

УДК 539.194+544.182.5

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЫ ${}^7\text{LiH}$ В МЕТОДЕ CASCCSD

© 2010 Т. А. Клименко, В. В. Иванов

Методом мультиреференсной теории связанных кластеров в полном активном пространстве молекулярных орбиталей, проведены расчеты поверхностей потенциальных энергий молекулы ${}^7\text{LiH}$ в основном $X^1\Sigma^+$ и первом возбужденном состоянии $A^1\Sigma^+$. Проанализированы экспериментальные и теоретические методы расчета спектроскопических констант и значений энергий колебательных термов.

Ключевые слова: теория связанных кластеров, поверхность потенциальной энергии, спектроскопические константы, гидрид лития.

Введение

Гидрид лития, как простейшая гетерополярная двухатомная молекулярная система, находится в центре внимания теоретического и спектрального исследования с 1930-х годов. Так, среди многочисленных научных публикаций, посвященных изучению гидридов щелочных металлов, значительную часть занимают работы, связанные с изучением специфических явлений в молекуле LiH . Например, анализ эффектов неадиабатичности, работы по исследованию нарушения квазиклассического приближения в методе Ридберга-Клейна-Риса (RKR), в особенности, в области диссоциации молекулы и в слабосвязанных состояниях [1].

Простая электронная структура LiH позволяет объяснить специфические эффекты, возникающие в молекуле. В результате ион - ковалентного квазипересечения поверхностей потенциальных энергий (ППЭ) основного $X^1\Sigma^+$ и первого возбужденного $A^1\Sigma^+$ состояний, характер A состояния меняется. По Малликену [2], X состояние характеризуется преимущественно ионной конфигурацией Li^+H вблизи равновесной межъядерной геометрии, тогда как для A состояния, конфигурация Li^+H преобладает на больших межъядерных расстояниях. Как следствие, на ППЭ A состояния явно выражены плоский минимум и значительная ангармоничность (Рис. 1). Константа ангармонизма $\omega_e x_e$ ($A^1\Sigma^+$) принимает отрицательное значение (см. раздел «Результаты и обсуждение»), а первые уровни колебательной энергии располагаются более плотно по мере увеличения колебательного квантового числа. Подобные аномалии ППЭ первого возбужденного состояния характерны для всех щелочных гидридов [1], поэтому эти молекулы, в особенности LiH , интересны в плане экспериментального и теоретического изучения.

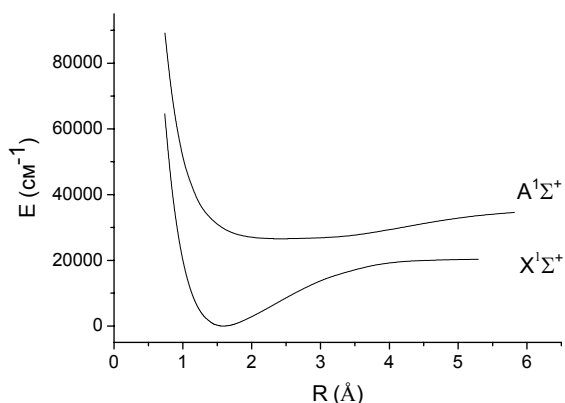


Рис. 1. CASCCSD потенциальные кривые основного и первого возбужденного состояний молекулы ${}^7\text{LiH}$

С теоретической точки зрения, четырехэлектронное строение молекулы LiH , делает ее идеальной тестовой системой для реализации различных квантовых методов, вплоть до полного конфигурационного взаимодействия (*Full configuration interaction, FCI*). Вместе с тем, в электронном строении LiH проявляются свойства более сложных систем, например, значительные

корреляционные эффекты, связанные с трехкратно и четырехкратно возбужденными электронными конфигурациями. Поэтому изучением LiH занимались и на полуэмпирическом, и на неэмпирическом уровне. На сегодняшний момент известно, что для получения количественно достоверных спектроскопических данных, необходимо провести расчет ППЭ на всем диапазоне межъядерных расстояний, включая разрыв химической связи, в многоконfigurационном или мультиреференсном (*Multireference, MR*) приближениях. Поскольку только в таких расчетах в расширенном базисе атомных орбиталей (АО), например, *cc-pVXZ*, $X=D, T, Q$ [3], в полной мере учитываются эффекты динамической и нединамической корреляции электронов. Мы лишь кратко коснемся некоторых работ, которые посвящены высоко коррелированным методам расчета ППЭ и энергетике колебаний.

Еще 30 лет назад молекулу LiH назвали «рабочей станцией теоретической химии», тогда же появились первые расчетные работы Партриджа и Лангхоффа [4], в которых представлены MCSCF-CI расчеты потенциальных кривых основного состояния LiH в слейтеровском базисе АО; их ППЭ до сих пор приводят для сравнения. В то же время проводились расчеты ППЭ с АО гауссова типа [5]. Позже, появились расчеты адиабатических и диабатических ППЭ LiH, с применением неэпирического псевдопотенциала для описания остовых электронов и полным CI учетом валентных электронов [6].

В теории связанных кластеров (*Coupled Cluster, CC*), первые расчеты ППЭ LiH были проведены в работах Дикстра [7,8] в однодетерминантном (*Single reference, SR*) приближении с учетом однократных и двукратных возбуждений, с использованием орбиталей Бракнера (SR CCSD/BO). Результаты MR расчета связанных кластеров (MR CCSD) впервые представлены в работах Балкова [9]. Но ни в этих, ни в последующих работах не приводится полный анализ колебательных параметров, т.е. таких величин, которые напрямую зависят от точности вычислений ППЭ.

Анализ колебательных параметров является мощным инструментом для качественной и количественной оценки точности расчета ППЭ. При обработке данных, имеющихся в [4-6, 8] высокоточных расчетов, оказалось, что ошибка в значениях вибронных термов стремительно растет с увеличением колебательного квантового числа [10]. По этой причине, во многих расчетных работах, в том числе и в упомянутых выше, проводится анализ только низших колебательных уровней. Для описания же процессов разрыва и образования химической связи, ключевую роль играет многоконfigurационное представление волновой функции. И в решении данной колебательной задачи, методы теории связанных кластеров играют ведущую роль. Детальный обзор и сравнительный анализ колебательных параметров для известных методов CC представлен в работе Палдуса [10]. Нас в первую очередь интересовало сопоставление результатов CC, полученных в MR методе Палдуса с нашими MR расчетами. В данной работе, мы представляем результаты, полученные в мультиреференсном методе связанных кластеров, в полном активном пространстве (CASCCSD) [11-13]. Метод CASCCSD разработан в нашей группе и реализован как дополнительный модуль к широко известному программному комплексу GAMESS [14]. Метод CASCCSD позволяет с высокой точностью рассчитывать ППЭ основного и возбужденных состояний малых молекул на всем диапазоне межъядерных значений. Поскольку расчет ППЭ возбужденных состояний молекул имеет некоторые особенности [13], в этом случае, мы обозначаем наш метод как XCASCCSD.

Расчетная схема метода CASCCSD

Методы теории связанных кластеров основаны на экспоненциальном представлении волновой функции (CC *ansatz*). Классическая волновая функция метода CC в однодетерминантном приближении с учетом однократных и двукратных возбуждений имеет вид:

$$|\Psi_{SRCCSD}\rangle = \exp(\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2)|0\rangle, \quad (1)$$

где операторы \mathbf{T}_1 и \mathbf{T}_2 строят суперпозиции однократных и двукратных возбуждений относительно одного хартри-фоковского детерминанта $|0\rangle$. Прямое обобщение (1) для многоконfigurационного представления волновой функции, приводит к выражению:

$$|\Psi_{MRCCSD}\rangle = \sum_{I=1,M} \exp(\mathbf{T}_1^{(I)} + \mathbf{T}_2^{(I)})|\Phi_I\rangle, \quad (2)$$

где набор детерминантов $|\Phi_I\rangle$, формирует референсное пространство размерностью M (модельное пространство референсных детерминантов), а операторы $T_1^{(I)}$ и $T_2^{(I)}$ строят суперпозиции однократных и двукратных возбуждений относительно каждого референсного детерминанта модельного пространства. Существует несколько подходов к выбору модельного пространства. В наших расчетах, весь набор молекулярных орбиталей (МО) делится на неактивные (остовные, вакантные) и активные (высшие занятые и нижайшие вакантные МО) (Рис. 2). В качестве референсных выступают только те детерминанты, для которых остовные МО двукратно заняты, а активные МО заселены всеми возможными способами. Сформированное таким образом модельное пространство является полным и называется «активным» (*Complete Active Space, CAS*).

Поскольку в молекуле LiH одна одинарная связь, то многоконфигурационные эффекты в области диссоциации ППЭ, возникают за счет орбитального вырождения связующей 2σ и разрыхляющей $3\sigma^*$ МО. Поэтому в расчетах мы используем только четырехмерное модельное пространство, образующееся за счет распределения двух электронов среди этих двух активных орбиталей (2,2). Активное пространство референсных детерминантов (2,2) охватывает основной детерминант Хартри-Фока $|\alpha\rangle$, две однократно возбужденные, вырожденные конфигурации $|\beta\rangle$, $|\beta'\rangle$ и один двукратно возбужденный детерминант $|\delta\rangle$ (Рис. 2).

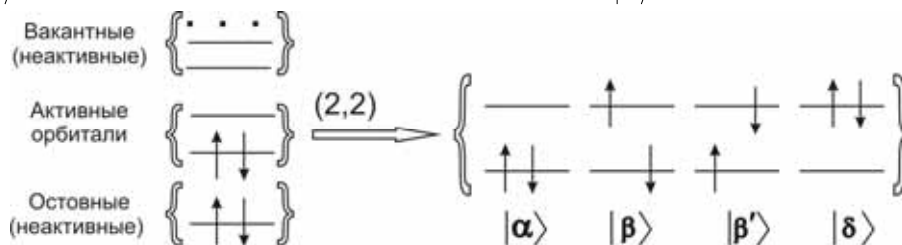


Рис. 2. Активное пространство МО LiH для расчета Σ^+ состояний

Построение волновой функции в методе CASCCSD, заключается в том, что из четырех референсных детерминантов (Рис. 2) мы выбираем только один (в зависимости от целевого состояния) – «формально референсный детерминант» – $|0\rangle$. Такой детерминант обычно дает максимальный вклад в точную волновую функцию. Далее, однократные и двукратные возбуждения относительно всех четырех референсных детерминантов формируются как возбуждения высшей кратности относительно этого «формально референсного детерминанта» $|0\rangle$. Таким образом, общая волновая функция CAS(2,2)CCSD записывается в виде:

$$|\Psi_{CAS(2,2)CCSD}\rangle = \exp(T_1 + T_2)(I + C_1 + C_2)|0\rangle. \quad (3)$$

Здесь, операторы C_1 и C_2 генерируют распределение электронов среди активных орбиталей (формируют суперпозиции референсных детерминантов), а операторы T_1 и T_2 строят суперпозиции однократных и двукратных возбуждений соответственно относительно всех референсных детерминантов. Конкретный выбор «формально референсного детерминанта» $|0\rangle$ из набора детерминантов: $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$, $|\beta'\rangle$ и $|\delta\rangle$ был сделан нами исходя из предварительного расчета мультиреференсным методом конфигурационного взаимодействия (один из вариантов реализован в GAMESS [14]). Как отмечалось выше, вклад «формально референсного детерминанта» $|0\rangle$ (φ_1) в общую волновую функцию CASCCSD (4) должен быть максимальным:

$$|\Psi_{CAS(2,2)CCSD}\rangle \approx \varphi_1|\alpha\rangle + \varphi_2|\beta\rangle + \varphi_3|\beta'\rangle + \varphi_4|\delta\rangle. \quad (4)$$

Анализ результирующих волновых функций CASCCSD для основного и первого возбужденного состояний подтвердил корректность нашего выбора $|0\rangle$. Следует отметить, что структура волновой функции принципиально меняется в процессе растяжения химической связи. На

рис. 3 представлена зависимость вкладов доминирующих конфигураций на всем диапазоне межъядерных расстояний (R) для основного $X^1\Sigma^+$ и первого возбужденного $A^1\Sigma^+$ состояний молекулы LiH.

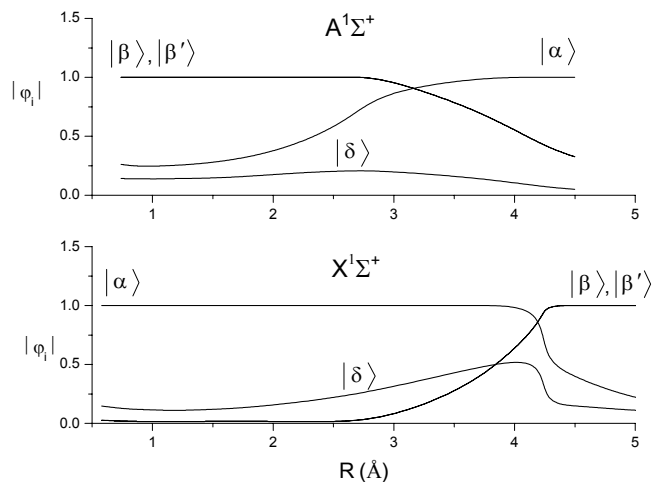


Рис. 3. Вклады референсных детерминантов $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$, $|\beta'\rangle$ и $|\delta\rangle$ в общую волновую функцию CASCCSD в расчетах Σ^+ состояний

При расчете ППЭ основного состояния ($X^1\Sigma^+$) в широком интервале межъядерных расстояний, вплоть до 4 Å, в качестве $|0\rangle$ выступает детерминант $|\alpha\rangle$. При увеличении межъядерного расстояния $R > 4$ Å доминирующим детерминантом оказывается детерминант $|\beta\rangle$ (или $|\beta'\rangle$). В расчетах возбужденного состояния ($A^1\Sigma^+$) ситуация противоположная. Для малых расстояний, «формально референсный детерминант» $|0\rangle = |\beta\rangle = |\beta'\rangle$. При $R > 3.5$ Å найдено, что $|0\rangle = |\alpha\rangle$.

Анализ колебательных параметров

Выражение для энергии колебательных уровней, представляют в виде разложения в ряд по соответствующим коэффициентам Данхема Y_{ij} [15]:

$$G(v) = \sum_i \sum_j Y_{ij} h \left(v + \frac{1}{2} \right)^i J^j (J + 1)^j, \quad (5)$$

где v – квантовое число колебания, J – квантовое число вращения, i и j – степенные коэффициенты разложения, $h = 1$, постоянная Планка в атомной системе единиц¹.

Спектроскопические константы, полученные при обработке экспериментальных данных или же данных *ab initio*, принято выражать через соответствующие коэффициенты Данхема Y_{ij} . Однако, «экспериментальные» параметры Данхема существенно зависят от многих факторов, в частности, от способа построения квазиклассического метода обработки экспериментальных данных. Известны квазиклассические методы RKR, Вентзеля-Крамерса-Бриллюэна (WKB), приближение обратных возмущений (Inverted Perturbation Approach, IPA). Следует заметить, что в современной литературе принято различать коэффициенты Данхема в зависимости от

¹ Здесь, и далее в расчетах, применяется атомная система единиц:

Единицы измерения энергии, см^{-1} , эВ: $1 \text{ a.e.} = 219474.6313705(15) \text{ см}^{-1}$, $1 \text{ эВ} = 8065.54445(69) \text{ см}^{-1}$.

Единицы измерения длины, Å: $1 \text{ a.e.} = 0.5291772108(18) \text{ Å}$.

Приведенная масса ${}^7\text{LiH}$ рассчитана относительно массы μ (${}^{12}\text{C}$), $\mu(\text{LiH}) = 1606.39892 \text{ a.e.}$

Значения фундаментальных констант можно найти в таблицах CODATA [16].

способа решения соответствующих квазиклассических уравнений. Коэффициенты Данхема первого порядка записываются как $Y_{ij}^{(0)}$, в отличие от общепринятых Y_{ij} . К сожалению, верхний индекс (0) часто не указывают. Разница между этими коэффициентами становится понятной, если каждый коэффициент Данхема представить как сумму:

$$Y_{ij} = Y_{ij}^{(0)} + Y_{ij}^{(1)} + Y_{ij}^{(2)} + Y_{ij}^{(3)} + \dots \quad (6)$$

Вклады высших порядков в разложении (6) постепенно уменьшаются, при условии соблюдения адиабатичности. Детальный анализ (6) проведен в работе [1], где в частности отмечается, что только коэффициенты Данхема первого порядка $Y_{ij}^{(0)}$ соответствуют спектроскопическим константам. А именно, фундаментальная частота колебания $\omega_e = Y_{10}^{(0)}$, константа ангармонизма первого порядка $\omega_e \chi_e = -Y_{20}^{(0)}$, вращательная постоянная $B_e = Y_{01}^{(0)}$, константа колебательно-вращательного взаимодействия $\alpha_e = Y_{11}^{(0)}$, константа центрифугического растяжения (поправка на вращение) $\bar{D}_e = Y_{02}^{(0)}$. Для нулевого вращательного состояния ($J = 0$), выражение для энергии колебаний принимает вид:

$$\begin{aligned} G(v) &= \sum_{i=1} Y_{i0} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i = Y_{00}^{(0)} + Y_{10}^{(0)} \left(v + \frac{1}{2}\right) + Y_{20}^{(0)} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + Y_{30}^{(0)} \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + Y_{40}^{(0)} \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots \\ &= Y_{00}^{(0)} + \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Уровни колебательной энергии $G(v)$ в нулевом вращательном состоянии ($J = 0$) связаны с колебательным квантовым числом v , и вычисляются путем численного интегрирования радиального уравнения Шредингера для ядерных движений:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} - U(R) - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [J(J+1) - \Omega^2] + G(v, J) \right\} \psi(R; v, J) = 0, \quad (8)$$

где μ - приведенная масса молекулы, Ω - проекция электронного углового момента, $U(R)$ - межъядерный потенциал, $\hbar = I^a$. В нашем случае, для ${}^1\Sigma$ состояний $\Omega = 0$. Для решения (8), необходимо задать аналитический вид потенциала $U(R)$. Это можно сделать путем обработки ППЭ (представленной в численном виде) методом интерполяции либо путем аппроксимации ППЭ известными функциями межатомного взаимодействия (Морзе [17], Джеймса-Кулиджа-Вернона [18] и др. [19]). Последний подход реализован нами в программе HERZBERG для обобщенной функции Морзе [20]. Поскольку в данной работе мы проводим сравнение с результатами, полученными в группе Палдуса путем интерполяции ППЭ [10], то для более точного численного соответствия, мы провели обработку ППЭ в соответствующей программе LEVEL [21].

Решая (8), мы получаем значения энергий колебательных уровней $G(v)$, необходимые для вычислений соответствующих молекулярных констант по разложению Данхема (5). Как видно из разложения (5), значения $Y_{ij}^{(0)}$ зависят от количества учитываемых уровней энергии, $n(v)$. При $n(v) = n(Y_{ij}^{(0)})$, решаем классическую систему линейных уравнений (5) относительно $Y_{ij}^{(0)}$. Таким образом, получаем спектроскопические константы, которые зависят только от нижайших колебательных уровней. При $n(v) > n(Y_{ij}^{(0)})$ переходим к решению системы уравнений (5) методом наименьших квадратов в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} Y_{10}^{(0)} \\ Y_{20}^{(0)} \\ \vdots \end{pmatrix} = (N^T N)^{-1} N^T \begin{pmatrix} G(0) \\ G(1) \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где N – матрица коэффициентов в разложении (5): $N_{vk} = \left| \left(v + \frac{I}{2} \right)^k \right|$. При этом предполагается,

что нумерация колебательных уровней начинается с $v = 0, 1, 2, \dots$, а степенные коэффициенты принимают значения $k = 1, 2, 3, \dots$. Таким образом, получаем значения того же набора молекулярных констант, но с учетом высших колебательных уровней.

Результаты и обсуждение

Все методы, которые мы приводим для сравнения с CAS(2,2)CCSD, основаны на экспоненциальном разложении волновой функции (1). Кроме классического SR CCSD, мы приводим результаты мультиреференсного расчета Палдуса, 4R-RMR [10]. Все расчеты CAS(2,2)CCSD, 4R-RMR и SR CCSD для ППЭ $X^1\Sigma^+$ и $A^1\Sigma^+$ проводились в четырехкратно валентно-расщепленном сферическом базисе поляризованного типа, *cc-pVQZ*. В таблице 1, мы сравниваем значения энергий колебательных уровней для $X^1\Sigma^+$ электронного состояния, полученные на разных уровнях теории *CC*, с экспериментальными ИРА значениями [1].

Как отмечалось выше, в области предела диссоциации (Рис. 1) проявляются эффекты квазивырождения и наблюдается нарушение адиабатичности по мере растяжения связи Li—H. Расчет энергий высших колебательных уровней, без учета поправок на неадиабатичность, приводит к постепенному росту абсолютных отклонений по мере приближения к пределу диссоциации в основном *X* состоянии (Табл. 1) и к значительным отклонениям в *A* состоянии (Табл. 2). Как следствие ангармоничности ППЭ *A* состояния, заметны расхождения в значениях спектроскопических констант для низших колебательных уровней (Табл. 3) и энергий диссоциаций, D_e, D_0 (Табл. 4).

Анализируя данные таблицы 1, отметим, что ППЭ основного состояния LiH более «аккуратно» воспроизводится в методе CAS(2,2)CCSD. Не смотря на постепенное увеличение абсолютного отклонения, область минимума ППЭ описана с точностью до 1 см^{-1} . Относительно значений стандартного отклонения *S.D.*, наблюдается уточнение энергий колебательных уровней по мере усложнения уровня теории *CC* – от SR CCSD до мультиреференсного CAS(2,2)CCSD.

В расчетах возбужденных состояний, одного детерминанта, как референсного, недостаточно. В случае молекулы LiH, возбужденное *A* состояние соответствует двум однократно возбужденным конфигурациям с равными или почти равными вкладами (Рис. 3). Поэтому, при решении нелинейной задачи XCAS(2,2)CCSD одновременно осуществляется симметризация волновой функции. Это означает, что мы «навязываем» определенные веса для конфигураций, у которых они должны быть одинаковы по симметричным (спиновым и/или пространственным) причинам. Приближения SR-CCSD и теория Палдуса 4R-RMR для расчета основного состояния не приспособлены для расчета возбужденных состояний. Поэтому в таблице 2 мы проводим сравнение результатов расчета XCAS(2,2)CCSD ППЭ $A^1\Sigma^+$ только с экспериментальными значениями энергий колебательных уровней (ИРА).

Анализ данных таблицы 3, указывает на зависимость значений основной частоты колебаний и ангармонизма от способа обработки как экспериментальных ППЭ, так и рассчитанных в методе CASCCSD. В частности, количество колебательных уровней v , которые учитываются для расчета коэффициентов Данхема, вносит значительные поправки в значения спектроскопических констант. Известно, что частота фундаментального колебания молекулы определяется энергией низшего колебательного состояния, что подтверждается расчетами основного состояния при $n(v) = 4$. Константа ангармонизма первого $Y_{20}^{(0)}$ и высших порядков $Y_{30}^{(0)}, Y_{40}^{(0)}$, характеризует геометрию всей ППЭ, поэтому при $n(v) = 4$, получаем неоднозначные значения этого параметра, вплоть до неверного (положительного) знака для $A^1\Sigma^+$ состояния, 15.75 см^{-1} . С учетом высших колебательных уровней $n(v) > 4$, спектроскопические константы CASCCSD хорошо согласуются с экспериментальными. Константа ангармонизма $Y_{20}^{(0)}$ $A^1\Sigma^+$ сохраняет свое отрицательное значение, что указывает на значительные эффекты неадиабатичности ППЭ первого возбужденного состояния молекулы LiH. Расхождения в значениях констант ангармониз-

ма высших порядков также снижаются, в результате учета высших колебательных уровней ППЭ.

Таблица 1. Экспериментальные IPA значения энергии колебательных уровней $X^1\Sigma^+$ молекулы ${}^7\text{LiH}$ [1] и соответствующие абсолютные отклонения CCSD, 4R-RMR [10] и CAS(2,2)CCSD. В последней строчке приводятся значения стандартного отклонения, S.D*. Все величины указаны в см^{-1} .

v	Эксп. (IPA)	CCSD	4R-RMR	CAS(2,2)CCSD
0	697.88	-6.6	-6.7	0.82
1	2057.59	-14.8	-15.1	9.79
2	3372.48	-23.5	-23.8	19.14
3	4643.37	-25.8	-26.3	23.48
4	5871.14	-22.4	-23.2	22.93
5	7056.58	-15.0	-16.0	18.41
6	8200.35	-4.9	-6.1	11.72
7	9302.95	7.2	5.6	3.79
8	10364.73	20.5	18.5	-4.61
9	11385.90	34.6	32.1	-12.96
10	12366.42	49.2	46.2	-21.26
11	13306.04	64.2	60.4	-29.87
12	14204.13	79.3	74.6	-38.89
13	15059.61	94.5	88.6	-47.02
14	15870.80	109.7	102.3	-51.61
15	16635.24	125.1	115.6	-51.47
16	17349.46	140.7	128.2	-50.42
17	18008.73	156.5	140.0	-56.23
18	18606.62	172.8	150.4	-74.46
19	19134.53	190.0	158.8	-89.21
S.D.		90.44	80.83	39.88

*Стандартное отклонение: $S.D. = \sqrt{\sum_{v=0}^{n_k} [G(v) - G'(v)]^2 / (n_k + 1)}$, где $G(v)$ и $G'(v)$ - IPA и *ab initio*

значения энергий колебательных уровней, соответственно, n_k - макс. номер колебательного уровня

Таблица 2. Экспериментальные IPA значения энергии колебательных уровней $A^1\Sigma^+$ молекулы ${}^7\text{LiH}$ [1] и соответствующие абсолютные отклонения XCAS(2,2)CCSD. В последней строчке приведено значение стандартного отклонения, S.D*. Все величины указаны в см^{-1} .

v	Эксп. (IPA) [1]	XCAS(2,2)CCSD	v	Эксп. (IPA)	XCAS(2,2)CCSD
0	131.26	-18.142	8	2925.47	-174.903
1	412.28	-39.9544	9	3315.89	-192.312
2	725.25	-58.7456	10	3707.44	-209.469
3	1060.94	-79.0813	11	4098.53	-226.421
4	1413.74	-99.4929	12	4487.7	-242.701
5	1779.57	-119.413	13	4873.61	-257.573
6	2155.19	-138.557	14	5274.97	-250.462
7	2537.91	-157.019	15	5630.47	-281.536
S.D.					178.46

* см. в таблице 1

Таблица 3. Спектроскопические константы (коэффициенты Данхема, $Y_{ij}^{(0)}$) при $J = 0$ для $X^1\Sigma^+$ и $A^1\Sigma^+$ электронных состояний ${}^7\text{LiH}$. Значения $Y_{ij}^{(0)}$ получены с учетом IPA* и (X)CAS(2,2)CCSD значений энергий $G(v)$ нижайших $n(v) = 4$ и высших $n(v) > 4$ колебательных уровней. Величины указаны в см^{-1} .

$G(v)$	ППЭ	$Y_{10}^{(0)}$	$Y_{20}^{(0)}$	$Y_{30}^{(0)}$	$Y_{40}^{(0)}$
$n(v) = 4$					
CAS(2,2)CCSD	$X^1\Sigma^+$	1411.27	-36.42	4.44	-0.42
Эксп. IPA		1408.53	-26.17	1.30	-0.14
XCAS(2,2)CCSD	$A^1\Sigma^+$	303.93	-15.75	11.76	-1.56
Эксп. IPA		259.05	4.50	5.30	-0.85
$n(v) > 4$					
CAS(2,2)CCSD	$X^1\Sigma^+$	1395.53	-22.24	0.27	-0.011
Эксп. IPA		1412.35	-25.89	0.50	-0.016
XCAS(2,2)CCSD	$A^1\Sigma^+$	280.16	15.69	-0.77	0.012
Эксп. IPA		254.01	16.85	-0.86	0.015

*Экспериментальные значения $Y_{ij}^{(0)}$ получены при обработке данных IPA [1] для соответствующих состояний (см. энергии колебательных уровней в табл. 1, для $X^1\Sigma^+$ и в табл. 2, для $A^1\Sigma^+$ состояния).

В литературе четко прослеживается уточнение экспериментальных значений констант молекулярной структуры (D_e , D_0 , R_e , T_e), по мере развития спектроскопических методов исследования. В таблице 4 приведены рекомендуемые константы молекулярной структуры ${}^7\text{LiH}$ [1], в которых учитываются неадиабатические поправки для X и A состояний. Значение электронной энергии T_e вычисляется как разность между энергией минимума ППЭ основного состояния $X^1\Sigma^+$ и энергией минимума ППЭ первого возбужденного состояния $A^1\Sigma^+$. Энергия диссоциации D_0 определяется как энергия отдельных атомов относительно нижайшего колебательного уровня молекулы ($v = 0$, $J = 0$ для $X^1\Sigma^+$ и $A^1\Sigma^+$ состояний). Экспериментальное значение D_e , вычисляется как $D_e = D_0 + ZPE$, где ZPE (*zero point energy*) – поправка на нулевые колебания. Экспериментальное значение ZPE вычисляют приближенно, как $ZPE = G(0) + Y_{00}$, где $G(0)$ – значение энергии нулевого колебательного уровня, а Y_{00} – нулевой коэффициент Данхема (5). В наших расчетах CAS(2,2)CCSD значение D_e соответствует разности энергий в точке минимума и в области диссоциации молекулы $E_{CASCCSD}(R_e) - E_{CASCCSD}(5R_e)$, где R_e – равновесная геометрия. Значение энергии диссоциации мы определяем как $D_0 = D_e - G(0)$, без поправки на нулевой коэффициент Данхема.

Таблица 4. Спектроскопические константы ${}^7\text{LiH}$

${}^7\text{LiH}$	D_e (см^{-1})	D_0 (см^{-1})	R_e (Å)	T_e (см^{-1})
$X^1\Sigma^+$ электронное состояние				
CAS(2,2)CCSD	20314.8	19617.8	1.58	
Эксперимент [1]	20287.7±0.3	19589.8±0.3	1.59	
$A^1\Sigma^+$ электронное состояние				
XCAS(2,2)CCSD	7995.6	7846.2	2.41	26564.55
Эксперимент [1]	8681.6±0.3	8550.3±0.3	2.59	26509.77

Заключение

Теоретический анализ спектроскопических характеристик молекулы LiH продемонстрировал высокую эффективность метода CASCCSD. Проанализированы волновые функции основного $X^1\Sigma^+$ и первого возбужденного $A^1\Sigma^+$ состояний. Исследован характер изменения структуры точных волновых функций на всем диапазоне межъядерных расстояний.

Проведенный анализ показал, что только с учетом высших колебательных уровней для X и A состояний, удастся воспроизвести спектроскопические константы с удовлетворительной точностью.

Авторы благодарят Д.И. Ляха за помощь в проведении расчетов, а также НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины за возможность использования вычислительного кластера.

Литература

1. W. S. Stwalley, W. T. Zemke, and S. C. Yang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20, 153 (1991).
2. R. S. Mulliken, *Phys. Ref.* 50, 1028 (1936).
3. T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 90, 1007 (1989); R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison, *ibid.* 96, 6796 (1992).
4. H. Partridge and S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* 74, 2361 (1981).
5. B. Jönsson, B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* 74, 4566 (1981).
6. A. Boutalib and F. X. Gadéa, *J. Chem. Phys.* 97, 1144 (1992).
7. S.-Y. Liu, M. F. Daskalakis, and C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* 85, 5877 (1986).
8. B. K. Lee, J. M. Stout, and C. E. Dykstra, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 400, 57 (1997).
9. A. Balková, S. A. Kucharski, L. Meissner, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 95, 4311 (1991).
10. Xiangzhu Li and Josef Paldus, *J. Chem. Phys.* 118, 2470 (2003).
11. V. V. Ivanov, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* 112, 21, 9258 (2000).
12. V. V. Ivanov, L. Adamowicz, D. I. Lyakh, *J. Chem. Phys.* 124, 18, 184302 (2006).
13. D. I. Lyakh, V. V. Ivanov, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* 128, 7, 074101 (2008).
14. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, *et al*, *J. Comput. Chem.* 14, 1347 (1993).
15. I. N. Levine, *Molecular Spectroscopy*, Wiley Interscience publ, J. Wiley & Sons, NY, 491 p.
16. P. J. Mohr and B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.* 77, 1 (2005).
17. P. Morse, *Phys. Rev.* 34, 57 (1929).
18. A. S. Coolidge, M. James Hubert, E. L. Vernon, *Phys. Ref.* 54, 726 (1938).
19. D. Steele, E. R. Lippincott and J. T. Vanderslice, *Rev. Mod. Phys.* 34, 239 (1962).
20. В. В. Иванов, Т. А. Клименко, А. А. Толстая, *Вісник Харківського національного університету*, вип. 14(37), № 731, 25 (2006).
21. R. J. LeRoy, LEVEL 7.4, A Computer Program Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels, and Calculating Various Expectation Values and Matrix Elements, University of Waterloo, Chemical Physics Research Report CP-642R (2001).

Поступила в редакцію 22 марта 2010 г.

Т. О. Клименко, В. В. Иванов. Спектроскопічні параметри молекули ${}^7\text{LiH}$ в методі CASCCSD.

В методі мультіреференсної теорії зв'язаних кластерів у повному активному просторі, розраховано поверхні потенційної енергії в основному ($X^1\Sigma^+$) та збудженому ($A^1\Sigma^+$) станах молекули ${}^7\text{LiH}$. Проведено

аналіз експериментальних та теоретичних методів розрахунку спектроскопічних констант та енергії коливальних термів.

Ключові слова: теорія зв'язаних кластерів, поверхня потенційної енергії, спектроскопічні константи, гідрид літію.

T. A. Klimenko, V. V. Ivanov. CASCCSD spectroscopic constants of ${}^7\text{LiH}$ molecule.

The multi-reference state-specific coupled-cluster method with a complete-active-space reference has been used to calculate the potential energy curves, spectroscopic parameters, and vibrational levels for the ground ($X^1\Sigma^+$) and excited ($A^1\Sigma^+$) states of ${}^7\text{LiH}$. We discuss experimental and theoretical methods for determining spectroscopic constants and energies of vibrational levels.

Keywords: coupled-cluster theory, potential energy curves, spectroscopic constants, lithium hydride

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).