

01

Энергетические и радиационные характеристики системы $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ радикала ОН: неэмпирические расчеты и неадиабатическое моделирование

© С.В. Козлов, Е.А. Пазюк

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

e-mail: kozlovsv@my.msu.ru, pazyuk@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 11.08.2022 г.

В окончательной редакции 06.09.2022 г.

Принята к публикации 18.10.2022 г.

Для системы $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ радикала ОН представлена квантово-химическая модель неадиабатического описания энергетических и радиационных характеристик, параметры которой (функции потенциальной энергии и электронные матричные элементы спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействий) определены с помощью неэмпирических расчетов. Надежность выполненных расчетов подтверждена согласием неэмпирических оценок с эмпирическими величинами спин-орбитального расщепления и параметрами Λ -удвоения состояния $X^2\Pi$ и γ -удвоения состояния $A^2\Sigma^+$. Проведено моделирование частот и коэффициентов Эйнштейна для ровибронных переходов $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ в широком интервале колебательно-вращательного возбуждения. Полученные величины количественно согласуются с доступными литературными данными.

Ключевые слова: радикал ОН, неэмпирические расчеты, неадиабатические взаимодействия, тонкая структура, вероятности радиационных переходов.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54082.4015-22

Введение

Радикал ОН широко известен прежде всего благодаря многочисленным астрономическим наблюдениям, будучи одной из первых молекул, однозначно идентифицированных в межзвездной среде. Он надежно зарегистрирован в спектрах звездных атмосфер [1], включая Солнце [2], в межзвездных облаках [3] и в атмосферах планет [4]. Излучательные переходы ОН служат зондом для определения содержания кислорода вблизи поверхности звезд. Радикал ОН признан одним из главных окислителей в земной атмосфере [5], способным благодаря своей высокой реакционной способности удалять токсичные органические соединения [6,7]. Колебательно-вращательные переходы ОН ($X^2\Pi$) являются источником ночного свечения атмосферы и известны как полосы Мейнеля [8–10]. Помимо участия в чисто астрономических и атмосферных процессах радикал ОН является ключевым звеном многих высокотемпературных технологических процессов [11].

По спектроскопии ОН имеется обширная литература. Наиболее детально исследован электронный переход $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ [12–22]. В базе спектральных данных HITRAN [23], которая представляет собой компиляцию экспериментальных и рассчитанных данных, содержится более девяти тысяч частот соответствующих ровибронных переходов. Кроме этого, зарегистрированы и проанализированы электронные переходы $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ [14,24–27], $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ [14], $a^2\Sigma^- - X^2\Pi$ [28] и $C^2\Pi - X^2\Pi$ [29].

Главным недостатком существующей на данный момент спектральной информации является отсутствие универсальной спектральной модели, обладающей хорошими экстраполяционными возможностями, которая позволила бы выйти за рамки существующих экспериментальных данных и провести моделирование еще не наблюдаемых переходов на необходимом уровне точности. Используемые сейчас для анализа структуры перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ наборы молекулярных постоянных [17] получены в рамках феноменологического метода эффективного гамильтониана для ограниченного диапазона колебательно-вращательного возбуждения, что затрудняет прогнозирование энергетических и радиационных характеристик при больших значениях колебательно-вращательного возбуждения, когда становится необходимым выйти за рамки адиабатического приближения. Особенно актуальной эта задача становится при анализе процессов фотолиза воды, когда образуются вращательно-высоковозбужденные радикалы ОН, так называемые суперротаторы [30].

Альтернативный метод анализа электронных спектров высокого разрешения, базирующийся на прямом численном решении системы неадиабатически связанных радиальных уравнений Шредингера, позволяет моделировать ровибронную структуру с учетом как слабых регулярных, так и сильных локальных внутримолекулярных возмущений, которые существенным образом влияют как на энергетические, так и на радиационные характеристики — особенно при возрастании энергии колебательно-вращательного возбуждения. Возможность практической

реализации этого метода связанных колебательных каналов определяется прежде всего разработкой строгой квантово-механической модели неадиабатического описания и использованием высокоточных методов квантовой химии для расчета функций потенциальной энергии и соответствующих электронных матричных элементов спин-орбитальных и электронно-вращательных внутримолекулярных взаимодействий. Цель данной работы — реализовать такой неадиабатический подход для моделирования ровибронной структуры электронного перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ радикала OH .

Неадиабатическая модель

Необходимые для моделирования ровибронной структуры перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ значения энергий и волновых функций неадиабатических термов в рамках метода связанных каналов (coupled channels, CC) могут быть получены при решении системы трех связанных радиальных уравнений:

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

где I — единичная матрица 3×3 , Φ — вектор-столбец (3×1), содержащий компоненты вибронной волновой функции ϕ_i , V — матрица потенциальной энергии (3×3), которая с учетом спин-орбитальных и электронно-вращательных внутримолекулярных взаимодействий устроена следующим образом:

$$V_{X_{1/2}}^{e/f} = U_X - \frac{1}{2} \xi_X + BY^2, \quad (2)$$

$$V_{X_{3/2}}^{e/f} = U_X + \frac{1}{2} \xi_X + B[Y^2 - 2], \quad (3)$$

$$V_A^{e/f} = U_A + B[Y^2 \mp Y], \quad (4)$$

$$V_{X_{1/2}-X_{3/2}}^{e/f} = -B\sqrt{Y^2 - 1}, \quad (5)$$

$$V_{X_{1/2}-A}^{e/f} = \xi_{XA} + BL_{XA}[1 \mp Y], \quad (6)$$

$$V_{X_{3/2}-A}^{e/f} = -BL_{XA}\sqrt{Y^2 - 1}. \quad (7)$$

Здесь $Y \equiv J + 0.5$ (J — вращательное квантовое число), $B \equiv 1/2\mu R^2$ (μ — приведенная масса), U_X и U_A — функции потенциальной энергии состояний $X^2\Pi$ и $A^2\Sigma^+$, ξ_X — функция спин-орбитального расщепления состояния $X^2\Pi$, ξ_{XA} и L_{XA} — функции спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия между состояниями $X^2\Pi$ и $A^2\Sigma^+$. Знак \mp определяется четностью: $-$, $+$ для e -, f -уровней соответственно. Следует подчеркнуть, что все электронные параметры, входящие в матрицу потенциальной энергии, представляют собой явные функции межъядерного расстояния R и могут быть получены в рамках неэмпирических расчетов.

Данные в базе HITRAN [23] для переходов между ровибронными уровнями состояний $X^2\Pi$ и $A^2\Sigma^+$

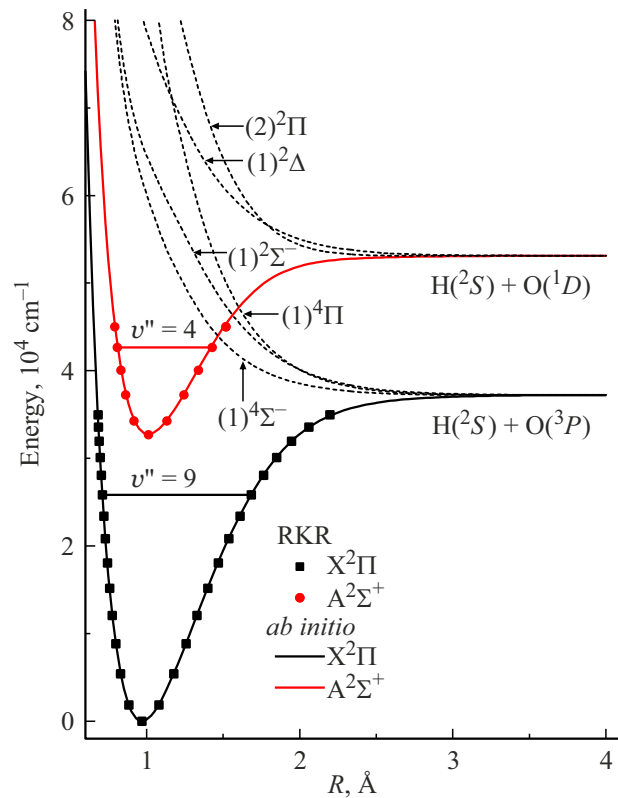


Рис. 1. Функции потенциальной энергии электронных состояний радикала OH , сходящиеся к первым двум диссоциационным пределам. Сплошные и штриховые кривые — рассчитанные неэмпирические функции, квадраты и кружки — RKR-потенциалы состояний $X^2\Pi$ [10,33] и $A^2\Sigma^+$ [15].

ограничены диапазонами вращательных $J \in [0.5, 36.5]$ и колебательных $v'' \in [0, 9]$, $v' \in [0, 4]$ квантовых чисел, что позволяет предполагать регулярную природу взаимных возмущений, вызванных взаимодействиями между этими состояниями (рис. 1). Для моделирования данных переходов квантово-химическая модель может быть упрощена, и в рамках редуцированного варианта метода связанных каналов [31] внутримолекулярные взаимодействия можно оценить с использованием контактных преобразований Ван-Флека. Тогда исходная матрица сводится к блочно-диагональному виду. Для состояния $X^2\Pi$ эффективная матрица имеет модифицированные матричные элементы:

$$\tilde{V}_{X_{1/2}}^{e/f} = V_{X_{1/2}}^{e/f} + V_S + 2V_{SL}[1 \mp Y] + V_L[1 \mp Y]^2, \quad (8)$$

$$\tilde{V}_{X_{3/2}}^{e/f} = V_{X_{3/2}}^{e/f} + V_L[Y^2 - 1], \quad (9)$$

$$\tilde{V}_{X_{1/2}-X_{3/2}}^{e/f} = V_{X_{1/2}-X_{3/2}}^{e/f} + (V_{SL} + V_L[1 \mp Y])\sqrt{Y^2 - 1}, \quad (10)$$

где введенные поправки второго порядка определяются как

$$V_S(R) = \frac{\xi_{XA}^2}{U_X - U_A}, \quad (11)$$

$$V_{SL}(R) = B \frac{\xi_{XA} L_{XA}}{U_X - U_A}, \quad (12)$$

$$V_L(R) = B^2 \frac{L_{XA}^2}{U_X - U_A}. \quad (13)$$

Для состояния $A^2\Sigma^+$ эффективный потенциал имеет вид

$$\tilde{V}_A^{e/f} = V_A^{e/f} - V_S - 2V_{SL}[1 \mp Y] - V_L[1 \mp Y]^2. \quad (14)$$

Необходимые для реализации предложенной модели функции потенциальной энергии, электронные матричные элементы неадиабатических взаимодействий и дипольного момента электронного перехода были получены в рамках неэмпирических расчетов.

Неэмпирические расчеты

Все выполненные неэмпирические расчеты проведены в пакете MOLPRO 2010 [32]. Для описания атомов Н и О использовали базисы aug-cc-pV5Z и aug-cc-pwCV5Z соответственно. Для учета статической корреляции использовали метод многоконfigurационного самосогласованного поля в полном активном пространстве с усреднением по целевым состояниям (SA-CASSCF) с включением в активное пространство 6, 2, 2 и 0 орбиталей симметрии A_1 , B_1 , B_2 и A_2 (в том числе остовной орбитали кислорода). Для учета динамической корреляции использовали метод конфигурационного взаимодействия в многоссылочной формулировке (MRCI). При расчете функции потенциальной энергии для дублетных и квартетных состояний, сходящихся к первым двум диссоциационным пределам, в усреднение (SA-CASSCF) были включены все 7 состояний. Результаты приведены на рис. 1. Основная серия расчетов выполнена с оптимизацией только для целевых состояний $A^2\Sigma^+$ и $X^2\Pi$. Все расчеты выполнены в интервале межъядерных расстояний R от 0.6 до 8 Å с шагом 0.05–0.1 Å до $R = 5$ Å и с шагом 0.5 Å далее.

Отклонение рассчитанной энергии возбуждения $U_A(R) - U_X(R)$ от аналогичной величины, полученной для RKR-потенциалов $X^2\Pi$ [10,33] и $A^2\Sigma^+$ [15], в области межъядерных расстояний 0.8–1.5 Å лежит в диапазоне от 50 до 180 cm^{-1} , что соответствует $\sim 0.5\%$ от абсолютной величины ($\sim 33\,000\ \text{cm}^{-1}$). На диссоциационном пределе разность рассчитанных энергий для состояний $A^2\Sigma^+$ и $X^2\Pi$ составила 15828 cm^{-1} . Эта величина близка к энергии атомного перехода $O(^3P) - O(^1D)$, которая с учетом усреднения по спину компонент $O(^3P)$ составляет 15789.887 cm^{-1} [34]. Рассчитанные значения равновесных межъядерных расстояний для $X^2\Pi$ и $A^2\Sigma^+$ составляют 0.9699 и 1.0118 Å соответственно. Эти значения практически не отличаются от экспериментальных данных (0.9701 Å для $X^2\Pi$ [10] и 1.0114 Å для $A^2\Sigma^+$ [15]).

Функции дипольного момента электронного перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ и неадиабатические матричные элементы рассчитаны с использованием соответствующих одно-электронных операторов, встроенных в пакет MOLPRO, и электронных волновых функций, полученных в рамках

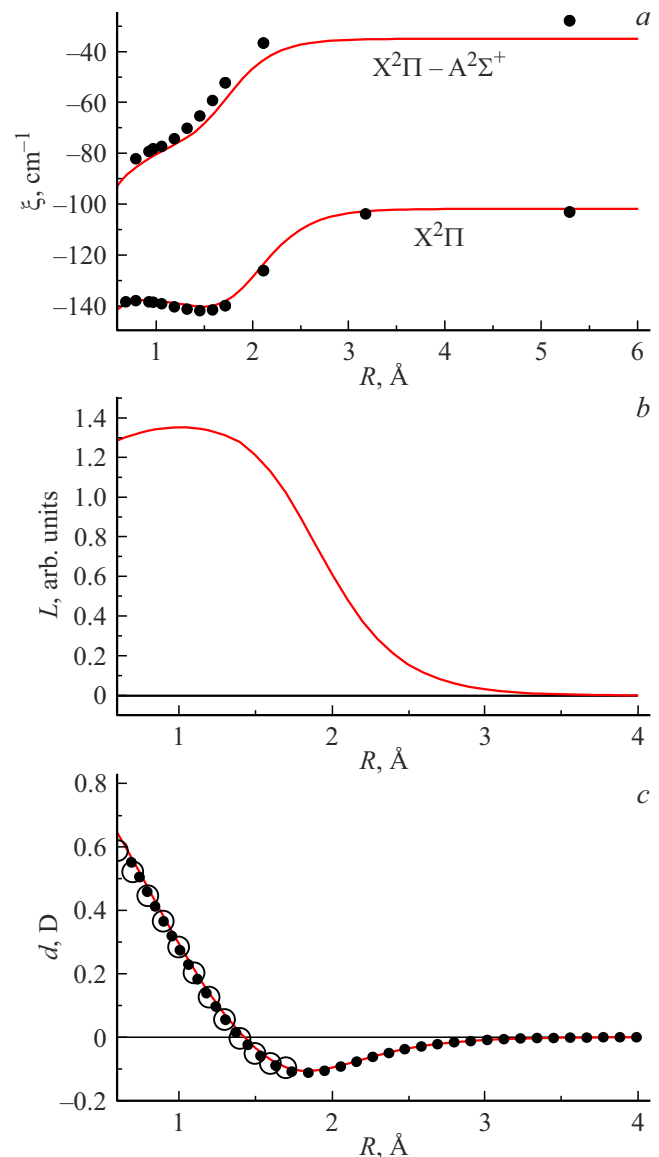


Рис. 2. (а) Спин-орбитальное расщепление для состояния $X^2\Pi$ и спин-орбитальное взаимодействие между состояниями $X^2\Pi$ и $A^2\Sigma^+$: сплошные кривые — данные, полученные в настоящей работе, черные кружки — величины, рассчитанные в работе [35]. (б) Электронно-вращательное взаимодействие между состояниями $X^2\Pi$ и $A^2\Sigma^+$. (с) Дипольный момент электронного перехода $X^2\Pi - A^2\Sigma^+$: сплошные кривые — данные, полученные в настоящей работе, черные кружки — величины, вычисленные в работе [17], светлые кружки — эмпирическая функция [15].

метода конфигурационного взаимодействия. На рис. 2 представлены функции спин-орбитального расщепления ($\xi_X(R)$) состояния $X^2\Pi$; спин-орбитального ($\xi_{XA}(R)$) и электронно-вращательного ($L_{XA}(R)$) взаимодействий и дипольного момента электронного перехода ($d_{XA}(R)$) между состояниями $X^2\Pi$ и $A^2\Sigma^+$. Сопоставление с имеющимися в литературе данными [15,17,35] показывает, что между ними наблюдается хорошее согласие.

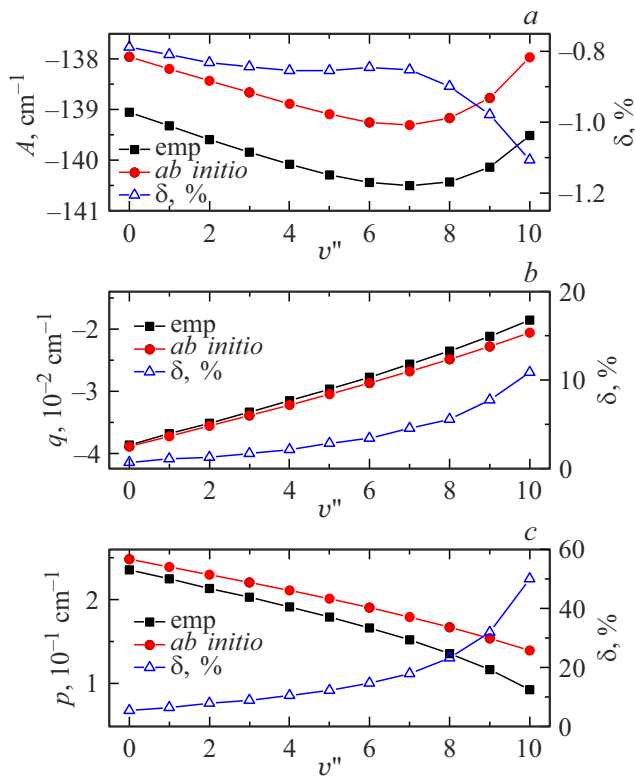


Рис. 3. Рассчитанные (*ab initio*) и эмпирические (emp) [10] величины спин-орбитального расщепления $A(v'')$ (a) и параметров Λ -удвоения $q(v'')$ (b) и $p(v'')$ (c) для состояния $X^2\Pi$. Квадраты и кружки — абсолютные величины, треугольники — относительные ошибки.

Полученные матричные элементы спин-орбитального $\xi(R)$ и электронно-вращательного $L(R)$ взаимодействий были использованы для оценки параметров тонкой структуры рассматриваемых состояний [36]: спин-орбитального расщепления $X^2\Pi$

$$A(v'') = \langle \phi_{v''}^X | \xi_X(R) - V_S(R) | \phi_{v''}^X \rangle, \quad (15)$$

параметров Λ -удвоения в $X^2\Pi$

$$q(v'') = 2 \langle \phi_{v''}^X | V_L(R) | \phi_{v''}^X \rangle, \quad (16)$$

$$p(v'') = 4 \langle \phi_{v''}^X | V_{SL}(R) | \phi_{v''}^X \rangle, \quad (17)$$

параметра γ -удвоения в $A^2\Sigma^+$

$$\gamma(v') = 4 \langle \phi_{v'}^A | V_{SL}(R) | \phi_{v'}^A \rangle. \quad (18)$$

Здесь V_S , V_L и V_{SL} — приведенные выше поправки теории возмущений (11), (12) и (13). Колебательные волновые функции уровней $\phi_{v''}^X$ и $\phi_{v'}^A$ были найдены при решении одномерных радиальных уравнений Шредингера с функциями потенциальной энергии U_X и U_A .

На рис. 3 представлены зависимости полученных величин $A(v'')$, $q(v'')$ и $p(v'')$ от колебательного квантового числа и их эмпирические аналоги, полученные при обработке экспериментальных данных в рамках модели эффективного гамильтониана [10]. Спин-орбитальное

Таблица 1. Рассчитанные и эмпирические [17] значения параметров γ -удвоения (cm^{-1}) для низших колебательных уровней v' состояния $A^2\Sigma^+$

v'	γ^{emp}	γ^{calc}	$\delta, \%$
0	0.2261	0.2281	0.9
1	0.2169	0.2174	0.2
2	0.2130	0.2064	-3.1
3	0.1960	0.1946	-0.7
4	0.1864	0.1813	-2.7

расщепление $A(v'')$ совпадает с эмпирическими данными для всех колебательных уровней. Отклонение рассчитанных значений от эмпирических практически не зависит от v'' и не превышает 0.9% вплоть до уровня $v'' = 8$, а для $v'' = 10, 11$ составляет 0.9–1.1%.

Параметр $q(v'')$ описывается с погрешностью 1–5% для уровней $v'' = 0–6$, далее отклонение монотонно увеличивается с ростом v'' и для $v'' = 10$ достигает 12%. Параметр $p(v'')$ описывается несколько хуже — для $v'' = 0–6$ ошибка составляет 5–15%, но далее резко увеличивается и достигает 50% для $v'' = 10$.

В табл. 1 приведены рассчитанные и эмпирические [17] значения параметров $\gamma(v')$ -удвоения для состояния $A^2\Sigma^+$. Ошибка описания этого параметра практически монотонно увеличивается от 1 до 3% с ростом v' .

Неэмпирические оценки параметров тонкой структуры подтверждают надежность результатов проведенных расчетов функций потенциальных энергий и внутримолекулярных взаимодействий, а также адекватность предложенной неадиабатической модели. Увеличение расхождения с эмпирическими данными, наблюдаемое с ростом колебательного квантового числа, позволяет судить о диапазоне энергий возбуждения, для которого справедливо использование теории возмущений.

Моделирование ровибронных спектров

С учетом спин-орбитального расщепления в состоянии $X^2\Pi_\Omega$, расщепления между вращательными уровнями e - и f -четности и правил отбора по вращательному квантовому числу ($\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$) в каждой колебательной полосе $v'' - v'$ перехода $A^2\Sigma^+(v', J') \rightarrow X^2\Pi(v'', J'')$ существует 12 вращательных ветвей.

Q -ветвь ($J' - J'' = 0$):

- Q_1 — переходы $A^2\Sigma^+(e) \rightarrow X^2\Pi_{3/2}(f)$,
- Q_{12} — переходы $A^2\Sigma^+(e) \rightarrow X^2\Pi_{1/2}(f)$,
- Q_2 — переходы $A^2\Sigma^+(f) \rightarrow X^2\Pi_{1/2}(e)$,
- Q_{21} — переходы $A^2\Sigma^+(f) \rightarrow X^2\Pi_{3/2}(e)$.

P -ветвь ($J' - J'' = -1$):

- P_1 — переходы $A^2\Sigma^+(e) \rightarrow X^2\Pi_{3/2}(e)$,
- P_{12} — переходы $A^2\Sigma^+(e) \rightarrow X^2\Pi_{1/2}(e)$,
- P_2 — переходы $A^2\Sigma^+(f) \rightarrow X^2\Pi_{1/2}(f)$,
- P_{21} — переходы $A^2\Sigma^+(f) \rightarrow X^2\Pi_{3/2}(f)$.

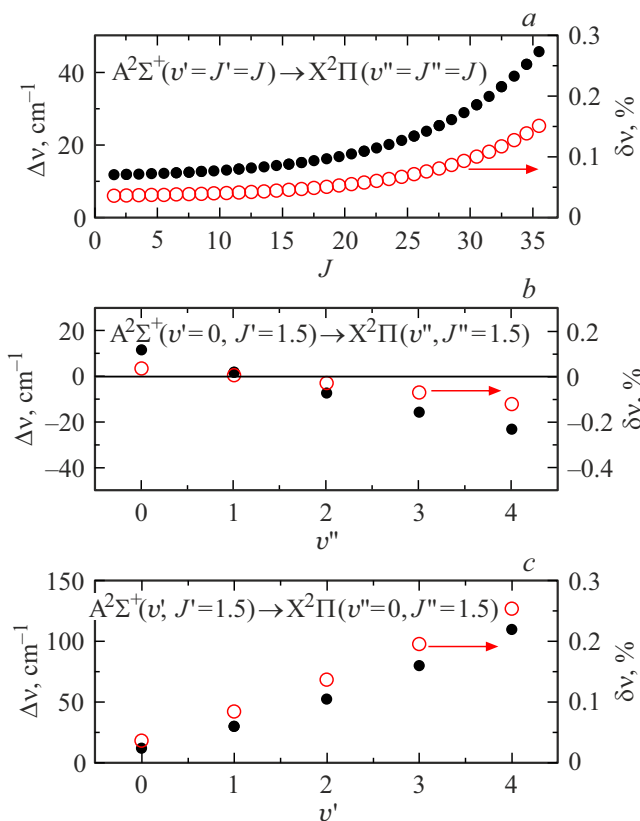


Рис. 4. Абсолютные (черные кружки) и относительные (красные окружности) отклонения рассчитанных частот переходов ветви Q_1 от экспериментальных величин: *a* — $A^2\Sigma^+(v'=0, J) \rightarrow X^2\Pi(v''=0, J)$ в зависимости от вращательного квантового числа J ; *b* — $A^2\Sigma^+(v'=0, J=1.5) \rightarrow X^2\Pi(v'', J=1.5)$ в зависимости от колебательного квантового числа v'' ; *c* — $A^2\Sigma^+(v', J=1.5) \rightarrow X^2\Pi(v''=0, J=1.5)$ в зависимости от колебательного квантового числа v' .

R-ветвь ($J' - J'' = 1$):

- R_1 — переходы $A^2\Sigma^+(e) \rightarrow X^2\Pi_{3/2}(e)$,
- R_{12} — переходы $A^2\Sigma^+(e) \rightarrow X^2\Pi_{1/2}(e)$,
- R_2 — переходы $A^2\Sigma^+(f) \rightarrow X^2\Pi_{1/2}(f)$,
- R_{21} — переходы $A^2\Sigma^+(f) \rightarrow X^2\Pi_{3/2}(f)$.

Отнесение переходов к компонентам $X^2\Pi_{1/2}$ и $X^2\Pi_{3/2}$ условное — по диагональному элементу в матрице потенциальной энергии.

С использованием полученных неэмпирических функций потенциальной энергии и матричных элементов неадиабатического взаимодействия в рамках предложенной модели был проведен расчет частот всех возможных переходов $A^2\Sigma^+(v', J') \rightarrow X^2\Pi(v'', J'')$ для экспериментально исследованного интервала колебательно-вращательного возбуждения. В результате было установлено, что неэмпирические значения частот ровибронных переходов ($\nu = E(v', J') - E(v'', J'')$) отличаются на $50\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ от экспериментальных аналогов для всех исследованных переходов, что согласуется с полученной ранее ошибкой оценки энергии возбуждения

$X^2\Pi - A^2\Sigma^+$. В качестве иллюстрации на рис. 4 показаны отклонения частот ($\Delta\nu = \nu^{\text{calc}} - \nu^{\text{exp}}$) для Q_1 -ветви в зависимости от вращательного квантового числа $J' = J'' \equiv J$ и колебательных квантовых чисел в основном (v'') и возбужденном (v') электронных состояниях. На рис. 4, *a* показана зависимость отклонения частот Q_1 -ветви для полосы $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ от вращательного квантового числа J . Как можно видеть, абсолютная и относительная ошибки монотонно растут с увеличением J , но зависимость очень слабая (относительная ошибка даже при $J = 35$ составляет всего 0.15%). На следующей панели (рис. 4, *b*) представлена зависимость отклонения частот Q_1 -ветви от колебательного квантового числа v'' при фиксированных значениях $v' = 0$ и $J = 1.5$. Для этих переходов абсолютное значение частоты уменьшается с ростом v'' , проходя через минимум при $v'' = 1$, а относительная ошибка остается в диапазоне 0.2%. Зависимость отклонения частот Q_1 -ветви от колебательного квантового числа v' при фиксированных значениях $v'' = 0$ и $J = 1.5$ (рис. 4, *c*) показывает рост абсолютной ошибки с ростом v' , так как для этих переходов абсолютное значение частоты увеличивается. Также повышается и относительная ошибка от 0.05 до 0.3%. Для других ветвей и полос наблюдается аналогичная зависимость ошибок в расчете частот ровибронных переходов от

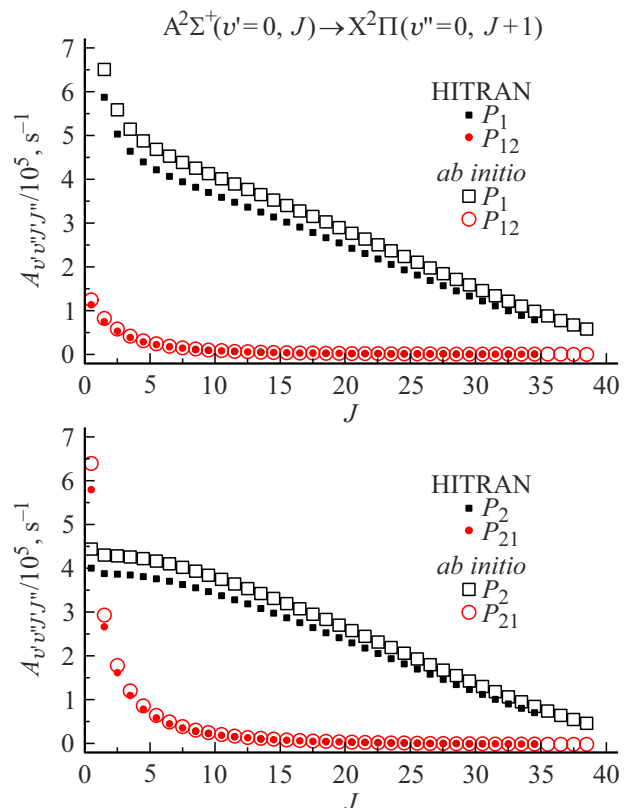


Рис. 5. Зависимость коэффициентов Эйнштейна переходов $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ для P_1 -, P_2 -, P_{12} - и P_{21} -ветвей полосы $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ от вращательного квантового числа J ($J' = J, J'' = J + 1$).

значения колебательно-вращательного возбуждения. Эти результаты свидетельствуют о том, что рассчитанные функции, входящие в матрицу потенциальной энергии, обладают корректной радиальной зависимостью, а предложенная модель правильно учитывает внутримолекулярные взаимодействия. Это позволяет рассчитывать и на правильное описание узловых структуры рассчитанных колебательно-вращательных волновых функций как в основном, так и в возбужденном электронных состояниях, которая и определяет в значительной степени вероятности соответствующих переходов.

Для оценки вероятностей ровибронных переходов можно использовать соответствующие коэффициенты Эйнштейна для спонтанного испускания $A^2\Sigma^+(v', J') \rightarrow X^2\Pi(v'', J'')$, которые могут быть вычислены как

$$A_{v',J',v'',J''} = \frac{8\pi^2}{3h\epsilon_0} v^3 M^2. \quad (19)$$

Здесь v — частота перехода, M — матричный элемент дипольного момента перехода [37]:

$$M = M_{1/2} \begin{pmatrix} J'' & 1 & J' \\ -1/2 & 1 & -1/2 \end{pmatrix} \pm M_{3/2} \begin{pmatrix} J'' & 1 & J' \\ -3/2 & 1 & -1/2 \end{pmatrix}, \quad (20)$$

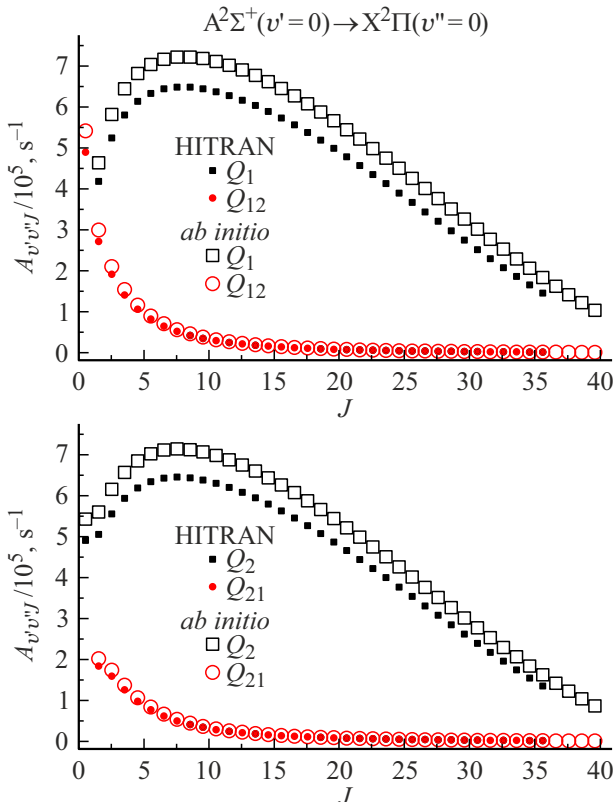


Рис. 6. Зависимость коэффициентов Эйнштейна переходов $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ для Q_{1-} , Q_{2-} , Q_{12-} и Q_{21-} ветвей полосы $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ от вращательного квантового числа J ($J' = J'' = J$).

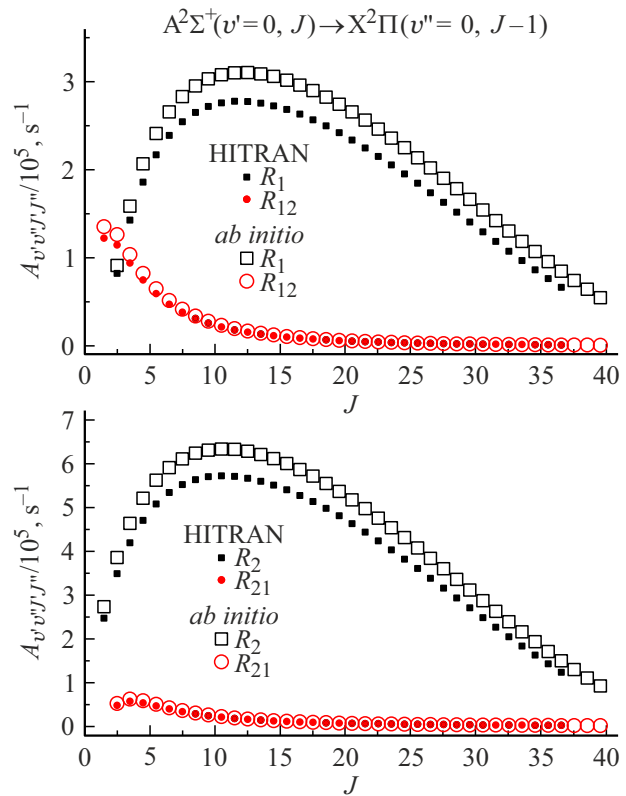


Рис. 7. Зависимость коэффициентов Эйнштейна переходов $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ для R_{1-} , R_{2-} , R_{12-} и R_{21-} ветвей полосы $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ от вращательного квантового числа J ($J' = J$, $J'' = J - 1$).

$M_{1/2}$ и $M_{3/2}$ — интегралы вида

$$M_{\Omega} = \langle \varphi_{v',J'}^A | d_{XA}(R) | \varphi_{v'',J''}^{X_{\Omega}} \rangle, \quad (21)$$

где d_{XA} — функция дипольного момента электронного перехода $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$ (рис. 2, c), $\varphi_{v'',J''}^{X_{\Omega}}$ — компоненты волновой функции для ровибронных уровней состояний $X^2\Pi_{\Omega}$, полученные при решении системы уравнений (1) с матрицей, заданной выражениями (8)–(10), $\varphi_{v',J'}^A$ — волновая функция ровибронных уровней состояния $A^2\Sigma^+$, полученная при решении одномерного радиального уравнения с потенциалом (14). Знак в выражении (20) определяется типом ветви: „–“ для основных ветвей (с индексами 1 и 2) и „+“ для спутных ветвей (с индексами 12 и 21).

Согласно этим выражениям были вычислены коэффициенты Эйнштейна $A_{v',J',v'',J''}$ для всех переходов в экспериментально исследованном диапазоне колебательных и вращательных квантовых чисел. В качестве иллюстраций на рис. 5–7 показаны J -зависимости рассчитанных коэффициентов Эйнштейна для основных и спутных ветвей полосы $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ и их аналоги из базы HITRAN [23]. При всех значениях вращательного квантового числа наблюдается систематическое завышение неэмпирических значений коэффициентов $A_{v',J',v'',J''}$ относительно данных [23] на 10–12%. Это, по всей

Таблица 2. Коэффициенты Эйнштейна $A_{v',v''}$ (s^{-1}) для Q_1 -ветви при $J' = J'' = 1.5$, рассчитанные по уравнению (19) с неэмпирической функцией d_{XA} (рис. 2, *c*) (A^{ab}) и с эмпирической функцией дипольного момента перехода [15] (A^{emp}); HITRAN — данные из базы HITRAN [23]

$v' - v''$	A^{ab}	A^{emp}	HITRAN
0–0	$4.627 \cdot 10^5$	$4.222 \cdot 10^5$	$4.173 \cdot 10^5$
0–1	$3.012 \cdot 10^3$	$2.424 \cdot 10^3$	$1.743 \cdot 10^3$
0–2	28.73	66.50	34.92
0–3	2.109	2.946	2.623
0–4	$1.071 \cdot 10^{-2}$	$1.148 \cdot 10^{-2}$	$1.141 \cdot 10^{-2}$
1–0	$1.492 \cdot 10^5$	$1.388 \cdot 10^5$	$1.355 \cdot 10^5$
1–1	$2.770 \cdot 10^5$	$2.474 \cdot 10^5$	$2.488 \cdot 10^5$
1–2	$3.996 \cdot 10^3$	$2.850 \cdot 10^3$	$2.145 \cdot 10^3$
1–3	$1.304 \cdot 10^2$	$2.760 \cdot 10^2$	$1.629 \cdot 10^2$
1–4	12.46	16.99	15.70
1–5	$9.330 \cdot 10^{-2}$	$8.452 \cdot 10^{-2}$	$9.793 \cdot 10^{-2}$
2–0	$3.124 \cdot 10^4$	$2.843 \cdot 10^4$	$2.778 \cdot 10^4$
2–1	$2.176 \cdot 10^5$	$2.018 \cdot 10^5$	$1.984 \cdot 10^5$
2–2	$1.473 \cdot 10^5$	$1.277 \cdot 10^5$	$1.310 \cdot 10^5$
2–3	$3.417 \cdot 10^3$	$2.008 \cdot 10^3$	$1.565 \cdot 10^3$
2–4	$3.817 \cdot 10^2$	$7.420 \cdot 10^2$	$4.803 \cdot 10^2$
2–5	45.39	59.98	58.41
3–0	$5.929 \cdot 10^3$	$5.166 \cdot 10^3$	$5.101 \cdot 10^3$
3–1	$7.779 \cdot 10^4$	$7.151 \cdot 10^4$	$7.041 \cdot 10^4$
3–2	$2.196 \cdot 10^5$	$2.020 \cdot 10^5$	$1.998 \cdot 10^5$
3–3	$6.605 \cdot 10^4$	$5.498 \cdot 10^4$	$5.768 \cdot 10^4$
3–4	$2.048 \cdot 10^3$	$8.248 \cdot 10^2$	$6.486 \cdot 10^2$
3–5	$8.919 \cdot 10^2$	$1.600 \cdot 10^3$	$1.131 \cdot 10^3$
3–6	$1.321 \cdot 10^2$	$1.669 \cdot 10^2$	$1.738 \cdot 10^2$
4–0	$1.154 \cdot 10^3$	$9.511 \cdot 10^2$	$9.538 \cdot 10^2$
4–1	$2.186 \cdot 10^4$	$1.947 \cdot 10^4$	$1.942 \cdot 10^4$
4–2	$1.204 \cdot 10^5$	$1.114 \cdot 10^5$	$1.104 \cdot 10^5$
4–3	$1.759 \cdot 10^5$	$1.592 \cdot 10^5$	$1.586 \cdot 10^5$
4–4	$2.246 \cdot 10^4$	$1.773 \cdot 10^4$	$1.927 \cdot 10^4$
4–5	$7.343 \cdot 10^2$	88.08	55.94
4–6	$1.795 \cdot 10^3$	$2.955 \cdot 10^3$	$2.276 \cdot 10^3$
4–7	$3.487 \cdot 10^2$	$4.076 \cdot 10^2$	$4.503 \cdot 10^2$

видимости, вызвано завышенной на 5–6% рассчитанной функцией дипольного момента электронного перехода (рис. 2, *c*), так как неэмпирические значения частот для этих переходов отличаются от экспериментальных не более, чем на 0.2% (рис. 4, *a*). Однако следует отметить, что отклонение практически не зависит ни от типа ветви, ни от значения вращательного возбуждения.

Система $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ является практически диагональной, и с ростом колебательного возбуждения коэффициенты Эйнштейна $A_{v',J',v'',J''}$ в прогрессиях резко уменьшаются. Диапазон их изменения составляет 6–7 порядков. В табл. 2 даны коэффициенты Эйнштейна $A_{v',J',v'',J''}$ для Q_1 -ветви при фиксированном значении $J' = J'' = 1.5$, рассчитанные в рамках предложенной модели для колебательных полос, зарегистрированных в работе [15]. Для оценки влияния функции дипольного момента перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ эти же величины были рассчитаны с

функцией, найденной из экспериментальных данных [15]. Сопоставление обоих вариантов расчета с данными базы HITRAN [23] свидетельствует о том, что в данном случае расхождение между неэмпирическими и экспериментальными частотами ровибронных переходов вносит существенный вклад в ошибку коэффициентов Эйнштейна A^{ab} , что согласуется с проведенными ранее оценками (рис. 4, *b, c*). Несмотря на достаточно большие ошибки в абсолютных значениях A^{ab} , коэффициенты Эйнштейна, рассчитанные только на основании неэмпирических данных, абсолютно правильно воспроизводят резкое падение литературных аналогов [23] с ростом v'' в каждой прогрессии по v' , что также подтверждает адекватность предложенной модели.

Заключение

Предложена неадиабатическая модель описания энергетических и радиационных параметров системы $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ радикала ОН, основанная на неэмпирических расчетах электронной структуры. Проведенные численные эксперименты показали, что точность полученных неэмпирических оценок кривых потенциальной энергии и неадиабатических электронных матричных элементов является достаточной для однозначного колебательного отнесения имеющихся экспериментальных термов. Использование аналитической зависимости матричных элементов дипольного момента перехода от вращательного квантового числа позволяет легко получать оценки интенсивностей ровибронных переходов для высоких значений J , что является чрезвычайно важным при идентификации новых линий, регистрируемых в высокотемпературных спектрах. Дальнейшее уточнение структурных параметров до экспериментального уровня точности планируется осуществить в рамках решения обратной спектроскопической задачи с помощью итерационного метода решения связанных радиальных уравнений Шредингера с использованием имеющихся в литературе прецизионных спектральных данных об энергии ровибронных термов рассматриваемых состояний.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Meléndez, B. Barbuy. *Astrophys. J.*, **575** (1), 474 (2002). DOI: 10.1086/341142

- [2] M. Asplund, N. Grevesse, A.J. Sauval, C.A. Prieto, D. Kiselman. *Astronomy & Astrophysics*, **417** (2), 751 (2004). DOI: 10.1051/0004-6361:20034328
- [3] J.R. Goicoechea, J. Cernicharo. *Astrophys. J.*, **576** (1), 77 (2002). DOI: 10.1086/343062
- [4] G. Piccioni, P. Drossart, L. Zasova, A. Migliorini, J.C. Gérard, F.P. Mills, A. Shakun, A. García Muñoz, N. Ignatiev, D. Grassi, V. Cottini, F.W. Taylor, S. Erard, *Astronomy & Astrophysics*, **483** (3), 29 (2008). DOI: 10.1051/0004-6361:200809761
- [5] R.G. Prinn, R.F. Weiss, B.R. Miller, J. Huang, F.N. Aylea, D.M. Cunnold, P.J. Fraser, D.E. Hartleyand, P.G. Simmonds. *Science*, **269** (5221), 187 (1995). DOI: 10.1126/science.269.5221.187
- [6] R. Atkinson, J. Arey. *Chem. Rev.*, **103** (12), 4605 (2003). DOI: 10.1021/cr0206420
- [7] J. Lelieveld, F.J. Dentener, W. Peters, M.C. Krol. *Atmos. Chem. Phys.*, **4** (9/10), 2337 (2004). DOI: 10.5194/acp-4-2337-2004
- [8] A.B. Meinel. *Astrophys. J.*, **111**, 555 (1950). DOI: 10.1086/145321
- [9] P.C. Cosby, T.G. Slanger. *Can. J. Phys.*, **85** (2), 77 (2007). DOI: 10.1139/p06-088
- [10] J.S. Brooke, P.F. Bernath, C.M. Western, C. Sneden, M. Afşar, G. Li, I.E. Gordon. *JQSRT*, **168**, 142 (2016). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.07.021
- [11] T.B. Settersten, R.L. Farrow, J.A. Gray. *Chem. Phys. Lett.*, **369** (5–6), 584 (2003). DOI: 10.1016/S0009-2614(03)00022-8
- [12] C. Amiot, J.P. Maillard, J. Chauville. *J. Mol. Spectrosc.*, **87** (1), 196 (1981). DOI: 10.1016/0022-2852(81)90089-8
- [13] J.A. Coxon. *J. Mol. Spectrosc.*, **58** (1), 1 (1975). DOI: 10.1016/0022-2852(75)90153-8
- [14] J.A. Coxon, A.D. Sappéy, R.A. Copeland. *J. Mol. Spectrosc.*, **145** (1), 41 (1991). DOI: 10.1016/0022-2852(91)90349-F
- [15] J. Luque, D.R. Crosley. *J. Chem. Phys.*, **109** (2), 439 (1998). DOI: 10.1063/1.476582
- [16] K.L. Steffens, J. Luque, J.B. Jeffries, D.R. Crosley. *J. Chem. Phys.*, **106** (15), 6262 (1997). DOI: 10.1063/1.473644
- [17] M. Yousefi, P.F. Bernath, J. Hodges, T. Masseron. *JQSRT*, **217**, 416 (2018). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.06.016
- [18] J.A. Coxon. *Can. J. Phys.*, **58** (7), 933–949 (1980). DOI: 10.1139/p80-129
- [19] G. Stark, J.W. Brault, M.C. Abrams. *JOSA B*, **11** (1), 3-32 (1994) DOI: 10.1364/JOSAB.11.00000
- [20] R.A. Copeland, J.B. Jeffries, D.R. Crosley. *J. Mol. Spectrosc.*, **143** (1), 183–185 (1990). DOI: 10.1016/0022-2852(90)90270-Z
- [21] E.L. Derro, I.B. Pollack, L.P. Dempsey, M.E. Greenslade, Yu. Lei, D.C. Radenovic, M.I. Lester. *J. Chem. Phys.*, **122** (24), 244313 (2005). DOI: 10.1063/1.1937387
- [22] O.N. Sulakshina, Yu.G. Borkov. *Proc. SPIE*, **11916**, 119160C (2021). DOI: 10.1117/12.2604362
- [23] I.E. Gordon, L.S. Rothman, R.J. Hargreaves, R. Hashemi, E.V. Karlovets, F.M. Skinner, E.K. Conway, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P. Wcislo, A.A. Finenko, K. Nelson, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K.V. Chance, A. Coustenis, B.J. Drouin, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D. Jacquemart, E.J. Mlawer, A.V. Nikitin, V.I. Perevalov, M. Rotger, J. Tennyson, G.C. Toon, H. Tran, V.G. Tyuterev, E.M. Adkins, A. Baker, A. Barbe, E. Cane, A.G. Csaszar, A. Dudaryonok, O. Egorov, A.J. Fleisher, H. Fleurbaey, A. Foltynowicz, T. Furtenbacher, J.J. Harrison, J.-M. Hartmann, V.-M. Horneman, X. Huang, T. Karman, J. Karns, S. Kassi, I. Kleiner, V. Kofman, F. Kwabia-Tchana, N.N. Lavrentieva, T.J. Lee, D.A. Long, A.A. Lukashvskaya, O.M. Lyulin, V.Yu. Makhnev, W. Matt, S.T. Massie, M. Melosso, S.N. Mikhailenko, D. Mondelain, H.S.P. Muller, O.V. Naumenko, A. Perrin, O.L. Polyansky, E. Raddaoui, P.L. Raston, Z.D. Reed, M. Rey, C. Richard, R. Tobiřas, I. Sadiek, D.W. Schwenke, E. Starikova, K. Sung, F. Tamassia, S.A. Tashkun, J. Vander Auwera, I.A. Vasilenko, A.A. Viginin, G.L. Villanueva, B. Vispoel, G. Wagner, A. Yachmenev, S.N. Yurchenko. *JQSRT*, **277**, 107949 (2022). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949
- [24] A.D. Sappéy, R.A. Copeland. *J. Mol. Spectrosc.*, **143** (1), 160–168 (1990). DOI: 10.1016/0022-2852(90)90267-T
- [25] R.A. Copeland, B.R. Chalamala, J.A. Coxon. *J. Mol. Spectrosc.*, **161** (1), 243–252 (1993). DOI: 10.1006/jmsp.1993.1229
- [26] P.F. Bernath, R. Colin. *J. Mol. Spectrosc.*, **257** (1), 20 (2009). DOI: 10.1016/j.jms.2009.06.003
- [27] E.S. Hwang, J.B. Lipson, R.W. Field, J.A. Dodd. *J. Phys. Chem. A*, **105** (25), 6030 (2001). DOI: 10.1021/jp010088i
- [28] A.E. Douglas. *Can. J. Phys.*, **52** (4), 318 (1974). DOI: 10.1139/p74-044
- [29] K.P. Huber, F. Holland, J.A. Coxon. *J. Chem. Phys.*, **96** (2), 1005 (1992). DOI: 10.1063/1.462187
- [30] Y. Chang, Y. Yu, H. Wang, X. Hu, Q. Li, J. Yang, S. Su, Z. He, Z. Chen, L. Che, X. Wang, W. Zhang, G. Wu, D. Xie, M.N.R. Ashfold, K. Yuan, X. Yang. *Nature Commun.*, **10** (1), 1 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-09176-z
- [31] С.В. Козлов, Е.А. Пазюк, А.В. Столяров. *Опт. и спектр.*, **125** (10), 445 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.10.46692.93-18 [S.V. Kozlov, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov. *Opt. Spectrosc.*, **125** (10), 445 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18100119].
- [32] H.-J. Werner, P.J. Knowles, R. Lindh, F.R. Manby, M. Schutz, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, U. Schumann, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thosteinsson. *MOLPRO*, Version 2010.1, a package of ab initio programs [Электронный ресурс]. URL: <https://www.molpro.net>.
- [33] Ю.Г. Борков, О.Н. Сулакшина, С.В. Козлов, Т.И. Величко. *Опт. и спектр.*, **128**, (12), 1789 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.12.50312.175-20 [Y.G. Borkov, O.N. Sulakshina, S.V. Kozlov, T.I. Velichko. *Opt. Spectrosc.*, **128** (12), 1789 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20120887].
- [34] *NIST Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data* [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nist.gov/pml/handbook-basic-atomic-spectroscopic-data>
- [35] S.R. Langhoff, M.L. Sink, R.H. Pritchard, C.W. Kern. *J. Mol. Spectrosc.*, **96** (1), 200 (1982). DOI: 10.1016/0022-2852(82)90226-0
- [36] H. Lefebvre-Brion, R.W. Field. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition* (Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2004).
- [37] G. Li, J.J. Harrison, R.S. Ram, C.M. Western, P.F. Bernath. *JQSRT*, **113** (1), 67 (2012). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.09.010