

CO 分子四个电子态的振转谱: 两种效应修正方法的比较

徐慧颖 刘勇 李仲缘 杨玉军 闫冰

Rovibrational spectrum calculations of four electronic states in carbon monoxide molecule: Comparison of two effect correction methods

Xu Hui-Ying Liu Yong Li Zhong-Yuan Yang Yu-Jun Yan Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 213301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181469

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181469>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

**BH<sup>+</sup>** 离子基态及激发态的势能曲线和跃迁性质的研究

Potential energy curves and transition properties for the ground and excited states of BH<sup>+</sup> cation

物理学报.2018, 67(4): 043101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172409>

利用基频与倍频脉冲控制扩展“ladder”式跃迁

The extended “ladder” transition controlled by two harmonic pulses

物理学报.2016, 65(23): 233301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.233301>

超冷铯分子  $0_g^-$  长程态的振转光谱研究

Vib-rotational spectrum of ultracold cesium molecule  $0_g^-$  long range state

物理学报.2013, 62(18): 183301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.183301>

**BF** 自由基  $X^1\Sigma^+$  和  $a^3\Pi$  态光谱常数和分子常数研究

Spectroscopic parameters and molecular constants of  $X^1\Sigma^+$  and  $a^3\Pi$  electronic states of BF radical

物理学报.2012, 61(9): 093105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.093105>

**SO<sup>+</sup>** 离子  $b^4\Sigma^-$  态光谱常数和分子常数研究

Investigations on spectroscopic parameters and molecular constants of SO<sup>+</sup> ( $b^4\Sigma^-$ ) cation

物理学报.2012, 61(24): 243102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.243102>

# CO分子四个电子态的振转谱: 两种效应修正方法的比较\*

徐慧颖<sup>1)</sup> 刘勇<sup>1)</sup> 李仲缘<sup>2)</sup> 杨玉军<sup>1)†</sup> 闫冰<sup>1)‡</sup>

1) (吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

2) (吉林大学大数据和网络管理中心, 长春 130012)

(2018年8月1日收到; 2018年8月29日收到修改稿)

基于完全活性空间自洽场方法和多参考组态相互作用 (multi-reference configuration interaction method, MRCI) 方法, 采用 MRCI+Q/CBS(TQ5)+CV+SR (方法 A) 和 aug-cc-pwCVnZ-DK ( $n = T, Q, 5$ ) (方法 B) 方案, 分别计算了包含 Davidson 修正 (+Q)、芯-价电子关联 (core-valence correlation correction, CV) 效应以及标量相对论 (scalar relativistic, SR) 效应的 CO 分子的基态  $X^1\Sigma^+$  和激发态  $a^3\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$  和  $A^1\Pi$  的势能曲线. 在此基础上, 获得了这些电子态的振-转谱. 通过与实验结果比较发现: 方法 A 适合  $a'^3\Sigma^+$  和  $A^1\Pi$  等较高激发态的振-转谱的计算, 方法 B 更适合基态  $X^1\Sigma^+$  和第一激发态  $a^3\Pi$  的振-转谱的精细计算. 该研究可以为其他小分子高精度振-转谱快速计算方案选择提供参考.

**关键词:** CO, 效应修正, 振-转谱

**PACS:** 33.20.Vq, 31.15.Vn, 31.50.Bc, 31.50.Df

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181469

## 1 引言

分子内部精细的电子结构研究对探索物质的性质、结构和功能具有重要意义. 对分子的微观结构与光谱性质的计算一直是原子分子物理学的重要内容之一. 目前, 多电子分子体系的准确计算, 采用的主要方案是多参考组态相互作用方案. 由于需要较多的计算资源, 对于简单的分子体系准确的全电子计算也存在较大困难. 分子的外壳层性质对于诸多物理化学过程具有更重要的意义, 为了实现对其准确快速计算, 计算中通常将靠近原子核的电子作用采用一个有效势来代替, 计算后再将价电子与芯结构之间的关联作用加到整体能量计算中. 此外, 为了得到更准确的能量, 需要考虑相对论效应. 为了准确计算该效应需要求解 Dirac 方程, 其计算

更为困难, 相对论效应按性质可分为标量相对论 (scalar relativistic, SR) 效应 (达尔文项和质量-速度项) 和矢量相对论效应 (自旋-轨道耦合项), 本文仅考虑了 SR 效应.

对于 SR 效应的修正, 人们在研究中采用了许多全电子近似的相对论方法. 例如, Jong 等<sup>[1]</sup> 计算了 Hartree-Fock (HF) 水平的  $CF_4$ ,  $Si_4$  和  $Br_2CO$  的 SR 效应对平衡核间距  $R_e$  及总解离能  $\Sigma D_e$  的改变. 对于芯-价电子关联 (core-valence correlation correction, CV) 效应, 人们针对第二行的原子 Al-Ar 的研究<sup>[2]</sup> 使用了关联效应的相关一致基组. 对这两个效应的修正可以通过如下两种方案进行.

### 1) 方法 A

针对这两个修正效应贡献于体系的相对能量特点, 采用不包含这两个相互作用的基组较大

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0403300)、国家自然科学基金 (批准号: 11874177, 11774129, 11627807, 11574114) 和吉林省自然科学基金 (批准号: 20170101153JC) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangyj@jlu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

基函数, 计算体系中不包含这两个相互作用的能量, 然后通过选择新的较简单的基函数快速计算其贡献. 2014年, Abbiche等<sup>[3]</sup>通过多参考组态相互作用 (multi-reference configuration interaction, MRCI) +CV+SR方法对CP分子的 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 等7个较低电子态进行了计算.

## 2) 方法B

在基函数选择时选择包含这两个相互作用的基函数, 计算体系哈密顿中包含这两个效应的总能量. 2014年, Li等<sup>[4]</sup>通过aug-cc-pwCVnZ-DK基组计算了GeH<sup>+</sup>的8条电子态的势能曲线 (potential energy curves, PECs) 和光谱常数等.

这两种方案均可以给出较准确的计算结果, 并能实现较快速的计算. 但对于其适应的条件还需要深入的研究, 即使对于较简单分子体系的不同电子态的计算也是如此.

为了探索这两个效应修正方案的差异, 本文选择CO分子加以研究. CO的研究在等离子体、星际物质、生物医学以及环境检测与分析具有重要意义. 过去的数十年间, 科研人员已对CO分子进行了大量的研究<sup>[5-21]</sup>. 2013年Lu等<sup>[22]</sup>采用aug-cc-pV5Z基组计算了CO分子较低的单重和三重态 (包括 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 等6个电子态) 的PECs和基态 $X^1\Sigma^+$ 在振动量子数 $\nu = 20$ 之前的振-转能级结构, 其计算中并没考虑到CV和SR效应修正. 同年, Shi等<sup>[23]</sup>选用基组aug-cc-pV5Z计算了MRCI水平的CO分子8条较低电子态的PECs和振-转谱, 同时分别采用基组为cc-pCVQZ和cc-pV5Z考虑了CV效应和SR效应对PECs的影响 (aug-cc-pV5Z+CV+DK). 通过两种方案, 计算了两种效应对CO分子能量的影响, 进而分析了分子的振-转谱. 研究发现方法A适合较高激发态的振-转谱的计算, 方法B适合CO分子基态和第一激发态的振-转谱的精细计算.

## 2 方法和计算细节

为了得到精确的CO分子的PECs和振-转谱, 使用了molpro2012<sup>[24]</sup>软件包计算了分子的电子结构. 为了实现效率和精确度的平衡, 首先选择HF方法获得分子体系的波函数; 然后在此基础上利用态平均的完全活性空间自洽场 (complete active space self-consistent field, CASSCF) 方法<sup>[25,26]</sup>来

描述电子之间的静力学相关效应; 最后采用MRCI方法<sup>[27,28]</sup>将电子间的动态相关效应也包含进来.

考虑CO分子的基态 $X^1\Sigma^+$ 和激发态 $a^3\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ , 根据其对称性, 分子轨道从头计算选择在 $C_{\infty v}$ 的子群 $C_{2v}$ 中进行.  $C_{\infty v}$ 和 $C_{2v}$ 的不可约表示的对应关系分别为:  $\Sigma^+-A_1$ ,  $\Pi-B_1+B_2$ ,  $\Delta-A_1+A_2$ ,  $\Sigma^- -A_2$ . 在计算这4个电子态的PECs时, 选取了一系列单点能量计算, 计算的核间距区域 $R$ 和间隔 $\Delta R$ 分别为 $R = 0.8-2.5 \text{ \AA}$ ,  $\Delta R = 0.01 \text{ \AA}$ ;  $R = 2.5-5.2 \text{ \AA}$ ,  $\Delta R = 0.1 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ). 每步的具体计算如下. 首先, 对每个单点进行HF自洽场计算, 在HF计算中, 采用了单组态Slater行列式描述CO的电子基态, 此处只考虑了自旋反平行电子的相关作用. 然后, 以HF方法产生的分子轨道作为初始轨道, 进行CASSCF计算, 分别获得CO分子的基态 $X^1\Sigma^+$ 和激发态 $a^3\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 的波函数. 在CASSCF计算中选择CO的10个分子轨道和10个 $n = 2$ 电子作为活性空间, 包括4个 $a_1$ , 两个 $b_1$ 和两个 $b_2$ 对称性的分子轨道, 它们对应C原子的原子轨道 $2s2p$ 和O原子的轨道 $2s2p$ . C的外层电子 $2s^22p^2$ 和O的外层电子 $2s^22p^4$ 被放置在活性空间内, 剩下的4个电子被冻结而不进行相关能计算. 最后, 进行MRCI计算, 但由于大小一致性误差的存在, 在MRCI中加入了Davidson修正(+Q)<sup>[29]</sup>, 估计了电子的四重激发修正, 这样就保证了在无穷远分子的总能量近似等于单独计算C和O原子的能量之和.

对于CV效应和SR效应的修正通过两种方案进行. 方法A首先采用基组aug-cc-pVnZ ( $n = T, Q, 5$ )<sup>[30,31]</sup>通过HF, CASSCF和MRCI方法计算CO分子4个束缚态的PECs. 为了讨论内层电子相关效应的影响, 在MRCI计算中, 考虑了C和O原子的 $1s^2$ 内壳层的单、双电子激发产生的CV效应. 在不考虑CV效应的计算中, 将上述的单、双电子激发关联轨道冻结. 在上述所有计算中, 为了考查CV效应的影响, 基组均采用cc-pCVQZ. 利用MRCI方法和非收缩aug-cc-pVQZ基组. 通过计算三阶Douglas-Kroll<sup>[32]</sup>和Hess<sup>[33]</sup>单电子积分获得SR效应, 即包含了质量速度项和Darwin项两种相对论效应, 然后将两个修正效应贡献于体系的相对能量加到不包含这两种效应的能量上. 在方法B中, 选用了新的基组aug-cc-pwCVnZ-DK ( $n = T, Q, 5$ ) 通过HF, CASSCF和MRCI方法计算CO分

子4个束缚态的PECs. 选择的基组包含了这两种效应修正的基函数, 计算体系哈密顿中包含这两个效应的总能量. 为了减小基组带来的误差, 对两种修正方案的基组 ( $n = T, Q, 5$ ) 外推到完全基组 (complete basis set, CBS).

最后, 根据方法A和方法B计算获得的 $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的PECs, 通过LEVEL<sup>[34]</sup>程序拟合求解CO分子的一维径向Schrödinger方程, 得到各个电子态的振-转谱.

### 3 结果和讨论

利用方法A和方法B计算方案得到了CO分子基态 $X^1\Sigma^+$ 和激发态 $a^3\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 的PECs. 它们对应的解离极限是 $C(^3P) + O(^3P)$ . 根据方法A计算的PECs (图1), 利用了LEVEL程序对4个电子态进行拟合得到光谱参数, 通过比较发现其值与实验值十分接近, 特别是对于转动常数 $B_e$ 和平衡核间距 $R_e$ 的计算, 与实验值的相对误差均小于 $0.0001 \text{ \AA}$ 和 $0.001 \text{ cm}^{-1}$ .

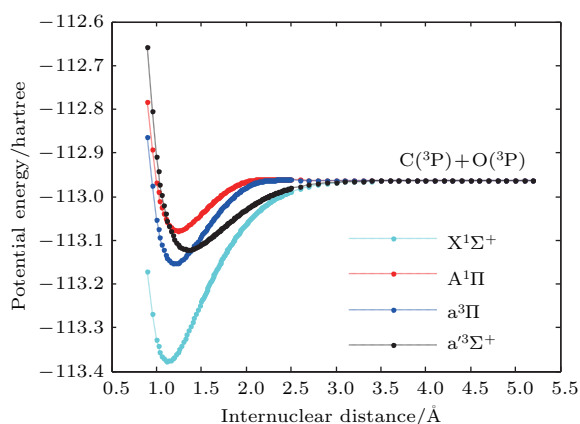


图1 方法A计算的基态 $X^1\Sigma^+$ 和激发态 $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ 和 $a'^3\Sigma^+$ 的PECs (1 hartree = 27.2114 eV)

Fig. 1. PECs of ground state  $X^1\Sigma^+$  and excited states  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$  and  $a'^3\Sigma^+$  calculated by method A.

基于方法A和方法B计算方案得到的基态 $X^1\Sigma^+$ 和激发态 $a^3\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 的PECs, 可以计算其振动能级 $G_\nu$ . 表1根据两种计算方案列出了基态 $X^1\Sigma^+$ 和第一激发态 $a^3\Pi$ 的前21个 $G_\nu$ , 从表1可以看出, 根据方法A, 在 $\nu = 0-10$ 时 (转动量子数 $J = 0$ ), 振动能级 $G_\nu$ 的计算结果范围为 $1082.75-21354.78 \text{ cm}^{-1}$ , 相对偏差为 $0.97-23.63 \text{ cm}^{-1}$ , 相对偏差的变化范围为 $0.09\%-0.11\%$ . 但在 $\nu > 10$ 时, 方

法A的误差较大, 振动能级 $G_\nu$ 的误差的变化范围为 $26.56-157.15 \text{ cm}^{-1}$ , 并且由方法A计算的振动能级 $G_\nu$ 的均方根误差 (root mean square error, RMSE) 为 $0.17\%$ . 根据方法B, 在 $\nu = 0-10$ 时 ( $J = 0$ ), 振动能级 $G_\nu$ 的计算结果范围为 $1082.11-21344.55 \text{ cm}^{-1}$ , 相对偏差为 $0.33-13.41 \text{ cm}^{-1}$ , 相对误差范围为 $0.03\%-0.06\%$ . 在较低振动态时方法B比方法A的计算结果更接近实验测量值<sup>[35]</sup>. 在 $\nu > 10$ 时, 方法B的计算结果也更精确,  $G_\nu$ 计算结果范围为 $23228.85-39143.40 \text{ cm}^{-1}$ , 对应的相对偏差为 $15.67-144.53 \text{ cm}^{-1}$ . 通过方法B计算的 $G_\nu$ 的RMSE为 $0.13\%$ .

对于第一激发态 $a^3\Pi$ , 实验<sup>[36]</sup>上只给出了 $a^3\Pi$ 态的前8个振动能级 ( $\nu = 0-7$ ) 的测量值. 根据方法A计算方案的振动能级结构的范围为 $870.5872-12302.4342 \text{ cm}^{-1}$ , 相对偏差为 $2.43-56.43 \text{ cm}^{-1}$ , RMSE为 $0.37\%$ . 方法B计算方案的振动能级的范围为 $870.06-12296.18 \text{ cm}^{-1}$ , 相对偏差为 $1.9-50.1 \text{ cm}^{-1}$ , RMSE为 $0.32\%$ . 通过数据对比发现, 对于基态 $X^1\Sigma^+$ 和第一激发态 $a^3\Pi$ , 方法B比方法A计算的振-转谱更符合实验测量值.

通过方法A和方法B计算的激发态 $a'^3\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 的PECs拟合出前21个振动能级列于表2. 表2同时列出了相应的实验测量值<sup>[36]</sup>. 对于 $a'^3\Sigma^+$ 态, 方法A方案的计算结果与实验值<sup>[36]</sup>符合得较好, 计算结果范围为 $615.4681-21161.94 \text{ cm}^{-1}$ , 相对偏差为 $2.89-129.16 \text{ cm}^{-1}$ , RMSE为 $0.54\%$ . 方法B计算的结果范围为 $615.63-21172.16 \text{ cm}^{-1}$ , 相对偏差为 $3.05-139.38 \text{ cm}^{-1}$ , RMSE为 $0.57\%$ . 同样, 对于 $A^1\Pi$ 态, 方法A计算结果范围为 $755.3099-23926.31 \text{ cm}^{-1}$ , 相对偏差为 $1.82-164.31 \text{ cm}^{-1}$ , RMSE为 $0.49\%$ ; 方法B的计算结果范围为 $755.2961-23938.30 \text{ cm}^{-1}$ , 相对偏差为 $1.81-182.27 \text{ cm}^{-1}$ , RMSE为 $0.53\%$ . 通过分析上述结果可知, 对于激发态 $a'^3\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ , 方法A方案更接近于实验的测量.

为了更清楚地对比两种计算方案得到的振-转谱的计算精度, 计算了模拟结果与实验结果的相对误差, 如图2所示. 从图2可以看出, 两种方法计算的振转能级与实验的相对整体都小于 $1\%$ . 但是对于不同电子态还存在一定差距, 对于基态 $X^1\Sigma^+$ 和

第一激发态  $a^3\Pi$ , 方法 A 的计算结果相对误差大于方法 B, 而对于激发态  $A^1\Pi$  和  $a'^3\Sigma^+$ , 方法 A 的计算结果优于方法 B. 这一计算进而可以推广到更高激发态的计算. 通过对上述结果分析可知, 方法 B 在波函数中包含修正效应, 具有更好的普适性, 通常对于小分子计算可以采用该方案. 而对于较重分子, 可以应用方法 A, 可以在相对小的计算需求条件下得到较准确的结果. 本文采用不同的方案计算了 SR 效应与 CV 修正, 并且后者对精密计算是不

可或缺的. 对于最低的两个电子态, 考虑了两种效应对计算高斯基组的依赖性(方法 B), 发现振动-转动的计算精度提高了, 可见, 对于这两个电子态对电子关联计算的要求较高; 对于更高的电子态, 电子云分布相对松散, 反而简单地采用单一高斯基组获得的电子关联修正即能达到相应的计算准确性; 当然, 由于振-转谱的计算实质上只有相对能量起作用, 这里也包含了不同电子态电子关联效应的抵消效应.

表1 通过方法 A 和方法 B 计算得到的 CO 分子  $X^1\Sigma^+$  和  $a^3\Pi$  态的振动能级  $G_\nu$  ( $\nu = 0-20, J = 0$ )  
Table 1. Vibrational energy levels  $G_\nu$  of  $X^1\Sigma^+$  and  $a^3\Pi$  state of CO molecule calculated by method A and method B ( $\nu = 0-20, J = 0$ ).

$\nu$	$G_\nu/\text{cm}^{-1}$									
	$X^1\Sigma^+$					$a^3\Pi$				
	本文结果		实验结果 [35]	相对误差/%		本文结果		实验结果 [36]	相对误差/%	
	方法 A	方法 B		方法 A	方法 B	方法 A	方法 B		方法 A	方法 B
0	1082.75	1082.11	1081.78	0.09	0.03	870.59	870.06	868.16	0.28	0.22
1	3227.99	3226.16	3225.05	0.09	0.03	2590.21	2588.74	2582.77	0.29	0.23
2	5346.87	5343.84	5341.84	0.09	0.03	4281.01	4278.65	4266.7	0.34	0.28
3	7439.43	7435.23	7432.21	0.10	0.04	5942.99	5939.74	5921.2	0.37	0.31
4	9505.70	9500.39	9496.24	0.10	0.04	7576.09	7572.04	7546.8	0.39	0.33
5	11545.70	11539.37	11534.00	0.10	0.05	9180.29	9175.54	9143.3	0.40	0.35
6	13559.52	13552.26	13545.54	0.10	0.05	10755.75	10750.24	10710	0.43	0.38
7	15547.22	15539.11	15530.96	0.10	0.05	12302.43	12296.18	12246	0.46	0.41
8	17508.90	17500.06	17490.31	0.11	0.06	13820.27	13813.35			
9	19444.69	19435.16	19423.68	0.11	0.06	15309.41	15301.80			
10	21354.78	21344.55	21331.14	0.11	0.06	16769.75	16761.54			
11	23239.34	23228.45	23212.78	0.11	0.07	18201.40	18192.58			
12	25098.66	25087.16	25068.67	0.12	0.07	19604.31	19594.96			
13	26933.10	26921.14	26898.90	0.13	0.08	20978.54	20968.68			
14	28743.34	28731.09	28703.54	0.14	0.10	22324.06	22313.77			
15	30530.27	30517.92	30482.68	0.16	0.12	23640.91	23630.21			
16	32295.05	32282.73	32236.41	0.18	0.14	24929.03	24918.00			
17	34038.91	34026.71	33964.81	0.22	0.18	26188.37	26177.08			
18	35763.12	35750.97	35667.96	0.27	0.23	27418.87	27407.38			
19	37468.65	37456.36	37345.95	0.33	0.30	28620.38	28608.79			
20	39156.01	39143.40	38998.87	0.40	0.37	29792.74	29781.13			
RMSE				0.17	0.13				0.37	0.32

表2 通过方法A和方法B计算得到的CO分子的 $a^3\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的振动能级 $G_\nu$  ( $\nu = 0-20, J = 0$ )  
 Table 2. Vibrational energy levels  $G_\nu$  of  $a^3\Sigma^+$  and  $A^1\Pi$  state of CO molecule calculated by method A and method B ( $\nu = 0-20, J = 0$ ).

$\nu$	$G_\nu/\text{cm}^{-1}$									
	$a^3\Sigma^+$					$A^1\Pi$				
	本文结果		实验结果 [35]	相对误差/%		本文结果		实验结果 [36]	相对误差/%	
	方法A	方法B		方法A	方法B	方法A	方法B		方法A	方法B
0	615.47	615.63	612.58	0.47	0.50	755.31	755.30	753.49	0.24	0.24
1	1829.65	1830.17	1821.44	0.45	0.48	2240.55	2240.48	2242.3	0.08	0.08
2	3022.69	3023.56	3008.83	0.46	0.49	3691.46	3691.42	3685.2	0.17	0.17
3	4194.97	4196.18	4175.16	0.47	0.50	5108.14	5108.24	5097.9	0.20	0.20
4	5346.76	5348.39	5321.31	0.48	0.51	6490.77	6491.12	6476.1	0.23	0.23
5	6478.36	6480.37	6446.32	0.50	0.53	7839.54	7840.22	7818.2	0.27	0.28
6	7590.05	7592.48	7552.31	0.50	0.53	9154.66	9155.77	9125.0	0.33	0.34
7	8682.12	8684.91	8638.11	0.51	0.54	10436.35	10437.99	10401.8	0.33	0.35
8	9754.77	9757.95	9705.57	0.51	0.54	11684.83	11687.08	11641.0	0.38	0.40
9	10808.2	10811.8	10751.15	0.53	0.56	12900.24	12903.22	12846.9	0.42	0.44
10	11842.6	11846.6	11779.26	0.54	0.57	14082.69	14086.47	14018.8	0.46	0.48
11	12858.1	12862.6	12788.37	0.55	0.58	15232.14	15236.83	15155.6	0.51	0.54
12	13854.9	13859.8	13778.58	0.55	0.59	16348.42	16354.11	16262	0.53	0.57
13	14833.1	14838.5	14750.12	0.56	0.60	17431.13	17437.87	17333	0.57	0.61
14	15792.8	15798.7	15703.24	0.57	0.61	18479.52	18487.39	18371	0.59	0.63
15	16733.9	16740.4	16637.78	0.58	0.62	19492.46	19501.46	19366	0.65	0.70
16	17656.6	17663.8	17554.01	0.58	0.63	20468.19	20478.29	20330	0.68	0.73
17	18560.8	18568.7	18451.41	0.59	0.64	21404.16	21415.24	21257	0.69	0.75
18	19446.5	19455.1	19330.47	0.60	0.65	22296.6	22308.44	22138	0.72	0.77
19	20313.6	20323.0	20190.91	0.61	0.65	23140.04	23152.27	22970	0.74	0.80
20	21161.9	21172.2	21032.78	0.61	0.66	23926.31	23938.30	23762	0.69	0.74
RMSE				0.54	0.57				0.49	0.53

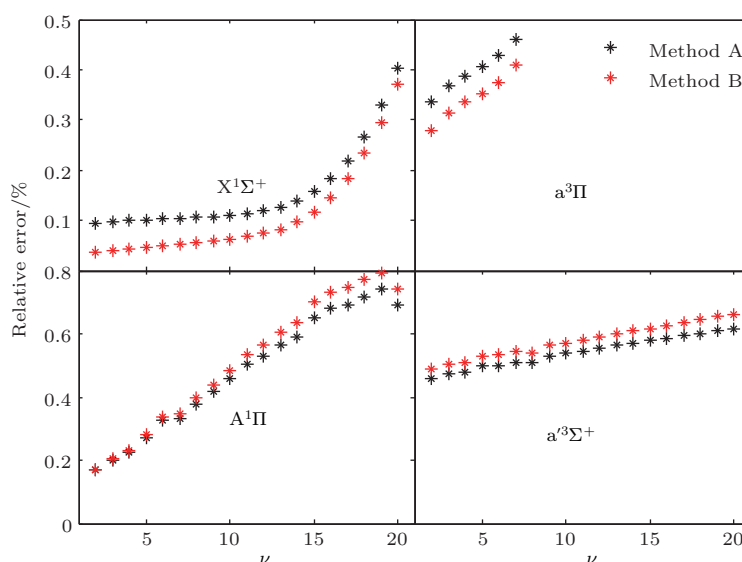


图2 通过方法A和方法B计算基态 $X^1\Sigma^+$ 和激发态 $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ 和 $a^3\Sigma^+$ 振动能级 $G_\nu$ 的相对误差随 $\nu$ 的变化  
 Fig. 2. Relative error of the vibrational energy level  $G_\nu$  of ground state  $X^1\Sigma^+$  and excited states  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$  and  $a^3\Sigma^+$  calculated by method A and method B varies with  $\nu$ .

## 4 结 论

本文采用了两种方案计算包含SR和CV效应的CO基态 $X^1\Sigma^+$ 和激发态 $a^3\Pi$ ,  $a^3\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 的PECs和振-转谱, 通过和实验结果比较发现:

1) 计算基态 $X^1\Sigma^+$ 和第一激发态 $a^3\Pi$ 的振-转谱时, 基组为aug-cc-pwCVnZ-DK ( $n = T, Q, 5$ )方法(方法B)的计算结果更符合实验测量值, 方法A的计算方案拟合得到的振-转谱误差较大;

2) 计算较高的激发态 $a^3\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 或更高的激发态时, 方法A的计算结果更加准确, 相对误差较小.

得到的CO分子基态 $X^1\Sigma^+$ 和激发态 $a^3\Pi$ ,  $a^3\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 的较完整的振动能级信息, 对今后的实验研究具有参考价值, 同时为获得高精度分子的振-转谱计算方案的选择提供了依据.

感谢吉林大学超算中心的计算支持.

## 参考文献

- [1] Jong W A D, Harrison R J, Dixon D A 2001 *J. Phys. Chem.* **114** 48
- [2] Peterson K A, Dunning Jr T H 2002 *J. Phys. Chem.* **117** 10548
- [3] Abbiche K, Marakchi K, Komiha N, Francisco J S, Linguerrri R, Hochlaf M 2014 *Mol. Phys.* **112** 2633
- [4] Li R, Zhai Z, Zhang X M, Jin M X, Xu H F, Yan B 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **157** 42
- [5] Brion H, Moser C 1960 *J. Phys. Chem.* **32** 1194
- [6] Clementi E 1963 *J. Phys. Chem.* **38** 2248
- [7] Fraga S, Ransil B J 1962 *J. Phys. Chem.* **36** 1127
- [8] Green S 1970 *J. Phys. Chem.* **52** 3100
- [9] Grimaldi F, Lecourt A, Moser C 1967 *Int. J. Quantum Chem.* **1** 153
- [10] Huo W M 1965 *J. Phys. Chem.* **43** 624
- [11] Huo W M 1966 *J. Phys. Chem.* **45** 1554
- [12] Hurley A C 1960 *Rev. Mod. Phys.* **32** 400
- [13] Lefebvre B H, Moser C, Nesbet R K 1961 *J. Phys. Chem.* **34** 1950
- [14] Lefebvre B H, Moser C, Nesbet R K 1961 *J. Phys. Chem.* **35** 1702
- [15] Lefebvre B H, Moser C, Nesbet R K 1964 *J. Mol. Spectrosc.* **13** 418
- [16] Merryman P, Moser C M, Nesbet R K 1960 *J. Phys. Chem.* **32** 631
- [17] Nesbet R 1964 *J. Phys. Chem.* **40** 3619
- [18] Nesbet R 1965 *J. Phys. Chem.* **43** 4403
- [19] O'Neil S V, Schaefer III H F 1970 *J. Phys. Chem.* **53** 3994
- [20] Ransil B J 1960 *Rev. Mod. Phys.* **32** 245
- [21] Siu A K Q, Davidson E R 1970 *Int. J. Quantum Chem.* **4** 223
- [22] Lu P F, Yan L, Yu Z Y, Gao Y F, Gao T 2013 *Commun. Theor. Phys.* **59** 193
- [23] Shi D H, Li W T, Sun J F, Zhu Z L 2013 *Int. J. Quantum Chem.* **113** 934
- [24] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M 2012 *Wiley. Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2** 242
- [25] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [26] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Phys. Chem.* **82** 5053
- [27] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [28] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Phys. Chem.* **89** 5803
- [29] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [30] Dunning Jr T H 1989 *J. Phys. Chem.* **90** 1007
- [31] Woon D E, Dunning Jr T H 1993 *J. Phys. Chem.* **98** 1358
- [32] Douglas M, Kroll N M 1974 *Ann. Phys.* **82** 89
- [33] Hess B A 1986 *Phys. Rev. A.* **33** 3742
- [34] Le Roy R J 2002 *LEVEL75: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (Waterloo: University of Waterloo) Chemical Physics Research Report CP-665
- [35] Coxon J A, Hajigeorgiou P G 2004 *J. Phys. Chem.* **121** 2992
- [36] Krupenie P H, Weissman S 1965 *J. Phys. Chem.* **43** 1529

# Rovibrational spectrum calculations of four electronic states in carbon monoxide molecule: Comparison of two effect correction methods\*

Xu Hui-Ying<sup>1)</sup> Liu Yong<sup>1)</sup> Li Zhong-Yuan<sup>2)</sup> Yang Yu-Jun<sup>1)†</sup> Yan Bing<sup>1)‡</sup>

1) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

2) (Management Center of Big Data and Network, Jilin University, Changchun 130012, China)

( Received 1 August 2018; revised manuscript received 29 August 2018 )

## Abstract

Accurate calculation of molecular energy is of great significance for studying molecular spectral properties. In this work, the potential energy curve and rovibrational spectrum ( $G_\nu$ ) of the ground state  $X^1\Sigma^+$  and the excited states  $a^3\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$  and  $A^1\Pi$  of carbon monoxide molecule are calculated by the multi-reference configuration interaction method. In the calculation, the core-valence correlation correction (CV) effect and scalar relativistic (SR) effect are included.

In order to obtain an accurate energy of molecule, two computational schemes are adopted. In the first scheme, i.e. (MRCI+Q/CBS(TQ5)+CV+SR), the molecular orbital wavefunction is obtained from the Hartree-Fock self-consistent field method by using the basis set aug-cc-pVnZ. The wavefunction is first calculated by the state-averaged complete active space self-consistent field approach. Then the multi-reference configuration interaction method (MRCI) is adopted to calculate the dynamic correlation energy in the potential energy curve. Finally, we use the basis set cc-pCVQZ and aug-cc-pVQZ to calculate the CV effect and SR effect by the MRCI method. In the second scheme (aug-cc-pwCVnZ-DK ( $n = T, Q, 5$ )), the potential energy curves (PECs) of these four electronic states are calculated by the MRCI method whose basis set (aug-cc-pwCVnZ-DK) contains the CV effect and SR effect. Finally, in order to reduce the error caused by the basis set, we extrapolate the basis sets of the two computational schemes to the complete basis set. On the basis of the PECs plotted by the different methods, we obtain the spectroscopic parameters of the  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$  and  $A^1\Pi$  states of the carbon monoxide by solving the internuclear Schrödinger equations through utilizing the numerical integration program "LEVEL".

In this paper, we calculate the SR effect and the CV effect by using different schemes, and the latter is indispensable for accurately calculating the molecular structure. For the lowest two electronic states, we consider the dependence of the two effects on the calculation of the Gaussian basis group (Method B), and find that the accuracy of the rovibrational spectrum is improved. It can be seen that these electronic states have higher requirements for electronic correlation calculation. For higher electronic states, the electron cloud distribution is relatively loose, and the electronic correlation obtained by a single Gaussian basis group can achieve the corresponding calculation accuracy. Of course, since the calculation of the rovibrational spectra is essentially only the relative energy, the offset effect of the electronic correlation effect of different electronic states is also included here in this paper.

**Keywords:** CO, effect correction, rovibrational spectra

**PACS:** 33.20.Vq, 31.15.Vn, 31.50.Bc, 31.50.Df

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181469

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0403300), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874177, 11774129, 11627807, 11574114), and the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 20170101153JC).

† Corresponding author. E-mail: yangyj@jlu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn