



${}^7\text{Li}_2^{(0, \pm 1)}$  分子体系基态振-转能级的全电子计算

王巧霞 王玉敏 马日 闫冰

All-electron calculation of ground state vibration-rotation energy levels of  ${}^7\text{Li}_2^{(0, \pm 1)}$  molecular systems

Wang Qiao-Xia Wang Yu-Min Ma Ri Yan Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 113102 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190359

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190359>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

SO分子最低两个电子态振-转谱的显关联多参考组态相互作用计算

Calculations on rovibrational spectra of two lowest electronic states in sulfur monoxide molecule by explicitly correlated approach  
物理学报. 2016, 65(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.163101>

Ar-H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>)碰撞体系的振转相互作用势及散射截面的理论计算

Theoretical calculation of the vib-rotational interaction potential and the scattering cross section for the Ar-H<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>) collision system  
物理学报. 2015, 64(13): 133101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.133101>

CO分子四个电子态的振转谱:两种效应修正方法的比较

Rovibrational spectrum calculations of four electronic states in carbon monoxide molecule: Comparison of two effect correction methods  
物理学报. 2018, 67(21): 213301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181469>

利用双光缔合光谱技术直接测量超冷铯分子 $0u+(6S1/2+6P1/2)$ 长程态的转动常数的实验研究

Direct measurement of the rotational constant of  $0u+(6S1/2+6P1/2)$  long-range state via double-pass spectroscopy  
物理学报. 2015, 64(14): 143302 <https://doi.org/10.7498/aps.64.143302>

激发态Li原子和基态Ar原子的相互作用势及低能弹性碰撞

Elastic collisions between excited-state Li and ground-state Ar atoms at low temperature and analytic potential energy function and molecular constants of the LiAr (A<sub>2</sub>Π) radical  
物理学报. 2015, 64(4): 043401 <https://doi.org/10.7498/aps.64.043401>

Li掺杂对MgH<sub>2</sub>(001)表面H<sub>2</sub>分子扩散释放影响的第一性原理研究

First principles study on the H<sub>2</sub> diffusion and desorption at the Li-doped MgH<sub>2</sub>(001) surface  
物理学报. 2016, 65(5): 056801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.056801>

${}^7\text{Li}_2(0, \pm 1)$  分子体系基态振-转能级的全电子计算\*

王巧霞 王玉敏 马日† 闫冰‡

(吉林大学, 原子与分子物理研究所, 吉林省应用原子与分子光谱重点实验室, 长春 130012)

(2019年3月13日收到; 2019年4月10日收到修改稿)

采用单参考与多参考耦合簇理论结合相关一致高斯基组计算研究了 ${}^7\text{Li}_2(0, \pm 1)$ 分子体系的电子基态的势能曲线, 计算考虑了体系所有电子的关联效应与相对论效应, 拟合得到了体系的光谱常数, 并获得了电子基态的振动-转动能级信息. 计算得到的中性与阳离子体系的光谱常数与实验值符合得很好; 对于阴离子体系, 平衡核间距的计算仍需进一步改进, 其他光谱常数符合较好. 计算结果表明, 中性和阳离子体系基态波函数具有明显的单参考组态特点, 而阴离子分子基态应采用多参考组态波函数描述. 对于基态的振动-转动能级, 与现有实验值符合得很好; 尽管各种计算方法对阴离子基态的平衡核间距计算结果仍有差异, 但振动能级间隔的结果相互符合得很好. 本文的研究可为 $\text{Li}_2$ 分子体系基态, 尤其是光谱学信息很少的阴离子体系的电子结构与光谱的精确研究提供了有用的光谱信息.

**关键词:**  $\text{Li}_2$  分子/分子离子, 多参考耦合簇理论, 光谱常数, 振-转能级

**PACS:** 31.15.bw, 31.15.V-, 31.15.ve, 31.50.Bc

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190359

## 1 引言

$\text{Li}_2$  是最“轻”的金属同核双原子分子, 由于只包含 6 个电子,  $\text{Li}_2$  成为在理论和实验上研究中性原子间的相互作用的理想模型. 因而, 很早就已经在实验上开展了其基态光谱及基态势能曲线的分子轨道理论从头计算研究工作<sup>[1-7]</sup>. 早在 20 世纪 70 年代, 理论上就预测了负分子离子  $\text{Li}_2^{-1}$  的存在<sup>[8]</sup>, 是最小的稳定的负分子离子. 作为检验实验与理论的原型分子, 中性  $\text{Li}_2$  分子的研究引起了人们广泛的兴趣, 对其正负离子体系的研究也逐步开展起来.

中性  $\text{Li}_2$  分子体系的光谱研究开展较早. 例如, 通过激光诱导荧光和傅里叶变换谱获得了  $\text{Li}_2$  分子激发态-基态跃迁光谱, 并得到了电子基态  $v < 41$  的部分振动-转动能级结构信息<sup>[2]</sup>. 中性分子的理论计算研究也比较充分, 之前的文献中采用了各种

方案, 例如模型势、有效赝势结合极化势、全电子的耦合簇和组态相互作用方法<sup>[3,4]</sup>等, 研究了分子的电子基态与激发态势能函数与光谱常数等. 近期的文献综述了中性分子基态的势能函数和振-转能级信息的实验研究; 而与此相比, 离子体系的光谱实验研究相对较少. 早期的实验<sup>[5,7]</sup>确定了正离子体系的解离能和基态的部分光谱常数; Sarkas等<sup>[9]</sup>观测到  $\text{Li}_2^{-1}$  基态  $X^2\Sigma_u^+$  的负离子光电谱, 并通过 Franck-Condon 分析, 获得了体系基态的转动常数  $B_e = (0.502 \pm 0.005) \text{ cm}^{-1}$ , 平衡核间距 (键长)  $R_e = (3.094 \pm 0.015) \text{ \AA}$  和谐振频率  $\omega_e = (232 \pm 35) \text{ cm}^{-1}$ . 对于离子体系, 近期仍有各种计算方法研究电子基态与激发态光谱的文献<sup>[10-13]</sup>发表, 但精确的振-转谱信息研究较少<sup>[11]</sup>. 最近的研究<sup>[14-17]</sup>表明, 一些双、三原子分子低电子态振-转谱和分子性质可以通过精确计算获得或重现.

本文通过从头计算研究 ${}^7\text{Li}_2(0, \pm 1)$ 分子体系的

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0403300)、国家自然科学基金 (批准号: 91750104, 11574114, 11874177) 和吉林省自然科学基金 (批准号: 20160101332JC) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rma@jlu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

基态势能曲线, 进而得到其光谱常数和振动-转动能级信息.

## 2 计算方法

本文采用包含单参考耦合簇理论 (couple cluster theory with singly, doubly and perturbative triply excitation, CCSD(T)<sup>[18–20]</sup>) 和多参考 (multireference, MR) 耦合簇理论 MRCCSD<sup>[21]</sup> 计算研究了  ${}^7\text{Li}_2^{(0,\pm)}$  分子体系电子基态的势能曲线. 计算采用了相关一致基组<sup>[22]</sup>aug-cc-pwCVXZ-DK ( $X = \text{T}(3), \text{Q}(4), 5$ ) (简称为 XZ), 在有些情况下, 我们在 XZ 基础上增加了部分弥散基函数; 计算中一般关联了体系中所有电子, 并通过二阶 Douglas-Kroll 哈密顿<sup>[23]</sup> 考虑了标量相对论效应. 势能曲线计算中, 原子核间距从 2 Å 左右计算到 200 Å; 单参考计算中, 以 Hartree-Fock 波函数为参考波函数; 多参考计算中, 以完全活性空间多组态波函数为参考波函数, 活性空间包括 Li 原子的 1s, 2s 与 2pz 轨道. 获得分子体系势能曲线后, 通过求解径向薛定谔方程<sup>[24]</sup> 获得分子体系的光谱常数与振-转能级信息. 本文中分子的振-转能级写为

$$E_{v,J} = G(v) + B_v[J(J+1)] - D_v[J(J+1)]^2 + H_v[J(J+1)]^3 + \dots, \quad (1)$$

其中  $v$  为振动量子数,  $J$  为转动量子数,  $E_{v,J}$  为径向方程的本征值,  $G(v)$  为振动能级;  $B_v$ ,  $D_v$  和  $H_v$  等为不同阶次的离心畸变转动常数.

## 3 结果与讨论

### 3.1 ${}^7\text{Li}_2$ 分子的光谱常数与振-转能级

图 1 为 CCSD(T)/5Z 方法计算的  $\text{Li}_2^{(0,\pm)}$  分子体系电子基态的势能曲线, 能量零点取为各自平衡核间距位置处的能量. 表 1 为  ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$  分子

光谱常数的计算值, 并比较了给出的实验值<sup>[2,6]</sup>. 首先, 采用小基组 (TZ) 考查了 Li 的 1s 电子关联对光谱常数的影响. 之前的文献<sup>[3]</sup> 中, 完全组态相互作用结合赝势 (FCIPP) 的计算表明, Li 的 1s 芯轨道的极化效应对光谱常数影响不大; 本文通过比较 vCCSD(T)/TZ 与 CCSD(T)/TZ 的全电子计算, 结果表明, 芯轨道电子关联对光谱常数的影响是不可忽视的, 例如对分子平衡核间距  $R_e$  影响约为 0.02 Å, 对解离能  $D_e$  和谐振频率  $\omega_e$  的影响分别为 0.008 eV 和  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 对非谐性频率  $\omega_e x_e$  和转动常数  $B_e$  影响相对较小. 表 1 也研究了光谱常数对基组变化的收敛性. 计算结果发现, 5Z 基组重复了  $R_e$  的实验值, 同时也改进了解离能  $D_e$  数值, 缩小与实验值的误差为 0.007 eV (误差小于 0.7%); 振动与转动常数亦随基组增大而逐渐趋于常数, 虽与实验值仍小有差距, 但考虑到振动、转动常数的拟合与选取的能级数量有关, 在下文中给出  $v = 0-24$  每条振动能级及相应转动常数与实验值的比较 (详见表 2 及下文).

表 2 给出了 CCSD(T)/5Z 方案计算的分子基

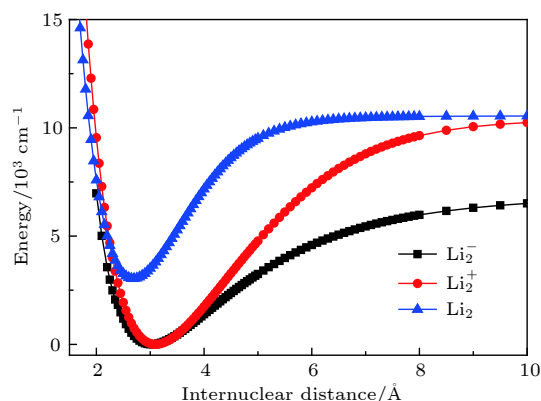


图 1  $\text{Li}_2^{(0,\pm)}$  的基态势能曲线 (能量零点取为各自平衡核间距处能量)

Fig. 1. Potential energy curves of ground states for  $\text{Li}_2^{(0,\pm)}$  (the energy zero-point is located at respective equilibrium internuclear distance).

表 1  ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$  分子的光谱常数

Table 1. The spectroscopic constants of  ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

Method	$R_e/\text{Å}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$
vCCSD(T)/TZ <sup>a</sup>	2.6992	346.3556	2.6687	0.6596	1.038
CCSD(T)/TZ	2.6770	350.5609	2.7163	0.6706	1.046
CCSD(T)/QZ	2.6742	351.7784	2.7238	0.6720	1.052
CCSD(T)/5Z	2.6734	352.0222	2.7285	0.6724	1.053
实验 <sup>b</sup>	2.6734	351.42295	2.4417	0.66824	1.060

注: <sup>a</sup>未包含 1s 轨道电子关联; <sup>b</sup>激光诱导荧光傅里叶变换谱 (LIF FTS) 实验 PKR 拟合值<sup>[2,6]</sup>.

表 2  ${}^7\text{Li}_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) 分子的振动能级  $G_v$  ( $J = 0$ ) (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )  
Table 2. The vibrational levels  $G_v$  ( $J = 0$ ) of  ${}^7\text{Li}_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) (unit in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Vibrational levels	本次结果	理论 <sup>a</sup>	实验 <sup>b</sup>
0	0	0	0
1	346.17	346.05	346.46
2	687.11	686.65	687.86
3	1022.78	1021.71	1024.08
4	1353.13	1351.15	1355.01
5	1678.11	1674.88	1680.54
6	1997.67	1992.81	2000.56
7	2311.72	2304.85	2314.95
8	2620.21	2610.92	2623.58
9	2923.03	2910.90	2926.35
10	3220.09	3204.70	3223.11
11	3511.29	3492.23	3513.74
12	3796.49	3773.36	3798.10
13	4075.58	4048.00	4076.05
14	4348.39	4316.02	4347.45
15	4614.78	4577.31	4612.16
16	4874.55	4831.74	4870.02
17	5127.52	5079.52	5120.86
18	5373.46	5319.52	5364.53
19	5612.14	5552.59	5600.84
20	5843.27	5778.25	5829.63
21	6066.57	5996.35	6050.69
22	6281.67	6206.72	6263.83
23	6488.16	6409.20	6468.84
24	6685.58	6603.59	6665.49
RMS	8.68(0.16%)	33.93(0.65%)	—

注: <sup>a</sup> FCIPP 计算值<sup>[3]</sup>, <sup>b</sup> LIF FTS 实验值<sup>[2,6]</sup>.

态的  $v = 0-24$  振动能级, 以及前人的理论计算值<sup>[3]</sup> 和实验值<sup>[2,6]</sup>. 本文计算的零点振动能级为  $175.006 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值<sup>[6]</sup>  $175.032 \text{ cm}^{-1}$  符合得很好. 对于最低的 16 个振动能级, 本文计算值与实验值的最大误差约为  $3 \text{ cm}^{-1}$ ; 尤其对于  $v = 8-16$  能级, 之前的理论值误差为  $10-30 \text{ cm}^{-1}$ , 而本文的计算缩小为几个  $\text{cm}^{-1}$ . 最低的 25 个振动能级, 与实验值相比, 本文的均方根误差为  $8.68 \text{ cm}^{-1}$  (0.16%), 较之前的 FCIPP 计算结果  $33.93 \text{ cm}^{-1}$  (0.65%) 明显更优. 本文计算结果的改进主要得益于考虑全部 6 个电子的关联效应, 尤其对于长程相互作用, 芯电子关联更加重要, 而之前的文献中将  $1s$  轨道作为赝势处理, 对芯-价电子关联考虑不足,

因而本文的计算获得的精确振动能级数目更多. 总体而言, 当前的单参考方法处理  $\text{Li}_2$  中性分子基态是比较成功的. 但仍然可以看到相对较高的振动能级 (例如  $v = 23, 24$ ), 虽然优于前人的计算结果 ( $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ ), 本文的绝对偏差仍达到了约  $20 \text{ cm}^{-1}$ ; 这些误差一方面来源于误差的累积, 另一方面应来源于非 Born-Oppenheimer 效应的影响、计算采用了单参考方法等.

表 3 列出了  $\text{Li}_2$  分子基态转动常数  $B_v, D_v$  ( $v = 0-24$  振动能级) 的本文计算值和已有的实验值<sup>[2,6]</sup>.  $B_v$  的计算值与实验值符合得很好, 对于低振动态, 符合的有效数字达 3 位; 高阶转动常数  $D_v$  处于  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  量级, 本文计算值随振动量子数  $v$  变化趋势与实验测量值一致, 低振动态达到两位

表 3  ${}^7\text{Li}_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) 分子各振动能级的转动常数  $B_v$  与  $D_v$   
Table 3. The rotational constants  $B_v$  and  $D_v$  of  ${}^7\text{Li}_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ).

$v$	$B_v/\text{cm}^{-1}$		$D_v/10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	
	Expt. <sup>[2,6]</sup>	This work	Expt. <sup>[2,6]</sup>	This work
0	0.66907	0.66882	—	0.0987
1	0.66196	0.66171	—	0.0991
2	0.65479	0.65453	—	0.0996
3	0.64754	0.64728	—	0.1002
4	0.64019	0.63995	—	0.1007
5	0.63275	0.63252	—	0.1014
6	0.62521	0.62499	—	0.1021
7	0.61754	0.61733	—	0.1028
8	0.60974	0.60954	—	0.1037
9	0.60180	0.60160	—	0.1046
10	0.59368	0.59348	—	0.1056
11	0.58540	0.58518	—	0.1068
12	0.57692	0.57667	—	0.1080
13	0.56822	0.56793	—	0.1093
14	0.55918	0.55892	0.1097	0.1108
15	0.55000	0.54961	0.1119	0.1123
16	0.54055	0.53995	0.1143	0.1138
17	0.53061	0.52990	0.1146	0.1152
18	0.52044	0.51939	0.1180	0.1165
19	0.50992	0.50834	0.1215	0.1175
20	0.49885	0.49667	0.1246	0.1181
21	0.48726	0.48429	0.1265	0.1185
22	0.47845	0.47109	0.1182	0.1187
23	0.46246	0.45698	0.1340	0.1190
24	0.44913	0.44183	0.1401	0.1200

表 4  ${}^7\text{Li}_2^{\pm 1}$  分子体系基态的光谱常数  
Table 4. The spectroscopic constants of ground-state  ${}^7\text{Li}_2^{\pm 1}$  systems.

Species	Method	$R_e/\text{\AA}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$
$\text{Li}_2^+$	本次结果 <sup>a</sup>	3.0986	262.7599	1.5640	0.5005	1.297
	本次结果 <sup>a2</sup>	3.1337	258.8211	1.5413	0.4893	1.279
	本次结果 <sup>a3</sup>	3.1038	262.3548	1.5669	0.4988	1.294
	MP <sup>b</sup>	3.122	263.08	1.2954	0.4945	1.2976
	CI <sup>c</sup>	3.099	263.76	—	0.5006	1.2945
	DMC <sup>d</sup>	3.11	266.2	1.593	0.4753	1.2965
	实验 <sup>[5,7]</sup>	3.11	$262 \pm 2$	$1.7 \pm 0.5$	$0.496 \pm 0.002$	1.2973
$\text{Li}_2^-$	本次结果 <sup>a</sup>	3.0265	230.6457	1.5881	0.5247	0.850
	本次结果 <sup>a3</sup>	3.0396	231.1024	2.3115	0.5201	0.845
	DMC <sup>d</sup>	3.10	235.3	3.166	0.4652	0.7733
	MRDCI <sup>e</sup>	3.062	236.2	2.42	—	0.857
	CCSD(T) <sup>f</sup>	3.00	240.7	3.166	0.5238	0.9085
	实验 <sup>[10]</sup>	$3.094 \pm 0.015$	$232 \pm 35$	—	$0.502 \pm 0.005$	$0.865 \pm 0.022(\text{D0})$

注: <sup>a</sup> RCCSD(T)/5Z; <sup>a2</sup> vMRCSSD/TZ + 4s2p(未包含1s的电子关联); <sup>a3</sup> MRCCSD/TZ + 4s2p(包含1s的电子关联); <sup>b</sup> model potential (MP) method<sup>[25]</sup>; <sup>c</sup> configuration interaction (CI) with effective core potential<sup>[4]</sup>; <sup>d</sup> diffusion quantum Monte-Carlo (DMC) method<sup>[12]</sup>; <sup>e</sup> multireference singly and doubly CI (MRDCI)<sup>[11]</sup>; <sup>f</sup> CCSD(T, full)/cc-pv5z<sup>[12]</sup>.

有效数字符合. 接下来, 采用类似的计算方案研究正负分子离子体系  ${}^7\text{Li}_2^{\pm 1}$ .

### 3.2 ${}^7\text{Li}_2^{\pm 1}$ 体系的光谱常数与振-转能级

表 4 给出了计算的分子体系  ${}^7\text{Li}_2^{\pm 1}$  基态的光谱常数, 并与一些已有的实验与理论值进行了比较. 其中  $\text{Li}_2^{+1}$  的基态为  ${}^2\Sigma_g^+$ ,  $\text{Li}_2^{-1}$  的基态为  ${}^2\Sigma_u^+$ , 计算中分别考虑了其全部的 5 或 7 个电子的关联. 对于  $\text{Li}_2^{+1}$  基态的  $R_e$  各种方法计算的结果接近, 彼此间差距小于  $0.03 \text{ \AA}$ , 其中一种量子蒙特卡罗方案 (diffusion quantum Monte-Carlo, DMC) 与实验最接近, 其他方法与实验值相比, 误差为  $0.01\text{--}0.02 \text{ \AA}$ . 文献中各种方法计算的  $\text{Li}_2^{+1}$  基态解离能  $D_e$  与实验值相比至少有三位有效数字相互吻合, 本文 RCCSD(T)/5Z 的计算结果与实验值有四位有效数字吻合, 误差小于  $3 \text{ cm}^{-1}$ . 为了检验这一开壳层体系波函数的多组态性质, 本文中采用了多参考方法 MRCCSD 计算了势能曲线, 由于方法极其耗时, 我们仅使用了 TZ 级别的基组. 计算表明, 在多参考方法下, 芯电子关联的影响仍不可忽视, 对  $R_e$ ,  $\omega_e$ , 和  $D_e$  的影响分别约为  $0.03 \text{ \AA}$ ,  $4 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.015 \text{ eV}$ . 本文采用的多参考方法对键长略有改进, 进而使转动常数也更贴近实验值; 解离能的变化为  $0.003 \text{ eV}$  ( $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$ ). 各种方法计算的振动、转动常数均与实验值合理吻合. 同时, 我

表 5  $\text{Li}_2^{\pm}$  基态振动能级间隔  $G(v+1) - G(v)$  (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

Table 5. The vibration energy spacing  $G(v+1) - G(v)$  of ground-state  $\text{Li}_2^{\pm}$  (unit in  $\text{cm}^{-1}$ ).

$v$	$\text{Li}_2^+$				$\text{Li}_2^-$	
	理论 <sup>a</sup>	理论 <sup>b</sup>	理论 <sup>c</sup>	本次结果	理论 <sup>c</sup>	本次结果
0	259.51	260	259.74	259.74	227.53	228.64
1	256.30	257	256.54	256.54	222.71	223.96
2	253.11	254	253.35	253.35	217.93	219.69
3	249.95	251	250.19	250.19	213.21	216.12
4	246.81	248	247.04	247.04	208.54	213.32
5	243.68	244	243.92	243.92	203.95	211.08
6	240.57	241	240.81	240.81	199.42	208.91
7	237.49	236	237.72	237.72	194.97	206.46
8	234.41	235	234.65	234.65	190.61	203.52
9	231.35	232	231.59	231.59	186.34	200.06
10	228.31	228	228.55	228.55	182.16	196.15
11	225.28	226	225.51	225.51	178.08	191.88
12	222.26	222	222.50	222.50	174.12	187.33
13	219.24	220	219.48	219.48	170.26	182.59
14	216.24	216	216.48	216.48	166.53	177.72
15	213.24	214	213.48	213.48	162.92	172.77
16	210.25	210	210.50	210.50	159.45	167.78
17	207.26	207	207.50	207.50	156.11	162.77
18	204.28	205	204.53	204.53	152.91	157.79
19	201.30	201	201.55	201.55	149.87	152.82

注: <sup>a</sup> CCSD(T, FULL)/aug-cc-Pcvqz<sup>[12]</sup>; <sup>b</sup> MP<sup>[25]</sup>; <sup>c</sup> DMC<sup>[12]</sup>.

们注意到之前文献中的 CI 方法也给出了与本文单参考、多参考方法相近的计算结果, 可见基态  $\text{Li}_2^{+1}$  分子离子波函数的多组态性质不明显, 单参考理论对其描述也是合理的.

对于负离子体系的  $R_e$  和  $D_e$ , 各计算方法的结果彼此间差异较大. 对于  $\text{Li}_2^{-1}$  的  $R_e$ , 彼此之间相差达 0.1 Å, 其中 DMC 方案给出了最接近实验的结果; 但是, 对于解离能  $D_e$ , 该方法的计算误差最大 (接近 0.1 eV); 也注意到, DMC 方法给出了最贴近实验值的  $R_e$ , 但同时却给出了偏离最大的  $B_e$ , 略显不自洽. 为了更好地描述负离子体系, 我们在 5Z 的基础上, 增加了 4 个 s 型和 2 个 p 型弥散高斯基函数, 即采用 CCSD(T)/5z + 4s + 2p 计算了  $R_e$ , 发现数值改进了约 0.2 Å, 但由于存在收敛

等技术问题, 没有得到完整的势能曲线以获得光谱常数. 之前文献中 MRDCI 方法获得的计算结果<sup>[11]</sup> 的与实验值接近 (误差  $\sim 0.03$  Å), 可见该负离子体系的波函数多组态性质可能更为明显. 因此我们认为对此体系结果的改进可通过增加弥散基和采用多组态或多参考方法实行. 为此, 本文中采用了 MRCCSD/TZ + 4s + 2p 方案也计算了基态势能曲线并给出了光谱常数 (表 4); 由于计算是非常昂贵的, 一方面采用了小基组, 另一方面限制了活性空间大小, 除了 1s2s 轨道仅包含了额外的 2pz 轨道. 由表 4 中可见, 多参考方法对键长确有改进 (0.013 Å), 但与实验值仍有差距. 我们认为由于本文已经采用了足够的弥散基函数, 这一差距主要来源于多组态展开中包含的  $\sigma$  轨道数目不足. 在

表 6  ${}^7\text{Li}_2^\pm$  基态分子各振动能级的转动常数  $B_v$  与  $D_v$   
Table 6. The vibrational levels  $B_v$  and  $D_v$  of  ${}^7\text{Li}_2^\pm$ .

$v$	$B_v/\text{cm}^{-1}$		$D_v/10^{-4} \text{cm}^{-1}$	
	$\text{Li}_2^+$	$\text{Li}_2^-$	$\text{Li}_2^+$	$\text{Li}_2^-$
0	0.49776	0.52021	0.07223	0.10558
1	0.49235	0.51129	0.07168	0.10438
2	0.48698	0.50214	0.07114	0.10106
3	0.48164	0.49226	0.07062	0.09317
4	0.47635	0.48106	0.07011	0.07966
5	0.47109	0.46824	0.06961	0.06296
6	0.46586	0.45407	0.06912	0.04741
7	0.46067	0.43920	0.06865	0.03586
8	0.45551	0.42426	0.06819	0.02862
9	0.45037	0.40969	0.06775	0.02462
10	0.44527	0.39571	0.06732	0.02265
11	0.44019	0.38238	0.06690	0.02180
12	0.43513	0.36971	0.06649	0.02155
13	0.43009	0.35766	0.06611	0.02159
14	0.42507	0.34617	0.06573	0.02177
15	0.42007	0.33520	0.06537	0.02201
16	0.41508	0.32469	0.06503	0.02226
17	0.41010	0.31461	0.06470	0.02252
18	0.40514	0.30492	0.06439	0.02276
19	0.40018	0.29558	0.06410	0.02300
20	0.39522	0.28656	0.06382	0.02324
21	0.39026	0.27784	0.06356	0.02347
22	0.38531	0.26939	0.06332	0.02370
23	0.38035	0.26120	0.06310	0.02392
24	0.37538	0.25324	0.06290	0.02416

表 7  $\text{Li}_2$  分子的同位素体系的振动能级与转动常数  
Table 7. The vibrational levels and rotational constants for isotope molecules of  $\text{Li}_2$ .

$v$	$G(v)/\text{cm}^{-1}$		$B_v/\text{cm}^{-1}$		$D_v/10^{-4} \text{cm}^{-1}$	
	${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}_2$	${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}_2$	${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}_2$
0	0	0	0.72431	0.77978	0.1158	0.13429
1	360	373	0.71629	0.77082	0.11635	0.13495
2	714	741	0.70819	0.76176	0.11695	0.13568
3	1063	1102	0.70001	0.75260	0.11761	0.13647
4	1406	1457	0.69173	0.74333	0.11832	0.13735
5	1743	1805	0.68333	0.73392	0.11911	0.13832
6	2074	2148	0.67480	0.72436	0.11999	0.13939
7	2400	2484	0.66613	0.71462	0.12095	0.14058
8	2719	2813	0.65729	0.70469	0.12201	0.14189
9	3032	3135	0.64827	0.69453	0.12318	0.14335
10	3338	3451	0.63904	0.68412	0.12448	0.14496
11	3639	3760	0.62958	0.67343	0.12591	0.14673
12	3932	4062	0.61986	0.66242	0.12747	0.14863
13	4219	4356	0.60984	0.65104	0.12913	0.15062
14	4500	4643	0.59949	0.63924	0.13088	0.15262
15	4773	4922	0.58875	0.62695	0.13262	0.1545
16	5038	5193	0.57756	0.61407	0.13426	0.1561
17	5297	5456	0.56584	0.60052	0.13567	0.15725
18	5547	5710	0.55352	0.58617	0.13671	0.15786
19	5789	5956	0.54048	0.57089	0.13733	0.15794
20	6023	6192	0.52662	0.55456	0.13755	0.15775
21	6249	6418	0.51182	0.53703	0.13757	0.15778
22	6465	6633	0.49596	0.51815	0.1378	0.15879
23	6671	6838	0.47890	0.49776	0.13886	0.16187
24	6866	7031	0.46051	0.47564	0.14162	0.16834

表 5 中给出了  ${}^7\text{Li}_2^{\pm 1}$  分子离子基态的  $v = 0-19$  的振动能级间隔, 结果表明, 各方法计算的振动能级间隔相互符合得很好, 误差为几个  $\text{cm}^{-1}$  量级. 可见, 各方法对振动能级的计算应是可靠的. 为此, 本文中还给出了相应的转动常数  $B_v$ ,  $D_v$ , 见表 6; 虽然  $v = 0$  的结果  $B_0$  与实验给出的  $B_e$  合理接近, 目前仍缺少详细的实验结果可供比较. 还需指出的是, 其他的  $\text{Li}_2^{0, \pm 1}$  同位素分子体系的部分光谱常数, 如  $\omega_e$ ,  $B_e$  等可由同位素关系直接得到; 并且由于获得了体系的势能曲线, 上述体系的同位素分子的振-转能级信息也可以通过求解径向方程获得, 为方便以后的理论与实验比较, 表 7 中直接列出了中性体系  ${}^7\text{Li}_2$  的两种同位素分子的振-转能级信息.

## 4 结 论

采用 CCSD(T) 与 MRCCSD 方法计算了  ${}^7\text{Li}_2^{(0, \pm 1)}$  分子体系的基态的势能曲线, 并以中性分子为例讨论了基组效应及芯-价电子关联的影响. CCSD(T)/5Z 计算的势能曲线获得了与实验吻合很好的光谱常数, 进而计算了  ${}^7\text{Li}_2$  的振动-转动能级, 计算的振动能级较之前的 FCI 结合赝势的计算结果有较明显的改进. 对于阳离子分子体系, 以单参考与多参考耦合簇理论计算了势能曲线并拟合了光谱常数, 二者计算得到的光谱常数十分接近, 从而证明了采用单参考组态波函数描述阳离子分子体系基态波函数是合理可行的. 对于负离子分子体系, 单参考理论计算获得的平衡核间距与实验值存在差距, 已经讨论了误差来源, 并通过增加弥散高斯函数与采用多参考理论缩小了与实验值的差距; 其他光谱参数与实验值符合较好. 对于上述分子体系, 文中均给出了振动能级信息和转动能级参数. 通过当前的精确计算研究, 可加深对上述分子体系电子结构与光谱的认识.

## 参考文献

- [1] Gardet G, Rogemond F, Chermette H 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 9933
- [2] Barakat B, Bacis R, Carrot F, Churassy S, Crozet P, Martin F, Verges J 1986 *Chem. Phys.* **102** 215
- [3] Maniero A M, Acioli P H 2005 *Int. J. Quantum Chem.* **103** 711
- [4] Schmidt-Mink I, Müller W, Meyer W 1985 *Chem. Phys.* **92** 263
- [5] Bernheim R A, Gold L P, Tipton T 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 3635
- [6] Hessel M M, Vidal C R 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 4439
- [7] Bernheim R A, Gold L P, Tipton T, Konowalow D D 1984 *Chem. Phys. Lett.* **105** 201
- [8] Blustin P H, Linnett J W 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **70** 826
- [9] Sarkas H W, Arnold S T, Hendricks J H, Slager V L, Bowen K H 1994 *Z. Phys. D* **29** 209
- [10] Hogueve H 2000 *Eur. Phys. J. D* **8** 85
- [11] Nasiri S, Zahedi M 2017 *Comput. Theor. Chem.* **1114** 106
- [12] Brito B G A, Hai G Q, Cândido L 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 174306
- [13] Rabli D, McCarroll R 2017 *Chem. Phys.* **487** 23
- [14] Wei C L, Liang G Y, Liu X T, Yan P Y, Yan B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 163101 (in Chinese) [魏长立, 梁桂颖, 刘晓婷, 颜培源, 闫冰 2016 物理学报 **65** 163101]
- [15] Yang X, Xu H, Yan B 2019 *Chin. Phys. B* **28** 348
- [16] Zhang L L, Gao S B, Meng Q T, Song Y Z 2015 *Chin. Phys. B* **24** 201
- [17] Wei C L, Zhang X M, Ding D J, Yan B 2016 *Chin. Phys. B* **25** 13102
- [18] Hampel C, Peterson K A, Werner H J 1992 *Chem. Phys. Lett.* **190** 1
- [19] Knowles P J, Hampel C, Werner H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 5219
- [20] Werner H J, Knowles P J, G Knizia, et al. <http://www.molpro.net>. [2019-3-10]
- [21] Rolik Z, Szegedy L, Ladjánszki I, Ladóczki B, Kállay M 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 094105
- [22] Prascher B P, Woon D E, Peterson K A, Dunning T H, Wilson A K 2011 *Theor. Chem. Acc.* **128** 69
- [23] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
- [24] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **186** 167
- [25] Magnier S, Rousseau S, Allouche A R, Hadinger G, Aubert-Frécon M 1999 *Chem. Phys.* **246** 57

# All-electron calculation of ground state vibration-rotation energy levels of ${}^7\text{Li}_2^{(0, \pm 1)}$ molecular systems\*

Wang Qiao-Xia    Wang Yu-Min    Ma Ri<sup>†</sup>    Yan Bing<sup>‡</sup>*(Key Laboratory of Applied Atomic and Molecular Spectroscopy, Jilin Province, Institution of Atomic and Molecular Physics,**Jilin University, Changchun 130012, China)*

( Received 13 March 2019; revised manuscript received 10 April 2019 )

## Abstract

The investigation of spectroscopic information is important for understanding the mechanisms of molecular photochemical and photophysical reactions. As a prototype to study the electronic structures and spectra of diatomic molecular systems, the vibration-rotational spectra of alkali dimer and its ions have aroused considerable research interest in the last two decades. Single-reference and multi-reference coupled cluster theory in combination with correlation consistent Gaussian basis set are adopted to study the ground-state potential energy curves of  ${}^7\text{Li}_2^{(0, \pm 1)}$  molecular systems. The correlation effect and relativistic effect of all the electrons are taken into account in the calculation. And the spectroscopic constants, including the equilibrium internuclear distance  $R_e$ , the harmonic vibrational frequency  $\omega_e$ , the anharmonic constant  $\omega_e x_e$ , the equilibrium rotational constant  $B_e$ , and the dissociation energy  $D_e$  of the molecular system and vibration-rotational energy level information of the ground states are obtained by solving the radial Schrödinger equations. The calculated spectroscopic constants of the neutral and positive ion system accord well with the experimental values; however for the negative ion system, the calculation of equilibrium internuclear distance needs further improving, and other spectroscopic constants are consistent well with the experimental values. The present computational results indicate that the ground state wave functions of neutral and positive ion systems have obvious single reference configuration characteristics, while the ground state of negative ion molecule system should be described with multireference configuration wave functions. The vibration-rotational energy levels of ground state with different theoretical methods are in good agreement with the experimental values. The vibrational-rotational energy levels and spectroscopic constants of neutral and positive ion systems are well reproduced, and some experimental information about spectrum is still lacking. Although the difference among the equilibrium internuclear distances for the ground state of the negative ion, obtained from different theoretical methods are still existent, the results of the vibrational level interval accord well with each other. This study provides useful information about spectrum for accurately investigating the electronic structures and spectra of the ground state of  $\text{Li}_2$  molecular system and its two isotopic molecules, especially for the negative ion system with little information about spectrum.

**Keywords:**  $\text{Li}_2$  molecule/molecular ion, multi-reference coupled cluster theory, spectroscopic constant, vibration-rotational energy level

**PACS:** 31.15.bw, 31.15.V-, 31.15.ve, 31.50.Bc

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190359

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0403300), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91750104, 11574114, 11874177), and the Jilin Provincial National Science Foundation, China (Grant No. 20160101332JC).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [rma@jlu.edu.cn](mailto:rma@jlu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [yanbing@jlu.edu.cn](mailto:yanbing@jlu.edu.cn)