

01

# Кривые потенциальной энергии низколежащих состояний молекулы CN с учетом релятивистских и квантово-электродинамических поправок

© Н.К. Дулаев<sup>1,2</sup>, И.И. Тупицын<sup>1</sup>, Д.П. Усов<sup>1</sup>, Ю.С. Кожедуб<sup>1</sup>, А.М. Рыжков<sup>1,2</sup>,  
И.М. Савельев<sup>1</sup>, В.М. Шабаетов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Петербургский институт ядерной физики,  
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

e-mail: st069071@student.spbu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

В окончательной редакции 05.12.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

Методом многоссылочного конфигурационного взаимодействия в базисе орбиталей Дирака-Фока-Штурма выполнен релятивистский расчет из первых принципов кривых потенциальной энергии низколежащих состояний  $X^2\Sigma_{1/2}^+$  и  $A^2\Pi_{1/2}$  молекулы CN в области межъядерных расстояний 0.8–8.0 Å. С помощью метода модельного оператора лэмбовского сдвига также рассчитаны квантово-электродинамические поправки к полной энергии молекулы для данных состояний. Рассмотрен вклад квантово-электродинамических поправок в величину равновесного межъядерного расстояния  $R_{AB}^e$ , энергию диссоциации  $D_e$  и колебательную константу  $\omega_e$  основного состояния молекулы CN.

**Ключевые слова:** релятивистские эффекты, корреляционные эффекты, квантово-электродинамические поправки, радикал CN.

DOI: 10.61011/OS.2023.12.57395.5826-23

## 1. Введение

Среди наиболее важных для астрофизики двухатомных молекул особую роль играет радикал CN, спектр которого регистрируется в самых различных астрономических объектах. Так, например, спектры звезд с большим количеством углерода содержат линии, соответствующие электронным переходам в молекуле CN [1]. Также спектральные линии радикала CN были зафиксированы в солнечных пятнах [2] и кометах [3,4]. Зарегистрированные линии поглощения CN в ядрах галактик могут свидетельствовать об активном звездообразовании [5]. Исследование энергетических уровней CN в молекулярных облаках в межзвездной среде позволяет изучать фоновое космическое излучение [6], а также изотопический состав и историю формирования галактик [7,8]. Кроме того, астрофизические спектроскопические данные молекулы CN могут быть использованы в изучении вариации фундаментальных констант со временем [9].

Структура энергетических уровней молекулы CN была объектом исследования множества экспериментальных и теоретических работ. Наиболее полные спектроскопические данные имеются по переходам между тремя низшими дублетными состояниями CN: так называемой „фиолетовой“  $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  [10] и „красной“  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  [11] системах [12]. Для теоретического исследования спектроскопических свойств молекулы необходимо построение кривых потенциальной энер-

гии, с использованием которых можно рассчитывать колебательные вклады в полные энергии молекул. Для построения кривых потенциальной энергии различных электронных состояний молекулы CN широко применялись полуэмпирические методы, в которых использовались имеющиеся экспериментальные спектроскопические данные [13–15]. Также проводились расчеты кривых потенциальной энергии из первых принципов [16–19].

Для дальнейшего повышения точности квантово-химических расчетов может оказаться необходимым проведение более точных расчетов релятивистских вкладов, а также учет квантово-электродинамических (КЭД) поправок к полной энергии молекулы. Для более точного вычисления релятивистских вкладов необходимо выйти за рамки скалярно-релятивистского приближения Дугласа-Крола [20] и тем самым учесть спин-орбитальное расщепление, что возможно, например, посредством использования двухкомпонентного гамильтониана Брейта-Паули или четырехкомпонентного гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта. Что касается расчета КЭД поправок, то следует отметить, что строгие вычисления молекулярных КЭД поправок из первых принципов являются очень сложной задачей и в настоящее время возможны только для одноэлектронных и двухэлектронных молекулярных ионов [21–23]. Однако КЭД эффекты могут быть учтены с достаточно высокой степенью точности посредством использования модельного КЭД оператора [24–27] или эффективного

радиационного потенциала [28–31]. В нашей недавней работе [32] метод модельного оператора [24] был обобщен для вычисления многоэлектронных КЭД поправок в молекуле CO.

Ранее в расчетах различных свойств атомов и ионов нами широко применялся релятивистский метод многоссылочного конфигурационного взаимодействия в базисе орбиталей Дирака-Фока-Штурма (МСКВ-ДФШ) [33–35]. В работе [32] этот метод был обобщен на случай расчетов потенциальной энергии двухатомных молекул с замкнутыми оболочками. Данная работа направлена на расширение области применения метода МСКВ-ДФШ на молекулы с открытыми электронными оболочками.

В настоящей работе были получены кривые потенциальной энергии для низколежащих состояний  $X^2\Sigma_{1/2}^+$  и  $A^2\Pi_{1/2}$  молекулы CN в области межъядерных расстояний 0.8–8.0 Å. Методом модельного КЭД оператора [32] получены КЭД поправки к полной энергии состояний  $X^2\Sigma_{1/2}^+$  и  $A^2\Pi_{1/2}$  молекулы CN. Кроме того, для  $X^2\Sigma_{1/2}^+$  состояния CN получен вклад КЭД поправок в равновесное межъядерное расстояние  $R_{AB}^e$ , энергию диссоциации  $D_e$  и колебательную константу  $\omega_e$ .

В работе используется атомная система единиц ( $e = m = \hbar = 1$ ).

## 2. Теоретические методы

Метод МСКВ-ДФШ для расчетов двухатомных молекул был подробно рассмотрен в работе [32]. Здесь мы опишем основные моменты данного метода. В данной работе адиабатические кривые потенциальной энергии молекулы CN были получены с использованием гамильтониана Дирака-Кулона (ДК):

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

Здесь  $\Lambda^{(+)}$  — произведение одноэлектронных проекторов на положительный спектр оператора Дирака-Фока (ДФ),  $\hat{H}_D$  — сумма одноэлектронных дираковских гамильтонианов, которые содержат двухцентровый потенциал, создаваемый ядрами:

$$V_{AB}(\mathbf{r}) = V_{\text{nucl}}^A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + V_{\text{nucl}}^B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B), \quad (2)$$

и  $\hat{V}_C$  — сумма двухэлектронных операторов кулоновского межэлектронного взаимодействия. В потенциале (2)  $\mathbf{R}_A$ ,  $\mathbf{R}_B$  — радиусы-векторы ядер  $A$  и  $B$  соответственно. При построении потенциалов ядер  $V_{\text{nucl}}^{A,B}(\mathbf{r})$  использовалась модель ядра равномерно заряженного шара. Значения среднеквадратичных радиусов ядер были взяты из работы [36].

Для каждого заданного межъядерного расстояния многоэлектронная волновая функция молекулы  $\Psi_\Omega$  с определенным значением проекции  $\Omega$  полного углового момента на межъядерную ось представляется в виде линейной комбинации детерминантов Слэтера:

$$\Psi_\Omega = \sum_{\beta} C_{\beta}(\Omega) \det_{\beta}(\Omega). \quad (3)$$

Задача определения коэффициентов  $C_{\beta}(\Omega)$  сводится к задаче на собственные значения:

$$H_{DC} \mathbf{C}(\Omega) = E_{DC}(\Omega) \mathbf{C}(\Omega), \quad (4)$$

где  $H_{DC}$  — матрица гамильтониана ДК в базисе детерминантов Слэтера,  $\mathbf{C}(\Omega)$  — вектор-столбец, состоящий из коэффициентов разложения (3).

Детерминанты Слэтера строятся из одноэлектронных молекулярных орбиталей, которые раскладываются по двухцентровому базису орбиталей ДФШ, центрированных на разных ядрах. Коэффициенты разложения молекулярных орбиталей по базису ДФШ определяются в ходе решения двухцентровых уравнений ограниченного метода ДФ в матричном виде, при этом орбитали с различной по знаку проекцией полного углового момента на межъядерную ось заселяются одинаково.

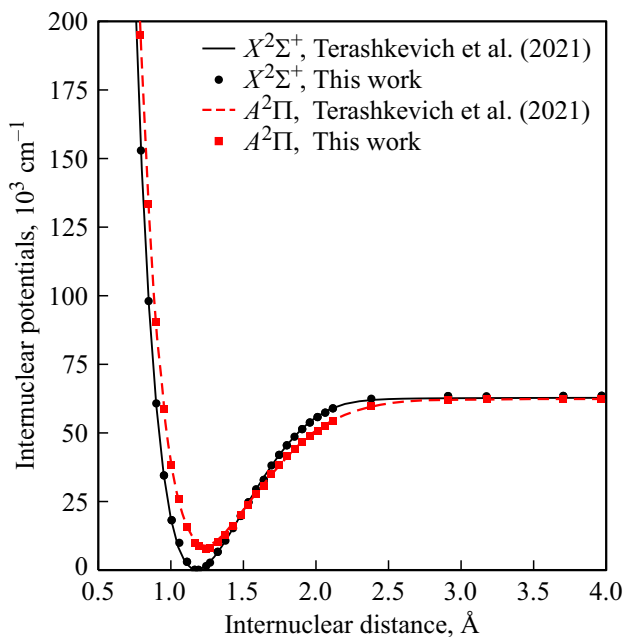
При построении базиса одноэлектронных функций ДФШ на первом этапе были получены орбитали основных конфигураций атомов углерода и азота путем численного решения уравнений ДФ [37] в приближении центра тяжести нерелятивистской конфигурации [38]. На следующем этапе были определены виртуальные штурмовские орбитали, которые были получены численным решением уравнений Дирака-Фока-Штурма [33–35,39].

Квантово-электродинамические поправки к потенциальным кривым молекулы CN были вычислены с использованием метода модельного КЭД оператора [24,25,40–42]. В расчетах КЭД поправок модельный оператор был добавлен в гамильтониан на этапе построения базиса ДФШ, при решении молекулярных уравнений ДФ, а также при вычислении матрицы  $H_{DC}$ . Иными словами, модельный оператор был учтен во всех порядках теории возмущений. Квантово-электродинамическая поправка к энергии определялась как разность полной электронной энергии молекулы с учетом модельного оператора и без него.

## 3. Результаты вычислений

В настоящей работе методом МСКВ-ДФШ были рассчитаны адиабатические кривые потенциальной энергии для двух низколежащих дублетных состояний  $X^2\Sigma_{1/2}^+$  и  $A^2\Pi_{1/2}$  молекулы CN для межъядерных расстояний в интервале  $R_{AB} \in [0.8, 8.0]$  Å. При построении матрицы МСКВ были учтены всевозможные одно- и двукратные возбуждения из всех ссылочных конфигураций в пространстве активных и виртуальных орбиталей. Локализованные  $1s$ -атомные орбитали были отнесены к замороженному остову. В одноэлектронный базис были включены атомные орбитали ДФШ с главным квантовым числом  $n \leq 5$  и орбитальным квантовым числом  $l \leq 3$  обоих атомов и дополнительно  $6s$ -орбиталь на каждом центре.

На рис. 1 представлены результаты расчетов кривых потенциальной энергии данной работы (черные точки и



**Рис. 1.** Зависимость потенциальной энергии состояний  $X^2\Sigma^+$  и  $A^2\Pi_{1/2}$  молекулы CN от межъядерного расстояния, рассчитанная методом МСКВ-ДФШ, а также сравнение с результатами работы [18].

красные квадраты для состояний  $X^2\Sigma^+$  и  $A^2\Pi_{1/2}$  соответственно) и кривые, полученные в работе [18] (черная сплошная и красная штриховая линии для состояний  $X^2\Sigma^+$  и  $A^2\Pi_{1/2}$  соответственно). В работе [18] были рассчитаны кривые нескольких низколежащих состояний CN методом МСКВ с помощью программы MOLPRO. Кривые потенциальной энергии на рис. 1, так же как и график КЭД поправок на рис. 2, приведены в интервале межъядерного расстояния до 4.0 Å с целью отображения области минимума кривых в более подробном масштабе.

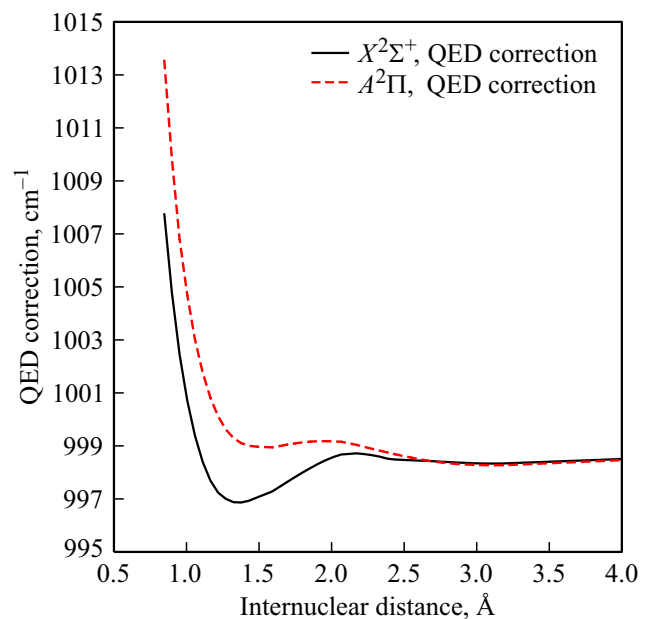
Сравнение результатов настоящих расчетов с данными работы [18] показывает хорошее согласие для обоих состояний. График демонстрирует правильное положение точек как при малых расстояниях, так и в области потенциального минимума и диссоциационного предела. Кроме того, точка пересечения двух потенциальных кривых при  $R_{AB} \approx 1.5$  Å также согласуется с данными работы [18]. Строго говоря, в релятивистском расчете две адиабатические кривые, изображенные на графике, не могут пересекаться, поскольку имеют одинаковую проекцию полного момента на ось молекулы. Однако в нерелятивистском и скалярно-релятивистском приближениях [18] они являются молекулярными терминами разной симметрии. Поэтому для наглядности мы изобразили на графике наши кривые как пересекающиеся нерелятивистские термины разной симметрии.

В данной работе КЭД поправки к электронным энергиям молекулы CN для состояний  $X^2\Sigma^+$  и  $A^2\Pi_{1/2}$  были рассчитаны методом модельного КЭД оператора. В качестве одноэлектронного базиса в этих расчетах были

использованы атомные орбитали обоих центров с  $n \leq 4$  и  $l \leq 2$ . На рис. 2 представлены результаты расчета КЭД поправок к энергии  $X^2\Sigma^+$  (черная сплошная кривая) и  $A^2\Pi_{1/2}$  (красная штриховая кривая) состояний молекулы CN. На графике видно, что глубина минимума кривой КЭД поправок для состояния  $X^2\Sigma^+$  относительно предела на больших расстояниях составляет очень малую величину — менее  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Однако по мере уменьшения межъядерных расстояний величина КЭД вкладов резко возрастает.

Наконец, для основного состояния молекулы CN нами были вычислены вклады КЭД поправок в значение некоторых молекулярных констант, а именно равновесного межъядерного расстояния  $R_{AB}^e$ , энергии диссоциации  $D_e$  и колебательной константы  $\omega_e$ . Значения  $R_{AB}^e$  и  $\omega_e$  были получены с помощью пакета программ OpenMolcas с использованием рассчитанных в данной работе адиабатических кривых. Энергия диссоциации  $D_e$  была определена как разность между полными энергиями молекулы при  $R_{AB} = 8.0$  Å и в точке минимума  $R_{AB}^e$ . Величины  $R_{AB}^e$ ,  $D_e$  и  $\omega_e$  были получены как без учета, так и с учетом КЭД поправок.

Результаты расчета равновесного межъядерного расстояния  $R_{AB}^e$ , энергии диссоциации  $D_e$  и колебательной константы  $\omega_e$  для основного состояния  $X^2\Sigma^+$  молекулы CN представлены в таблице без учета (2-й столбец) и с учетом (3-й столбец) КЭД поправок. С целью сравнения наших результатов с результатами расчетов других авторов в таблице также приведены данные из работ [11] и [17]. В работе [11] спектроскопические константы молекулы CN получены из анализа экспериментальных данных, а в работе [17] с помощью адиабатических



**Рис. 2.** Зависимость КЭД поправок к потенциальной энергии состояний  $X^2\Sigma^+$  и  $A^2\Pi_{1/2}$  молекулы CN от межъядерного расстояния.

Равновесное межъядерное расстояние  $R_{AB}^e$  (Å), энергия диссоциации  $D_e$  (cm<sup>-1</sup>) и колебательная константа  $\omega_e$  (cm<sup>-1</sup>) для основного состояния молекулы CN, полученные в данной работе без учета КЭД поправок (2-й столбец) и с учетом КЭД поправок (3-й столбец). В четвертом столбце приведены данные из работы [11] и в пятом — из работы [17]

Величина	ДК	ДК + КЭД	[11]	[17]
$R_{AB}^e, \text{Å}$	1.177	1.177	1.172	1.171
$D_e, \text{cm}^{-1}$	61640.1	61641.0	-	63083.8
$\omega_e, \text{cm}^{-1}$	2119.9	2120.1	2068.7	2069.3

кривых, рассчитанных методом МСКВ в программе MOLPRO.

Из таблицы видно, что учет КЭД поправок дает очень малый вклад в значение межъядерного расстояния. Значение  $R_{AB}^e$  составляет 1.777 Å как с учетом, так и без учета КЭД поправок. При этом наше значение  $R_{AB}^e$  хорошо совпадает с равновесными расстояниями 1.172 Å из работы [11] и 1.171 Å из работы [17]. Значение энергии диссоциации  $D_e$  без учета КЭД поправок составляет 61640.1 cm<sup>-1</sup>, что отличается от результата работ [11,17] примерно на 2%. Вклад КЭД поправок в величину  $D_e$  составляет примерно 1 cm<sup>-1</sup>. Значение колебательной константы  $\omega_e$ , полученное в данной работе без учета вклада КЭД поправок, составляет 2119.9 cm<sup>-1</sup>, при этом учет КЭД поправок вносит вклад порядка 0.2 cm<sup>-1</sup>. Наш результат отличается от данных работ [11,17] примерно на 2%.

#### 4. Заключение

В данной работе методом многоссылочного конфигурационного взаимодействия в базисе орбиталей Дирака-Фока-Штурма проведен релятивистский неэмпирический расчет кривых потенциальной энергии для  $X^2\Sigma_{1/2}^+$ - и  $A^2\Pi_{1/2}$ -состояний молекулы CN в области межъядерных расстояний  $R_{AB} \in [0.8, 8.0]$  Å. Сравнение результатов с данными предыдущих работ показывает хорошее согласие. Кроме того, методом модельного КЭД оператора сосчитаны КЭД поправки к полной энергии  $X^2\Sigma_{1/2}^+$ - и  $A^2\Pi_{1/2}$ -состояний молекулы CN. С помощью полученной зависимости КЭД поправок от межъядерного расстояния получено значение вклада КЭД поправок в величину равновесного межъядерного расстояния  $R_{AB}^e$ , энергию диссоциации  $D_e$  и колебательную константу  $\omega_e$ .

#### 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] C. Barnbaum, R.P.S. Stone, P.C. Keenan. *Astrophys. J., Suppl. Ser.*, **105**, 419 (1996).
- [2] J.W. Harvey. *Solar Physics*, **28** (1), 43 (1973).
- [3] R.M. Wagner, D.G. Schleicher. *Science*, **275** (5308), 1918 (1997).
- [4] Y. Shinnaka, H. Kawakita, S. Kondo, Y. Ikeda, N. Kobayashi, S. Hamano, H. Sameshima, K. Fukue, N. Matsunaga, C. Yasui, N. Izumi, M. Mizumoto, S. Otsubo, K. Takenaka, A. Watase, T. Kawanishi, K. Nakanishi, T. Nakaoka. *The Astronomical Journal*, **154** (2), 45 (2017).
- [5] R. Riffel, M.G. Pastoriza, A. Rodríguez-Ardila, C. Maraston. *The Astrophysical Journal*, **659** (2), L103 (2007).
- [6] S. Leach. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **421** (2), 1325 (2012).
- [7] A.M. Ritchey, S.R. Federman, D.L. Lambert. *Astrophysical Journal*, **728** (1), 36 (2011).
- [8] A.M. Ritchey, S.R. Federman, D.L. Lambert. *Astrophysical Journal Letters*, **804** (1), L3 (2015).
- [9] A.M. Syme, A. Mousley, M. Cunningham, L.K. McKemmish. *Australian Journal of Chemistry*, **73** (8), 743 (2020).
- [10] R. Ram, S. Davis, L. Wallace, R. Engleman, D. Appadoo, P. Bernath. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **237** (2), 225 (2006).
- [11] R. Ram, L. Wallace, P. Bernath. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **263** (1), 82 (2010).
- [12] A.M. Syme, L.K. McKemmish. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **499** (1), 25 (2020).
- [13] R.J. Fallon, J.T. Vanderslice, R.D. Cloney. *The Journal of Chemical Physics*, **37** (5), 1097 (2004).
- [14] J.S.A. Brooke, R.S. Ram, C.M. Western, G. Li, D.W. Schwenke, P.F. Bernath. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **210** (2), 23 (2014).
- [15] A.M. Syme, L.K. McKemmish. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **505** (3), 4383 (2021).
- [16] D. heng Shi, W. tao Li, J. feng Sun, Z. lue Zhu. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **112** (14), 2335 (2011).
- [17] Y. Yin, D. Shi, J. Sun, Z. Zhu. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **235** (2), 25 (2018).
- [18] V. Terashkevich, E. Pazyuk, A. Stolyarov. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **276**, 107916 (2021).
- [19] В.А. Терашкевич, Е.А. Пазюк. *Опт. и спектр.*, **129** (1), 16 (2021) [*Opt. Spectrosc.*, **129** (1), 12 (2021)].
- [20] M. Douglas, N.M. Kroll. *Annals of Physics*, **82** (1), 89 (1974).
- [21] A.N. Artemyev, A. Surzhykov. *Phys. Rev. Lett.*, **114** (24), 243004 (2015).
- [22] V.I. Korobov, J.P. Karr. *Phys. Rev. A*, **104** (3), 032806 (2021).
- [23] A.N. Artemyev, A. Surzhykov, V.A. Yerokhin. *Phys. Rev. A*, **106** (1), 012813 (2022).
- [24] V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin. *Phys. Rev. A*, **88** (1), 012513 (2013).
- [25] I. Tupitsyn, D. Mironova, A. Malyshev, V. Shabaev. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At.*, **408**, 76 (2017).

- [26] L.V. Skripnikov. *J. Chem. Phys.*, **154** (20), 201101 (2021).
- [27] L.V. Skripnikov, D.V. Chubukov, V.M. Shakhova. *J. Chem. Phys.*, **155** (14), 144103 (2021).
- [28] V.V. Flambaum, J.S.M. Ginges. *Phys. Rev. A*, **72** (5), 052115 (2005).
- [29] J.S.M. Ginges, J.C. Berengut. *Phys. Rev. A*, **93** (5), 052509 (2016).
- [30] A. Sunaga, T. Saue. *Mol. Phys.*, **119** (21–22), e1974592 (2021).
- [31] A. Sunaga, M. Salman, T. Saue. *J. Chem. Phys.*, **157** (16), 164101 (2022).
- [32] Н.К. Дулаев, И.И. Тупицын, Д.П. Усов, А.М. Рыжков, В.М. Шабает. *Опт. и спектр.*, **131** (8), 1033 (2023).
- [33] И.И. Тупицын, А.В. Логинов. *Опт. и спектр.*, **94** (3), 357 (2003) [*Opt. Spectrosc.*, **94** (3), 319 (2003)].
- [34] 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).
- [35] 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).
- [36] I. Angeli, K. Marinova. *At. Data. Nucl. Data Tables*, **99** (1), 69 (2013).
- [37] В.М. Братцев, Г.Б. Дейнека, И.И. Тупицын. *Известия Академии наук СССР. Серия физическая*, **41** (12), 2655 (1977) [*Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, **41** (12), 173 (1977)].
- [38] I.I. Tupitsyn, N.A. Zubova, V.M. Shabaev, G. Plunien, T. Stöhlker. *Phys. Rev. A*, **98** (2), 022517 (2018).
- [39] 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).
- [40] V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin. *Comp. Phys. Commun.*, **189**, 175 (2015).
- [41] V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin. *Comp. Phys. Commun.*, **223**, 69 (2018).
- [42] I.I. Tupitsyn, M.G. Kozlov, M.S. Safronova, V.M. Shabaev, V.A. Dzuba. *Phys. Rev. Lett.*, **117** (25), 253001 (2016).