ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1441–1446

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.183

Ab initio-РЕКОНСТРУКЦИЯ МЕЖАТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ОСНОВНОГО ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ CO

© 2023 г. В. В. Мешков[a], Е. А. Пазюк[a], А. В. Столяров[a,*], Д. П. Усов[b], А. М. Рыжков[b,c], И. М. Савельев[b], Ю. С. Кожедуб[b], Н. С. Мосягин[c], В. М. Шабаев[b,c]

[a] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

[b] *Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет, 199034 Санкт-Петербург, Россия*

[c] *Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт", 188300 Гатчина, Россия*

*****e-mail: avstol@phys.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.
После доработки 10.04.2023 г.
Принята к публикации 17.04.2023 г.

Многоконфигурационными методами самосогласованного поля (MC-SCF), конфигурационного взаимодействия (MR-CI+Q) и усредненного функционала связанной пары (MR-ACPF) вычислена энергия основного состояния молекулы монооксида углерода на подробной сетке и в широком интервале межъядерных расстояний $0.1 < R(\text{Å}) < 17.0$. Скалярная релятивистская поправка систематически учтена с помощью эффективного гамильтониана Дугласа–Крола–Гесса (DKH) второго порядка. Квантово-электродинамическая (QED) поправка к масс-инвариантному потенциалу оценена впервые с помощью модельного одноэлектронного оператора, который строился независимо для каждого атома. Расчеты проводились с использованием семейства корреляционно-согласованных aug-cc-pwCVnZ-DK (n = 3, 4, 5) базисов для обоих атомов, с последующей экстраполяцией к полному базису в рамках эмпирической трехточечной схемы. Результирующий потенциал оказался очень близок к его полуэмпирическому аналогу вблизи положения равновесия и на диссоциационном пределе. Ожидается, что наиболее значимое уточнение *ab initio* потенциала соответствует промежуточной области $2.0 < R(\text{Å}) < 4.5$, где надежные экспериментальные данные пока отсутствуют.

Ключевые слова: неэмпирические расчеты электронной структуры, межатомный потенциал, релятивистская и квантово-электродинамическая поправка, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0044453723100163, **EDN:** PVMOAL

ВВЕДЕНИЕ

Монооксид углерода (CO) является одной из наиболее прочных (благодаря "тройной" химической связи) и одной из самых распространенных (после молекулярного водорода) двухатомных молекул, обнаруженных во Вселенной [1]. Основное $X^1\Sigma^+$-электронное состояние CO характеризуется резко меняющейся от межъядерного расстояния R-функцией дипольного момента [2], которая обуславливает наличие у CO не только чисто вращательных, но и интенсивных колебательно-вращательных переходов (включая высоко обертонные) [3]. Соответствующие им микроволновые и инфракрасные спектры легко наблюдаются как в поглощении, так в испускании и активно используются в различных диагностических задачах современной астрономической, аэрономической и лабораторной аналитической спектроскопии [4].

Несмотря на острую необходимость в достоверном знании структурно-динамических параметров для всех (включая радиоактивные) изотопомеров молекулы CO в широком диапазоне ее колебательно-вращательного возбуждения, доступные сейчас спектральные данные весьма фрагментарны, и ограничены колебательными уровнями с квантовыми числами $v < 41$ даже для наиболее распространенного изотопомера $^{12}C^{16}O$. В то же время, пролонгированный из "валентной" в дальнодействующую (локализованную вблизи энергии диссоциации D_e) область полуэмпирический потенциал $U_{\text{эмп}}(R)$ из работы [5] уверенно предсказывает наличие дискретных уровней энергии для $v > 80$. Таким образом, существует пробел в энергетических и радиационно-столкновительных данных для высоко возбужденных уровней $X^1\Sigma^+$ состояния CO, который соответствует промежуточной области адиабатического потенциала [6]: $E(v = 41) < U(R) < D_e$.

Квантово-химический расчет межатомного потенциала для основного электронного состояния молекулы CO из первых принципов (*ab initio*) осложнен тем фактом, что если при малых и промежуточных межъядерных расстояниях, локализованных вблизи точки равновесия электронную волновую функцию системы можно приближенно считать одноконфигурационной, то при увеличении расстояния между ядрами волновая функция молекулы постепенно (плавно) распадается на множество конфигураций, причем, на больших R (вблизи порога диссоциации) количество доминирующих конфигураций вновь заметно сокращается, что позволяет надежно рассчитывать электронные энергии CO в дисперсионной области, учитывая, при этом, небольшое число ведущих конфигураций [7].

Влияние релятивистских взаимодействий на межатомный потенциал и дипольный момент основного состояния CO исследовалось недавно в работе [8] в относительно узком интервале межъядерных расстояний вблизи точки положения равновесия R_e. Было показано, что релятивистская поправка, рассчитанная различными высокоточными методами квантовой химии, не превышает 60 $см^{-1}$ в районе R_e, а величина Лэмбовского сдвига [9], оцененная простым масштабированием одноэлектронного Дарвинского терма, не превышает (в точке R_e) нескольких обратных сантиметров.

В настоящей работе мы попытались реконструировать межатомный потенциал для $X^1\Sigma^+$-состояния молекулы CO, прежде всего, в области межъядерных расстояний $0.8 < R(Å)$ и $R(Å) > 2.1$ вдали от положения равновесия R_e, где достоверные спектроскопические данные до сих пор отсутствуют. Для этого мы провели многоконфигурационные неэмпирические расчеты электронной структуры молекулы CO в широком интервале $0.1 < R(Å) < 17.0$. Расчеты включали экстраполяцию к бесконечному базису, а также учитывали влияние скалярно-релятивистского и квантово-электродинамического (QED) взаимодействия из первых принципов.

СХЕМА И РЕЗУЛЬТАТЫ НЕЭМПИРИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ CO

В настоящей работе неэмпирический расчет масс-инвариантного Борн-Оппенгеймеровского (БО) потенциала для $X^1\Sigma^+$ состояния молекулы CO был последовательно выполнен с помощью многоконфигурационного метода самосогласованного поля (MC-SCF), конфигурационного взаимодействия с учетом однократных и двукратных возбуждений и поправкой Давидсона (MR-CISD+Q), а также усредненного функционала связанной пары (MR-ACPF). Во всех электронных расчетах скалярная релятивистская поправка была учтена с помощью эффективного гамильтониана Дугласа–Крола–Гесса (DKH) второго порядка. Использовалось активное пространство (reference space), в котором молекулярные орбитали (MO) $1-3\sigma$ полностью заполнены во всех конфигурациях 6 электронами, а оставшиеся 8 электронов распределены между орбиталями $4-6\sigma$, $1-2\pi_x$ и $1-2\pi_y$. Все расчеты были выполнены с использованием программного пакета MOLPRO [10].

На первом этапе вычислений оптимизированные MO строились методом MC-SCF с целью получить электронную энергию в виде максимально гладкой функции от R во всей области рассматриваемых межъядерных расстояний. Расчет MC-SCF в асимптотической области $R(Å) > 5.5$ усложнялся тем, что состояния симметрии $(1,2)\Sigma^+$ и 1Δ, сходятся к одному пределу диссоциации и принадлежат к одному и тому же неприводимому представлению a_1 точечной группы C_{2v}. Этот факт приводит к смешению различных MO на больших межъядерных расстояниях, где соответствующие электронные термы становятся квазивырожденными. В этом случае, для получения потенциала с правильной и гладкой асимптотикой был использован метод MC-SCF со статическим (независящим от R) усреднением по трем $(1,2)\Sigma^+$ и 1Δ состояниям с равными весами [11, 12].

Если при больших межъядерных расстояниях энергии всех трех $(1,2)\Sigma^+$, 1Δ молекулярных термов стремятся к одной величине D_e, то при уменьшении R, потенциальные кривые быстро расходятся и в области минимума основного состояния R_e оказываются далекими друг от друга. Очевидно, что использование метода MC-SCF, усредненного по нескольким состояниям, в этой области R не имеет физического смысла, а на практике приводит к появлению нефизических разрывов на результирующей потенциальной кривой. По этой причине вес электронно-возбужденных состояний в MC-SCF расчете необходимо плавно уменьшать при уменьшении R, чтобы, с одной стороны, получить правильную асимптотику потенциала при $R \to +\infty$ [11]:

$$U_{LR}(R) = D_e - C_5/R^5 - C_6/R^6 - C_8/R^8, \qquad (1)$$

а с другой обеспечить численную устойчивость задачи в области малых, равновесных и промежуточных межъядерных расстояний.

В данной работе веса для состояний $(2)\Sigma^+$ и $(1)\Delta$ оставались фиксированными (равными единице), а динамический вес основного состо-

яния (1)$X^1\Sigma^+$ зависел от R согласно эмпирической формуле

$$w(R) = 1 + 120/R^5, \quad (2)$$

которая была подобрана так, чтобы вес основного состояния был бы максимален, но при этом не нарушалось бы асимптотическое поведение потенциала (1), которое целиком определяется дисперсионным взаимодействием ^3P(C) + ^3P(O) атомов на далеких расстояниях [11]. Использование весовой формулы (2) полностью устраняет проблемы со сходимостью метода MC-SCF и приводит к "почти" гладкому потенциалу во всех рассматриваемых областях R.

Полученные в методе MC-SCF оптимизированные МО были использованы затем для расчета энергии динамической корреляции многоконфигурационными методами CI и ACPF. Однако, оказалось, что CI- и ACPF-расчеты имеют разрывы в дальнодействующей области при R(Å) > 4. Для устранения этого артефакта активное пространство в методе MC-SCF было ограничено конфигурациями, имеющими вес более 0.01 (это примерно 100 конфигураций). Данное ограничение практически не влияет на финальные энергии, но приводит к принципиально более гладкому поведению искомого потенциала. Далее, в каждой точке R, в автоматическом режиме (с помощью специально написанного скрипта) была установлена степень влияния конфигурационного состава волновой функции, получаемой в методе MR-CI, на стабильность вычисляемых энергий путем последовательного исключения части конфигураций из активного пространства. В результате было обнаружено, что удаление всего лишь нескольких минорных конфигураций, приводит к существенному уменьшению числа и амплитуды разрывов в корреляционной энергии как функции R.

Окончательный вариант скалярно-релятивистских расчетов был выполнен с использованием корреляционно-согласованных атомных базисов семейства *aug-cc*-pwCVnZ-DK (n = 3, 4, 5) [13]. Данные базисы оптимизированы для выполнения DKH расчетов и допускают экстраполяцию к полному базисному набору (CBS), которая была выполнена с использованием эмпирической формулы:

$$E_n = E_{\text{CBS}} + A\exp(-Bn), \quad (3)$$

где E_n – энергия, полученная при использовании базиса с кардинальным числом n, E_{CBS} – экстраполированная к CBS энергия, а A и B – константы, которые вместе с E_{CBS}, можно найти, решая систему из трех линейных уравнений.

Сходимость MR-CISD+Q- и MR-ACPF-расчетов, полученных с использованием базисов *aug*-cc-pwCVnZ-DK (совместно с их экстраполяцией к CBS), к высокоточному эмпирическому $U_{\text{эмп}}(R)$ потенциалу из работы [5] в окрестности минимума $X^1\Sigma^+$ состояния молекулы CO представлена в таблице 1 и альтернативно, в графической форме, на рис. 1 и 2, где энергия отсчитана от величины энергии диссоциации D_e.

Таблица 1. Энергии диссоциации D_e и равновесные межъядерные расстояния R_e, рассчитанные в настоящей работе MR-CISD-Q и MR-ACPF методами для $X^1\Sigma^+$-состояния молекулы CO. Полуэмпирические значения D_e и R_e составляют 90678.2 см$^{-1}$ и 1.128217 Å соответственно [5]

Базис	MR-ACPF		MR-CISD-Q	
	R_e (Å)	D_e (см$^{-1}$)	R_e (Å)	D_e (см$^{-1}$)
VTZ	1.133	88715	1.133	88924
VQZ	1.130	90101	1.130	90329
V5Z	1.129	90507	1.129	90741
CBS	1.129	90674	1.129	90910

Отличие MR-CISD+Q/CBS и MR-ACPF/CBS поточечных функций от эмпирического потенциала $U_{\text{эмп}}(R)$ [5] в более широкой области межъядерных расстояний 0.8 < R(Å) < 4.5 дополнительно представлено на рис. 3. Сравнение результирующих *ab initio* потенциалов с дисперсионным

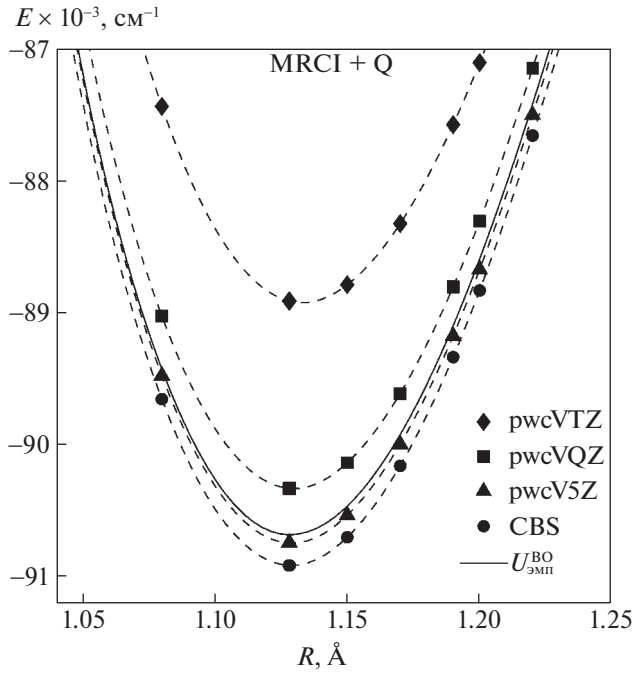

Рис. 1. Результаты MR-CISD+Q/*aug*-cc-pwCVnZ-DK/CBS-расчетов в сравнении с масс-инвариантной (борн-оппенгеймеровской) частью эмпирического потенциала $U_{\text{эмп}}$, взятого из работы [5], в окрестности R_e основного состояния молекулы CO.

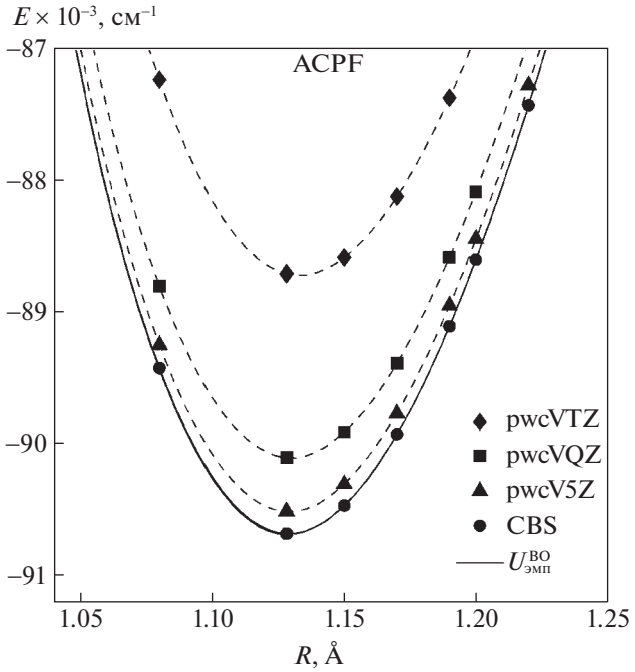

Рис. 2. Энергии MR-ACPF/*aug*-cc-pwCVnZ-DK/CBS-расчетов в сравнении с эмпирическим потенциалом $U_{эмп}$ [5] вблизи минимума $X^1\Sigma^+$-состояния молекулы CO. Экстраполированный согласно (3) CBS-потенциал визуально совпадает с $U_{эмп}$-функцией в этой энергетической шкале.

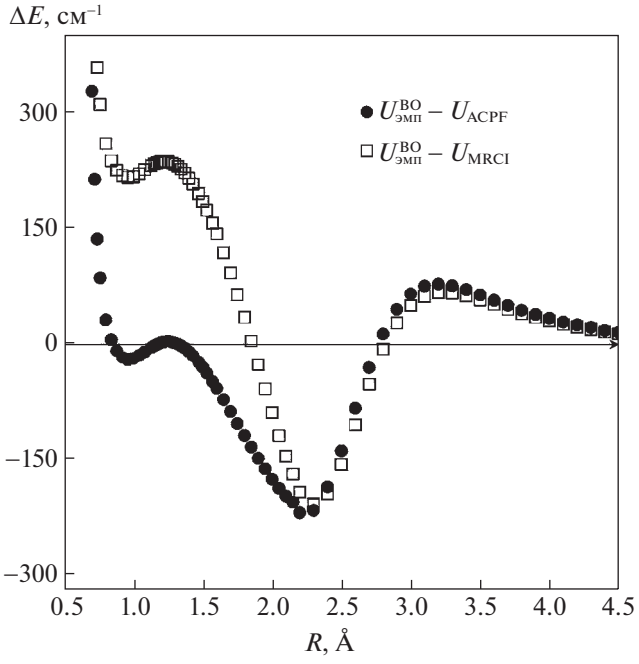

Рис. 3. Разность между эмпирическим потенциалом $U_{эмп}$ основного состояния молекулы CO [5] и его настоящими MR-CISD+Q/CBS- и MR-ACPF/CBS-аналогами в “валентной” (вблизи минимума) и промежуточной (пока недоступной для эксперимента) области межъядерных расстояний.

потенциалом $U_{LR}(R)$, рассчитанным согласно (1), дано на рис. 4.

Для изучения квантово-электродинамических (QED) поправок к электронной энергии молекулы CO были проведены расчеты, основанные на методе модельного QED-оператора [14, 15]. Данный одноэлектронный оператор независимо строится для каждого атома в виде суммы операторов вакуумной поляризации и собственной энергии. Оператор вакуумной поляризации, в свою очередь, описывается суммой локальных потенциалов Юлинга и Вичманна–Кролла, а оператор собственной энергии аппроксимируется суммой короткодействующего квазилокального и нелокального потенциалов. Молекулярный QED-оператор представлен как суперпозиция атомных. Данное приближение является обоснованным, так как QED-оператор имеет малый радиус действия и сосредоточен во внутренней “остовной” области атома, а нас интересует диапазон межъядерных расстояний R(Å) > 0.6, ответственный за образование так называемой “химической” связи в молекуле.

Непосредственно квантово-химический расчет проводился с использованием двухкомпонентного гамильтониана с обобщенным релятивистским эффективным потенциалом остова (RECP) [16]. Данный метод прекрасно себя зарекомендовал, так как позволяет описать взаимодействие с исключаемыми из расчета внутренними “остовными” электронами, учесть с хорошей точностью релятивистские поправки, взаимодействие Брейта и модельный QED-оператор, не проводя при этом полный четырехкомпонентный расчет. В случае атомов углерода и кислорода использовалась нелокальная формулировка RECP-потенциала с нулевым остовом, а QED-поправку можно было получить, вычитая результаты двух расчетов с RECP, построенным с учетом QED-эффектов, и с аналогичным RECP без их учета. Расчеты проводились методом Дирака–Фока, программой DIRAC [17] и библиотекой LIBGRPP [18], которая необходима для учета нелокальной части потенциала. Рассчитанная QED-энергия как функция межъядерного расстояния представлена на рис. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате систематических *ab initio* MR-CISD+Q/CBS- и MR-ACPF/CBS-расчетов электронной структуры, выполненных с использованием иерархического семейства атомных базисов *aug*-cc-pwCVnZ-DK (где n = 3, 4 и 5) для обоих атомов, на подробной сетке по R и в широком интервале межъядерных расстояний 0.1 < R(Å) <

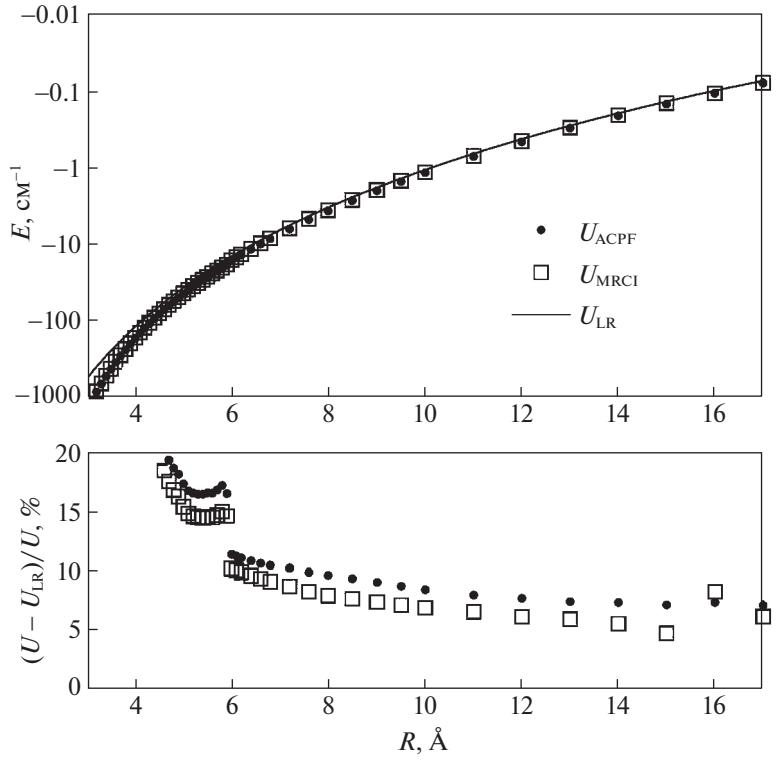

Рис. 4. Разность энергий между дальнодействующим дисперсионным потенциалом U_{LR} (заданного с помощью (1)) основного состояния молекулы CO [11] и его MR-CISD+Q/CBS- и MR-ACPF/CBS-аналогами, вычисленными при больших межъядерных расстояниях. Величина “разрыва” *ab initio*-потенциалов, наблюдаемого в районе R(Å) = 6 не превышает 1 см$^{-1}$.

< 17.0, для основного $X^1\Sigma^+$-состояния молекулы CO удалось построить “почти” гладкий (с разрывами <1 см$^{-1}$) масс-инвариантный БО потенциал, который включает в себя также скалярно-релятивистскую и квантово-электродинамическую поправку из первых принципов.

Таблица 1 и рис. 1, 2 однозначно демонстрируют сходимость *ab initio* энергий к высокоточному полуэмпирическому потенциалу $U_{эмп}$ [5], по крайней мере, в равновесной области межъядерных расстояний. Более того, результирующий MR-ACPF/CBS-потенциал (см. рис. 2 и 3) практически совпал с $U_{эмп}$ вблизи точки равновесия. Такое совпадение вряд ли стоит считать чисто случайным, так как аналогичный результат был уже получен ранее в работе [7], но при использовании совершенно других базисных наборов и методик CBS-экстраполяции. Полученные *ab initio*-потенциалы также очень хорошо описывают асимптотическое поведение дисперсионной энергии взаимодействия атомов углерода и кислорода на далеких расстояниях (см. рис. 4). Наибольшее отклонение настоящих *ab initio*-потенциалов от полуэмпирической функции [5] наблюдается в промежуточной области 2.0 < R(Å) < 4.5, где экспериментальные данные, до сих пор, отсутствуют. Но именно в этой, недоступной пока для эксперимента области межъядерных расстояний следует ожидать наиболее заметное уточнение межатомного потенциала.

Из рис. 5 видно, что настоящая QED-поправка имеет неглубокий минимум в окрестности равновесного расстояния молекулы, величина которо-

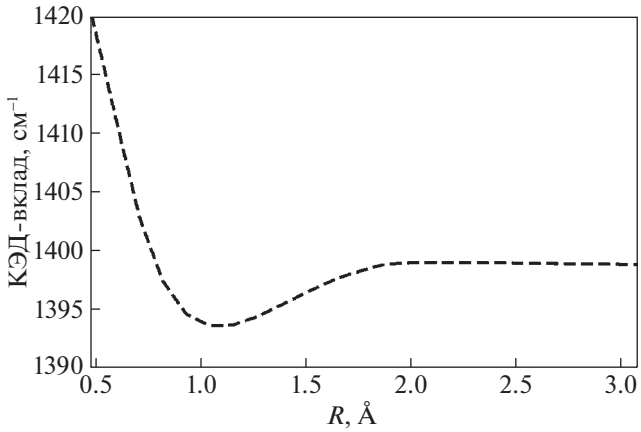

Рис. 5. Вклад квантово-электродинамической поправки в энергию основного состояния молекулы CO.

го составляет около 5 $см^{-1}$ относительно диссоциационного предела молекулы, равного сумме атомных QED-вкладов. Полученное вблизи R_e значение QED удивительно хорошо согласуется с полуэмпирической величиной Лэмбовского сдвига в 3–4 $см^{-1}$, которая была оценена ранее [8] простым масштабированием одноэлектронного Дарвинского терма.

Результаты настоящих расчетов доступны в табличной (machine-readable) форме по требованию от авторов.

Исследование выполнено за счет средств междисциплинарного гранта РНФ № 22-62-00004. Работа Н.С.М. по генерации новых версий RECP, учитывающих QED-эффекты для атомов углерода и кислорода, была выполнена в НИЦ "Курчатовский институт" – ПИЯФ при поддержке гранта РНФ № 20-13-00225.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Combes F.* // Annu. Rev. Astron. Astrophys. 1991. Т. 29. С. 195.
2. *Meshkov V.V., Ermilov A.Yu., Stolyarov A.V. et al.* // J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2022. V. 280. № April. P. 108090.
3. *Medvedev E.S., Meshkov V.V., Stolyarov A.V., Gordon I.E.* // *Journal of Chemical Physics*. 2015. V. 143. № 15. P. 154301.
4. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J. et al.* // J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2022. V. 277. P. 107949.
5. *Meshkov V.V., Stolyarov A.V., Ermilov A.Yu. et al.* // Ibid. 2018. V. 217. P. 262.
6. *Пазюк Е.А., Пупышев В.И., Зайцевский А.В., Столяров А.В.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 1461.
7. *Ushakov V.G., Meshkov V.V., Ermilov A.Yu. et al.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. V. 22. № 21. P. 12058.
8. *Коновалова Е.А., Демидов Ю.А., Столяров А.В.* // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 4. С. 451.
9. *Pyykko P., Dyall K.G., Csaszar A.G. et al.* // Phys. Rev. A. 2001. Т. 63. № 2. С. 024502.
10. *Werner H., Knowles P., Knizia G., Manby F. et al.* MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs. 2010; http://www.molpro.net.
11. *Bussery B., Rosenkrantz M.E., Konowalow D.D., Aubert-Frécon M.* // Chem. Phys. 1989. V. 134. P. 7.
12. *Rosenkrantz M.E., Bohr J.E., Konowalow D.D.* // Theor. Chim. Acta. 1992. V. 82. P. 153.
13. *Peterson K.A., Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 10548.
14. *Shabaev V.M., Tupitsyn I.I., Yerokhin V.A.* // Phys. Rev. A. 2013. Т. 88. № 1. С. 012513.
15. *Shabaev V.M., Tupitsyn I.I., Yerokhin V.A.* // Comp. Phys. Communications. 2015. Т. 189. С. 175.
16. *Titov A.V., Mosyagin N.S.* // Intern. J. of Quantum Chemistry. 1999. Т. 71. № 5. С. 359.
17. *Saue T.* // J. Chem. Phys. 2020. Т. 152. № 20. С. 204104.
18. *Oleynichenko A.V., Zaitsevskii A., Mosyagin N.S. et al.* // *Symmetry*. 2023. Т. 15. № 1. С. 197.