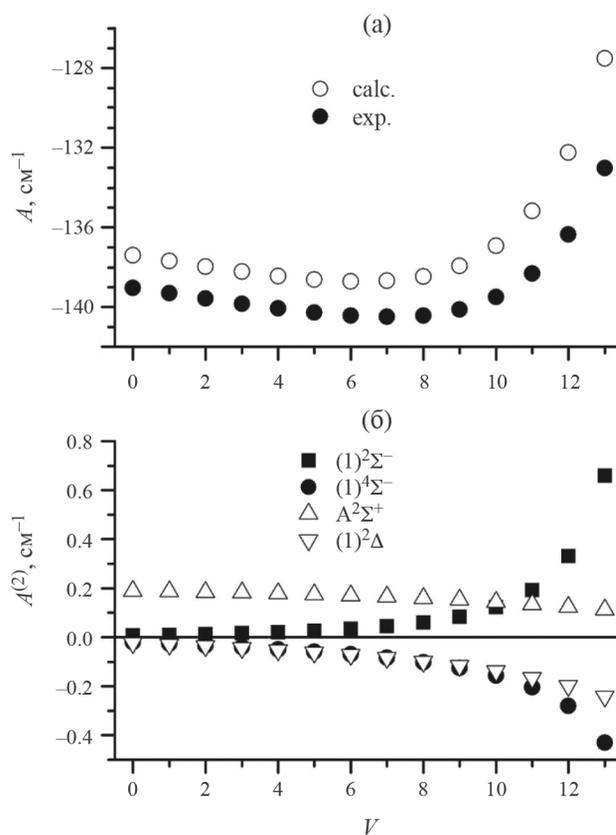
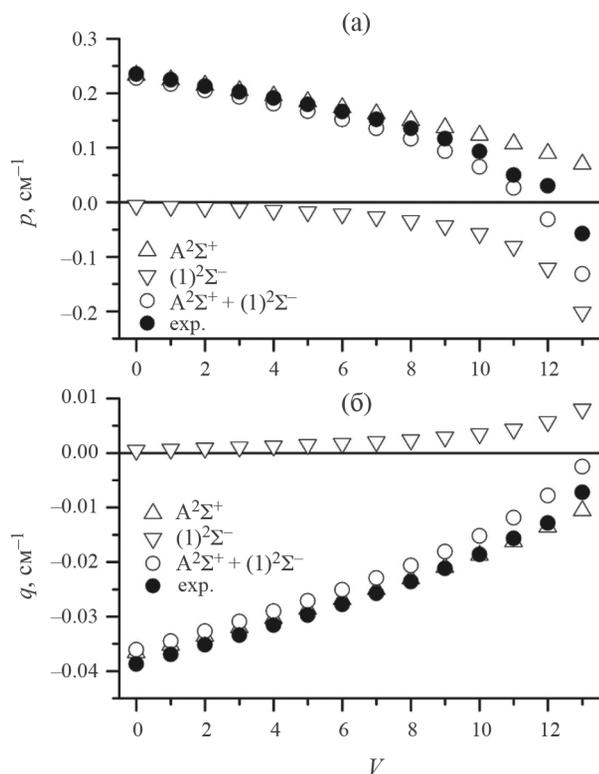


Рис. 5. Спин-орбитальное расщепление ( $A$ ) основного  $X^2\Pi$ -состояния для экспериментально исследованного диапазона колебательных уровней энергии ( $v$ ): (а) – рассчитанные в данной работе (3) и экспериментальные [20] величины; (б) – поправки теории возмущений второго порядка ( $A^{(2)}$ ), учитывающие взаимодействие основного состояния с возбужденными электронными состояниями (2).



**Рис. 6.** Экспериментальные [20] и рассчитанные значения параметров  $\Lambda$ -удвоения:  $p(v)$  (а) и  $q(v)$  (б) для экспериментально исследованного диапазона колебательных уровней энергии ( $v$ ) с учетом взаимодействия с двумя возбужденными  $2\Sigma^\pm$ -состояниями.

изменение знака параметра  $p(v)$  при  $v=12$ . Такое поведение становится понятным и предсказуемым, если посмотреть на матричный элемент электронно-вращательного взаимодействия  $L_{(1)2\Sigma^- - X^2\Pi}$ , который возрастает с увеличением межъядерного расстояния, а не обращается в нуль как  $L_{A^2\Sigma^+ - X^2\Pi}$  (рис. 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные неэмпирические расчеты неадиабатических матричных элементов между всеми электронными состояниями радикала ОН, сходящимися к первым двум диссоциационным пределам, позволяют существенно расширить квантовохимическую модель, необходимую для успешной реализации обратной спектроскопической задачи в рамках редуцированного метода связанных колебательных каналов. Полученные зависимости параметров спин-орбитального расщепления и  $\Lambda$ -удвоения для основного  $X^2\Pi$ -состояния показали не только надежность неэмпирических данных о функциях неадиабатических взаимодействий, но и позволили описать и интерпретировать

наблюдаемую экспериментальную зависимость параметров тонкой структуры от величины колебательного возбуждения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00272, <https://rscf.ru/project/22-23-00272/>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meléndez J., Barbuy B.* // *Astrophys. J.* 2002. V. 575. № 1. P. 474.
2. *Asplund M., Grevesse N., Sauval A.J. et al.* // *Astron. Astrophys.* 2004. V. 417. № 2. P. 751.
3. *Goicoechea J.R., Cernicharo J.* // *Astrophys. J.* 2002 V. 576. № 1. P. L77.
4. *Meinel A.B.* // *Ibid.* 1950 V. 111. P. 555
5. *Meinel A.B.* // *Ibid.* 1950 V. 112. P. 120
6. *Grevesse N., Sauval A.J., van Dishoeck E.F.* // *Astron. Astrophys.* 1984. V. 141. P. 10
7. *Smith Y. Lambert D.L.* // *Astrophys. J.* 1986. V. 311. P. 843.
8. *Piccioni G., Drossart P., Zasova L. et al.* // *Astron. Astrophys.* 2008. V. 483. N. 3. P. L29.
9. *Clancy T., Sandor B.J., Garcia-Munoz A. et al.* // *Icarus.* 2013. V. 226. N. 1. P. 272.
10. *Schoerghofer N., Benna M., Berezhnoy A.A. et al.* // *Space Sci. Rev.* 2021. V. 217. N. 6. P. 74
11. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J. et al.* // *JQSRT.* 2022. V. 277. P. 107949.
12. *Delahaye T., Armante R., Scott N.A. et al.* // *J. Mol. Spectrosc.* 2021. V. 380. P. 111510.
13. *Brown J.M., Colbourne E.A., Watson J.K.G., Wayne F.D.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1979. V. 74. № 2. P. 294.
14. *Bernath P.F., Colin R.* // *J. Mol. Spectrosc.* 2009. V. 257. N. 1. P. 20.
15. *Пазюк Е.А., Зайцевский А.В., Столяров А.В. и др.* // *Успехи химии* 2015. Т. 84. № 10. С. 1001.
16. *Козлов С.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В.* // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 125. № 4. С. 445.
17. *Козлов С.В., Столяров А.В., Пазюк Е.А.* // *Там же.* 2023. Т. 131. № 8. С. 1039.
18. *Yarkony D.R.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 3. P. 1838.
19. *Parlant G., Yarkony D.R.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 1. P. 363.
20. *Brooke J.S.A., Bernath P.F., Western C.M. et al.* // *JQSRT.* 2016. V. 168. P. 142.
21. *Werner, H., Knowles, P., Knizia, G. et al.* // *MOLPRO.* version 2010.1. a package of *ab initio* programs. 2010; <http://www.molpro.net>.
22. *Langhoff S.R., Sink M.L., Pritchard R.H., Kern C.W.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 96. № 1. P. 200.