

00

Релятивистские расчеты кривой потенциальной энергии и КЭД поправок для основного состояния молекулы CO

© Н.К. Дулаев^{1,2}, И.И. Тупицын¹, Д.П. Усов¹, А.М. Рыжков^{1,2}, В.М. Шабаев^{1,2}¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Петербургский институт ядерной физики,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

e-mail: st069071@student.spbu.ru

Поступила в редакцию 20.07.2023 г.

В окончательной редакции 30.07.2023 г.

Принята к публикации 30.07.2023 г.

Выполнен неэмпирический релятивистский расчет кривой потенциальной энергии основного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы монооксида углерода (CO) в области межъядерных расстояний $R_{AB} \in [0.5, 30.0]$ а.е. Расчет проведен методом многоссылочного конфигурационного взаимодействия в базе орбиталей Дирака-Фока-Штурма. Для всей указанной области расстояний вычислены многоэлектронные квантово-электродинамические поправки к энергии CO методом модельного оператора лэмбовского сдвига. Получены вклады квантово-электродинамических поправок в величину равновесного межъядерного расстояния R_{AB}^e , энергию диссоциации D_e и колебательную константу ω_e молекулы CO.

Ключевые слова: релятивистские эффекты, корреляционные эффекты, квантово-электродинамические поправки, монооксид углерода.

DOI: 10.61011/OS.2023.08.56292.5440-23

1. Введение

Будучи одной из самых распространенных молекул во вселенной [1–3], монооксид углерода (CO) является важным объектом исследования в современной физике и астрофизике. Точные спектроскопические данные молекулы CO дают возможность изучать изотопический состав Солнца [4], историю и развитие Солнечной системы [5], галактические структуры и формирование звезд [6]. Молекула CO играет важную роль в химии атмосферы Марса [7], Венеры [8], а также газовых гигантских экзопланет [9]. Кроме того, угарный газ (газ из молекул CO) — существенный компонент земной атмосферы, поскольку химические реакции с ним образуют загрязняющие вещества CO₂ и O₃, являющиеся парниковыми газами [10–13] и негативно влияющие на здоровье человека [14]. Исследование концентрации CO в разных регионах планеты позволяет отслеживать динамические процессы в земной атмосфере [15]. Для анализа множества экспериментальных результатов и наблюдений необходимы теоретические данные по спектроскопическим параметрам молекулы CO.

Одной из важных спектроскопических характеристик молекулы является кривая потенциальной энергии. С ее помощью можно вычислить колебательные частоты, равновесное межъядерное расстояние, энергию диссоциации и другие свойства молекулы. Теоретическое изучение кривых потенциальной энергии для низколежащих состояний CO было выполнено многими научными группами. В работах [16–22] использовались различные

полуэмпирические методы. Отдельные участки кривой потенциальной энергии молекулы CO были рассчитаны *ab initio* методами [22–26]. Однако остается актуальной необходимость расчета кривой потенциальной энергии молекулы CO единым неэмпирическим методом в широком диапазоне межъядерных расстояний как в области потенциального минимума, так и в области диссоциационного предела.

Для сравнения результатов высокоточных теоретических расчетов с данными экспериментов, особенно для молекул, содержащих тяжелые атомы, может оказаться необходимым учет квантово-электродинамических (КЭД) вкладов в электронную энергию молекулы. Строгий *ab initio* расчет КЭД поправок в многоэлектронных атомах и тем более в многоэлектронных молекулах является очень сложной и трудоемкой задачей. Ранее были выполнены *ab initio* расчеты КЭД поправок только для одноэлектронных квазимолекул, содержащих тяжелые ядра [27,28], и простейших легких молекул H₂, HD, H₂⁺ [29]. В работе [30] для расчета КЭД поправок в одноэлектронных квазимолекулах был использован метод модельного оператора [31]. Некоторая модификация этого метода использовалась в расчетах тяжелых молекул [32,33]. В работах [34,35] для учета КЭД поправок в молекулах был применен модельный радиационный оператор, предложенный ранее в работе [36]. Оценка вклада лэмбовского сдвига в энергию основного состояния молекулы CO на равновесном расстоянии была выполнена в работе [25] полуэмпирическим методом.

Первые попытки использования базиса нерелятивистских штурмовских функций в расчетах электронного строения атомов были предприняты в работах М. Rotenberg [37]. Применение базиса штурмовских функций в расчетах атомов нерелятивистским методом Хартри-Фока представлено в работе [38]. Использование метода многоссылочного конфигурационного взаимодействия в базисе орбиталей Дирака-Фока-Штурма (МСКВ-ДФШ) в релятивистских расчетах атомов описано в нашей работе [39], смотри также [40,41]. Одной из основных задач данной работы являлась разработка релятивистского метода МСКВ-ДФШ для расчета потенциальной энергии двухатомных молекул. В данной работе этим методом была рассчитана кривая потенциальной энергии основного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы СО в области межъядерных расстояний 0.5–30.0 а.е.

Другая задача состояла в создании метода расчета КЭД поправок к электронной энергии многоэлектронных двухатомных молекул, основанного на использовании модельного КЭД оператора. Описание этого модельного оператора и его применение в расчетах КЭД поправок в многоэлектронных атомах и ионах смотри в работах [31,42–44]. Ранее в работе [30] метод модельного оператора был применен в расчетах КЭД поправок в одноэлектронных двухатомных квазимолекулах. В данной работе область применения модельного КЭД оператора распространена на многоэлектронные двухатомные молекулы. Методом модельного КЭД оператора нами были рассчитаны КЭД поправки к энергии основного состояния молекулы СО в области межъядерных расстояний 0.5–30.0 а.е. Кроме того, был вычислен вклад КЭД поправок в величину равновесного межъядерного расстояния R_{AB}^e , энергию диссоциации D_e и колебательную константу ω_e молекулы СО.

Настоящая работа имеет следующую структуру. Во втором разделе описаны теоретические методы, использованные в данной работе. В третьем разделе приведены полученные результаты, их обсуждение и сравнение с литературными данными.

По умолчанию в работе используется атомная система единиц ($e = m = \hbar = 1$), если не указано иное.

2. Теоретические методы

Расчеты энергии молекулы СО как функции межъядерного расстояния в данной работе были выполнены в приближении Борна-Оппенгеймера. Для решения молекулярного многоэлектронного уравнения Дирака использовался метод МСКВ-ДФШ. В качестве гамильтониана молекулярной системы был взят гамильтониан Дирака-Кулона (ДК):

$$\hat{H}_{DC} = \Lambda^{(+)} [\hat{H}_D + \hat{V}_C] \Lambda^{(+)} \quad (1)$$

Здесь \hat{H}_D — сумма одноэлектронных дираковских гамильтонианов

$$\hat{H}_D = \sum_i^N \hat{h}_D(i), \quad (2)$$

где

$$\hat{h}_D = c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + mc^2(\beta - 1) + V_{AB}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

\mathbf{p} — оператор импульса, $\boldsymbol{\alpha}$ и β — матрицы Дирака, V_{AB} — потенциал, создаваемый ядрами:

$$V_{AB}(\mathbf{r}) = V_{\text{nucl}}^A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + V_{\text{nucl}}^B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \quad (4)$$

$\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$ — радиусы-векторы ядер A и B соответственно. При построении потенциалов ядер $V_{\text{nucl}}^{A,B}(\mathbf{r})$ учитывался конечный размер ядра. Значения среднеквадратичных радиусов ядер углерода и кислорода были взяты из работы [45]. Оператор межэлектронного взаимодействия \hat{V}_C в уравнении (1) определяется выражением

$$\hat{V}_C = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|. \quad (5)$$

Проекторы $\Lambda^{(+)}$ в гамильтониане (1) являются прямым произведением одноэлектронных проекторов на положительный спектр оператора Дирака-Фока (ДФ). В настоящей работе мы опускаем брейтовское взаимодействие, учет которого может быть выполнен отдельно [25].

Многоэлектронная волновая функция Ψ_Ω с определенным значением проекции Ω полного углового момента на межъядерную ось представляется в виде линейной комбинации детерминантов Слэтера, построенных на одноэлектронных молекулярных орбиталях

$$\Psi_\Omega = \sum_\beta C_\beta(\Omega) \det_\beta(\Omega). \quad (6)$$

В случае замкнутых оболочек, как это имеет место для основного состояния молекулы СО, проекция $\Omega = 0$. Для каждого межъядерного расстояния $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ задача определения коэффициентов $C_\beta(\Omega)$ сводится к задаче на собственные значения

$$H_{DC} \mathbf{C}(\Omega) = E_{DC}(\Omega) \mathbf{C}(\Omega), \quad (7)$$

где H_{DC} — матрица гамильтониана ДК в базисе детерминантов Слэтера, $\mathbf{C}(\Omega)$ — вектор-столбец, состоящий из коэффициентов разложения (6).

Молекулярные орбитали $\psi_i(\mathbf{r})$ раскладываются по двухцентровому базису орбиталей ДФШ, центрированных в точках A и B

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=A,B} \sum_a u_{\alpha,a}^i \phi_{\alpha,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha). \quad (8)$$

Базисные функции ДФШ $\phi_{\alpha,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$ представляют собой биспиноры Дирака центрального поля, центрированные на ядрах A и B . Индекс $a = n, \kappa, m$ нумерует квантовые числа базисных функций, n — главное квантовое число, κ — дираковское угловое квантовое число, m — проекция углового момента. Коэффициенты разложения $u_{\alpha,a}^i$ молекулярных орбиталей $\psi_i(\mathbf{r})$ по базису ДФШ являются решениями двухцентровых уравнений ДФ в матричном виде

$$F U_i = \varepsilon_i S U_i, \quad (9)$$

где F — стандартная матрица Фока в ограниченном методе ДФ в базисе одноэлектронных функций ДФШ, S — матрица неортогональности (матрица интегралов перекрытия), U_i — вектор-столбец из коэффициентов разложения (8).

Базис одноэлектронных функций ДФШ строится следующим образом. Орбитали занятых и частично занятых состояний $1s$, $2s$ и $2p$ атомов С и О определяются путем численного решения интегро-дифференциальных уравнений ДФ [46]. Виртуальные орбитали представляют собой штурмовские функции, которые являются численными решениями так называемого уравнения Дирака-Фока-Штурма

$$(\hat{h}^{\text{DF}} - \varepsilon_0)\phi_j = \lambda_j W(r)\phi_j, \quad (10)$$

где \hat{h}^{DF} — оператор ДФ, ε_0 — ссылочная энергия в качестве которой выбирается энергия ДФ орбиталей ns , np или nd , $W(r)$ — весовая функция вида

$$W(r) = \left[\frac{1 - e^{-(ar)^2}}{(ar)^2} \right]^n. \quad (11)$$

Параметры a и n подбираются определенным образом с целью достижения наиболее быстрой сходимости энергии $E_{\text{DC}}(\Omega)$ по числу виртуальных орбиталей. Более подробно релятивистское уравнение ДФШ описано в работах [39–41,47].

Для реализации метода КВ-ДФШ для двухатомных молекул необходимо вычисление одноэлектронных и двухэлектронных двухцентровых матричных элементов с численно заданными на радиальной сетке базисными функциями ДФШ. В настоящей работе вычисление двухцентровых матричных элементов с такими функциями основано на использовании симметричного разложения [47–49] произведения двух орбиталей разных центров. Это симметричное разложение является модификацией переразложения Левдина [50] атомных орбиталей одного центра на другой. Процедура вычисления одноэлектронных релятивистских матричных элементов оператора Дирака была подробно описана ранее [47]. Выражения для двухэлектронных двухцентровых матричных элементов являются гораздо более громоздкими. Часть из них описана в работе [51].

Расчеты КЭД поправок к электронной энергии основного состояния молекулы СО были выполнены с использованием модельного КЭД оператора, описание которого представлено в работах [30,31,42–44]. Модельный КЭД оператор строится таким образом, чтобы воспроизвести точные значения матричных элементов однопетлевых КЭД вкладов для низколежащих состояний водородоподобных ионов. В расчетах КЭД поправок к энергии молекулы СО был использован метод конечного поля, т.е. модельный оператор был добавлен к гамильтонианам Дирака-Кулона (1) и ДФ (\hat{h}^{DF}). Кроме того, матричные элементы модельного оператора были добавлены к матрице Фока F . Таким образом, КЭД

вклады были учтены при построении базиса ДФШ при решении молекулярных уравнений ДФ (9), а также при вычислении матрицы H_{DC} . КЭД поправка к энергии определялась как разность полной электронной энергии молекулы с включением модельного оператора и без него.

3. Результаты вычислений

Для основного состояния молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ в приближении Борна-Оппегеймера были выполнены расчеты кривой потенциальной энергии в интервале межатомных расстояний 0.5–30.0 а.у. При построении конфигурационного пространства рассматривались всевозможные однократные и двукратные возбуждения из нескольких ссылочных конфигураций в пространства активных и виртуальных орбиталей. В настоящей работе в качестве одноэлектронного базисного набора на каждом из центров использовались функции ДФШ с главным квантовым числом $n \leq 5$ и орбитальным квантовым числом $l \leq 3$, и дополнительно была добавлена $6s$ -орбиталь ДФШ. Наинищие молекулярные орбитали, образованные $1s$ -орбиталями каждого атома, были включены в замороженный остов и тем самым исключены из активного пространства.

На рис. 1 и 2 представлены результаты расчетов кривой потенциальной энергии молекулы СО, полученные в данной работе (жирные точки) и полуэмпирическая кривая потенциальной энергии (сплошная линия), взятая из работы [22]. На рис. 1 полученные результаты представлены в широкой области расстояний $R_{AB} \in [0.5, 5.5] \text{ \AA}$, а на рис. 2 более подробно в области минимума потенциальной кривой. Аналитическая кривая, аппроксимирующая экспериментальные данные и *ab initio* расчеты, полученная в работе [22] имеет правильное поведение в широком диапазоне межатомных расстояний и, в частности, при $R_{AB} \rightarrow 0$ и в диссоционном пределе. Сравнение результатов наших расчетов с полуэмпирическими данными, представленными на рис. 1 и 2, показывает, что точки кривой потенциальной энергии, полученные в настоящей работе, находятся в хорошем согласии с полуэмпирической кривой [22].

Затем были вычислены КЭД поправки к полной энергии молекулы СО. При расчете КЭД поправок в качестве атомных виртуальных орбиталей использовались функции $3s$, $3p$ для каждого атома. На рис. 3 приведен график величины КЭД поправок в зависимости от межъядерного расстояния. Из рис. 3 видно, что глубина минимума кривой КЭД поправки составляет величину порядка 3 cm^{-1} .

С использованием полученной в данной работе кривой потенциальной энергии были вычислены равновесное межъядерное расстояние R_{AB}^e , энергия диссоциации D_e и колебательная константа ω_e молекулы СО. Кроме того, были рассчитаны вклады КЭД поправок в перечисленные выше спектроскопические константы. Величины R_{AB}^e и ω_e были определены с помощью пакета программ

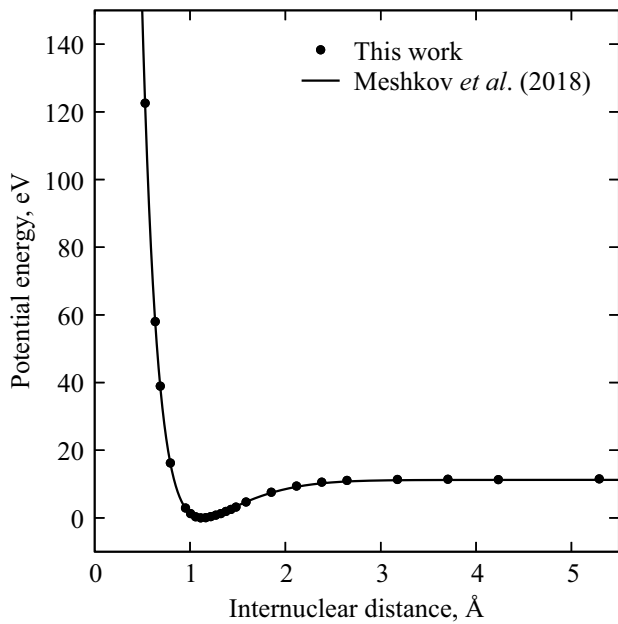


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии основного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы CO от межъядерного расстояния, рассчитанная методом КВ-ДФШ, а также сравнение с полуэмпирической кривой из работы [22].

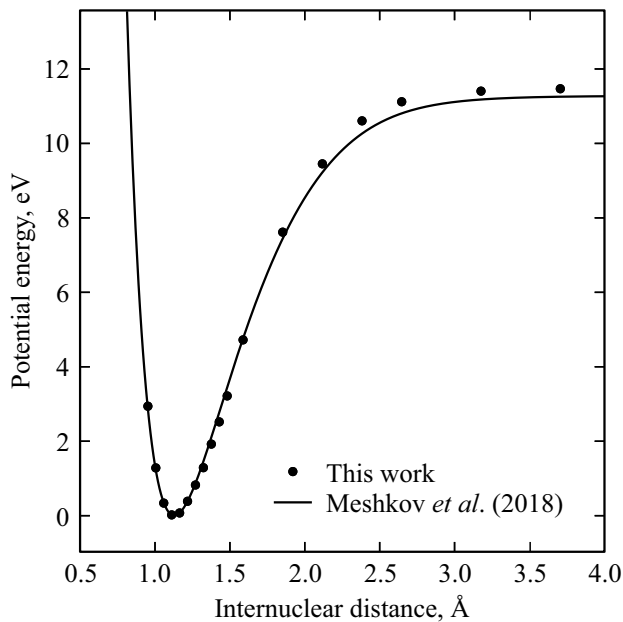


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии основного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы CO от межъядерного расстояния, рассчитанная методом КВ-ДФШ, а также сравнение с полуэмпирической кривой из работы [22].

OpenMolcas. Энергия диссоциации D_e была получена как разность между полной энергией CO на расстоянии 30 а.е. и энергией в минимуме потенциальной кривой.

В таблице приведены полученные в настоящей работе значения величин R_{AB}^e , D_e и ω_e с учетом (3-й столбец)

и без учета (2-й столбец) КЭД поправок. Приведено сравнение с результатами работы [19], представленными в 4-м столбце таблицы. Значения величин R_{AB}^e , D_e были определены с использованием полуэмпирического потенциала W_{BO} [19]. Константа ω_e была получена как удвоенное значение величины G_0 из [19].

Как видно из таблицы, учет КЭД поправки практически не влияет на значение равновесного расстояния. Действительно, значение R_{AB}^e , сосчитанное как без учета, так и с учетом КЭД поправок, составляет 1.1284 Å. Данное значение хорошо согласуется с полученным в [19] равновесным расстоянием 1.1282 Å. Энергия диссоциации D_e , рассчитанная с использованием гамильтониана ДК, равняется 88066 cm^{-1} . Рассчитанное нами значение КЭД поправки к энергии диссоциации составляет величину порядка 3 cm^{-1} , что можно сравнить с оценкой в 3–4 cm^{-1} , полученной в работе [25] полуэмпирическим масштабированием одноэлектронного дарвинского члена. Отличие нашего значения D_e от результата [19] составляет примерно 3%. Значение колебательной константы ω_e , полученное без учета КЭД поправок, составляет 2104.4 cm^{-1} . Включение модельного КЭД оператора в расчет вносит очень малую поправку к данной величине порядка 0.1 cm^{-1} . Отличие значения ω_e настоящей работы от значения из работы [19] находится на уровне 3%.

Конечно, величины КЭД поправок для молекулы CO пренебрежимо малы по сравнению с погрешностью полученных нами значений спектроскопических констант. Однако, величины КЭД поправок могут представлять самостоятельный интерес и могут быть учтены при сравнении результатов более точных расчетов с экспери-

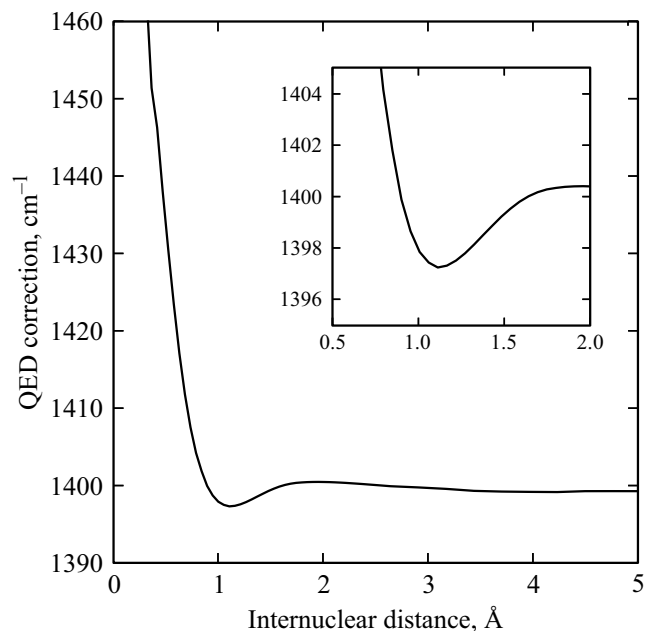


Рис. 3. Зависимость КЭД поправок к потенциальной энергии основного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы CO от межъядерного расстояния, рассчитанная с помощью метода модельного КЭД оператора.

Результаты расчета равновесного межатомного расстояния R_{AB} (Å), энергии диссоциации D_e (cm⁻¹) и колебательной константы ω_e (cm⁻¹) и сравнение с данными работы [19]

Величина	ДК	ДК + КЭД	[19]
R_{AB}^c (Å)	1.1284	1.1284	1.1282
D_e (cm ⁻¹)	88066	88068	90674
ω_e (cm ⁻¹)	2104.4	2104.5	2163.6

ментальными данными. Кроме того, разработанный нами метод расчета КЭД вкладов в спектральные характеристики двухатомных молекул может быть полезным в расчетах электронной структуры молекул, содержащих более тяжелые атомы.

4. Заключение

В настоящей работе выполнен расчет кривой потенциальной энергии молекулы CO для межъядерных расстояний $R_{AB} \in [0.5, 30.0]$ а.е. методом конфигурационного взаимодействия в базисе орбиталей Дирака-Фока-Штурма. Для данных расстояний также сосчитаны многоэлектронные КЭД поправки методом модельного КЭД оператора. Кроме того, рассчитаны равновесное межъядерное расстояние R_{AB}^c , энергия диссоциации D_e и колебательная константа ω_e молекулы CO с учетом КЭД поправок. Сравнение полученной кривой потенциальной энергии, а также молекулярных констант с данными предыдущих работ показывает разумное согласие результатов.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-62-00004, <https://rscf.ru/project/22-62-00004/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Combes. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **29** (1), 195 (1991).
- [2] H.J. Fraser, M.R.S. McCoustra, D.A. Williams. *Astron. Geophys.*, **43** (2), 2.10 (2002).
- [3] A.G.G.M. Tielens. *Rev. Mod. Phys.*, **85** (3), 1021 (2013).
- [4] T.R. Ayres, C. Plymate, C.U. Keller. *Astrophys. J., Suppl. Ser.*, **165** (2), 618 (2006).
- [5] J.R. Lyons, E. Gharib-Nezhad, T.R. Ayres. *Nat. Commun.*, **9** (1), 908 (2018).
- [6] T.M. Dame, D. Hartmann, P. Thaddeus. *Astrophys. J.*, **547** (2), 792 (2001).
- [7] K.S. Olsen, F. Lefèvre, F. Montmessin, A.A. Fedorova, A. Trokhimovskiy, L. Baggio, O. Korablev, J. Alday, C.F. Wilson, F. Forget, D.A. Belyaev, A. Patrakeev, A.V. Grigoriev, A. Shakun. *Nat. Geosci.*, **14** (2), 67 (2021).
- [8] A. Vandaele, A. Mahieux, S. Chamberlain, B. Ristic, S. Robert, I. Thomas, L. Trompet, V. Wilquet, J. Bertaux. *Icarus*, **272**, 48 (2016).
- [9] P. Giacobbe, M. Brogi, S. Gandhi, P.E. Cubillos, A.S. Bonomo, A. Sozzetti, L. Fossati, G. Guilluy, I. Carleo, M. Rainer, A. Harutyunyan, F. Borsa, L. Pino, V. Nascimbeni, S. Benatti, K. Biazzo, A. Bignamini, K.L. Chubb, R. Claudi, R. Cosentino, E. Covino, M. Damasso, S. Desidera, A.F.M. Fiorenzano, A. Ghedina, A.F. Lanza, G. Leto, A. Maggio, L. Malavolta, J. Maldonado, G. Micela, E. Molinari, I. Pagano, M. Pedani, G. Pioletto, E. Poretti, G. Scandariato, S.N. Yurchenko, D. Fantinel, A. Galli, M. Lodi, N. Sanna, A. Tozzi. *Nature*, **592** (7853), 205 (2021).
- [10] D.D. Parrish. In: *The Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions*, ed. by H. Niki, K.H. Becker (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1993), p. 155.
- [11] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts. *Science*, **276** (5315), 1045 (1997).
- [12] M. Pommier, K.S. Law, C. Clerbaux, S. Turquety, D. Hurtmans, J. Hadji-Lazaro, P.F. Coheur, H. Schlager, G. Ancellet, J.D. Paris, P. Nédélec, G.S. Diskin, J.R. Podolske, J.S. Holloway, P. Bernath. *Atmos. Chem. Phys.*, **10** (21), 10655 (2010).
- [13] C. Beale, E. Buzan, C. Boone, P. Bernath. *J. Mol. Spectrosc.*, **323**, 59 (2016).
- [14] K.L. Ebi, G. McGregor. *Environ. Health Perspect.*, **116** (11), 1449 (2008).
- [15] C. Clerbaux, M. George, S. Turquety, K.A. Walker, B. Barret, P. Bernath, C. Boone, T. Borsdorff, J.P. Cammas, V. Catoire, M. Coffey, P.F. Coheur, M. Deeter, M. De Mazière, J. Drummond, P. Duchatelet, E. Dupuy, R. de Zafrá, F. Eddounia, D.P. Edwards, L. Emmons, B. Funke, J. Gille, D.W.T. Griffith, J. Hannigan, F. Hase, M. Höpfner, N. Jones, A. Kagawa, Y. Kasai, I. Kramer, E. Le Flochmoën, N.J. Livesey, M. López-Puertas, M. Luo, E. Mahieu, D. Murtagh, P. Nédélec, A. Pazmino, H. Pumphrey, P. Ricaud, C.P. Rinsland, C. Robert, M. Schneider, C. Senten, G. Stiller, A. Strandberg, K. Strong, R. Sussmann, V. Thouret, J. Urban, A. Wiacek. *Atmos. Chem. Phys.*, **8** (9), 2569 (2008).
- [16] H.P. Krupenie, S. Weissman. *J. Chem. Phys.*, **43** (5), 1529 (1965).
- [17] C. Chackerian, D. Goorvitch. *NASA Tech Memo*, (1982).
- [18] B. Bussery, M. Rosenkrantz, D. Konowalow, M. Aubert-frécon. *Chem. Phys.*, **134** (1), 7 (1989).
- [19] J.A. Coxon, G. Hajigeorgiou. *J. Chem. Phys.*, **121** (7), 2992 (2004).
- [20] P.G. Hajigeorgiou. *J. Mol. Spectrosc.*, **330**, 4 (2016).
- [21] P.G. Hajigeorgiou. *Int. J. Quantum Chem.*, **118** (4), e25498 (2017).
- [22] V.V. Meshkov, A.V. Stolyarov, A.Y. Ermilov, E.S. Medvedev, V.G. Ushakov, I.E. Gordon. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **217**, 262 (2018).
- [23] M.E. Rosenkrantz, J.E. Bohr, D.D. Konowalow. *Theor. Chim. Acta*, **82** (1), 153 (1992).
- [24] M. Rérat, B. Bussery, M. Frécon. *J. Mol. Spectrosc.*, **182** (2), 260 (1997).
- [25] Е.А. Коновалова, Ю.А. Демидов, А.В. Столяров. *Опт. и спектр.*, **125** (4), 451 (2018). [*Opt. Spectrosc.*, **125** (4), 470 (2018)].

- [26] V.G. Ushakov, V.V. Meshkov, A.Y. Ermilov, A.V. Stolyarov, I.E. Gordon, E.S. Medvedev. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22** (21), 12058 (2020).
- [27] A.N. Artemyev, A. Surzhykov. *Phys. Rev. Lett.*, **114** (24), 243004 (2015).
- [28] A.N. Artemyev, A. Surzhykov, V.A. Yerokhin. *Phys. Rev. A*, **106** (1), 012813 (2022).
- [29] V.I. Korobov, J.P. Karr. *Phys. Rev. A*, **104** (3), 032806 (2021).
- [30] I. Tupitsyn, D. Mironova, A. Malyshev, V. Shabaev. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At.*, **408**, 76 (2017).
- [31] V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin. *Phys. Rev. A*, **88** (1), 012513 (2013).
- [32] L.V. Skripnikov. *J. Chem. Phys.*, **154** (20), 201101 (2021).
- [33] L.V. Skripnikov, D.V. Chubukov, V.M. Shakhova. *J. Chem. Phys.*, **155** (14), 144103 (2021).
- [34] A. Sunaga, T. Saue. *Mol. Phys.*, **119** (21–22), e1974592 (2021).
- [35] A. Sunaga, M. Salman, T. Saue. *J. Chem. Phys.*, **157** (16), 164101 (2022).
- [36] V.V. Flambaum, J.S.M. Ginges. *Phys. Rev. A*, **72** (5), 052115 (2005).
- [37] M. Rotenberg. *Adv. At. Mol. Phys.*, **6**, 233 (1970).
- [38] П.Ф. Груздев, Г.С. Соловьева, А.И. Шерстюк. *Опт. и спектр.*, **42**, 1198 (1977).
- [39] И.И. Тупицын, А.В. Логинов. *Опт. и спектр.*, **94** (3), 357 (2003). [*Opt. Spectrosc.*, **94** (3), 319 (2003)].
- [40] I.I. Tupitsyn, V.M. Shabaev, J.R. Crespo López-Urrutia, I. Draganić, R. Soria Orts, J. Ullrich. *Phys. Rev. A*, **68** (2), 022511 (2003).
- [41] I.I. Tupitsyn, A.V. Volotka, D.A. Glazov, V.M. Shabaev, G. Plunien, J.R. Crespo López-Urrutia, A. Lapierre, J. Ullrich. *Phys. Rev. A*, **72** (6), 062503 (2005).
- [42] V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin. *Comp. Phys. Commun.*, **189**, 175 (2015).
- [43] V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin. *Comp. Phys. Commun.*, **223**, 69 (2018).
- [44] I.I. Tupitsyn, M.G. Kozlov, M.S. Safronova, V.M. Shabaev, V.A. Dzuba. *Phys. Rev. Lett.*, **117** (25), 253001 (2016).
- [45] I. Angeli, K. Marinova. *At. Data. Nucl. Data Tables*, **99** (1), 69 (2013).
- [46] В.М. Братцев, Г.Б. Дейнека, И.И. Тупицын. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **41** (12), 2655 (1977). [*Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, **41** (12), 173 (1977)].
- [47] I.I. Tupitsyn, Y.S. Kozhedub, V.M. Shabaev, G.B. Deyneka, S. Hagmann, C. Kozhuharov, G. Plunien, T. Stöhlker. *Phys. Rev. A*, **82** (4), 042701 (2010).
- [48] S. Kotochigova, I. Tupitsyn. *Int. J. Quantum Chem.*, **56** (S29), 307 (1995).
- [49] И.И. Тупицын, Д.А. Савин, В.Г. Кузнецов. *Опт. и спектр.*, **84** (3), 398 (1998). [I.I. Tupitsyn, D.A. Savin, V.G. Kuznetsov. *Opt. Spectrosc.*, **84** (3), 344 (1998)].
- [50] P.O. Löwdin. *Adv. Phys.*, **5** (17), 1 (1956).
- [51] S. Kotochigova, E. Tiesinga, I. Tupitsyn. In: *New Trends in Quantum Systems in Chemistry and Physics*. Vol. 1. Basic Problems and Model Systems Paris, France, 1999, ed. by J. Maruani, C. Minot, R. McWeeny, Y. Smeyers, S. Wilson. *Progress in Theoretical Chemistry and Physics* (Springer Netherlands, Dordrecht, 2001), p. 219.