

数据论文

含自旋-轨道耦合的 O_2^- 光谱常数计算*刘铭婕¹⁾ 田亚莉¹⁾²⁾ 王瑜¹⁾ 李晓筱¹⁾ 和小虎¹⁾ 宫廷¹⁾孙小聪¹⁾ 郭古青¹⁾ 邱选兵¹⁾ 李传亮^{1)†}

1) (太原科技大学应用科学学院, 山西省精密测量与在线检测装备工程研究中心, 太原 030024)

2) (山西大学, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

(2024 年 10 月 14 日收到; 2024 年 11 月 28 日收到修改稿)

本文采用完全活性空间自洽场 (complete active space self-consistent field, CASSCF) 和加戴维森校正的多参考组态相互作用 (multireference configuration interaction with Davidson correction, MRCI+ Q) 方法, 研究了超氧阴离子 (O_2^-) 的低激发电子态及自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 效应对电子态的影响. 使用 aug-cc-pV5Z-dk 基组, 计算了 O_2^- 第一和第二解离极限对应的 42 个 Λ -S 态的势能曲线 (potential energy curves, PECs) 以及束缚态的光谱常数. 同时考虑 SOC 效应, 计算了这 42 个 Λ -S 态分裂形成的 84 个 Ω 态的 PECs 和部分束缚态的光谱常数. 其中第一解离极限结果与已有文献高度一致, 第二解离极限结果为本文计算提供. 这些结果为研究 O_2^- 的电子结构和光谱性质提供了重要的理论依据. 针对 $a^4\Sigma_u^-$ 态的双势阱现象, 本文通过比较不同基组下的计算结果, 证实了 $a^4\Sigma_u^-$ 态的双势阱形成源于与 $2^4\Sigma_u^-$ 态的避免交叉影响. 此外, 研究发现基组大小直接影响 $a^4\Sigma_u^-$ 态的首个势阱深度, 这进一步表明基组选择对光谱常数计算的精确性至关重要. 本文数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00076> 中访问获取.

关键词: O_2^- , MRCI+ Q , 自旋-轨道耦合, 光谱常数

PACS: 31.15.A-, 31.15.aj

DOI: 10.7498/aps.74.20241435

CSTR: 32037.14.aps.74.20241435

1 引言

超氧阴离子 (O_2^-) 是一种不稳定的负电荷氧分子, 易与其他物质反应, 因此在科学和实际应用中具有重要研究价值. 在大气化学中, O_2^- 及其负离子的反应对理解地球高层大气 D 区的组成和形成过程至关重要^[1-5]. D 区是电离层的一部分, 充满复杂的离子-分子反应, O_2^- 在其中扮演着关键角色. 此外, O_2^- 在含氧气体放电中容易形成^[1], 其吸收光谱已在气相、水溶液、非极性溶剂及低温碱卤化物

晶体中都被观测到^[6]. 在生物系统中, O_2^- 是活性氧的重要组成部分, 广泛存在于植物体内^[7]. 活性氧的产生与清除对细胞信号传导、基因表达和免疫反应等生理过程具有重要影响^[8]. 然而, 过量的 O_2^- 具有强氧化性, 能够攻击蛋白质、DNA 及脂类大分子, 导致细胞损伤、衰老和死亡^[9,10]. 在复杂的生物系统中, 测量 O_2^- 的电子自旋共振谱可以证明氧自由基的形成. 因此, 研究 O_2^- 的生成、转化与清除机制对理解氧化应激相关疾病的发生发展具有重要意义. 在医学领域, O_2^- 的浓度变化与多种疾病的病理过程密切相关, 利用氧气对特定波长光的吸收

* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFF0718100)、国家自然科学基金 (批准号: 62475182, 52076145, 12304403)、山西省科技创新人才团队专项 (批准号: 202304051001034)、山西省重点研发计划 (批准号: 202302150101006)、山西省基础研究计划 (批准号: 202303021221147, 202203021222204) 和量子光学与光量子器件国家重点实验室开放课题 (批准号: KF202305) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: elli@tyust.edu.cn

特性, 通过测量光的吸收或荧光强度来确定氧气浓度, 可作为疾病诊断和治疗的生物标志物^[11]. 例如, 通过测定 O_2^- 水平可评估药物性肝损伤的程度, 为临床诊断提供参考^[12]. 此外, 开发针对 O_2^- 的敏感检测方法和探针, 有助于实时监测体内的氧化还原状态, 推动精准医疗的发展. 综上所述, 研究 O_2^- 的光谱特性对多个科学领域都具有重要的理论和实际意义.

自 Neuman^[13] 于 1934 年首次观测到 O_2^- 的电子结构以来, 关于其电子结构和光谱特性的研究逐渐深入. 早期研究主要聚焦于 O_2^- 的绝热电子亲和能 (electron affinity, EA) 和势能曲线 (potential energy curves, PECs), 以评估其稳定性和光谱特征. 1959 年, Burch 等^[1] 在 0.5—3.0 eV 的光子能量范围内研究了 O_2^- 的光解离过程, 并给出了 3 个电子态的 PECs. 1972 年, Celotta 等^[2] 利用激光光解技术首次提供了 O_2^- 的光谱常数, 包括平衡核间距 (R_e)、谐振频率 (ω_e) 和解离能 (D_0). 1974 年, Land 等^[14] 首次测量了 O_2^- 的自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 常数, 为理解其精细结构提供了重要数据. 1978 年, Rolfe^[15] 测量了 NaCl 晶体中 O_2^- 的吸收和激发光谱, 计算得到了 O_2^- 第一激发态的光谱常数, 并构建了 PECs. 1989 年, Travers 等^[4] 利用负离子光电子能谱技术重新研究了 O_2^- 的光电子能谱, 确认了其基频及平衡键长. 21 世纪以来, Chen 等^[16] 于 2002 年利用电子捕获检测器对 O_2^- 的 EA 和 PECs 进行了系统研究. Dinu 等^[17] 于 2003 年则应用高分辨率快速光束光碎片光谱技术, 分析了光碎片的动能释放, 详细报道了解离极限 $O(^2P_{3/2}, 1/2) + O(^3P_{2,1,0})$ 的 6 种精细结构.

在理论研究方面, Das 等^[18] 于 1980 年解释了 O_2^- 的 $A^2\Pi_u$ 态在短键长范围内 PECs 的扭曲现象. 1981 年 Michels^[19] 采用价态组态相互作用方法计算了由 $O(^2P)$ 和 $O(^3P, ^1D, ^1S)$ 产生的电子态的 PECs 及部分光谱常数. 1990 年 Børve 和 Siegbahn^[20] 采用完全活性空间自洽场 (complete active space self-consistent field, CASSCF) 方法及组态相互作用研究了 O_2^- 的 $A^2\Pi_u$ 态的 PECs, 并发现在短键长处 $A^2\Pi_u$ 态具有里德伯特征. Ewig 和 Tellinghuisen 等^[5]、Nakatsuji 和 Nakai^[21]、González-Luque 等^[22]、Chandrasekher 等^[23]、Sordo 等^[24] 的研究主要集中于 O_2 , O_2^- 和 O_2^+ 等体系的基态 PECs 及光

谱常数的计算, 结合不同精度的基组采用了多种从头算方法, 包括单-双激发组态相互作用、加戴维森校正的多参考组态相互作用 (multireference configuration interaction with davidson correction, MRCI+Q) 和耦合簇. 相比之下, 少数研究, 如 Bruna 等^[25] (1999 年)、Stampf 等^[26] (2003 年)、Liu 等^[27] (2016 年) 和 Wang 等^[28] (2019 年), 通过高精度的从头算方法扩展了 O_2^- 的电子结构研究, 提供了多个激发态的 PECs 和光谱数据, 但均限制在 O_2^- 的第一解离极限内. 其中, 仅有 Liu 等^[27] 的研究考虑了第一解离极限电子态 SOC 的影响.

尽管已有大量研究, 但对 O_2^- 高激发态, 特别是考虑 SOC 效应后的电子态研究仍不够系统和深入. 目前的理论和实验工作主要集中在第一解离极限的电子态, 对更高激发态的了解仍然有限. SOC 在高激发态中起着重要作用, 可能显著影响分子的光谱性质和化学反应性. 因此, 开展对 O_2^- 高激发态的系统研究, 特别是全面考虑 SOC 效应, 对于深入理解其物理化学性质具有重要意义. 另外, 关于 $a^4\Sigma_u^-$ 态在小核间距 (R) 范围内展现出复杂的双势阱结构. 理论上, 这种结构可能是由于避免交叉的机制所导致. 然而, 以往的理论研究未能充分揭示这一避免交叉现象, 可能受当时计算能力的限制未对此现象提供明确的解释.

基于此, 本文用 CASSCF 方法^[29] 和 MRCI+Q 方法^[30], 结合高精度的 aug-cc-pV5Z-dk 基组, 对 O_2^- 的电子态进行系统的从头算计算. 提供了第二解离极限对应的 18 个 Λ -S 态和 30 个 Ω 态的 PECs, 以及 8 个束缚 Ω 态的光谱常数. 此外, 通过考虑冻结电子以减轻计算负担, 以及采用较小的基组, 系统研究了 $a^4\Sigma_u^-$ 态的双势阱结构. 通过这一方法, 对该结构的形成机制进行了深入的分析和解释.

2 计算方法

采用高精度的从头算量子化学方法, Molpro 2012 程序包^[31], 对 O_2^- 的电子态进行了系统的理论计算. 鉴于氧原子质量较轻, 相对论效应的影响通常较小, 但为确保计算精度, 测试中对比了是否考虑 DK(Douglas-Kroll) 相对论修正的基组对结果的影响. 结果显示, 两种基组下的计算差异虽较细微, 但在包含 DK 修正时, 计算所得的光谱常数等数据与实验值更加符合. 这表明, 在高精度计算中,

考虑相对论效应是必要的. 基于此, 最终选用经过 Douglas-Kroll 修正的五重 ζ 相关一致基组 aug-cc-pV5Z-dk(DK2) 描述 O 原子, 以充分考虑电子关联和相对论效应.

由于 O_2^- 是同核双原子分子, 具有 $D_{\infty h}$ 对称性. 在计算中, 为了方便处理, 将对称性降低到 D_{2h} 群, 其不可约表示之间的对应关系如下:

$$\begin{aligned}\Sigma_g^+ &\rightarrow A_g, & \Sigma_u^+ &\rightarrow B_{1u}, \\ \Sigma_g^- &\rightarrow B_{1g}, & \Sigma_u^- &\rightarrow A_u, \\ \Pi_g &\rightarrow B_{2g} + B_{3g}, & \Pi_u &\rightarrow B_{2u} + B_{3u}, \\ \Delta_g &\rightarrow A_g + B_{1g}, & \Delta_u &\rightarrow A_u + B_{1u}, \\ \Phi_g &\rightarrow B_{2g} + B_{3g}, & \Phi_u &\rightarrow B_{2u} + B_{3u}.\end{aligned}$$

通过这种对称性转换, 可以在 Molpro 中正确地定义和分类各电子态, 确保计算的准确性.

首先, 采用自洽场 (self-consistent field, SCF) 方法获得初始波函数. 在 CASSCF 计算中, 活性空

间的选取对于准确描述分子的电子结构至关重要. 活性空间需要包含与分子成键、反键和可能的电子激发过程密切相关的轨道和电子, 以充分考虑电子相关效应和价电子的激发行为. 针对 O_2^- 分子体系, 氧原子的 1s 和 2s 轨道属于深层核心轨道, 能量较低, 对化学键的形成和电子激发过程贡献较小, 因此在计算中将其冻结. 活性空间主要关注价层电子轨道, 这些轨道由氧原子的 2p 轨道形成分子轨道, 包括成键和反键轨道. 具体而言, 我们将由 2p 轨道形成的 $\sigma_g(2p_z)$, $\pi_u(2p_x, 2p_y)$, $\pi_g^*(2p_x, 2p_y)$ 和 $\sigma_u^*(2p_z)$ 等分子轨道纳入活性空间. 这些轨道对描述 O_2^- 的成键特性和电子激发过程至关重要. 活性空间因此包含 6 个轨道, 涉及 9 个活性电子, 记为 (9e, 6o). 在对称性方面, O_2^- 分子属于 D_{2h} 点群, 其活性轨道对应的不可约表示为 1 个 A_g 、1 个 B_{3u} 、1 个 B_{2u} 、1 个 B_{1u} 、1 个 B_{2g} 和 1 个 B_{3g} . 随后,

表 1 O_2^- 第一和第二解离极限对应的 Λ -S 态和 Ω 态

Table 1. Λ -S and Ω states corresponding to the first and second dissociation limits of O_2^- .

原子态	能级/cm ⁻¹		Λ -S态	Ω 态
	本文	NIST ^[32]		
O(2s ² 2p ⁴ ³ P _g)+O ⁻ (2s ² 2p ⁵ ² P _u)	0	0	X ² Π_g	X ² $\Pi_{g,3/2}$, X ² $\Pi_{g,1/2}$
			2 ² Π_g	2 ² $\Pi_{g,3/2}$, 2 ² $\Pi_{g,1/2}$
			1 ² Δ_g	1 ² $\Delta_{g,5/2}$, 1 ² $\Delta_{g,3/2}$
			1 ² Σ_g^+	1 ² $\Sigma_{g,1/2}^+$
			1 ² Σ_g^-	1 ² $\Sigma_{g,1/2}^-$
			2 ² Σ_g^-	2 ² $\Sigma_{g,1/2}^-$
			A ² Π_u	A ² $\Pi_{u,1/2}$, A ² $\Pi_{u,3/2}$
			2 ² Π_u	2 ² $\Pi_{u,1/2}$, 2 ² $\Pi_{u,3/2}$
			1 ² Δ_u	1 ² $\Delta_{u,5/2}$, 1 ² $\Delta_{u,3/2}$
			1 ² Σ_u^+	1 ² $\Sigma_{u,1/2}^+$
			1 ² Σ_u^-	1 ² $\Sigma_{u,1/2}^-$
			2 ² Σ_u^-	2 ² $\Sigma_{u,1/2}^-$
			1 ⁴ Π_g	1 ⁴ $\Pi_{g,5/2}$, 1 ⁴ $\Pi_{g,3/2}$, 1 ⁴ $\Pi_{g,1/2}$, 1 ⁴ $\Pi_{g,-1/2}$
			2 ⁴ Π_g	2 ⁴ $\Pi_{g,5/2}$, 2 ⁴ $\Pi_{g,3/2}$, 2 ⁴ $\Pi_{g,1/2}$, 2 ⁴ $\Pi_{g,-1/2}$
			1 ⁴ Δ_g	1 ⁴ $\Delta_{g,7/2}$, 1 ⁴ $\Delta_{g,5/2}$, 1 ⁴ $\Delta_{g,3/2}$, 1 ⁴ $\Delta_{g,1/2}$
			1 ⁴ Σ_g^+	1 ⁴ $\Sigma_{g,1/2}^+$, 1 ⁴ $\Sigma_{g,3/2}^+$
			1 ⁴ Σ_g^-	1 ⁴ $\Sigma_{g,1/2}^-$, 1 ⁴ $\Sigma_{g,3/2}^-$
			2 ⁴ Σ_g^-	2 ⁴ $\Sigma_{g,1/2}^-$, 2 ⁴ $\Sigma_{g,3/2}^-$
			1 ⁴ Π_u	1 ⁴ $\Pi_{u,5/2}$, 1 ⁴ $\Pi_{u,3/2}$, 1 ⁴ $\Pi_{u,1/2}$, 1 ⁴ $\Pi_{u,-1/2}$
			2 ⁴ Π_u	2 ⁴ $\Pi_{u,5/2}$, 2 ⁴ $\Pi_{u,3/2}$, 2 ⁴ $\Pi_{u,1/2}$, 2 ⁴ $\Pi_{u,-1/2}$
			1 ⁴ Δ_u	1 ⁴ $\Delta_{u,7/2}$, 1 ⁴ $\Delta_{u,5/2}$, 1 ⁴ $\Delta_{u,3/2}$, 1 ⁴ $\Delta_{u,1/2}$
			1 ⁴ Σ_u^+	1 ⁴ $\Sigma_{u,1/2}^+$, 1 ⁴ $\Sigma_{u,3/2}^+$
			a ⁴ Σ_u^-	a ⁴ $\Sigma_{u,1/2}^-$, a ⁴ $\Sigma_{u,3/2}^-$
			2 ⁴ Σ_u^-	2 ⁴ $\Sigma_{u,1/2}^-$, 2 ⁴ $\Sigma_{u,3/2}^-$

表 1 (续) O_2^- 第一和第二解离极限对应的 Λ -S 态和 Ω 态Table 1 (continued). Λ -S and Ω states corresponding to the first and second dissociation limits of O_2^- .

原子态	能级/ cm^{-1}		Λ -S 态	Ω 态
	本文	NIST ^[32]		
$O(2s^2 2p^4 \ ^1D_g) + O^-(2s^2 2p^5 \ ^2P_u)$	15878.24	15867.86	$3^2\Pi_g$	$3^2\Pi_{g,3/2}, \ 3^2\Pi_{g,1/2}$
			$4^2\Pi_g$	$4^2\Pi_{g,3/2}, \ 4^2\Pi_{g,1/2}$
			$5^2\Pi_g$	$5^2\Pi_{g,3/2}, \ 5^2\Pi_{g,1/2}$
			$1^2\Phi_g$	$1^2\Phi_{g,7/2}, \ 1^2\Phi_{g,5/2}$
			$2^2\Delta_g$	$2^2\Delta_{g,5/2}, \ 2^2\Delta_{g,3/2}$
			$3^2\Delta_g$	$3^2\Delta_{g,5/2}, \ 3^2\Delta_{g,3/2}$
			$2^2\Sigma_g^+$	$2^2\Sigma_{g,1/2}^+$
			$3^2\Sigma_g^+$	$3^2\Sigma_{g,1/2}^+$
			$3^2\Sigma_g^-$	$3^2\Sigma_{g,1/2}^-$
			$3^2\Pi_u$	$3^2\Pi_{u,3/2}, \ 3^2\Pi_{u,1/2}$
			$4^2\Pi_u$	$4^2\Pi_{u,3/2}, \ 4^2\Pi_{u,1/2}$
			$5^2\Pi_u$	$5^2\Pi_{u,3/2}, \ 5^2\Pi_{u,1/2}$
			$1^2\Phi_u$	$1^2\Phi_{u,7/2}, \ 1^2\Phi_{u,5/2}$
			$2^2\Delta_u$	$2^2\Delta_{u,5/2}, \ 2^2\Delta_{u,3/2}$
			$3^2\Delta_u$	$3^2\Delta_{u,5/2}, \ 3^2\Delta_{u,3/2}$
			$2^2\Sigma_u^+$	$2^2\Sigma_{u,1/2}^+$
			$3^2\Sigma_u^+$	$3^2\Sigma_{u,1/2}^+$
			$3^2\Sigma_u^-$	$3^2\Sigma_{u,1/2}^-$

使用 MRCI+ Q 方法对多参考态进行电子相关能量的精确计算, 以获得各电子态的势能.

在 PECs 的扫描过程中, 核间距 R 设置为 0.10—0.50 nm, 以捕捉分子在不同键长下的电子结构特征. 具体步长设置如下: 0.11—0.20 nm, 步长为 0.001 nm; 0.20—0.23 nm, 步长为 0.005 nm; 0.23—0.30 nm, 步长为 0.01 nm; 0.30—0.50 nm, 步长为 0.025 nm. 共进行了 110 个单点计算, 以确保 PECs 的精细描绘和关键区域的准确描述.

本文重点计算了 O_2^- 的第一和第二解离极限对应的电子态. 第一解离极限对应 $O(2s^2 2p^4 \ ^3P_g) + O^-(2s^2 2p^5 \ ^2P_u)$, 涉及 24 个 Λ -S 态, 包括二重态和四重态. 第二解离极限对应于 $O(2s^2 2p^4 \ ^1D_g) + O^-(2s^2 2p^5 \ ^2P_u)$, 涉及 18 个 Λ -S 态. 为全面描述这些电子态及其 SOC 效应, 在 MRCI 框架下采用 Breit-Pauli 算符进行计算. 对 42 个 Λ -S 态进行 SOC 计算, 共得到 84 个 Ω 态的 PECs. 表 1 列出了 O_2^- 第一和第二解离极限能级及对应的 Λ -S 态和 Ω 态. 表 2

表 2 第一和第二解离极限束缚 Λ -S 态在其 R_e 处的主要电子组态Table 2. Main electronic configurations of bound Λ -S states at R_e in the first and second dissociation limits.

Λ -S 态	Λ -S 态在 R_e 处的主要组态
$X^2\Pi_g$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3 3\sigma_u^0$ (98.05%)
$1^2\Sigma_g^+$	$3\sigma_g^1 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u^0$ (96.32%)
$1^2\Sigma_g^-$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^1$ (97.30%)
$A^2\Pi_u$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3 3\sigma_u^0$ (92.88%)
$1^2\Delta_u$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2 3\sigma_u^1$ (60.17%) $3\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_g^4 3\sigma_u^1$ (34.59%)
$1^2\Sigma_u^-$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2 3\sigma_u^1$ (73.86%)
$1^4\Pi_g$	$3\sigma_g^1 1\pi_u^3 1\pi_g^4 3\sigma_u^1$ (99.97%)
$1^4\Delta_g$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^1$ (70.71%)
$1^4\Sigma_g^+$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^1$ (70.71%)
$1^4\Sigma_g^-$	$3\sigma_g^1 1\pi_u^4 1\pi_g^2 3\sigma_u^2$ (69.48%) $3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^1$ (48.39%)

表 2 (续) 第一和第二解离极限束缚 Λ -S 态在其 R_e 处的主要电子组态Table 2 (continued). Main electronic configurations of bound Λ -S states at R_e in the first and second dissociation limits.

Λ -S 态	Λ -S 态在 R_e 处的主要组态
$1^4\Pi_u$	$3\sigma_g^1 1\pi_u^4 1\pi_g^3 3\sigma_u^1$ (99.85%)
$2^4\Pi_u$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^2 3\sigma_u^2$ (99.87%)
$a^4\Sigma_u^-$ (1st well)	$3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3 3\sigma_u^1$ (97.21%)
$a^4\Sigma_u^-$ (2nd well)	$3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3 3\sigma_u^1$ (61.53%) $3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^4 3\sigma_u^1$ (32.34%)
$3^2\Pi_g$	$3\sigma_g^1 1\pi_u^3 1\pi_g^4 3\sigma_u^1$ (63.92%)
$2^2\Delta_g$	$3\sigma_g^1 1\pi_u^4 1\pi_g^2 3\sigma_u^2$ (50.21%) $3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^1$ (35.45%)
$2^2\Sigma_g^+$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^1$ (85.66%)
$3^2\Sigma_g^+$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^1$ (42.42%) $3\sigma_g^1 1\pi_u^2 1\pi_g^4 3\sigma_u^2$ (35.42%) $3\sigma_g^1 1\pi_u^4 1\pi_g^2 3\sigma_u^2$ (29.42%)
$3^2\Pi_u$	$3\sigma_g^1 1\pi_u^4 1\pi_g^3 3\sigma_u^1$ (73.79%) $3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^4 3\sigma_u^0$ (30.12%)
$1^2\Phi_u$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^2 3\sigma_u^2$ (50.00%)
$2^2\Delta_u$	$3\sigma_g^1 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^2$ (49.87%) $3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2 3\sigma_u^1$ (28.13%) $3\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_g^4 3\sigma_u^1$ (21.31%)
$3^2\Sigma_u^+$	$3\sigma_g^1 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^2$ (40.05%) $3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2 3\sigma_u^1$ (37.78%) $3\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_g^4 3\sigma_u^1$ (30.08%)

汇总了第一和第二解离极限下, 束缚 Λ -S 态在其平衡核间距 (R_e) 处的主要电子组态及其在对应电子态中的占比. 主要组态构成了分子键的核心电子分布, 反映了不同激发状态下电子的重排趋势, 为进一步对电子激发过程和分子间相互作用的量化描述提供了基础.

对于计算得到的束缚态, 用 LEVEL 8.0 程序^[33]对 PECs 进行求解, 得到振动态和转动态的能级信息. 计算的光谱常数包括绝热激发能 (T_e)、平衡核间距 (R_e)、振动频率 (ω_e)、离解能 (D_e) 和转动常数 (B_e).

3 结果与讨论

3.1 Λ -S 态 PECs 及光谱常数

在用 aug-cc-pV5Z-dk 基组和 MRCI+ Q 方法的基础上, 计算了 O_2^- 在第一解离极限 $O(2s^2 2p^4 \ ^3P_g) + O^-(2s^2 2p^5 \ ^2P_u)$ 和第二解离极限 $O(2s^2 2p^4 \ ^1D_g) + O(2s^2 2p^5 \ ^2P_u)$ 下对应的 42 个 Λ -S 态的 PECs, 如图 1(a) 所示. 值得强调的是, 本文计算在第二解离极限能级为 15878.24 cm^{-1} , 与 NIST 数据库^[32]中实验值 15867.86 cm^{-1} , 仅相差 10.38 cm^{-1} (0.06%), 显示了计算方法的高精度和可靠性. 为了更清晰地展示不同电子态的特征, 图 1(b), (c) 分别给出了第一和第二解离极限对应的二重态 PECs. 图 1(d) 展示了第一解离极限对应的四重态 PECs, 其中 $a^4\Sigma_u^-$ 态表现出明显的双势阱结构, 内势阱位于

0.12 nm, 深度约 16385 cm^{-1} , 外势阱位于 0.18 nm, 深度约为 18779.71 cm^{-1} . 从 PECs 可以看出, 第一解离极限的 $X^2\Pi_g$, $A^2\Pi_u$, $1^2\Delta_u$, $1^2\Sigma_g^+$, $1^2\Sigma_u^+$, $1^2\Sigma_g^-$, $1^2\Sigma_u^-$, $1^4\Pi_u$, $1^4\Delta_g$, $1^4\Sigma_g^+$, $1^4\Sigma_g^-$, $a^4\Sigma_u^-$ 态以及第二解离极限的 $3^2\Pi_g$, $3^2\Pi_u$, $2^2\Delta_g$, $2^2\Delta_u$, $2^2\Sigma_g^+$, $3^2\Sigma_g^+$, $3^2\Sigma_u^-$ 态均为束缚态, 具有明显的势阱结构. 相反, 第一解离极限中的 $2^2\Pi_g$, $2^2\Pi_u$, $2^2\Sigma_g^-$, $2^2\Sigma_u^-$, $2^4\Pi_g$, $2^4\Sigma_g^-$, $2^4\Sigma_u^-$ 态以及第二解离极限中的 $4^2\Pi_g$, $5^2\Pi_g$, $1^2\Phi_g$, $5^2\Pi_u$, $3^2\Delta_g$, $3^2\Delta_u$ 态均为排斥态, 势能随核间距增大而单调下降.

为了深入分析束缚态的光谱特性, 对这些态的 PECs 进行光谱常数的拟合. 采用 LEVEL 8.0 程序求解径向薛定谔方程, 获得了各束缚态的振动能级和转动常数. 表 3 汇总了 $X^2\Pi_g$ 基态和 $A^2\Pi_u$ 激发态的光谱常数, 并与已有的实验和理论数据进行了比较. 从表 3 可以看出, 基态 $X^2\Pi_g$ 的光谱常数与现有文献中的实验值和理论计算结果高度一致. 本文计算得到的平衡核间距 R_e 为 0.1350 nm, 这与文献中报告的实验值 (Exp.^[4,34,35]) 非常接近, 表明该方法能够准确描述分子的几何构型. 此外, 振动频率 ω_e 为 1073.6 cm^{-1} , 虽然与一些理论计算值 (如文献 [27] 中的 1122.2 cm^{-1}) 略有差异, 但与实验结果 (Exp.^[4], 1073 cm^{-1} , 偏差为 0.05%) 符合得非常好. 解离能 D_e 方面, 计算得到的值为 4.2284 eV, 同样接近文献报道的实验值 (如文献 [6] 中的 4.2484 eV, 偏差为 0.47%), 进一步验证了计算方法的可靠性.

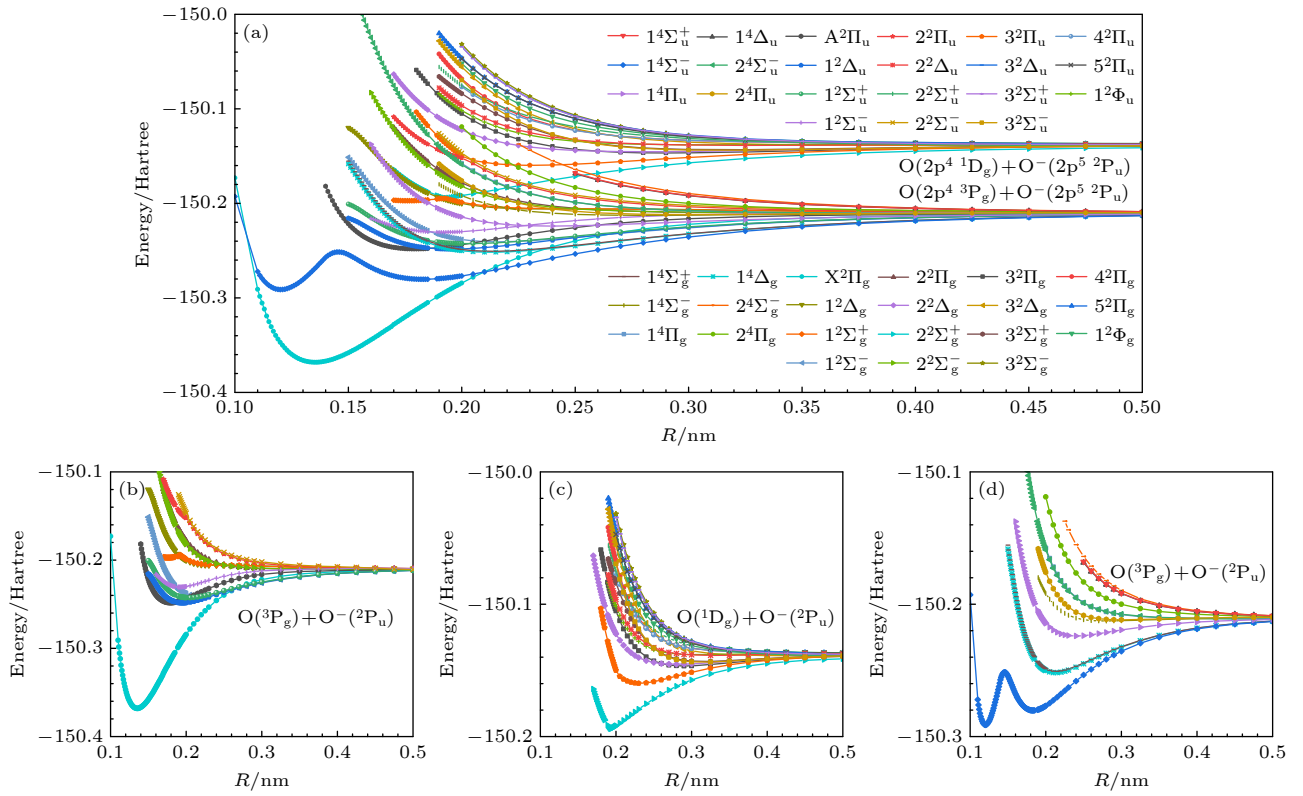


图 1 O_2^- Λ -S 态 PECs (a) 42 个 Λ -S 态的 PECs; (b) 第一解离极限二重态的 PECs; (c) 第二解离极限二重态的 PECs; (d) 第一解离极限四重态的 PECs

Fig. 1. Λ -S states Potential energy curves for O_2^- : (a) Potential energy curves of 42 Λ -S states; (b) potential energy curves for the first dissociation limit doublet state; (c) potential energy curves for the second dissociation limit doublet state; (d) potential energy curves for the first dissociation limit quartet state.

表 3 $\text{X}^2\Pi_g$ 态和 $\text{A}^2\Pi_u$ 态的光谱常数
Table 3. Spectroscopic constants for the $\text{X}^2\Pi_g$ and $\text{A}^2\Pi_u$ states.

		T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$\alpha_e/(10^2 \text{ cm}^{-1})$	D_e/eV
$\text{X}^2\Pi_g$	本文	0	0.1350	1073.6	7.8	1.1526	1.45	4.2284
	Cal. ^[27]	0	0.1346	1122.2	8.8	1.1601	1.31	4.2764
	Exp. ^[35]	0	0.1348(8)	1108(20)	[9]	1.1610	—	4.1724
	Exp. ^[6]	0	—	—	—	—	—	4.2484
	Exp. ^[34]	0	0.135	1090.0	8.0(1)	—	—	4.1573
	Exp. ^[4]	0	0.1347(5)	1073(50)	—	—	—	—
	Cal. ^[21]	0	0.144	1010.0	—	—	—	4.0000
	Cal. ^[24]	0	0.1348	1132.0	—	—	—	4.0762
	Cal. ^[35]	0	0.1356	1112.0	—	—	—	—
	Cal. ^[36]	0	0.1356	1098.0	9.0	1.1350	1.51	4.1290
	Cal. ^[18]	0	0.1352	1130.0	12.7	1.1430	1.56	4.2100
	Cal. ^[5]	0	0.1354	1163.0	9.2	—	—	—
	Cal. ^[20]	0	0.1365	—	—	—	—	3.9300
	Cal. ^[37]	0	0.1373	1065.0	8.8	—	—	—
	Cal. ^[22]	0	0.1362	1107.2	13.0	1.1361	1.37	4.0560

表 3 (续) $X^2\Pi_g$ 态和 $A^2\Pi_u$ 态的光谱常数
Table 3 (continued). Spectroscopic constants for the $X^2\Pi_g$ and $A^2\Pi_u$ states.

		T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e X_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$\alpha_e/(10^2 \text{ cm}^{-1})$	D_e/eV
$A^2\Pi_u$	本文	25775.21	0.1790	547.2	6.9	0.6562	0.91	1.0327
	Cal. ^[27]	25707.72	0.1787	553.2	6.8	0.6721	1.45	0.9731
	Exp. ^[34]	(25300.00)	—	(574.5)	(7.1)	—	—	—
	Exp. ^[15]	27310.00	0.1730	592.0	6.0	—	—	—
	Exp. ^[6]	—	0.1680	—	—	—	—	0.77 ± 0.15
	Cal. ^[36]	—	0.1828	484.6	11.1	0.6260	1.37	0.7550
	Cal. ^[18]	27400.00	0.1817	506.3	10.4	0.6330	1.27	0.8130
	Cal. ^[19]	23632.04	0.1920	452.1	4.0	0.5700	0.79	1.2300
	Cal. ^[5]	28580.00	0.1743	604.0	6.0	—	—	—
	Cal. ^[35]	27342.18	0.1758	557.0	—	—	—	—
	Cal. ^[25]	25003.18	0.1806	535.0	8.9	—	—	—
	Cal. ^[20]	—	0.1847	—	—	—	—	0.7500

相比之下, 激发态 $A^2\Pi_u$ 的光谱常数表现出与基态显著不同的趋势. 计算得到的平衡核间距 R_e 为 0.1790 nm, 明显大于 $X^2\Pi_g$ 态的值, 这反映了激发态分子处于更松弛的状态, 键长较长. 这一结果与文献 [27] 中的理论值 0.1787 nm 相符. 振动频率 ω_e 为 547.2 cm^{-1} , 显著低于基态的 1073.6 cm^{-1} , 表明在激发态中, 分子振动模式的刚度有所降低. 虽然本文计算的 ω_e 值与文献中较高的实验值 (Exp.^[15], 574.5 cm^{-1} , 偏差为 4.75%) 存在一定差异, 但与理论计算结果保持一致. 解离能 D_e 的分析也显示出显著的电子态依赖性. 激发态 $A^2\Pi_u$ 的 D_e 值为 1.0327 eV, 远低于基态的 4.2284 eV, 这符合激发态较低的稳定性预期. 文献 [27] 中的理论值 0.9731 eV 进一步支持了这一结果, 表明本文计算的激发态光谱常数具有较高的精度.

表 4 列出了第一解离极限的 5 个束缚二重态光谱常数, 显示出与文献高度一致的趋势. $1^2\Delta_u$ 态的振动频率 ω_e 为 423.2 cm^{-1} , 平衡核间距 R_e 为 0.1949 nm, 与文献中的 426.4 cm^{-1} 和 0.1948 nm^[27] 相差极小, 误差为 0.75% 和 0.05%. 解离能 D_e 为 1.0501 eV, 与文献的 1.0636 eV 结果也相符, 偏差仅为 1.26%, 表明该态的几何构型和键强度在不同计算方法中的一致性. $1^2\Sigma_g^+$ 态为双势阱结构, 文献 [27] 中对此结构的光谱常数进行了详细计算. 内外势阱的平衡核间距分别为 0.1758 nm 和 0.6343 nm, 对应的振动频率为 526.7 cm^{-1} 和 8.9 cm^{-1} . 本文计算进一步显示, 该双势阱结构与 $1^2\Sigma_g^+$ 和 $2^2\Sigma_g^+$ 态

在 0.193 nm 处的避免交叉效应密切相关, 如图 2 所示. 在非绝热情况下不存在这一双势阱结构. 此结果揭示了分子在高能激发态下的独特行为, 对于理解分子激发态动力学具有重要意义. 此外, $1^2\Sigma_u^+$ 和 $1^2\Sigma_g^-$ 态的光谱常数与文献高度一致. $1^2\Sigma_u^+$ 态的振动频率为 366.8 cm^{-1} , 平衡核间距为 0.2039 nm, 与文献 [27] 的 366.2 cm^{-1} 和 0.2027 nm 非常符合, 偏差仅为 0.21% 和 0.59%. 类似地, $1^2\Sigma_g^-$ 态的振动频率和核间距也与文献差异极小, 表明这些态的键长和键强特性在多种计算方法下表现出一致性. $1^2\Sigma_u^-$ 态的振动频率 ω_e 为 434.8 cm^{-1} , 与文献中的 447.1 cm^{-1} 略有差异, 为 2.75%, 平衡核间距 R_e 为 0.1914 nm, 解离能为 0.5633 eV, 均在合理误差范围内, 显示出其激发态结构的稳定性.

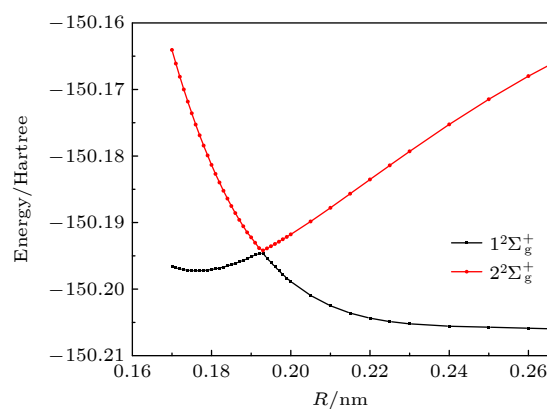
图 2 O_2^- $1^2\Sigma_g^+$ 与 $2^2\Sigma_g^+$ 态 PECsFig. 2. $1^2\Sigma_g^+$ and $2^2\Sigma_g^+$ potential energy curves of O_2^- .

表 4 第一解离极限 5 个束缚二重态的光谱常数

Table 4. Spectroscopic constants for five bound doublet states in the first dissociation limit.

		T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^2 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$	D_e/eV
$1^2\Delta_u$	本文	25773.25	0.1949	423.2	6.7	0.5535	1.01	1.0501
	Cal. ^[27]	25744.15	0.1948	426.4	6.4	0.5558	1.03	1.0636
	Cal. ^[19]	22664.17	0.1980	524.7	4.8	0.5400	0.65	1.3500
$1^2\Sigma_g^+$	本文	37694.72	0.1761	530.9	3.7	0.6779	1.85	0.1445
	Cal. ^[27] (1st well)	36812.48	0.1758	526.7	2.5	0.6977	5.05	0.1019
	Cal. ^[27] (2nd well)	34143.01	0.6343	8.9	1.3	0.0484	0.19	0.0074
	Cal. ^[19]	39682.46	0.1950	603.2	24.1	0.5500	1.95	1.1400
	Cal. ^[25]	38391.98	0.1776	538.0	5.0	—	—	—
$1^2\Sigma_u^+$	本文	27050.77	0.2039	366.8	6.0	0.5056	0.99	0.8917
	Cal. ^[27]	27043.01	0.2027	366.2	2.1	0.5121	0.92	0.9121
	Cal. ^[19]	23228.76	0.2000	514.4	4.9	0.5200	0.63	1.2800
$1^2\Sigma_g^-$	本文	27485.00	0.2156	361.3	5.8	0.4523	0.88	0.8379
	Cal. ^[27]	27540.34	0.2161	358.9	5.7	0.4511	0.95	0.8087
	Cal. ^[19]	24357.93	0.2180	451.5	3.5	0.4400	0.45	1.1400
$1^2\Sigma_u^-$	本文	29701.21	0.1914	434.8	8.2	0.5738	0.94	0.5633
	Cal. ^[27]	29783.15	0.1912	447.1	7.2	0.5762	1.01	0.3411
	Cal. ^[36]	—	0.2010	439.0	10.0	0.5190	1.00	0.4000
	Cal. ^[19]	30407.09	0.1990	484.4	12.9	0.5300	1.04	0.3900

表 5 列出了第一解离极限下 7 个束缚四重态的光谱常数. $a^4\Sigma_u^-$, $1^4\Delta_g$, $1^4\Sigma_g^+$, $1^4\Pi_u$ 和 $1^4\Sigma_g^-$ 等态显示出显著的动力学特征, 特别是 $a^4\Sigma_u^-$ 态的双势阱结构尤为突出, 见图 1. 理论上该双势阱的存在应由避免交叉现象引起, 类似于 $1^2\Sigma_g^+$ 与 $2^2\Sigma_g^+$ 在 0.1938 nm 处的表现. 然而, 先前文献未进行全面计算, 未能观察到避免交叉现象, 也未对该双势阱的形成做任何探讨. 为深入研究此问题, 进行了 4 种情况的重新计算: 不冻结轨道采用 aug-cc-pV5Z-dk, aug-cc-pVQZ-dk 和 aug-cc-pVTZ-dk 基组, 以及冻结氧原子 1s 轨道采用 aug-cc-pV5Z-dk 基组. 针对 $a^4\Sigma_u^-$ 和 $2^4\Sigma_u^-$ PECs 在 R 上的全局计算结果见图 3. 从图 3 可以看出, 在 0.135 nm 处, 所有情况下 $2^4\Sigma_u^-$ PECs 均出现扭曲现象, 特别是在 aug-cc-pVTZ-dk 基组下, 形成明显的势阱, 与 $a^4\Sigma_u^-$ PECs 对应, 显示出避免交叉现象. 而随着基组增大, 这种扭曲逐渐减弱, 最终转变为完全的排斥态, 这可能与大基组下电子相关性和波函数的更准确描述有关, 从而导致态间能量分裂增大, 减弱了避免交叉现象.

值得注意的是, $a^4\Sigma_u^-$ 态的第二势阱深度几乎与基组大小无关, 而第一势阱的深度则随着基组增

大逐渐加深. aug-cc-pV5Z-dk 基组下, 冻结氧原子 1s 轨道的情况, 并未明显影响第一势阱深度与位置, 表明该体系冻结内层轨道是合理的, 主要的电子相互作用集中在 2l 轨道. 因此, 对于大原子体系, 冻结部分内层轨道可以有效降低计算成本, 而基组的大小将直接影响对电子间复杂相互作用的全面考虑. 更大的基组通常能够更准确地描述电子相互作用及系统的电子结构, 从而提高计算精度.

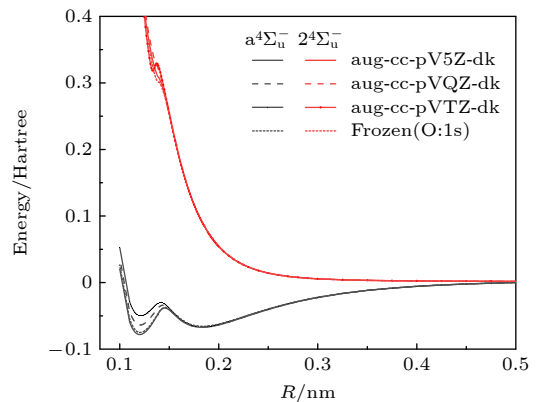
图 3 不同基组及冻结电子情况下 $a^4\Sigma_u^-$ 和 $2^4\Sigma_u^-$ PECs 的比较Fig. 3. Comparison of the potential energy curves of $a^4\Sigma_u^-$ and $2^4\Sigma_u^-$ for different basis sets and frozen electrons.

表 5 第一解离极限 7 个束缚四重态的光谱常数
Table 5. Spectroscopic constants of seven bound quartet states in the first dissociation limit.

		T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$\alpha_e/(10^2 \text{ cm}^{-1})$	D_e/eV
$a^4\Sigma_u^-$	本文(1st well)	16385.20	0.1200	1612.7	9.3	1.4591	1.64	1.0826
	Cal. ^[27]	9661.49	0.1194	1612.3	9.9	2.1694	50.24	1.8791
	本文(2nd well)	18779.71	0.1837	546.3	6.2	0.6226	0.46	1.2756
	Cal. ^[27]	18854.63	0.1832	546.1	6.0	0.6284	0.86	1.6961
	Cal. ^[36]	19357.30	0.1850	582.0	9.6	0.6080	1.00	1.6700
	Cal. ^[19]	16534.36	0.1880	604.8	3.4	0.6000	0.61	2.0700
	Cal. ^[5]	22540.00	0.1846	572.0	5.6	—	—	—
	Cal. ^[35]	19357.30	0.1808	569.0	—	—	—	—
	Cal. ^[25]	16534.36	0.1880	604.8	3.4	0.6000	0.61	2.1100
$1^4\Delta_g$	本文	25061.91	0.2132	390.3	3.4	0.4625	0.82	1.1346
	Cal. ^[27]	25032.62	0.2126	397.2	5.7	0.4664	0.81	1.1131
	Cal. ^[19]	20970.41	0.2120	503.7	2.9	0.4700	0.39	1.5300
$1^4\Sigma_g^+$	本文	25289.44	0.2143	383.8	5.5	0.4579	0.81	1.1064
	Cal. ^[27]	25324.30	0.2134	391.7	5.5	0.4628	0.81	1.1371
	Cal. ^[19]	21051.06	0.2130	504.1	3.0	0.4600	0.37	1.5500
$1^4\Pi_u$	本文	31129.29	0.2408	233.0	5.7	0.3626	1.01	0.3675
	Cal. ^[27]	31221.58	0.2389	240.6	5.7	0.3695	1.01	0.3806
	Exp. ^[34]	97800.00	—	1044.0	10.0	—	—	—
	Cal. ^[19]	31052.33	0.2480	345.6	8.9	0.3400	0.04	0.3100
$1^4\Sigma_g^-$	本文	33621.36	0.2792	112.1	6.7	0.2696	1.53	0.0684
	Cal. ^[27]	33784.61	0.2784	118.2	6.7	0.2729	1.41	0.0385
$2^4\Pi_u$	本文	33819.65	0.3045	94.5	5.4	0.2268	1.27	0.0398
	Cal. ^[27]	33914.10	0.4770	151.1	42.6	0.0813	41.48	0.0443
$1^4\Pi_g$	本文	34022.34	0.4769	1.1	4.2	0.0925	3.28	0.0088
	Cal. ^[27]	34163.64	0.4586	55.6	8.3	0.0995	1.23	0.0134

文献 [27] 也对 $a^4\Sigma_u^-$ 态的光谱常数进行了类似计算, 尽管其结果中内外势阱的解离能 D_e 存在一定的偏差 (分别为 1.0826 eV 和 1.2756 eV), 但这种差异可能与 PECs 的拟合精度有关.

对于其他四重态如 $1^4\Delta_g$ 和 $1^4\Sigma_g^+$, 其光谱常数与文献结果非常一致. $1^4\Delta_g$ 态的平衡核间距 R_e 为 0.2132 nm, 振动频率为 390.3 cm^{-1} , 解离能为 1.1346 eV, 与文献 [27] 的计算值相符 (最大误差不超过 1.94%), 显示了该态在较低激发能量下的稳定性. 类似地, $1^4\Sigma_g^+$ 态的振动频率为 383.8 cm^{-1} , 平衡核间距为 0.2143 nm, 表明该态的分子键相对较松弛, 动力学行为较为简单. 在 $1^4\Pi_u$ 态中, 振动频率为 233.0 cm^{-1} , 明显低于其他态, 这表明该态在激发态下的分子键较为松弛, 动力学过程更为复杂, 解离能 D_e 为 0.3675 eV, 表明该态的键强度相对较弱. 这一结果与文献 [27] 中的计算结果一致.

表 6 中列出了第二解离极限的 8 个束缚态的光谱常数, 这些高激发态的分子表现出独特的光谱特性. 例如, $3^2\Pi_g$ 态和 $3^2\Sigma_g^+$ 态的平衡核间距分别为 0.2896 nm 和 0.3153 nm, 振动频率较低, 表明这些态下分子键相对松弛, 体现了激发态分子的较弱键强度. 而 $2^2\Delta_g$ 和 $2^2\Sigma_g^+$ 态则表现出更紧密的键结构, 特别是 $2^2\Sigma_g^+$ 态的平衡核间距为 0.1760 nm, 振动频率高达 508.01 cm^{-1} , 显示出分子键强度较大, 分子结构较为紧致. 本文计算了这些态的光谱常数, 为进一步理解 O_2^- 分子在高激发态下的动力学行为提供了重要的理论依据.

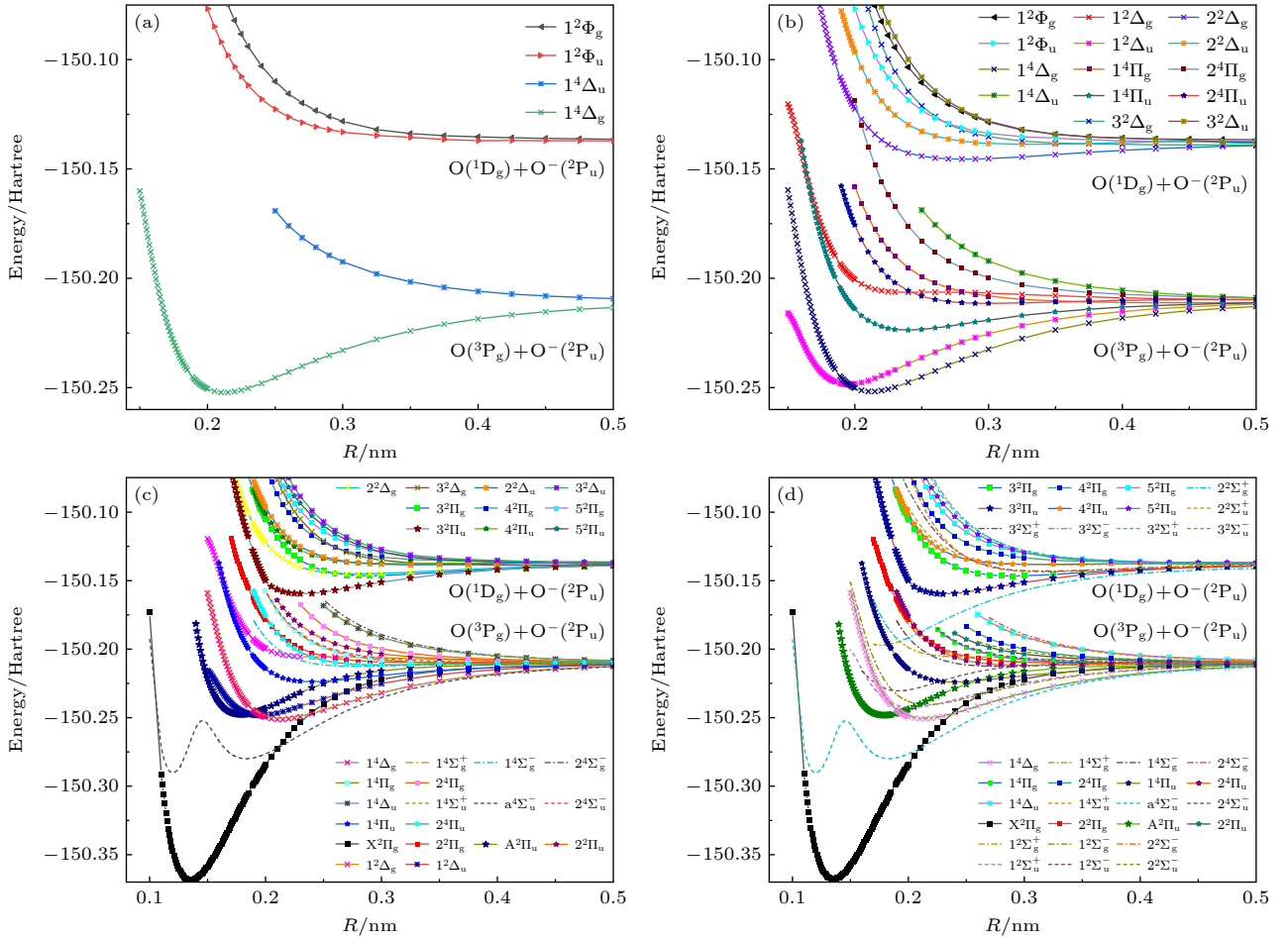
3.2 Ω 态 PECs 及光谱常数

在考虑 SOC 效应后, 第一解离极限 $\text{O}(^3\text{P}_g)+\text{O}^-$ ($^2\text{P}_u$) 分裂为 6 条解离极限: $\text{O}(^3\text{P}_{2g})+\text{O}^- (^2\text{P}_{3/2u})$,

表 6 第二解离极限 8 个束缚态的光谱常数

Table 6. Spectroscopic constants of eight bound states in the second dissociation limit.

	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$\alpha_e/(10^2 \text{ cm}^{-1})$	D_e/eV
$3^2\Pi_g$	48109.82	0.2896	160.7	3.8	0.2508	0.62	0.2048
$2^2\Delta_g$	48397.03	0.2812	131.1	2.2	0.2659	0.59	0.1839
$2^2\Sigma_g^+$	37199.41	0.1760	508.0	5.4	0.6787	1.12	1.5565
$3^2\Sigma_g^+$	48872.32	0.3153	128.7	3.9	0.2115	0.72	0.1573
$3^2\Pi_u$	45234.02	0.2303	296.8	4.9	0.3965	1.01	0.5552
$1^2\Phi_u$	49874.49	0.3158	73.4	5.6	0.2109	1.68	0.0258
$2^2\Delta_u$	49752.52	0.6162	54.6	1.6	0.0554	0.44	0.0290
$3^2\Sigma_u^+$	48753.89	0.3139	135.9	3.9	0.2134	0.67	0.1268

图 4 由 42 个 Λ -S 态产生的 84 个 Ω 态 PECs (a) $\Omega = 7/2$; (b) $\Omega = 5/2$; (c) $\Omega = 3/2$; (d) $\Omega = 1/2$ Fig. 4. Potential energy curves for 84 Ω states generated by 42 Λ -S states: (a) $\Omega = 7/2$; (b) $\Omega = 5/2$; (c) $\Omega = 3/2$; (d) $\Omega = 1/2$.

$O(^3P_{2g})+O(^2P_{1/2u})$, $O(^3P_{1g})+O(^2P_{3/2u})$, $O(^3P_{1g})+O(^2P_{1/2u})$, $O(^3P_{0g})+O(^2P_{3/2u})$, $O(^3P_{0g})+O(^2P_{1/2u})$, 第二解离极限 $O(^1D_g)+O(^2P_u)$ 分裂为 2 条解离极限: $O(^1D_{2g})+O(^2P_{3/2u})$, $O(^1D_{2g})+O(^2P_{1/2u})$. 在 SOC 效应的影响下, 共产生了 84 个与这 8 条解离极限相关的 Ω 态. 对这 84 个 Ω 态的 PECs 进行系统计算, 涵盖 42 个 Λ -S 态分裂出的所有 Ω 态. 图 4

展示了不同 Ω 态的 PECs, 分别为 (a) $\Omega = 7/2$, (b) $\Omega = 5/2$, (c) $\Omega = 3/2$ 和 (d) $\Omega = 1/2$. 此外, 图 5 展示了由四重 Π 态分裂出 $\Omega = -1/2$ 的 PECs. 表 7 为第一解离极限下 5 个 Π 态分裂出的 16 个 Ω 态的光谱常数, 基态 $X^2\Pi_g$ 分裂为 $X^2\Pi_{g,3/2}$ 与 $X^2\Pi_{g,1/2}$, 平衡核间距均为 0.135 nm, 分裂能为 166.72 cm^{-1} . 这两个态的光谱常数与未分裂前的

$X^2\Pi_g$ 态保持高度一致, 验证了其深势阱特性. $A^2\Pi_u$ 态, 分裂后的两个 Ω 态 $A^2\Pi_{u, 1/2}$ 与 $A^2\Pi_{u, 3/2}$ 之间的分裂能为 122.22 cm^{-1} , 平衡核间距和振动频率几乎相同, 且与 $A^2\Pi_u$ 态相比, 平衡核间距仅相差 0.002 nm . 与文献 [27] 中的结果相比, 激发能和振动频率的差异分别为 282.96 cm^{-1} 和 3.46 cm^{-1} , 进

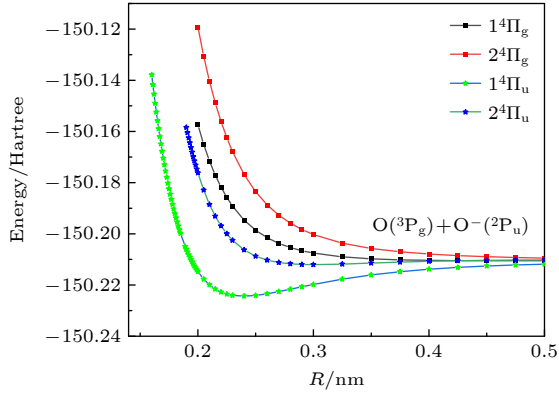


图 5 由 4 重 Π 态产生的 4 个 Ω 态的 PECs ($\Omega = -1/2$)

Fig. 5. Potential energy curves for 4 Ω states generated by quadruple Π state ($\Omega = -1/2$).

一步验证了本文的计算精度. 四重 Π 态中, $1^4\Pi_g$ 及 $1^4\Pi_u$ 态的相邻 Ω 态分裂较小, 约为 50 cm^{-1} . 此外, $1^4\Pi_u$ 态的 $\Omega = 5/2, 3/2, 1/2$ 和 $-1/2$ 的势阱非常浅, 振动能级较少, 导致振动频率的误差较大. 而 $1^4\Pi_u$ 态的 Ω 态分裂较小, 光谱常数与文献 [27] 结果符合良好. 对于 $2^4\Pi_u$ 态, $\Omega = -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$ 的 PECs 也出现浅势阱, 这导致拟合得到的光谱常数 R_e 与 ω_e 与文献 [27] 存在一定差异.

表 8 给出了第一解离极限下由 5 个 Δ 态产生的 6 个 Ω 态的光谱常数, 重点分析了 SOC 效应对这些态的影响. $1^2\Delta_u$ 分裂为两个 Ω 态, $1^2\Delta_{u, 5/2}$ 和 $1^2\Delta_{u, 3/2}$, 分裂能仅为 12 cm^{-1} , 表明 SOC 对该态的影响极为微弱. 这与强束缚态的特性一致, 表现出势阱较深, 结构稳定. 因此, 光谱常数与文献 [27] 保持高度一致. 相较之下, $1^4\Delta_g$ 分裂为 4 个 Ω 态, $1^4\Delta_{g, 7/2}$, $1^4\Delta_{g, 5/2}$, $1^4\Delta_{g, 3/2}$ 和 $1^4\Delta_{g, 1/2}$, 相邻 Ω 态之间的分裂能量为 90 cm^{-1} , 表明 SOC 在该态下虽略有影响, 但相对较小. 该态同样属于强束缚态, Ω 态的光谱常数与文献 [27] 结果保持良好一致.

表 7 由 O_2^- 第一解离极限 5 个 Π 态产生的 16 个 Ω 态的光谱常数

Table 7. Spectroscopic constants of the 16 Ω states generated by the 5 Π states in the first dissociation limit of the O_2^- .

		T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	D_e/eV
$X^2\Pi_{g, 3/2}$	本文	0	0.1354	1083.07	1.1471	4.2520
	Cal. [27]	0	0.1353	1123.34	—	4.2663
$X^2\Pi_{g, 1/2}$	本文	166.72	0.1353	1078.97	1.1481	4.2405
	Cal. [27]	154.29	0.1353	1093.64	—	4.2485
$A^2\Pi_{u, 1/2}$	本文	26008.90	0.1810	547.04	0.6412	1.0273
	Cal. [27]	25725.94	0.1785	550.50	—	0.9681
$A^2\Pi_{u, 3/2}$	本文	26131.12	0.1811	547.20	0.6410	1.0213
	Cal. [27]	25844.45	0.1785	551.40	—	0.9754
$1^4\Pi_{g, 5/2}$	本文	33938.02	0.4862	16.80	0.0889	0.0121
	Cal. [27]	34153.98	0.4573	52.43	—	0.0135
$1^4\Pi_{g, 3/2}$	本文	33985.59	0.4860	16.45	0.0890	0.0122
	Cal. [27]	34217.41	0.4580	50.49	—	0.0136
$1^4\Pi_{g, 1/2}$	本文	34033.17	0.4815	19.32	0.0907	0.0122
	Cal. [27]	34255.16	0.4584	50.87	—	0.0134
$1^4\Pi_{g, -1/2}$	本文	34080.74	0.4814	19.09	0.0907	0.0122
	Cal. [27]	34267.45	0.4586	52.36	—	0.0135
$1^4\Pi_{u, -1/2}$	本文	31043.47	0.2408	233.14	0.3627	0.3399
	Cal. [27]	31224.44	0.2388	240.87	—	0.3844
$1^4\Pi_{u, 1/2}$	本文	31092.18	0.2408	233.09	0.3626	0.3397
	Cal. [27]	31273.82	0.2388	240.29	—	0.3820
$1^4\Pi_{u, 3/2}$	本文	31140.89	0.2408	233.05	0.3626	0.3396
	Cal. [27]	31322.32	0.2384	237.18	—	0.3808
$1^4\Pi_{u, 5/2}$	本文	31189.60	0.2408	233.00	0.3626	0.3395
	Cal. [27]	31371.48	0.2384	237.23	—	0.3799

表 7 (续) 由 O_2^- 第一解离极限 5 个 Π 态产生的 16 个 Ω 态的光谱常数Table 7 (continued). Spectroscopic constants of the 16 Ω states generated by the 5 Π states in the first dissociation limit of the O_2^- .

		T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	D_e/eV
$2^4\Pi_u, -1/2$	本文	33993.00	0.3019	92.79	0.2306	0.0484
	Cal. ^[27]	33933.85	0.4765	151.63	—	0.0442
$2^4\Pi_u, 1/2$	本文	34036.11	0.3096	88.01	0.2194	0.0485
	Cal. ^[27]	33946.63	0.4786	150.73	—	0.0432
$2^4\Pi_u, 3/2$	本文	34079.23	0.3031	93.86	0.2289	0.0434
	Cal. ^[27]	33967.94	0.4774	153.22	—	0.0438
$2^4\Pi_u, 5/2$	本文	34122.35	0.3030	93.97	0.2289	0.0432
	Cal. ^[27]	34000.35	0.4769	149.84	—	0.0445

表 8 由 O_2^- 第一解离极限 5 个 Δ 态产生的 6 个 Ω 态的光谱常数Table 8. Spectroscopic constants of the six Ω states generated by the five Δ states in the first dissociation limit of the O_2^- .

		T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	D_e/eV
$1^2\Delta_u, 5/2$	本文	26005.19	0.1960	414.18	0.5471	1.0476
	Cal. ^[27]	25820.31	0.1948	426.27	—	1.0660
$1^2\Delta_u, 3/2$	本文	26017.40	0.1960	414.32	0.5472	1.0525
	Cal. ^[27]	25894.06	0.1943	423.62	—	1.0613
$1^4\Delta_g, 7/2$	本文	25190.59	0.2129	388.26	0.4636	1.1344
	Cal. ^[27]	25013.30	0.2125	397.39	—	1.1184
$1^4\Delta_g, 5/2$	本文	25281.54	0.2127	387.98	0.4647	1.1345
	Cal. ^[27]	25091.22	0.2126	397.31	—	1.1146
$1^4\Delta_g, 3/2$	本文	25372.49	0.2129	390.39	0.4640	1.1345
	Cal. ^[27]	25211.93	0.2125	395.57	—	1.1133
$1^4\Delta_g, 1/2$	本文	25463.44	0.2127	388.44	0.4647	1.1346
	Cal. ^[27]	25290.28	0.2126	393.75	—	1.1115

表 9 由 O_2^- 第二解离极限 4 个 Λ -S 态产生的 8 个 Ω 态的光谱常数Table 9. Spectroscopic constants of the eight Ω states generated by the four Λ -S states in the second dissociation limit of the O_2^- .

	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	D_e/eV
$3^2\Pi_g, 1/2$	48084.30	0.2916	155.27	0.2472	0.1952
$3^2\Pi_g, 3/2$	48109.85	0.2907	158.14	0.2487	0.2017
$3^2\Pi_u, 1/2$	45212.53	0.2316	291.66	0.3920	0.5514
$3^2\Pi_u, 3/2$	45226.50	0.2319	291.93	0.3910	0.5587
$1^2\Phi_u, 5/2$	49926.23	0.3158	73.24	0.2108	0.0257
$1^2\Phi_u, 7/2$	50055.56	0.3156	73.49	0.2111	0.0259
$2^2\Delta_g, 3/2$	48942.47	0.2841	126.81	0.2605	0.1671
$2^2\Delta_g, 5/2$	48997.29	0.2814	130.77	0.2655	0.1672

表 9 提供了第二解离极限下, 由 4 个 Λ -S 态产生的 8 个束缚 Ω 态的光谱常数, 这些结果填补了之前文献中的空白. 通过 SOC 的影响, 分析了这些态的分裂及其光谱特性. $3^2\Pi_g$ 态分裂为 $3^2\Pi_g, 1/2$ 及 $3^2\Pi_g, 3/2$, 分裂能仅为 25.55 cm^{-1} , 两态的平衡核间距相近, 分别为 0.2916 nm 和 0.2907 nm , 显示

出 SOC 对该态的影响相对较小. 这一点从解离能 D_e 的变化可以看出, 相较于 $3^2\Pi_g$ 态, 两个 Ω 态的解离能分别减少了 77.42 cm^{-1} 和 25 cm^{-1} , 表明虽然存在分裂, 但对该态的整体束缚特性影响不大. 在 $3^2\Pi_u$ 态中, 分裂后 $3^2\Pi_u, 1/2$ 和 $3^2\Pi_u, 3/2$ 态的分裂能为 13.97 cm^{-1} , 且平衡核间距几乎相同 (分别为

0.2316 nm 和 0.2319 nm), 振动频率也非常接近, 分别为 291.66 cm^{-1} 和 291.92 cm^{-1} . 这样的分裂能和频率差异显示该态也受 SOC 影响较小, 光谱特性基本保持一致. 相比之下, $1^2\Phi_u$ 态的分裂较为显著, $1^2\Phi_{u,5/2}$ 和 $1^2\Phi_{u,7/2}$ 态的分裂能高达 129.33 cm^{-1} , 显示出 SOC 对该态的影响较大. 然而, 尽管存在如此大的分裂, 两态的光谱常数与未分裂前的 $1^2\Phi_u$ 态仍然基本一致, 说明其 SOC 影响主要体现在分裂能上, 而对其他光谱特性影响较小. $2^2\Delta_g$ 态中, 分裂后的 $2^2\Delta_{g,5/2}$ 和 $2^2\Delta_{g,3/2}$ 的分裂能为 55 cm^{-1} , 两态的解离能也几乎相同, 进一步验证了该态受 SOC 影响的稳定性.

上述计算结果表明, 考虑 SOC 效应后, 系统总能量有所降低, 但对大多数电子态的 PECs 形状和电子轨道分布影响不显著, 仅在能量上有所修正. 具体而言, SOC 引起的能量降低是态依赖的, 对某些特定电子态影响更为明显, 尤其是具有较高轨道角动量 (Λ 值较大), 例如 $1^2\Phi_u$ 态和 $1^4\Delta_g$ 态. 对于这些态, SOC 效应导致显著的能级分裂和能量降低, 但除激发能 (T_e) 有轻微变化外, 其他光谱常数几乎不受影响. 这表明 SOC 效应主要体现在能量校正上, 而不会导致电子轨道结构发生实质性改变, 这与文献 [27] 的研究结果一致.

4 结 论

本文采用高精度的 MRCI+ Q 方法, 系统地计算并分析了 O_2^- 在第二解离极限下的电子态, 特别是由 Λ -S 态分裂产生的 Ω 态的光谱常数. 提供了这些态的详细光谱数据, 包括激发能 (T_e)、平衡核间距 (R_e)、振动频率 (ω_e)、转动常数 (B_e) 和解离能 (D_e), 并深入探讨了它们的束缚能和能级分裂特性. 计算结果显示, SOC 效应对不同电子态的影响具有显著差异. 对于 $3^2\Pi_g$ 和 $3^2\Pi_u$ 等态, 分裂能较小, 表明 SOC 对这些态的影响有限; 而对于 $1^2\Phi_u$ 态, 分裂能较大, 体现出更强的 SOC 效应. 尽管部分电子态的能量分裂较为显著, 但其光谱常数如平衡核间距和振动频率与未考虑 SOC 时基本一致, 表明 SOC 主要影响能级位置, 对分子结构参数的影响较小. 此外, 对 $a^4\Sigma_u^-$ 态采用不同基组进行计算, 证实了 $a^4\Sigma_u^-$ 态的双势阱形成确实源于与 $2^4\Sigma_u^-$ 态的避免交叉影响, 并发现基组大小会直接影响 $a^4\Sigma_u^-$ 态首个势阱的深度. 本研究的结果为深

入理解 O_2^- 在低激发态下的电子结构和光谱性质提供了新的理论依据, 丰富了对 O_2^- 复杂电子结构的认知. 同时, 本文的数据和分析为后续实验验证这些电子态的光谱特性提供了重要参考, 有助于推进大气化学、等离子体物理和分子光谱学等领域的研究.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00076> 中访问获取.

参考文献

- [1] Burch D S, Smith S J, Branscomb L M 1958 *Phys. Rev.* **112** 171
- [2] Celotta R J, Bennett R A, Hall J L, Siegel M W, Levine J 1972 *Phys. Rev. A* **6** 631
- [3] Reid G C 1976 *Adv. At. Mol. Phys.* **12** 375
- [4] Travers M J, Cowles D C, Ellison G B 1989 *Chem. Phys. Lett.* **164** 449
- [5] Ewig C S, Tellinghuisen J 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 1097
- [6] Lavrich D J, Buntine M A, Serxner D, Johnson M A 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 5910
- [7] Karpinska B, Foyer C H, Mhamdi A 2024 *J. Exp. Bot.* **75** 4599
- [8] Guo J L, Li C Y, Hu C F, Shen Y N 2014 *Chemistry* **77** 146 (in Chinese) [郭金玲, 李常燕, 胡长峰, 沈岳年 2014 化学通报 **77** 146]
- [9] Dai Y J, Zhao L 2024 *Sci. Technol. Food Ind.* **45** 388 (in Chinese) [戴一佳, 赵亮 2024 食品工业科技 **45** 388]
- [10] Wang Z F, Dai H, Gao Y X, Li Z, Du S Y 2024 *J. South. Agric.* **55** 578 (in Chinese) [王兆丰, 代华, 高义霞, 李昭, 杜石勇 2024 南方农业学报 **55** 578]
- [11] Wen X F 2019 *M. S. Thesis* (Hebei: Hebei University of Science and Technology) (in Chinese) [温晓芳 2019 硕士学位论文 (河北: 河北科技大学)]
- [12] Wang Q Q, Wu S P, Yang J H, Li J, Sun X Y, Yang T T, Mao G J 2024 *Microchem. J.* **200** 110288
- [13] Neuman E W 1934 *J. Chem. Phys.* **2** 31
- [14] Land J E, Raith W 1974 *Phys. Rev. A* **9** 1592
- [15] Rolfe J 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 2463
- [16] Chen E S, Wentworth W E, Chen E C M 2002 *J. Mol. Struct.* **606** 1
- [17] Dinu L, Groenenboom G C, van der Zande W J 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 8864
- [18] Das G, Zemke W T, Stwalley W C 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 2327
- [19] Michels H H 1981 *Adv. Chem. Phys.* (John Wiley & Sons, Ltd) pp225–340
- [20] Børve K J, Siegbahn P E M 1990 *Theor. Chim. Acta* **77** 409
- [21] Nakatsuji H, Nakai H 1992 *Chem. Phys. Lett.* **197** 339
- [22] González-Luque R, Merchán M, Fülischer M P, Roos B O 1993 *Chem. Phys. Lett.* **204** 323
- [23] Chandrasekhar C A, Griffith K S, Gellene G I 1996 *Int. J. Quantum Chem.* **58** 29
- [24] Sordo J A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 1974

- [25] Bruna P J, Grein F 1999 *Mol. Phys.* **97** 321
- [26] Stampfuß P, Wenzel W 2003 *Chem. Phys. Lett.* **370** 478
- [27] Liu H, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2016 *Mol. Phys.* **114** 3150
- [28] Wang Q X, Wang Y M, Ma R, Yan B 2019 *Chin. Phys. B* **28** 073101
- [29] Kreplin D A, Knowles P J, Werner H J 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 194106
- [30] Knowles P J, Werner H J 1992 *Theor. Chim. Acta* **84** 95
- [31] Werner H J, Knowles P J, Manby F R, Black J A, Doll K, Heßelmann A, Kats D, Köhn A, Korona T, Kreplin D A, Ma Q, Miller T F, Mitrushchenkov A, Peterson K A, Polyak I, Rauhut G, Sibaev M 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 144107
- [32] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels as Derived From the Analyses of Optical Spectra: Volume I. 1H to 23V* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology)
- [33] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **186** 167
- [34] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. 4) (New York: Springer) pp15–716
- [35] Ervin K M, Anusiewicz I, Skurski P, Simons J, Lineberger W C 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 8521
- [36] Das G, Wahl A C, Zemke W T, Stwalley W C 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 4252
- [37] Schiedt J, Weinkauff R 1999 *Rev. Sci. Instrum.* **70** 2277

DATA PAPERS

Calculation of O_2^- spectroscopic constants with spin-orbit coupling*

LIU Mingjie¹⁾ TIAN Yali¹⁾²⁾ WANG Yu¹⁾ LI Xiaoxiao¹⁾ HE Xiaohu¹⁾
GONG Ting¹⁾ SUN Xiaocong¹⁾ GUO Guqing¹⁾
QIU Xuanbing¹⁾ LI Chuanliang^{1)†}

1) (*Shanxi Province Engineering Research Center of Precision Measurement and Online Detection Equipment, School of Applied Science, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

(Received 14 October 2024; revised manuscript received 28 November 2024)

Abstract

A comprehensive theoretical study on the low-energy electronic states of superoxide anion (O_2^-) is carried out, focusing on the influence of spin-orbit coupling (SOC) on these states. Utilizing the complete active space self-consistent field (CASSCF) method combined with the multireference configuration interaction method with Davidson correction (MRCI+ Q) and employing the aug-cc-pV5Z-dk basis set that includes Douglas-Kroll relativistic corrections, the electron correlation and relativistic effects are accurately considered in this work. This work concentrates on the first and second dissociation limits of O_2^- , calculating the potential energy curves (PECs) and spectroscopic constants of 42 Λ -S states. After introducing SOC, 84 Ω states are obtained through splitting, and their PECs and spectroscopic constants are calculated. Detailed data of the electronic states related to the second dissociation limit are provided. The results show excellent agreement with those in the existing literature, thus validating the reliability of the method. This work confirms through calculations with different basis sets that the double-well structure of the $a^4\Sigma_u^-$ state originates from avoiding crossing with the $2^4\Sigma_u^-$ state, and finds that the size of the basis set can significantly affect the depth of its potential well. After considering SOC, the total energy of the system decreases, especially for the states with high orbital angular momentum (such as the $1^2\Phi_u$ and $1^4\Delta_g$ states), leading to energy level splitting and energy reduction, while other spectroscopic constants remain essentially unchanged. These findings provide valuable theoretical insights into the electronic structure and spectroscopic properties of O_2^- , present important reference data for future research in fields such as atmospheric chemistry, plasma physics, and molecular spectroscopy. The datasets provided in this work are available from <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00076>.

Keywords: O_2^- , MRCI+ Q , spin-orbit coupling, spectroscopic constants

PACS: 31.15.A-, 31.15.aj

DOI: 10.7498/aps.74.20241435

CSTR: 32037.14.aps.74.20241435

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2023YFF0718100), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62475182, 52076145, 12304403), the Special Fund for Science and Technology Innovation Teams of Shanxi Province, China (Grant No. 202304051001034), the Key Research and Development Program of Shanxi Province, China (Grant No. 202302150101006), the Fundamental Research Program of Shanxi Province, China (Grant Nos. 202303021221147, 202203021222204), and the Program of State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, China (Grant No. KF202305).

† Corresponding author. E-mail: clli@tyust.edu.cn

含自旋-轨道耦合的 O_2^- 光谱常数计算

刘铭婕 田亚莉 王瑜 李晓筱 和小虎 宫廷 孙小聪 郭古青 邱选兵 李传亮

Calculation of O_2^- spectroscopic constants with spin-orbit coupling

LIU Mingjie TIAN Yali WANG Yu LI Xiaoxiao HE Xiaohu GONG Ting SUN Xiaocong GUO Guqing QIU Xuanbing LI Chuanliang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 023101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241435

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241435>

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

分子离子, 和态的不透明度

Molecular opacities of $A^2\Pi_u$ and states of nitrogen cation

物理学报. 2022, 71(19): 193101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220734>

一维对称非厄米自旋轨道耦合Su-Schrieffer-Heeger模型的拓扑性质

Topological properties of the one-dimensional γ -symmetric non-Hermitian spin-orbit-coupled Su-Schrieffer-Heeger model

物理学报. 2022, 71(17): 177302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220796>

氮气分子电子态的不透明度

Opacities of electronic states for nitrogen molecule

物理学报. 2022, 71(14): 143102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220043>

AlH分子10个 Λ -S态和26个 Ω 态光谱性质的理论研究

Theoretical study on spectroscopic properties of 10 Λ -S and 26 Ω states for AlH molecule

物理学报. 2023, 72(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230615>

BH分子8个 Λ -S态和23个 Ω 态光谱性质的理论研究

Theoretical study on spectroscopic properties of 8 Λ -S and 23 Ω states for BH molecule

物理学报. 2022, 71(10): 103101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220038>

$SiH^+(X^1\Sigma^+)$ 的势能曲线、光谱常数、振转能级和自旋-轨道耦合理论研究

Accurate theoretical study of potential energy curves, spectroscopic parameters, vibrational energy levels and spin-orbit coupling interaction on $SiH^+(X^1\Sigma^+)$ ion

物理学报. 2021, 70(15): 153301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210450>