01

Ab initio функции диагональной адиабатической поправки для состояний $X^2\Pi$ и $A^2\Sigma^+$ молекулы гидроксила (OH)

© А.Р. Саетгараев [1], Л.В. Скрипников [1,2], И.И. Тупицын [1,¶], А.В. Столяров [3], Ю.С. Кожедуб [1], В.М. Шабаев [1,2]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Национальный исследовательский центр „Курчатовский Институт“ — Петербургский институт ядерной физики,
Гатчина, Ленинградская обл., Россия
[3] Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

¶ e-mail: i.tupitsyn@spbu.ru

Поступила в редакцию 11.11.2025 г.
В окончательной редакции 11.11.2025 г.
Принята к публикации 26.11.2025 г.

Проведён высокоточный неэмпирический расчёт диагональной адиабатической поправки (diagonal Born-Oppenheimer correction, DBOC) к масс-инвариантным борн-оппенгеймеровским кривым потенциальной энергии основного, $X^2\Pi$, и возбуждённого, $A^2\Sigma^+$, состояний двухатомного радикала OH. *Ab initio* вычисления выполнены односсылочным методом связанных кластеров (CC) в широком диапазоне межъядерных расстояний. Исследована зависимость кривой DBOC от числа включённых в расчёт электронных возбуждений (вплоть до CCSDTQ) и полноты используемого базисного набора. Обнаружена высокая чувствительность адиабатической поправки к качеству базисного набора и количеству учитываемых возбуждений. Продемонстрировано численное согласие величин DBOC на диссоциационном пределе с массовым сдвигом изолированных атомов. Полученные *ab initio* функции позволяют рассмотреть совместно все изотопологи молекулы OH в рамках единой адиабатической (и/или неадиабатической) модели, базирующейся на масс-инвариантном наборе электронных структурных параметров, имеющих ясный физический смысл.

Ключевые слова: радикал OH, адиабатическая поправка, неэмпирические расчеты, электронная структура молекул.

DOI: 10.61011/OS.2026.01.62607.8770-25

1. Введение

Интерес к изучению свободного радикала гидроксила (OH) во многом связан с широким распространением этой молекулы во Вселенной. Предположения о том, что в радиоизлучении Галактики можно найти линии межзвёздных молекул, в том числе и молекулы OH, были выдвинуты И.С. Шкловским еще в середине прошлого столетия [1,2]. Действительно, гидроксил оказался одной из первых астрономических молекул, обнаруженных с помощью радиоспектроскопических наблюдений. Радиочастотные линии поглощения радикала OH были зарегистрированы впервые в спектре созвездия Кассиопеи A в 1963 году [3]. Спектральные линии OH служат надёжным инструментом для определения содержания кислорода в атмосфере Солнца и других звёзд [4–6]. При помощи спектра молекулы OH можно наблюдать за расширением оболочек эволюционировавших звёзд, областями образования звёзд и остатками сверхновых [7,8]. Ночное свечение атмосферы Земли вызвано полосами Мейнеля [9–11] — оптическими переходами между колебательно-вращательными уровнями основного электронного состояния $X^2\Pi$ гидроксила. Являясь сильным окислителем, молекула OH определяет время жизни угарного газа, метана и других летучих органических веществ в атмосфере Земли [12,13]. Радикал OH был также зафиксирован в атмосфере Венеры [14], Марса [15] и даже экзопланеты WASP-33b [16].

Существует обширная библиография по спектроскопии OH. Здесь мы кратко упомянем только некоторые наиболее важные статьи, касающиеся проблематики данной работы, никоим образом не претендуя на исчерпывающий литературный обзор. Анализ спектроскопических данных основного и низколежащих возбуждённых состояний молекулы OH был выполнен в большом количестве работ как с помощью экспериментальных и полуэмпирических методов [11,17–30], так и с помощью *ab initio* квантово-химических расчётов [28,30–41]. Эмпирические и неэмпирические кривые потенциальной энергии (КПЭ) основного, $X^2\Pi$, и возбуждённого, $A^2\Sigma^+$, состояний радикала OH, которые образуют электронную систему $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, были получены в работах [11,25,28–30,32,33,36,38,40,41]. Одними из первых публикаций, в которых были представлены результаты неэмпирических расчётов КПЭ молекулы гидроксила, были работы [32,33]. Для получения потенциальных кривых в работе [32] использовался метод оптимизированных валентных конфигураций. В работе [33] применялись метод конфигурационного взаимодействия (CI) с использованием натуральных орбиталей и ме-

тод связанных электронных пар. В подавляющем количестве работ [28,30,36–41] для учёта динамической корреляции при построении КПЭ был выбран метод многоссылочного конфигурационного взаимодействия с учетом однократных и двухкратных возбуждений (MR-CISD).

К сожалению, представленные неэмпирические расчёты КПЭ из работ прошлых лет объединяет тот недостаток, что все они были проведены исключительно в рамках приближения Борна-Оппенгеймера (БО), т.е. не учитывали в эффективном межатомном потенциале молекулы наличие масс-зависимой части, связанной с так называемой диагональной адиабатической поправкой (diagonal Born-Oppenheimer correction, DBOC) [42–44], которая в молекулярной системе координат обратно пропорциональна приведенной массе молекулы μ. Принимая во внимание очень маленькую величину μ для молекулы гидроксила, DBOC для всех известных изотопологов OH не ожидается пренебрежимо малой величиной, поэтому для улучшения согласия между квантово-химическими расчетами и спектральным экспериментом следовало бы учесть наличие адиабатической поправки, которая является ведущей поправкой к стандартному потенциалу БО. Одной из главных особенностей DBOC является то, что её добавление к масс-инвариантному потенциалу БО фактически не нарушает адиабатический характер описания молекулярной системы в целом [45], а лишь уточняет конкретную форму КПЭ изолированного электронного состояния для каждого изотополога молекулы.

Расчет DBOC из первых принципов также крайне важен для успешного решения обратной спектроскопической задачи — полуэмпирического построения (восстановления) эффективного межатомного потенциала молекулы на основании прецизионных экспериментальных данных об энергетической структуре её спектра (измеренном положении спектральных линий). Действительно, обрабатывая экспериментальные данные только одного изотополога, невозможно разделить в получаемой эмпирически КПЭ масс-инвариантную (БО) и масс-зависимую (DBOC) части, и, тем самым, построить и использовать единую КПЭ для всех изотопологов. Знание *a priori* DBOC как явной функции приведенной массы молекулы позволяет значительно упростить эту задачу.

В данной работе односсылочным методом связанных кластеров (CC) проведены *ab initio* расчёты диагональной адиабатической поправки (DBOC) к БО-кривым потенциальной энергии основного, $X^2\Pi$, и низколежащего возбуждённого, $A^2\Sigma^+$, состояний молекулы OH в широком диапазоне межъядерных расстояний, а также исследована зависимость DBOC от числа учтённых электронных возбуждений и степени полноты используемого базисного набора.

2. Схема квантово-химического расчета

Диагональная адиабатическая поправка была введена М. Борном и К. Хуаном [46] и определяется как

$$\Delta E_{\mathrm{DBOC}}(\mathbf{R}) = \langle \Psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) \mid \hat{T}_{\mathrm{N}}(\mathbf{R}) \mid \Psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) \rangle, \qquad (1)$$

где Ψ — нормированная электронная волновая функция, полученная в рамках приближения БО, а $\hat{T}_{\mathrm{N}}$ — оператор кинетической энергии ядер. Интегрирование в уравнении проводится по всем электронным координатам $\mathbf{r}$. Теоретическое обоснование формулы (1) было представлено в работе [42]. Нетрудно получить альтернативную формулу, которая часто используется для расчётов:

$$\Delta E_{\mathrm{DBOC}}(\mathbf{R}) = \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \langle \nabla_A \Psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) | \nabla_A \Psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) \rangle,$$

где M_A — масса ядра A. Таким образом, вычисление среднего значения оператора кинетической энергии ядер позволяет учитывать зависимость электронной энергии молекулы от массы составляющих её атомов в виде добавки к масс-инвариантному БО-потенциалу.

Обычно для оценки ΔE_{DBOC} используется метод конечных разностей, однако вычисления поправки на уровне приближения Хартри-Фока (ХФ) могут быть проведены путем аналитического дифференцирования соответствующих электронных волновых функций [47,48]. Для получения поправки DBOC высокой точности требуется уже учёт корреляционных эффектов, то есть использование таких методов, как метод конфигурационного взаимодействия (configuration interaction, CI) или метод связанных кластеров (coupled cluster, CC). Формулы для вычисления DBOC на уровнях CI и CC были выведены в работах [44,49].

Для учёта эффектов электронной корреляции мы использовали односсылочный метод связанных кластеров (CC). Был исследован вид кривой DBOC в зависимости от числа кластерных амплитуд, в частности, проведены расчёты с учётом только однократных и двукратных возбуждений (CCSD), трёхкратных (CCSDT) и четырёхкратных кластерных амплитуд (CCSDTQ). В качестве базисного набора был выбран стандартный корреляционно ориентированный базисный набор примитивных гауссовых функций cc-pVnZ с кардинальным числом n = D, T, Q [50]. Дополнительно был исследован вклад диффузных функций с помощью расчёта в базисе aug-cc-pVTZ [51]. При этом учитывалась корреляция 7 электронов, которые вместе со всеми виртуальными орбиталями были включены в активное пространство. Молекулярные орбитали были построены методом ХФ с помощью пакета программ cfour [52]. Необходимое преобразование интегралов также было произведено в этом пакете программ. Расчёты методом связанных кластеров были проведены с помощью программы mrcc [53,54].

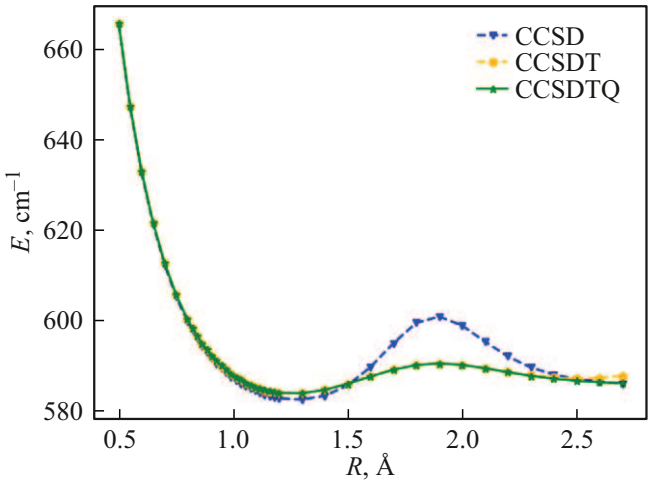

Рис. 1. Поправка DBOC к потенциальной энергии основного состояния $X^2\Pi$ молекулы гидроксила как функция межъядерного расстояния, вычисленная методами CCSD, CCSDT и CCSDTQ в базисе cc-pVDZ.

3. Результаты вычислений

На рис. 1 представлены кривые адиабатической поправки к потенциальной энергии основного состояния $X^2\Pi$ молекулы OH, полученные методами CCSD, CCSDT и CCSDTQ. Можно видеть, что на кривой, полученной методом CCSD, в районе 1.9 Å появляется „горб“, высота которого составляет около 20 cm^{-1}. При учёте трёхкратных возбуждений величина горба уменьшается примерно до 7 cm^{-1}, однако на больших расстояниях величина DBOC вновь начинает расти. Включение в расчёт четырёхкратных кластерных амплитуд разрешает эту проблему.

На рис. 2 изображена зависимость DBOC основного состояния $X^2\Pi$ радикала OH от межъядерного расстояния, вычисленная в различных базисных наборах в рамках метода CCSDTQ. Увеличение базисного набора приводит как к увеличению глубины ямы, то есть разности между минимумом кривой DBOC и значением DBOC на больших расстояниях, так и к увеличению высоты горба, что наглядно продемонстрировано в табл. 1 и 2 соответственно. Изменение величины DBOC в зависимости от используемого базисного набора при переходе от базиса cc-pVTZ к базису cc-pVQZ меньше, чем при переходе от cc-pVDZ к cc-pVTZ, что говорит о сходимости по базисному набору. Диффузные функции, добавленные в базис cc-pVTZ, также увеличивают глубину ямы и высоту горба. Увеличение набора базисных функций влияет на изменение DBOC на малых расстояниях меньше, чем на больших, поэтому сходимость по базисному набору достигается для высоты горба быстрее, чем для глубины ямы. Расчёт поправки DBOC с использованием метода CCSDTQ и базисного набора aug-cc-pVQZ является трудозатратным, поэтому для приближённой оценки вклада диффузных функций, добавленных в базисный набор cc-pVQZ, в высоту горба мы воспользовались методом CCSDT. Метод CCSDT на малых расстояниях хорошо воспроизводит результаты, полученные с использованием метода CCSDTQ, что можно наблюдать на рис. 1. Добавление диффузных функций в базисный набор cc-pVQZ увеличивает высоту горба значительно меньше, чем добавление диффузных функций в набор базисных функций cc-pVTZ. Итоговой кривой DBOC считается кривая, полученная с использованием базиса aug-cc-pVTZ.

Таблица 1. Зависимость глубины ямы (в cm^{-1}) функции DBOC для основного состояния $X^2\Pi$ молекулы гидроксила от используемого базисного набора, полученная методом CCSDTQ

Базис	Глубина ямы
cc-pVDZ	2.3
cc-pVTZ	7.3
cc-pVQZ	9.1
aug-cc-pVTZ	9.6

Таблица 2. Зависимость высоты горба (в cm^{-1}) функции DBOC для основного состояния $X^2\Pi$ молекулы гидроксила от числа учтённых электронных возбуждений и используемого базисного набора

Базис	CCSDT	CCSDTQ
cc-pVDZ	6.3	6.3
cc-pVTZ	10.3	10.1
aug-cc-pVTZ	11.3	11.0
cc-pVQZ	11.4	11.1
aug-cc-pVQZ	11.6	

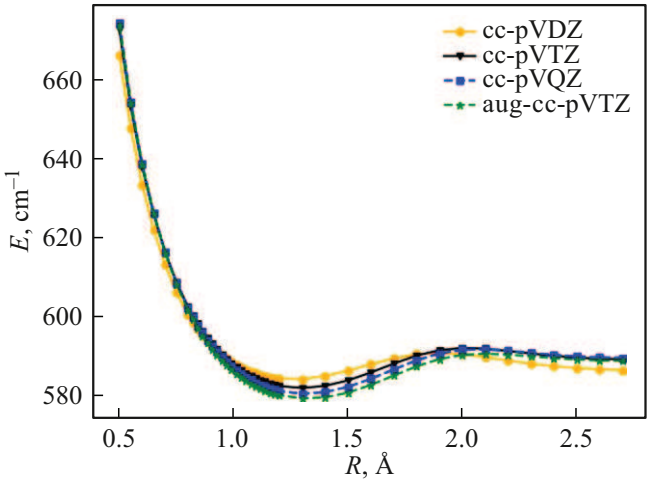

Рис. 2. Поправка DBOC к потенциальной энергии основного состояния $X^2\Pi$ молекулы гидроксила как функция межъядерного расстояния, вычисленная методом CCSDTQ в базисах cc-pVnZ (n = D, T, Q) и aug-cc-pVTZ.

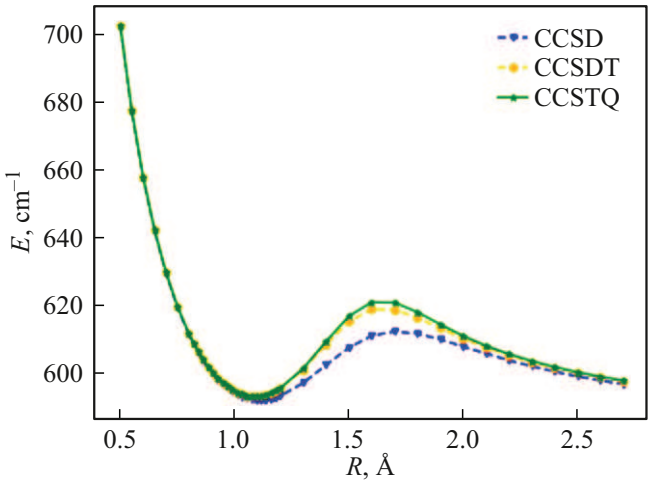

Рис. 3. Поправка DBOC к потенциальной энергии возбуждённого состояния $A^2\Sigma^+$ молекулы гидроксила как функция межъядерного расстояния, вычисленная методами CCSD, CCSDT и CCSDTQ в базисе cc-pVDZ.

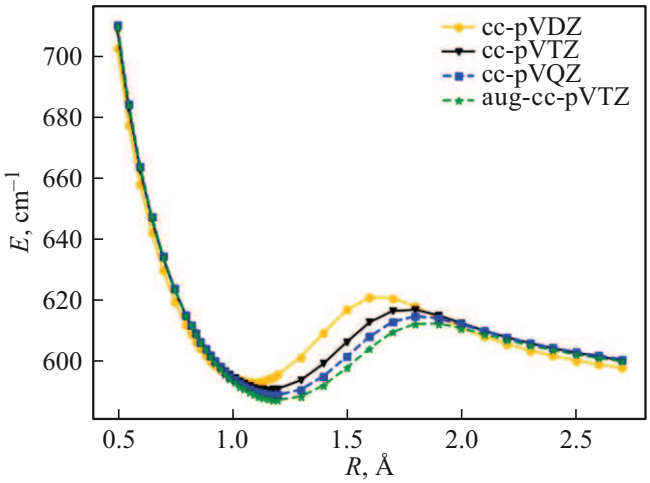

Рис. 4. Поправка DBOC к потенциальной энергии возбуждённого состояния $A^2\Sigma^+$ молекулы гидроксила как функция межъядерного расстояния, вычисленная методом CCSDTQ в базисах cc-pVnZ (n = D, T, Q) и aug-cc-pVTZ.

Кривые адиабатической поправки к потенциальной энергии первого возбуждённого состояния $A^2\Sigma^+$ молекулы OH, полученные с помощью метода связанных кластеров с различным числом кластерных амплитуд, представлены на рис. 3. Как можно видеть, в отличие от основного состояния при увеличении числа включённых в расчёт возбуждений горб на кривой DBOC увеличивается, а не уменьшается. Наблюдается сходимость результатов вычислений от числа учтённых возбуждений: при добавлении в расчёт четырёхкратных кластерных амплитуд размер горба увеличивается заметно меньше, чем при добавлении трёхкратных амплитуд.

Для финального расчёта кривой DBOC возбуждённого состояния $A^2\Sigma^+$ молекулы OH мы использовали базис aug-cc-pVTZ. Зависимость DBOC первого возбуждённого состояния $A^2\Sigma^+$ радикала OH от межъядерного расстояния, вычисленная в базисных наборах cc-pVnZ (n = D, T, Q) и aug-cc-pVTZ в рамках метода CCSDTQ, изображена на рис. 4. Величина горба немного уменьшается с 28 до 25 cm^{-1} при увеличении базисного набора, при этом минимум кривой и горб заметно сдвигаются вправо.

Поправка DBOC для молекулы на диссоциационном пределе должна стремиться к массовому сдвигу (mass shift, MS) изолированных атомов. Нерелятивистская теория массового сдвига была впервые сформулирована в работе [55]. Массовый сдвиг можно представить в виде суммы нормального массового сдвига (normal mass shift, NMS) и специфического массового сдвига (specific mass shift, SMS). Оператор NMS является одночастичным и определяется как

$$H_{\mathrm{NMS}} = \frac{1}{2M_A}\sum_i \mathbf{p}_i^2, \tag{3}$$

где $\mathbf{p}_i$ — оператор импульса. Двухчастичный оператор SMS можно записать в виде

$$H_{\mathrm{SMS}} = \frac{1}{2M_A}\sum_{i\neq j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j. \tag{4}$$

Предельную величину DBOC для молекулы на диссоциационном пределе можно оценить с помощью расчета DBOC для изолированных атомов. В табл. 2 приведены значения DBOC, NMS, SMS и MS для основного, ^{3}P, и возбуждённого, ^{1}D, состояний атома кислорода, а также основного ^2S-состояния атома водорода. Значения DBOC и NMS рассчитаны в базисе aug-cc-pVTZ с помощью метода CCSDTQ для кислорода и метода ХФ для водорода. Значение NMS вычислено как

$$E_{\mathrm{NMS}} = -E\frac{m_{\mathrm{e}}}{M_A}, \tag{5}$$

где E — полная энергия атома, полученная в расчёте, а m_{e} – масса электрона. Величина SMS для атома кислорода была взята из работы [56]. Из табл. 3 можно видеть, что значения DBOC и MS для атомов близки. Небольшое отличие между DBOC и MS основного ^3P состояния атома кислорода связано с тем, что в работе [56] для вычисления SMS использовался метод CI, а величина DBOC в нашей работе рассчитана с помощью метода CC, а также тем, что для расчётов использовались различные базисные наборы.

Основное состояние $X^2\Pi$ молекулы OH сходится к атомному пределу $\mathrm{O}(^3P) + \mathrm{H}(^2S)$, а возбуждённое $A^2\Sigma^+$ – к $\mathrm{O}(^1D) + \mathrm{H}(^2S)$. Зная сумму DBOC для атомов и величину DBOC для равновесной конфигурации молекулы, можно определить вклад DBOC в энергию диссоциации. Для основного, $X^2\Pi$, и возбуждённого, $A^2\Sigma^+$, состояний гидроксила этот вклад составляет 1.5

Таблица 3. Значения DBOC, NMS, SMS и MS (в cm^{-1}) для основного, ^3P, и возбуждённого, ^1D, состояний атома кислорода и основного ^2S-состояния атома водорода

Атом	DBOC	NMS	SMS	MS
$O(^3P)$	526.2	564.2	−29.2	535.0
$O(^1D)$	526.0	563.7		
$H(^2S)$	59.7	59.7	0	59.7

cm^{-1}, что совпадает по порядку величины с вкладом от квантово-электродинамических эффектов, рассчитанным в работе [41].

4. Заключение

В настоящей работе был впервые проведён неэмпирический расчёт поправки DBOC к БО потенциальной энергии основного, $X^2\Pi$, и первого возбуждённого, $A^2\Sigma^+$, состояний молекулы OH. Исследована зависимость кривой адиабатической поправки от числа включённых в расчёт возбуждений и базисного набора. Полученные результаты говорят о важности учёта возбуждений более высоких порядков и большего числа базисных функций для высокоточного описания функции DBOC. Итоговые кривые зависимости DBOC от межъядерного расстояния получены с использованием метода CCSDTQ и базиса aug-cc-pVTZ. Продемонстрировано хорошее согласие величин DBOC на диссоциационном пределе и MS для изолированных атомов.

Мы надеемся, что привлечение полученных *ab initio* DBOC-функций для построения эффективных межатомных потенциалов позволит повысить надежность описания энергетических и радиационных характеристик состояний $X^2\Pi$ и $A^2\Sigma^+$ молекулы гидроксила путем совместного рассмотрения всех её изотопологов в рамках единой спектроскопической модели с масс-независимым набором электронных структурных параметров, имеющих ясный физический смысл.

Благодарности

Расчеты проводились на базе гетерогенной вычислительной платформы HybriLIT (ЛИТ, ОИЯИ) [57].

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] И.С. Шкловский. Астр. журн., **26** (1), 10 (1949).
[2] И.С. Шкловский. Докл. АН СССР, **92** (1), 25 (1953).
[3] S. Weinreb, A.H. Barrett, M.L. Meeks, J.C. Henry. Nature, **200**, 829 (1963).
[4] G. Nicolas, A. Sauval, E. Dishoeck. Astron. Astrophys., **141**, 10 (1984).
[5] J. Meléndez, B. Barbuy. Astrophys. J., **575** (1), 474 (2002).
[6] M. Asplund, N. Grevesse, A.J. Sauval, C. Prieto, D. Kiselman. Astron. Astrophys., **417** (2), 751 (2004).
[7] J.R. Goicoechea, J. Cernicharo. Astrophys. J., **576** (1), L77 (2002).
[8] H. Beuther, A. Walsh, Y. Wang, M. Rugel, J. Soler, H. Linz, R.S. Klessen, L.D. Anderson, J.S. Urquhart, S.C.O. Glover, S.J. Billington, J. Kainulainen, K.M. Menten, N. Roy, S.N. Longmore, F. Bigiel. Astron. Astrophys., **628**, A90 (2019).
[9] A.B. Meinel. Astrophys. J., **112**, 120 (1950).
[10] P.C. Cosby, T.G. Slanger. Can. J. Phys., **85** (2), 77 (2007).
[11] J.S. Brooke, P.F. Bernath, C.M. Western, C. Sneden, M. Afşar, G. Li, I.E. Gordon. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **168**, 142 (2016).
[12] J. Lelieveld, F.J. Dentener, W. Peters, M.C. Krol. Atmos. Chem. Phys., **4** (9/10), 2337 (2004).
[13] R.L. Thompson, S.A. Montzka, M.K. Vollmer, J. Arduini, M. Crotwell, P.B. Krummel, C. Lunder, J. Mühle, S. O'Doherty, R.G. Prinn, S. Reimann, I. Vimont, H. Wang, R.F. Weiss, D. Young. Atmos. Chem. Phys., **24** (2), 1415 (2024).
[14] 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, the VIRTIS-Venus Express Technical Team. Astron. Astrophys., **483** (3), L29 (2008).
[15] R.T. Clancy, B.J. Sandor, A. García-Muñoz, F. Lefèvre, M.D. Smith, M.J. Wolff, F. Montmessin, S.L. Murchie, H. Nair. Icarus, **226** (1), 272 (2013).
[16] S.K. Nugroho, H. Kawahara, N.P. Gibson, E.J.W. de Mooij, T. Hirano, T. Kotani, Y. Kawashima, K. Masuda, M. Brogi, J.L. Birkby, C.A. Watson, M. Tamura, K. Zwintz, H. Harakawa, T. Kudo, M. Kuzuhara, K. Hodapp, M. Ishizuka, S. Jacobson, M. Konishi, T. Kurokawa, J. Nishikawa, M. Omiya, T. Serizawa, A. Ueda, S. Vievard. Astrophys. J. Lett., **910** (1), L9 (2021).
[17] A.E. Douglas. Can. J. Phys., **52** (4), 318 (1974).
[18] J.A. Coxon. Can. J. Phys., **58** (7), 933 (1980).
[19] A.D. Sappey, R.A. Copeland. J. Mol. Spectrosc., **143** (1), 160 (1990).
[20] J.A. Coxon, A.D. Sappey, R.A. Copeland. J. Mol. Spectrosc., **145** (1), 41 (1991).
[21] K.P. Huber, F. Holland, J.A. Coxon. J. Chem. Phys., **96** (2), 1005 (1992).
[22] R. Copeland, B. Chalamala, J. Coxon. J. Mol. Spectrosc., **161** (1), 243 (1993).
[23] G. Stark, J.W. Brault, M.C. Abrams. J. Opt. Soc. Am. B, **11** (1), 3 (1994).
[24] K.L. Steffens, J. Luque, J.B. Jeffries, D.R. Crosley. J. Chem. Phys., **106** (15), 6262 (1997).
[25] J. Luque, D.R. Crosley. J. Chem. Phys., **109** (2), 439 (1998).

[26] E.L. Derro, I.B. Pollack, L.P. Dempsey, M.E. Greenslade, Y. Lei, D.Č. Radenović, M.I. Lester. J. Chem. Phys., **122** (24), 244313 (2005).
[27] P.F. Bernath, R. Colin. J. Mol. Spectrosc., **257** (1), 20 (2009).
[28] M. Yousefi, P.F. Bernath, J. Hodges, T. Masseron. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **217**, 416 (2018).
[29] L.D. Augustovičová, V. Špirko. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **254**, 107211 (2020).
[30] Ю.Г. Борков, О.Н. Сулакшина, С.В. Козлов, Т.И. Величко. Опт. и спектр., **128** (12), 1789 (2020) [Opt. Spectrosc., **128** (12), 1921–1926 (2020)].
[31] P.E. Cade, W.M. Huo. J. Chem. Phys., **47** (2), 614 (1967).
[32] W.J. Stevens, G. Das, A.C. Wahl, M. Krauss, D. Neumann. J. Chem. Phys., **61** (9), 3686 (1974).
[33] W. Meyer, P. Rosmus. J. Chem. Phys., **63** (6), 2356 (1975).
[34] C.W. Bauschlicher, S.R. Langhoff. J. Chem. Phys., **87** (8), 4665 (1987).
[35] S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher, P.R. Taylor. J. Chem. Phys., **91** (10), 5953 (1989).
[36] M.P.J. van der Loo, G.C. Groenenboom. J. Chem. Phys., **126** (11), 114314 (2007).
[37] X. Qin, S.D. Zhang. J. Korean Phys. Soc., **65**, 2017 (2014).
[38] С.В. Козлов, Е.А. Пазюк. Опт. и спектр., **130** (12), 1788 (2022) [Opt. Spectrosc., **130** (12), 1505–1512 (2022)].
[39] G.B. Mitev, J. Tennyson, S.N. Yurchenko. J. Chem. Phys., **160** (14), 144110 (2024).
[40] С.В. Козлов, Е.А. Пазюк, А.В. Столяров. Журнал физической химии, **98** (5), 90 (2024) [Russian Journal of Physical Chemistry A, **98** (5), 89–95 (2024)].
[41] Д.П. Усов, Н.К. Дулаев, А.В. Столяров, Ю.С. Кожедуб, И.И. Тупицын, В.М. Шабаев. Опт. и спектр., **132** (11), 1165 (2024) [Opt. Spectrosc., **132** (11), 1100–1109 (2024)].
[42] W. Kutzelnigg. Mol. Phys., **90** (6), 909 (1997).
[43] E.F. Valeev, C.D. Sherrill. J. Chem. Phys., **118** (9), 3921 (2003).
[44] J. Gauss, A. Tajti, M. Kállay, J.F. Stanton, P.G. Szalay. J. Chem. Phys., **125** (14), 144111 (2006).
[45] Е.А. Пазюк, В.И. Пупышев, А.В. Зайцевский, А.В. Столяров. Журнал физической химии, **93** (10), 1461 (2019) [Russian Journal of Physical Chemistry A, **93** (10), 1865–1872 (2019)].
[46] M. Born, K. Huang. Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford University Press, 1996).
[47] H. Sellers, P. Pulay. Chem. Phys. Lett., **103** (6), 463 (1984).
[48] N.C. Handy, Y. Yamaguchi, H.F. Schaefer. J. Chem. Phys., **84** (8), 4481 (1986).
[49] J.O. Jensen, D.R. Yarkony. J. Chem. Phys., **89** (2), 975 (1988).
[50] T.H. Dunning Jr. J. Chem. Phys., **90** (2), 1007 (1989).
[51] R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison. J. Chem. Phys., **96** (9), 6796 (1992).
[52] J.F. Stanton, J. Gauss, L. Cheng, M.E. Harding, D.A. Matthews, P.G. Szalay CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package With contributions from A. Asthana, A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, S. Blaschke, Y.J. Bomble, S. Burger, O. Christiansen, D. Datta, F. Engel, R. Faber, J. Greiner, M. Heckert, O. Heun, M. Hilgenberg, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, T. Kirsch, M.-P. Kitsaras, K. Klein, G.M. Kopper, W.J. Lauderdale, F. Lipparini, J. Liu, T. Metzroth, L. Monzel, L.A. Mück, D.P. O'Neill, T. Nottoli, J. Oswald, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowicz, A. Tajti, T. Uhlířová, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts, P. Yergün. C. Zhang, X. Zheng, and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van W.ullen. For the current version, see http://www.cfour.de.
[53] M. Kállay, P.R. Surján. J. Chem. Phys., **115** (7), 2945 (2001).
[54] M. Kállay, J. Gauss, P.G. Szalay. J. Chem. Phys., **119** (6), 2991 (2003).
[55] D.S. Hughes, C. Eckart. Phys. Rev., **36** (4), 694 (1930).
[56] P. Jönsson, M.R. Godefroid. Mol. Phys., **98** (16), 1141 (2000).
[57] A. Anikina, D. Belyakov, T. Bezhanyan, M. Kirakosyan, A. Kokorev, M. Lyubimova, M. Matveev, D. Podgainy, A. Rahmonova, S. Shadmehri, O. Streltsova, S. Torosyan, M. Vala, M. Zuev. Structure and features of the software and information environment of the hybrilit heterogeneous platform In: Distributed Computer and Communication Networks, ed. by V.M. Vishnevsky, K.E. Samouylov, D.V. Kozyrev, pp. 444–457, Cham, 2025, Springer Nature Switzerland.