

Редуцированный метод связанных колебательных каналов: анализ регулярных возмущений в $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ -состоянии молекулы KRb

© С.В. Козлов, Е.А. Пазюк, А.В. Столяров

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

e-mail: sevlakoz@phys.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 29.03.2018 г.

В окончательной редакции 08.05.2018 г.

Для понижения размерности колебательной задачи, решаемой методом связанных каналов в случае взаимодействующих электронных состояний двухатомных молекул, предложено использовать контактные преобразования Ван-Флека, которые позволяют эффективно учесть неадиабатические внутримолекулярные взаимодействия с удаленными состояниями путем модификации исходной матрицы потенциальной энергии. Эффективность редуцированного метода связанных колебательных каналов (РМСКК) продемонстрирована на примере анализа регулярных спин-орбитальных, электронно-вращательных и спин-вращательных возмущений, обнаруженных в тонкой структуре колебательно-вращательных уровней $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ -состояния молекулы KRb методами прецизионной лазерно-эмиссионной спектроскопии. Необходимые для реализации РМСКК адиабатические потенциалы и неадиабатические электронные матричные элементы как функции межъядерного расстояния были получены в рамках неэмпирического расчета высокого уровня. Продемонстрировано, что РМСКК обладает широкими экстраполяционными возможностями и позволяет описать положение регулярно возмущенных уровней энергии Ω -компонент триплетного $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ -состояния на спектроскопическом уровне точности.

DOI: 10.21883/OS.2018.10.46692.93-18

Введение

Моделирование энергетических и радиационных характеристик ровибронных уровней электронно-возбужденных молекулярных состояний на экспериментальном уровне точности требует обязательного рассмотрения внутримолекулярных взаимодействий [1], что подразумевает выход за рамки традиционного адиабатического приближения (иногда называемого приближением изолированных электронных состояний). В случае двухатомной молекулы наиболее строгий метод учета неадиабатических взаимодействий базируется на решении системы связанных колебательных уравнений (отсюда название метода — связанные колебательные каналы (СКК)), число которых определяется числом явно рассматриваемых электронных состояний [2]:

$$\left(-I \frac{\hbar^2 d^2}{2\mu dR^2} + V(R; \mu, J) - IE^{CC}\right)\Phi(R) = 0. \quad (1)$$

Здесь $V(R; \mu, J)$ — эрмитова матрица потенциальной энергии (ПЭ) размером $N \times N$, диагональные элементы которой представляют собой функции потенциальной энергии N изолированных электронных состояний, а недиагональные — функции неадиабатического взаимодействия между ними, I — единичная матрица, R — межъядерное расстояние, μ — приведенная масса молекулы, J — вращательное квантовое число, E^{CC} и Φ^{CC} — собственные значения и мультикомпонентные волновые функции неадиабатических состояний соответственно.

Для практической реализации метода СКК необходимо знать кривые ПЭ электронных состояний и электронные матричные элементы неадиабатического взаимодействия в широком интервале межъядерных расстояний, что принципиально достижимо только в рамках квантово-химических расчетов высокого уровня. Из-за неизбежного усечения размерности колебательной задачи применение метода СКК реалистично только при ограниченном числе явно учитываемых каналов, что делает его идеальным для рассмотрения небольшого числа локально взаимодействующих между собой близлежащих электронных состояний [3–5].

Однако в молекулярной спектроскопии часто возникает ситуация, когда возбужденные электронные состояния относительно слабо возмущены большим числом удаленных состояний. Причем регулярный характер внутримолекулярных взаимодействий в сочетании с фрагментарным характером имеющейся экспериментальной информации не позволяют применить в полной мере подход СКК для построения однозначной неадиабатической модели с физически значимыми (нефеноменологическими) параметрами, обладающими широкими экстраполяционными возможностями. При рассмотрении так называемых регулярных возмущений [1], вызванных взаимодействием с большим (в пределе бесконечном) числом M удаленных электронных состояний, метод СКК быстро теряет свою эффективность из-за неоправданно увеличения трудоемкости (как M^3) решаемой задачи. В этом случае для сокращения размеров матрицы V мы предлагаем использовать контактные пре-

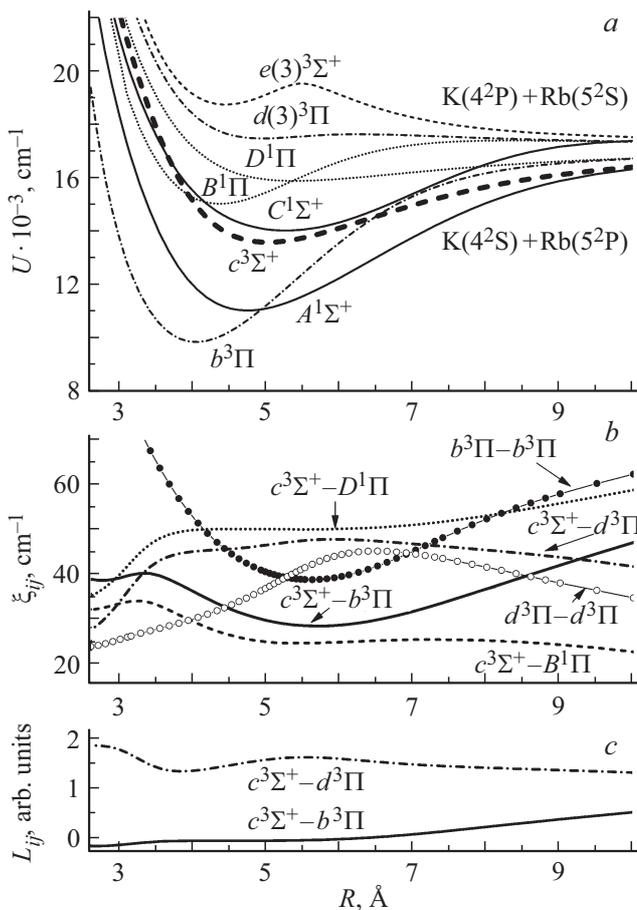


Рис. 1. Результаты настоящих неэмпирических расчетов электронной структуры молекулы KRb: *a* — функции потенциальной энергии возбужденных электронных состояний, сходящихся ко второму и третьему диссоциационным пределам; функции спин-орбитального (*b*) и электронно-вращательного (*c*) взаимодействий, учитываемых при анализе регулярных возмущений в $c^3\Sigma^+$ -состоянии. Межатомные потенциалы для $B^1\Pi$ и $D^1\Pi$ -состояний, а также функции спин-орбитального взаимодействия $c^3\Sigma^+ \sim B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+ \sim D^1\Pi$ даны в диабатическом представлении [9].

образования Ван-Флека [1], которые позволяют эффективно учесть влияние удаленных электронных состояний путем модификации как диагональных, так и недиагональных матричных элементов исходной матрицы ПЭ:

$$\tilde{V}_{ij}(R) = V_{ij}(R) + \sum_k \frac{V_{ik}(R)V_{jk}(R)}{(U_i(R) + U_j(R))/2 - U_k(R)}, \quad (2)$$

где $V_{i(j)k}(R)$ — электронные матричные элементы неадиабатического взаимодействия между $i(j)$ и k электронными состояниями, а $U_{i,j,k}(R)$ — межатомные потенциалы изолированных электронных состояний.

Молекула KRb выделяется среди димеров щелочных металлов аномально высокой плотностью возбужденных электронных состояний (рис. 1, *a*), что вызвано близостью частот первого $S-P$ -перехода в атомах K и Rb [6], а также близостью потенциалов ионизации и

статической поляризуемости [7]. Высокая плотность взаимодействующих (в основном за счет спин-орбитального эффекта) между собой электронных состояний приводит к заметному синглет-триплетному смешению регулярно возмущенных уровней низко лежащих электронных состояний, которые могут быть использованы для эффективной лазерной сборки и лазерного охлаждения молекул KRb [8]. Эти особенности и определили цель данной работы — провести неадиабатический анализ тонкой структуры триплетного $c^3\Sigma^+$ -состояния молекулы KRb в рамках РМССК на экспериментальном уровне точности.

Редуцированная матрица потенциальной энергии $\tilde{V}(R; \mu, J)$ для $c^3\Sigma^+$ -состояния KRb

В силу высокой плотности электронных термов молекулы KRb [9] (рис. 1, *a*) для прецизионного моделирования энергий ровибронных уровней $c^3\Sigma^+$ -состояния необходимо учесть неадиабатические взаимодействия, как минимум, между ближайшими (по энергии) состояниями, сходящимися ко второму [$K(4^2S) + Rb(5^2P)$] и третьему [$K(4^2P) + Rb(5^2S)$] диссоциационным пределам. При использовании симметризованных волновых функций $2^{-1/2}[(\Lambda S - \Sigma; -\Omega JM) \pm |-\Lambda S - \Sigma; -\Omega JM\rangle]$ уровни $c^3\Sigma^+$ -состояния разделяются на e - и f -подуровни, причем состояниям с e -четностью принадлежат уровни только $c^3\Sigma^+$ -компоненты, а состояниям с f -четностью — обе Ω -компоненты $c^3\Sigma^+$ и $c^3\Sigma^+$ [10]. Следует также отметить, что $c^3\Sigma^+$ -состояние непосредственно взаимодействует только с $1^3\Pi$ -состояниями за счет спин-орбитального (ξ_{ij} , рис. 1, *b*) и электронно-вращательного (L_{ij} , рис. 1, *c*) взаимодействий. Согласно строгим правилам отбора [1], ненулевые матричные элементы (МЭ) будут между $c^3\Sigma^+$ -компонентой и обоими (синглетными и триплетными $1^3\Pi_1$) состояниями, а для $c^3\Sigma^+$ -компоненты ненулевые МЭ будут только с триплетными ($3\Pi_0$) состояниями. Это приводит к несимметричному характеру расщепления между компонентами $\Omega = 0, 1$ $c^3\Sigma^+$ -состояния, что наблюдалось экспериментально при исследовании фурье-спектров индуцированной лазерной флуоресценции (ЛИФ) высокого разрешения [11]. Следует отметить, что для данного состояния в отличие от основного триплетного $a^3\Sigma^+$ -состояния [$K(4^2S) + Rb(5^2S)$] сверхтонкая структура не разрешена в наблюдаемых спектрах ЛИФ. Это связано, по-видимому, с тем, что для $c^3\Sigma^+$ -состояния [$K(4^2S) + Rb(5^2P)$] сверхтонкое расщепление определяется атомом $K(4^2S)$, а не $Rb(5^2S)$, для которого постоянная сверхтонкой структуры на порядок меньше.

В случае учета рассматриваемых спин-орбитальных, электронно-вращательных и спин-вращательных взаимодействий редуцированная матрица ПЭ будет иметь

следующий вид:

$$\tilde{V}_{c^3\Sigma^+}^{[e/f]} = U_{c^3\Sigma^+} + V_{SO}^{1\Pi} + V_{SO}^{3\Pi_1} + B[X + 2] + BV_L^{3\Pi_0}[X] + BV_L^{3\Pi_2}[X - 2]. \quad (3)$$

$$\tilde{V}_{c^3\Sigma_0^+}^{[f]} = U_{c^3\Sigma_0^+} + 2V_{SO}^{3\Pi_0} + B[X + 4] + 2BV_L^{3\Pi_1}[X], \quad (4)$$

$$\tilde{V}_{c^3\Sigma_0^+ - c^3\Sigma_1^+}^{[f]} = -2\sqrt{X} \left(B - \frac{\gamma}{2} \right) + (V_{SO,L}^{3\Pi_0} + V_{SO,L}^{3\Pi_1})\sqrt{2X}, \quad (5)$$

где $B = 1/2\mu R^2$, $X = J(J + 1)$, γ — спин-вращательная постоянная [1], а V_{SO}^k , V_L^k и $V_{SO,L}^k$ — поправки второго порядка малости, которые согласно контактному преобразованию Ван-Флека могут быть выражены как

$$V_{SO}^{1\Pi} = \sum_{k=B,D} \frac{\xi_{c^3\Sigma-k^1\Pi}^2}{U_{c^3\Sigma} - U_{k^1\Pi}}, \quad (6)$$

$$V_{SO}^{3\Pi_0} = \sum_{k=b,d} \frac{\xi_{c^3\Sigma-k^3\Pi}^2}{U_{c^3\Sigma} - U_{k^3\Pi_0}}, \quad (7)$$

$$V_L^{3\Pi_0} = B \sum_{k=b,d} \frac{L_{c^3\Sigma-k^3\Pi}^2}{U_{c^3\Sigma} - U_{k^3\Pi_0}}, \quad (8)$$

$$V_{SO,L}^{3\Pi_0} = -B \sum_{k=b,d} \frac{\xi_{c^3\Sigma-k^3\Pi} L_{c^3\Sigma-k^3\Pi}}{U_{c^3\Sigma} - U_{k^3\Pi_0}}, \quad (9)$$

где $\xi(R)$ — функции спин-орбитального взаимодействия (рис. 1, *b*) и $L(R)$ — функции электронно-вращательного взаимодействия (рис. 1, *c*). В случае триплетных b , $d^3\Pi_{\Omega}$ -состояний функции потенциальной энергии U для Ω -компонент рассчитывались с учетом спин-орбитального расщепления $\xi_{3\Pi-3\Pi}$ (рис. 1, *b*): $U_{3\Pi_0} = U_{3\Pi} - \xi_{3\Pi-3\Pi}$, $U_{3\Pi_1} = U_{3\Pi}$ и $U_{3\Pi_2} = U_{3\Pi} + \xi_{3\Pi-3\Pi}$.

Необходимые для построения редуцированной матрицы ПЭ (3)–(9) межатомные потенциалы и матричные элементы неадиабатических взаимодействий были получены в широком интервале межъядерных расстояний с использованием неэмпирических расчетов высокого уровня в рамках квантово-химического пакета программ MOLPRO [12]. Для описания валентных и субвалентных электронов атомов K и Rb были использованы 9-электронные псевдопотенциалы [13] в сочетании с не зависящими от углового момента орбитально-поляризованными потенциалами. Для учета динамической электронной корреляции использовали метод конфигурационного взаимодействия с предварительной оптимизацией молекулярных орбиталей методом многоконфигурационного самосогласованного поля в полном активном пространстве. Более подробное описание методики может быть найдено в работах [5,9].

Как показали результаты расчетов (рис. 1, *b, c*), МЭ электронно-вращательного взаимодействия на порядок меньше спин-орбитального взаимодействия, а поправки $V_L^{3\Pi_0} < 10^{-5}$, поэтому вкладом от электронно-вращательного взаимодействия в диагональные элементы матрицы \tilde{V} можно пренебречь.

Неадиабатический анализ тонкой структуры $c^3\Sigma^+_{\Omega}$ -состояния

Моделирование РМСКК с использованием неэмпирических потенциалов и МЭ неадиабатического взаимодействия позволило воспроизвести экспериментальные энергии (E^{exp}) ровибронных уровней $c^3\Sigma^+_{\Omega}$ -состояния [11] с точностью порядка 0.5 cm^{-1} . Для достижения экспериментальной точности ($\sigma^{\text{exp}} \sim 0.01 \text{ cm}^{-1}$) межатомный потенциал для $c^3\Sigma^+_{\Omega}$ -состояния и функции спин-орбитального взаимодействия ($c^3\Sigma - b^3\Pi$, $c^3\Sigma - B^1\Pi$, $c^3\Sigma - D^1\Pi$ и $c^3\Sigma - d^3\Pi$) были оптимизированы в рамках метода наименьших квадратов. Для этого была решена обратная спектроскопическая задача (1) путем нелинейной минимизации суммы квадратичных отклонений:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^{N^{\text{exp}}} \left[\frac{E_j^{\text{exp}} - E_j^{\text{CC}}}{\sigma^{\text{exp}}} \right]^2 + \sum_{j=1}^{N^{\text{ab}}} \left[\frac{U_{c^3\Sigma}^{\text{ab}}(R_j) - U_{c^3\Sigma}^{\text{EMO}}(R_j)}{\sigma^{\text{ab}}} \right]^2 + \sum_{k=1}^4 \sum_{j=1}^{N^{\text{ab}}} \left[\frac{\xi_{c^3\Sigma-k^1,3\Pi}^{\text{ab}}(R_j) - \xi_{c^3\Sigma-k^1,3\Pi}^{\text{emp}}(R_j)}{\sigma^{\text{ab}}} \right]^2, \quad (10)$$

где неопределенности σ^{ab} (5–7%) были получены усреднением результатов различных неэмпирических расчетов [14]. Функции потенциальной энергии для электронных состояний $b^3\Pi$, $B^1\Pi$, $D^1\Pi$ и $d^3\Pi$ являлись фиксированными в данной модели. Они были получены ранее в результате неадиабатического анализа [5,9], выполненного в тех областях энергий возбуждения, где взаимодействиями с $c^3\Sigma^+_{\Omega}$ -состоянием можно пренебречь. Следует отметить, что для матричных элементов спин-орбитального взаимодействия с B - и $D^1\Pi$ -состояниями было использовано диабатическое представление [9], которое позволяет наиболее адекватно описать неадиабатические взаимодействия состояний одной симметрии.

Для использования эффективных численных алгоритмов минимизации функционала (10) варьируемые функции матрицы ПЭ были аналитически параметризованы. Потенциальная кривая $c^3\Sigma^+_{\Omega}$ -состояния аппроксимирована функцией расширенного осциллятора Морзе (expanded Morse oscillator (EMO)) [15]:

$$U^{\text{EMO}} = T_e + D_e [1 - e^{-\beta^{\text{EMO}}(R-R_e)}]^2, \quad (11)$$

где $\beta^{\text{EMO}} = \sum_{i=0} \beta_i [y]^i$ — полиномиальная функция приведенной радиальной координаты $y(R) = (R^q - R_{\text{ref}}^q) / (R^q + R_{\text{ref}}^q)$ с фиксированными параметрами $R_{\text{ref}} = 6 \text{ \AA}$ и $q = 3$. Параметры R_e и D_e — положение и глубина минимума потенциальной кривой, $T_e = T_d - D_e$, где $T_d = D_e^X + E[\text{Rb}(5^2S - 5^2P)]$. $D_e^X = 4217.815 \text{ cm}^{-1}$ — энергия диссоциации основного электронного состояния [16], $E[\text{Rb}(5^2S - 5^2P)] = 12737.35 \text{ cm}^{-1}$ — энергия атомного возбуждения [6]. Начальные значения варьируемых параметров ЕМО-потенциала (D_e , R_e , β_i) были получены из эмпирического РКР-потенциала [11] и данных

неэмпирических расчетов. Функции спин-орбитального взаимодействия были представлены в „морфированном“ виде [17]:

$$\xi^{\text{emp}}(R) = a[\xi^{ab}(bR) - \xi_{\infty}] + \xi_{\infty}, \quad (12)$$

где $\xi_{\infty} = 79.199 \text{ cm}^{-1}$ — константа спин-орбитального расщепления атома Rb в 5^2P -состоянии [6], a и b — масштабирующие коэффициенты, принятые одинаковыми для всех спин-орбитальных функций.

Для численного решения системы уравнений (1) использовалась 5-точечная конечно-разностная схема [18], итерационный поиск собственных значений ленточной матрицы осуществлялся с помощью программ библиотеки ARPACK [19]. Для минимизации величины χ^2 в (10) использовался метод Левенберга–Марквардта, реализованный в пакете MINPACK [20].

Результаты и выводы

Во избежание появления сингулярности в (2) из-за возможного пересечения электронных термов (рис. 1, *a*) решение редуцированной системы уравнений (1) было выполнено в ограниченном диапазоне межъядерных расстояний $R = 4.15\text{--}6.1 \text{ \AA}$. Тем не менее это позволило использовать в процедуре минимизации функционала (10) большинство имеющихся экспериментальных данных из работы [11]: 76 ровибронных уровней e -симметрии и 47 уровней f -симметрии для изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$. Для сохранения физической корректности варьируемых функций вне области экспериментальных данных в процедуру минимизации были включены неэмпирические функции спин-орбитального взаимодействия и потенциальной кривой для состояния $c^3\Sigma_{\Omega}^+$.

Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными представлены на рис. 2, *a, b*: *a*) e - и f -подуровни для изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, которые были включены в процедуру минимизации; *b*) e -подуровни для изотополога $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, которые использовались для проверки масс-инвариантности модели путем решения прямой спектроскопической задачи. Для обоих изотопологов абсолютная ошибка в расчетных значениях E^{CC} не превышает 0.01 cm^{-1} . Для проверки экстраполяционных возможностей РМСКК экспериментальные данные из работы [11] для колебательных уровней ($\nu = 7\text{--}13$), лежащих в области пересечения с $b^3\Pi$ -состоянием, были описаны в рамках расширенного метода СКК с явным учетом взаимодействия с $b^3\Pi$ -, $V^1\Pi$ - и $D^1\Pi$ -состояниями. При этом влияние выше лежащего $d^3\Pi$ -состояния было по-прежнему учтено в рамках теории Ван-Флека. На рис. 2, *c* представлены отклонения рассчитанных энергий для этого набора данных, большинство из которых не превышает 0.03 cm^{-1} . Для 6 ровибронных уровней с высокими значениями вращательного квантового числа $J = 119, 151$ и 153 отклонение составляет 0.06 cm^{-1} .

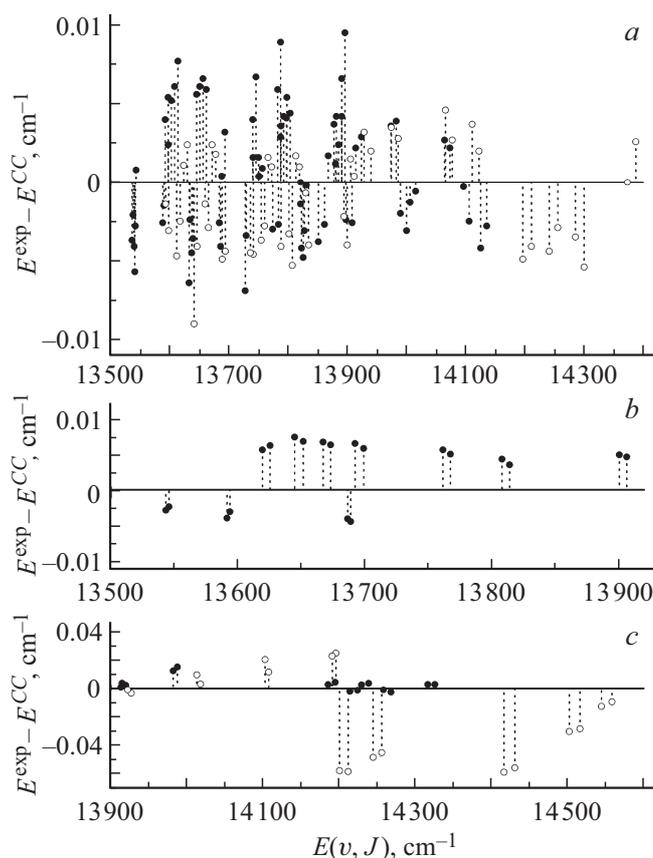


Рис. 2. Отклонения между экспериментальными и расчетными термами для низко лежащих колебательных уровней $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ -состояния молекулы KRb: (*a*) e - и f -подуровни (черные и светлые кружки соответственно) колебательных состояний $\nu = 0\text{--}6$ для изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, (*b*) e -подуровни для изотополога $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, (*c*) e - и f -подуровни (заполненные и пустые кружки соответственно) колебательных состояний $\nu = 7\text{--}13$ для изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$.

На рис. 3, *a* представлены вычисленный в настоящей работе неэмпирический потенциал, оптимизированная ЕМО-кривая ПЭ, а также эмпирический РКР-потенциал из работы [11]. Функции ЕМО и РКР практически совпадают друг с другом, а неэмпирический потенциал проходит примерно на 100 cm^{-1} выше. Результирующие поправки, учитывающие спин-орбитальные взаимодействия, представлены на рис. 3, *b-d*, и, как можно видеть, для диагональных МЭ редуцированной матрицы ПЭ (3), (4) они характеризуются близкими величинами, т.е. все рассмотренные электронные состояния вносят примерно одинаковый вклад в МЭ. В недиагональный МЭ (5) основной вклад вносит взаимодействие с $d^3\Pi$ -, а не с $b^3\Pi$ -состоянием. Полученные значения параметров ЕМО и масштабирующих коэффициентов представлены в табл. 1. Важно отметить, что оптимизированные значения коэффициентов a и b отличаются от 1 не более, чем на 5%, что подтверждает высокую точность полученных неэмпирических функций спин-

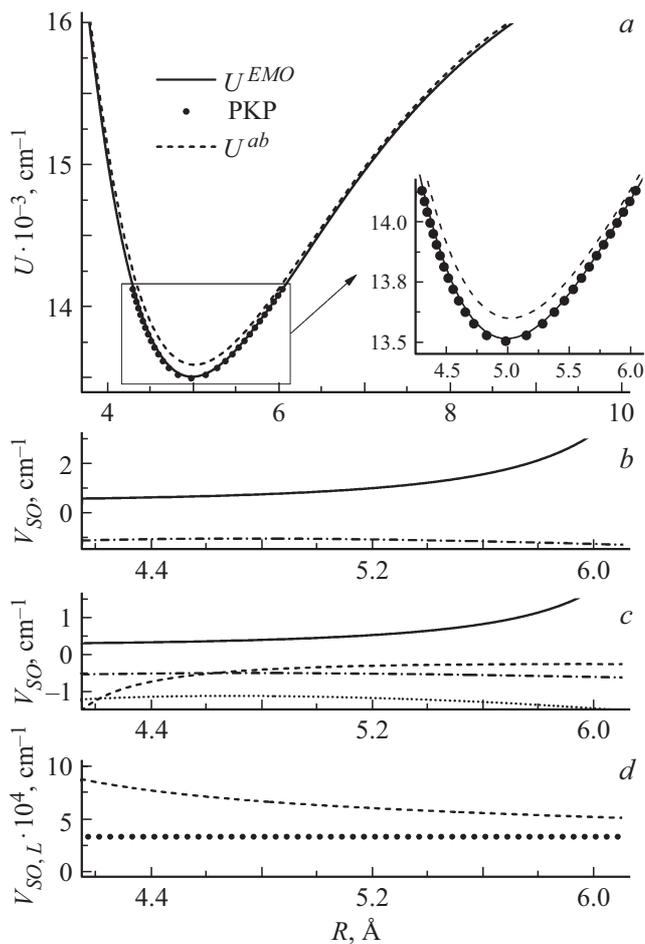


Рис. 3. (a) Результирующие функции потенциальной энергии (неэмпирическая и эмпирическая) и эмпирический РКР-потенциал [11] для $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ -состояния. (b) Поправки V_{SO} , учитывающие спин-орбитальное взаимодействие $c^3\Sigma_0^+$ -состояния с $b^3\Pi_0$ (сплошная линия) и с $d^3\Pi_0$ (штрихпунктир) состояниями. (c) Поправки V_{SO} , учитывающие спин-орбитальное взаимодействие $c^3\Sigma_1^+$ -состояния с триплетными $b^3\Pi$ (сплошная линия), $d^3\Pi_1$ (штрих-пунктирная линия) и синглетными $B^1\Pi$ (штриховая линия), $D^1\Pi$ (пунктирная линия) состояниями. (d) Поправки к недиагональному МЭ $\tilde{V}_{c^3\Sigma_0^+ - c^3\Sigma_1^+}^{[f]}$: сплошная линия — $V_{SO,L}^{b^3\Pi_0}$, штриховая — $V_{SO,L}^{d^3\Pi_0}$ (разность между поправками для $^3\Pi_0$ - и $^3\Pi_1$ -компонент визуально неотличима). Пунктирной линией обозначена эмпирическая константа спин-вращательного взаимодействия γ .

орбитального взаимодействия. Эмпирическая величина константы спин-вращательного взаимодействия γ составляет $3.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, а поправка Ван-Флека $V_{SO,L}^{d^3\Pi_0}$ составляет $(6-9) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Расщепление между f -подуровнями $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ -состояния определяется как спин-орбитальным взаимодействием с $1,3\Pi$ -состояниями, так и J -зависимым электронно-вращательным взаимодействием между изначально вырожденными $c^3\Sigma_0^+$ - и $c^3\Sigma_1^+$ -компонентами. В работе [11] этих расщепления были непосредственно измерены для коле-

Таблица 1. Параметры ЕМО-потенциала для $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ -состояния, масштабирующие коэффициенты (a и b) для функций спин-орбитального взаимодействия и оптимизированная константа спин-вращательного взаимодействия (* фиксированные параметры, варьируемые параметры β_i имеют размерность Å^{-1})

$T_d, \text{ cm}^{-1}$	[16955.169]*
$R_{\text{ref}}, \text{ Å}$	[6.0]*
q	[3]*
$D_e, \text{ cm}^{-1}$	3447.095
$R_e, \text{ Å}$	4.983
β_0	$0.522 \cdot 10^0$
β_1	$0.274 \cdot 10^{-2}$
β_2	$-0.712 \cdot 10^{-2}$
β_3	$-0.727 \cdot 10^{-1}$
β_4	$-0.294 \cdot 10^0$
β_5	$-0.822 \cdot 10^{-3}$
β_6	$0.132 \cdot 10^1$
β_7	$0.496 \cdot 10^0$
β_8	$-0.254 \cdot 10^1$
β_9	$-0.539 \cdot 10^0$
β_{10}	$0.148 \cdot 10^1$
a	0.951
b	0.959
$\gamma, \text{ cm}^{-1}$	$3.30 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2. Сравнение экспериментального и рассчитанного расщеплений $\Delta E = E(c^3\Sigma_1^+) - E(c^3\Sigma_0^+)$ между f -подуровнями для $\nu = 0-6$ при $J = 59$

ν	$\Delta E^{\text{exp}}, \text{ cm}^{-1}$ [11]	$\Delta E^{\text{CC}}, \text{ cm}^{-1}$
0	5.971	5.974
1	5.946	5.951
3	5.902	5.907
4	5.878	5.885
6	5.839	5.844

бательных уровней $\nu = 0-6$ при $J = 59$. В рамках предложенного РМСКК был выполнен прямой расчет разностей ровибронных термов $\Delta E = E(c^3\Sigma_1^+) - E(c^3\Sigma_0^+)$, которые практически совпали с экспериментальными данными [11] (табл. 2). Эти результаты в первую очередь доказывают высокую точность вычисленных функций внутримолекулярных взаимодействий. Кроме того, столь

хорошее согласие позволяет надеяться, что предложенная редуцированная модель учитывает в полной мере наиболее существенные неадиабатические взаимодействия и, следовательно, может быть использована не только для интерполяционных, но и для экстраполяционных целей — предсказания энергий ровибронных уровней $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ -состояния на экспериментальном уровне точности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 16-03-00529).

Список литературы

- [1] *Lefebvre-Brion H., Field R.W.* The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition. Academic Press, 2004. 766 p.
- [2] *Пазюк Е.А., Зайцевский А.В., Столяров А.В., Таманис М., Фербер Р.* // Успехи химии 2015. Т. 84. № 10. С. 1001. 10.1070/RCR4534
- [3] *Tamanis M., Ferber R., Zaitsevskii A., Pazyuk E., Stolyarov A., Chen H., Qi J., Wang H., Stwalley W.C.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 7980. 10.1063/1.1505442
- [4] *Meshkov V.V., Pazyuk E.A., Zaitsevskii A.V., Stolyarov A.V., Bruhl R., Zimmerman D.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 204307. 10.1063/1.2125747
- [5] *Alps K., Kruzins A., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. N 14. P. 144310. 10.1063/1.4945721.
- [6] *Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., NIST ASD Team* // NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2016, January 31]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2015.
- [7] *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 342 с.
- [8] *Borsalino D., Londono-Florez B., Vexiau R., Dulieu O., Bouloufa-Maafa N., Luc-Koenig E.* // Phys. Rev. A. 2015. V. 90. N 3. P. 033413. 10.1103/PhysRevA.90.033413
- [9] *Kozlov S.V., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V.* // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. N 4. P. 042510. 10.1103/PhysRevA.94.042510
- [10] *Hougen J.T.* The calculation of rotational energy levels and rotational line intensities in diatomic molecules, Technical Report, NATIONAL STANDARD REFERENCE DATA SYSTEM, 1970.
- [11] *Amiot C.* // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 203. P. 126. 10.1006/jmsp.2000.8145
- [12] *Werner H., Knowles P., Knizia G., Manby F., Schutz M., Celani P., Korona T., Lindh R., Mitrushenkov A., Rauhut G.* et al. MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs, 2010.
- [13] *Lim I.S., Schwerdtfeger P., Metz B., Stoll H.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 104103. 10.1063/1.1856451
- [14] *Rousseau S., Allouche A.R., Aubert-Frécon M.* // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 203. N 2. P. 235. 10.1039/b918384a
- [15] *Lee E.G., Seto J.Y., Hirao T., Bernath P.F., Le Roy R.J.* // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 194. P. 197. 10.1006/jmsp.1998.7789
- [16] *Pashov A., Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Knockel H., Tiemann E.* // Phys. Rev. A. 2007. V. 76. N 2. P. 022511. 10.1103/PhysRevA.76.022511
- [17] *Patkowski K., Spirko V., Szalewicz K.* // Science. 2009. V. 326. P. 1382. 10.1126/science.1181017
- [18] *Yurchenko S.N., Lodi L., Tennyson J., Stolyarov A.V.* // Comp. Phys. Comm. 2016. V. 202. P. 262. 10.1016/j.cpc.2015.12.021
- [19] *Lenoucq R.B., Sorensen D.C., Yang C.* ARPACK Users' Guide: Solution of Large Scale Eigenvalue Problems with Implicitly Restarted Arnoldi Methods. Philadelphia PA: Society for Industrial and Applied Mathematics, 1997. 140 p.
- [20] *More J., Garbow B., Hillstrome K.* MINPACK software for solving nonlinear equations and nonlinear least squares problems, University of Chicago, Argonne National Laboratory.1999.