

氨分子的激发特征和电子态与振动态相互作用

毛华平^{1,2} 杨兰蓉¹ 舒纯军¹ 李 鹏² 朱正和²

(¹ 重庆三峡学院化学与环境工程学院, 重庆 404100)
(² 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要 采用密度泛函(DFT)B3P86 方法优化得到了氨分子的基态稳定构型、红外光谱和拉曼光谱,利用对称匹配耦合簇-组态相互作用(SAC/SAC-CD)方法在 D95++ 基组水平上,研究了氨分子基态的激发特征。结果表明,氨分子基态的红外光谱频率和拉曼光谱频率移位是完全相符的,振动的红外光谱和拉曼光谱都是活性的,这与理论分析一致。二维垂直振动 $\nu_{3,5}$ 的红外强度为 0.206 km/mol,接近于零,这与氨分子的激发特征有关。基态氨分子是 C_{3v} 群,激发态则变为 D_{3h} 群,基态转变成激发态引起对称性增加和能量升高,这种变化不是 Jahn-Teller 效应,而是电子态与振动态相互作用的结果。从理论上分析了这种电子态与振动态相互作用,理论分析与计算结果一致。

关键词 原子与分子物理学;氨分子;激发特征;红外光谱;拉曼光谱

中图分类号 O561 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0302001

Excitation Characteristics and Vibronic Interaction of NH₃ Molecule

Mao Huaping^{1,2} Yang Lanrong¹ Shu Chunjun¹ Li Peng² Zhu Zhenghe²

¹ Department of Chemistry and Environment Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404100, China

² Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China

Abstract The ground state, infrared spectrum and Raman spectrum of the NH₃ molecule are optimized using the density functional theory (DFT) B3P86. The excitation characteristics of NH₃ molecule are studied by symmetry-adapted cluster/symmetry-adapted cluster-configuration interaction (SAC/SAC-CI) method with basis set D95++. It is shown that the infrared spectral frequency and Raman spectral frequency of NH₃ molecule for the ground displacement are completely consistent; vibratory infrared and Raman spectra are active, which are consistent with the theoretical data. A two-dimensional vertical vibration ($\nu_{3,5}$) of infrared intensity is 0.206 km/mol, almost zero, which is related to the excitation characteristics of NH₃ molecules. The C_{3v} group becomes D_{3h} group when NH₃ molecules are excited from the ground state. This change causes the increases of symmetry and energy. This kind of change doesn't result in Jahn-Teller effect, but results in the electronic state and dynamic interaction. The electronic state and dynamic interaction are analysed theoretically. It is found that the theoretical analysis is in agreement with the calculated results.

Key words atomic and molecular physics; NH₃ molecular; excitation characteristics; infrared spectrum; Raman spectrum

OCIS codes 020.2930; 020.3690; 020.4900

1 引 言

根据 2008 年统计,我国的水污染占总污染的 41.75%^[1]。水体的总氮(T-N)和氨氮(NH₃-N)值是评价环境水质的重要指标之一,氨氮值是总氮

值的主要组成部分,氨氮是指水中以游离氨(NH₃)和铵离子(NH₄⁺)形式存在的氮,是水体中的营养素,可导致水体富营养化现象产生,是水体中的主要耗氧污染物,对鱼类及某些水生生物有毒害。在常

收稿日期: 2013-08-15; 收到修改稿日期: 2013-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(21170505)

作者简介: 毛华平(1965—),男,博士,教授,主要从事分子结构与分子光谱方面的研究。

E-mail: maohuaping129mby@163.com

态下氨为气体,溶于水中为氢氧化铵,或与其他物质形成络合物,如 2-羟基-吡啶络合物^[2]。由于在建筑中使用尿素基抗冻材料,会导致室内氨的污染,影响健康,故采用 TiO₂ 光催化分解氨来防止污染^[3]。对氨分子的理论研究也较多, Bankura 等^[4]采用从头计算分子动力学,模拟质子和二元水氨混合物的氢氧化物离子迁移动力学,游离的质子首先与 NH₃ 结合形成 NH₄⁺。Slipchenko 等^[5]研究了单分子 NH₃ 的振动光谱。Pratihari 等^[6]采用第一性原理 Car-Parrinello 分子动力学方法模拟了在水和氨的介质中,碱金属锂原子释放其价电子产生溶剂化电子和金属离子,氨作为受体,氨水中的氢键比水中氢键更长。李书涛等^[7]研究了在 XeCl 准分子激光下 NH₃ 分子的多光子电离质谱形成机理,所建立的分子动力学模型的速率方程解与实验测量值符合较好。Hause 等^[8]研究了光解氨 N-H 伸缩振动,对称 N-H 拉伸主要是由于基态 NH₂⁻ 和 H 原子的分子分解。但对于氨分子激发特点的研究报道甚少。本文采用密度泛函(DFT)B3P86 等方法优化得到了氨分子的基态稳定构型、红外光谱和拉曼光谱,利用对称匹配耦合簇-组态相互作用方法(SAC/SAC-CI)在 D95++ 基组水平上,研究了氨分子基态的激发特征。

2 氨分子基态的红外光谱和拉曼光谱

密度泛函理论方法是通过构造电子密度的泛函来模拟电子相关的一种近似方法^[9-10],它将电子能量分为动能、核与电子的吸引势和排斥势、电子与电子的排斥势、交换相关能和电子与电子相互作用几部分,并对其分别进行计算,即电子的能量为

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}, \quad (1)$$

式中 E^T 为电子运动的动能, E^V 包括核与电子的吸引势和核与核的排斥势, E^J 为电子与电子的排斥势, E^{XC} 为交换相关能和电子与电子相互作用的其余部分。除了核与核的排斥势外,每一项均可表示为电子密度 ρ_0 的函数,如 E^J 可表示为

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho_0(\mathbf{r}_1) (\Delta \mathbf{r}_{12})^{-1} \rho_0(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2)$$

$E^T + E^V + E^J$ 与电荷分布 ρ' 的经典能量相对应,其解析表达式较容易写出,而 E^{XC} 是指反对称波函数的交换能和单电子运动的动力学相关能。Hohenberg 和 Kohn^[11]认为 E^{XC} 由电子密度所确定,通常可近似认为是仅包括自旋密度 ρ 和其可能的梯度的积分,即

$$E^{XC}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla \rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla \rho_\beta(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r}, \quad (3)$$

式中总的电子密度 ρ_0 为 α 自旋密度 ρ_α 和 β 自旋密度 ρ_β 之和。

采用 B3P86/6-311G*、CCD/6-311++G(d,p)、CCSD/6-311++G(d,p) 等方法^[12]和基组优化氨分子的基态结构,这些优化基态结果与实验值^[13-14]吻合较好。其中 * 表示加极化函数, G 代表高斯型基函数。表 1 表示 NH₃ 分子的基态性质, R_{NH} 为 N-H 的键长, $\angle HNH$ 为 H-N-H 的键角, Debye 为电偶极矩单位, 1 Debye = 3.33564 × 10⁻³⁰ C·m; Debye-Ang 为四极矩的单位, 1 Debye-Ang = 3.33564 × 10⁻⁴⁰ C·m², 1 a. u. = 27.2116 eV = 2625.5 kJ/mol。

表 1 NH₃ 分子的基态性质

Table 1 Properties of ground state of NH₃ molecule

Method	Ground state	Structure parameter		Experiment value ^[13-14]		Energy (a. u.)	Charge distribution		Quadrupole/(Debye-Ang)			
		$R_{NH}/(10^{-10} \text{ m})$	$\angle HNH/(\text{ }^\circ)$	$R_{NH}/(10^{-10} \text{ m})$	$\angle HNH/(\text{ }^\circ)$		N	H	Dipole/Debye	XX	YY	ZZ
B3P86	$\tilde{X}^1 A_1$	1.013	106.78			-56.747	-0.996	0.332	1.873	-6.096	-6.096	-9.061
CCD	$\tilde{X}^1 A_1$	1.014	107.06	1.012	106.67	-56.426	-0.659	0.219	1.740	-6.326	-6.326	-9.607
CCSD	$\tilde{X}^1 A_1$	1.015	107.04			-56.214	-0.656	0.218	1.735	-6.335	-6.336	-9.628

研究红外光谱和拉曼光谱的基础是分子振动的正则分析, NH₃(C_{3v}群)分子有 12 个力学自由度,有 6 个振动自由度。无论是平动、转动或振动的对称性都由 C_{3v}群的不可约表示代表,可以证明在 12 维空间中 C_{3v}群的不可约表示如表 2 所示。E 表示操作

后和原来分子对称性完全相同的一种操作。C₃ 表示氨分子的 3 重对称操作。σ_v 表示垂直于分子对称主轴的操作平面的一个对称操作, C₃ 和 σ_v 前面的 2, 3 分别表示此类群的个数。

表 2 C_{3V} 群的可约表示

 Table 2 Reducible representation of C_{3V}

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	12	0	2

第 j 个不可约表示的个数可表示为

$$a_j = \frac{1}{g} \sum N_k \chi^{(j)*}(C_k) \chi(C_k), \quad (4)$$

式中 g 为 C_{3V} 群的阶数, 即 6 阶, $\chi^{(j)*}$ 为第 j 个不可约表示的特征标, 每类的特征标相同, C_k 表示第 k 类群操作, N_k 为第 k 类群元素的个数, χ 为可约表示的特征标, 如对 E 这种操作, 其特征标为 12, 对 $2C_3$ 操作, 其特征标为 0, 对 $3\sigma_v$ 操作, 其特征标为 2, 经约化后为

$$\Gamma = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E, \quad (5)$$

表 3 氨分子基态的红外光谱和拉曼光谱(B3P86/6-311G*)

 Table 3 Infrared spectrum and Raman spectrum of the ground state of NH_3 molecule (B3P86/6-311G*)

Vibration	Mode	Frequency / cm^{-1}		Reduced mass / u	Force constant / (mDyne/ \AA)	Infrared radiation intensity / (km/mol)	Raman active / ($\text{\AA}^4/u$)
		Our work	Express ^[13-14]				
A_1	ν_6	3496.7	3337.2	1.026	7.383	0.415	108.27
E	$\nu_{3,5}$	3625.3	3443.9	1.089	8.435	0.206	50.18
E	$\nu_{2,4}$	1748.9	1627.4	1.066	1.921	29.523	8.23
A_1	ν_1	1111.9	968.3	1.181	0.863	215.212	3.51

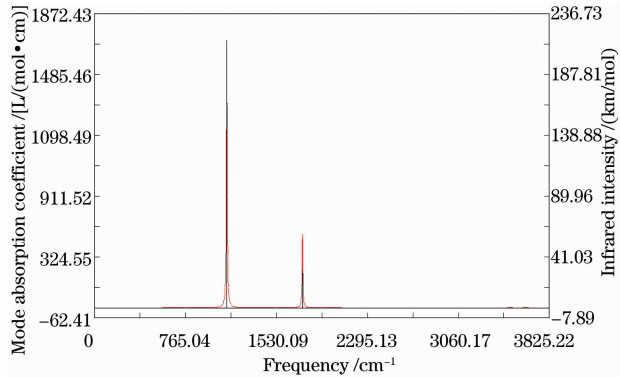


图 1 氨分子基态的红外光谱

 Fig. 1 Infrared spectrum of ground state of NH_3 molecule

从表 3 和图 1, 2 可以看出:

1) 振动 A_1 为全对称振动, 振动模式为 ν_1 , 是红外基音谱线, 又是主拉曼振动移位, 计算频率为 1111.9 cm^{-1} , 红外和拉曼强度分别为 215.212 km/mol 和 $3.51 \text{ \AA}^4/u$ 。同理, 可解释 $A_1(\nu_6)$, 它是反对称振动, 红外和拉曼强度分别为 0.415 km/mol 和 $108.27 \text{ \AA}^4/u$ 。

2) 二维振动 E 是垂直振动, 规范为 $\nu_{2,4}$ 。计算频率为 1748.9 cm^{-1} , 红外和拉曼强度分别为 29.523 km/mol 和 $8.23 \text{ \AA}^4/u$ 。

式中 Γ 是氨分子有限群的正表示, (5) 式是氨分子各组成表示矩阵的直和, 总共 12 维。由 C_{3V} 群的特征标的对称化基函数可知, $A_1 \oplus E$ 为 3 维平动, $A_2 \oplus E$ 为 3 维转动, $2A_1 \oplus 2E$ 为 6 维振动。由 C_{3V} 群的特征标可知, 在 A_1 和 E 的振动表示中的对称化基函数中都含电偶极振动的一阶向量, 又同时含拉曼散射的二阶张量, 所以 A_1 和 E 的振动表示对红外和拉曼光谱都是活性的, 见表 3 和图 1, 2。表 3 中, u 为原子质量单位, $1 u = (1.6605402 \pm 0.0000010) \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。mDyne/ \AA 为力常数单位, $1 \text{ mDyne}/\text{\AA} = 100 \text{ N/m}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ 。 $\text{\AA}^4/u$ 为拉曼活性的单位, $1 \text{ \AA}^4/u = 6.02213665 \times 10^{-14} \text{ m}^4/\text{kg}$ 。

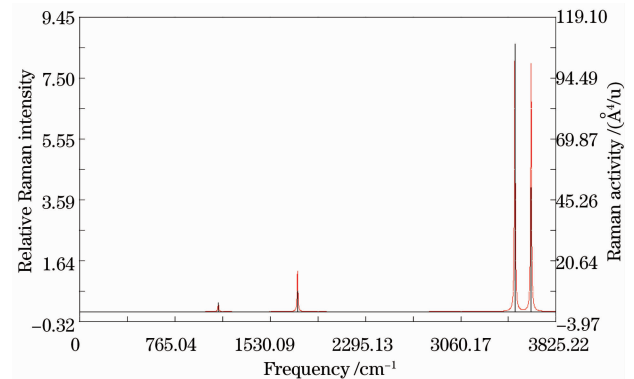


图 2 氨分子基态的拉曼光谱

 Fig. 2 Raman spectrum of ground state of NH_3 molecule

3) 另外一个二维振动 E 也是垂直振动, 规范为 $\nu_{3,5}$, 计算频率为 3625.3 cm^{-1} , 红外和拉曼强度分别为 0.206 km/mol 和 $50.18 \text{ \AA}^4/u$ 。其特点是红外强度几乎为零, 这是氨分子基态的特点。

4) 显然, 红外和拉曼光谱都是活性的。

3 氨分子基态的激发特征

计算氨分子基态的电子光谱就是要计算激发态, 最有利的方法是 SAC/SAC-CI 法。SAC/SAC-CI 法最早由 Nakatsuji^[15] 在 1978 年提出, 用来研究基态、激发态、电离态、电子吸附态, 可用于计算分子

的光谱性质和化学反应^[16],可研究多重态,SAC/SAC-CI方法已经成为一种强而有效地计算分子基态和激发态的可靠方法。

对全对称闭壳层单重基态,定义对称匹配簇波函数为

$$|\Psi_G\rangle = \exp\left(\sum_I C_I S_I\right) |\Psi_0\rangle = \left(1 + \sum_I C_I S_I + \frac{1}{2} \sum_{I,J} C_I C_J S_I S_J + \dots\right) |\Psi_0\rangle, \quad (6)$$

式中 $|\Psi_0\rangle$ 是参考波函数,通常为 Hartree-Fock 单行列式, C_I 指对应的未知变量, S_I 为对称匹配激发算符。

SAC方法不仅给出基态的精确波函数,而且给出展开激发态的互补泛函空间。SAC-CI波函数是这些补充的波函数的线性迭加:

$$|\Psi_{\text{SAC-CI}}^p\rangle = R^p |\Psi_{\text{SAC}}\rangle, \quad (7)$$

式中 p 代表第 p 个态,

$$R^p = \sum_k d_k^p R_k^+, \quad (8)$$

表4 NH₃分子的激发态性质(方法:SAC-CI,基集合:D95++)

Table 4 Excitation characteristics of ground state of NH₃ molecule (SAC-CI, basis set: D95++)

Electronic state	Excited energy / cm ⁻¹		Transition moment (a. u.)			Oscillator strength
	Our work	Express ^[13-14]	X	Y	Z	
A'' ₁ (A' ₂)	112282	—	-0.2510	0	0	0.0215
A'' ₁ (A' ₂)	98156	—	0.7425	0	0	0.1644
¹ E'' (¹ E')	94178	—	0.2928	0.2923	0	0.0244
¹ E'' (¹ E')	87369.5	—	0.3812	-0.3809	0	0.0386
¹ A'' ₂	85039	82857	0	0	-0.4332	0.0485
$\tilde{\text{C}}^1$ A' ₁	76711	63771	0	0	0.0852	0.0017
$\tilde{\text{B}}^1$ E''	59432	59225.5	0.0982	0.0983	0	0.0017
$\tilde{\text{A}}^1$ A'' ₂	46439	46136	0	0	0.7131	0.0717
Initial state $\tilde{\text{X}}^1$ A ₁	0	—	—	—	—	—

激发态的计算是要计算基态到某些激发态的激发能,也就是这些激发态的电子能级以及相应的振子强度,再作振子强度与跃迁波数关系的电子光谱图。以NH₃分子为例,到第一激发态包含从第5个分子轨道到第6、9、10和15个分子轨道共四个单电子激发,以及20个轨道上的双电子激发。对于到更高的激发态,单电子激发和双电子激发的数目就更多。

如何确定这些电子激发态,即确定这些电子激发态的不可约表示,是较为困难的。NH₃分子的基态是C_{3v}群的 $\tilde{\text{X}}^1$ A₁,用 Gaussian03 程序^[12]进行计算时,是用C_{3v}群的子群C_s进行计算的,而NH₃分子的某些激发态是D_{3h}群。因为C_s群是C_{3v}群的子群,而C_{3v}群又是D_{3h}群的子群,因为D_{3h}可分解为

此处 R_k^+ 代表一组激发、电离和电子吸附算符,而 d_k^p 是第 p 激发态的SAC-CI系数。考虑到(7)式,可以看出SAC-CI方法依赖于基态和激发态间的电子相关传递性。由于激发和电离只是单电子和双电子过程,多数基态和激发态的电子相关应该相似。

非变分的SAC-CI方程(SAC-CI-NV)可以由SAC-CI波函数的Schrödinger投影到连接激发组态空间得

$$\langle 0 | R_k (H - E_{\text{SAC}}^p) | \Psi_{\text{SAC-CI}}^p \rangle = 0, \quad (9)$$

式中 H 为体系的哈密顿量, $E_{\text{SAC-CI}}^p$ 是第 p 个SAC-CI态的能量。(9)式涉及到非对称矩阵的对角化,为此将Davidson的对称矩阵方法推广并进行非对称矩阵的对角化。

SAC/SAC-CI方法亦可由 Gaussian03 程序^[12]进行计算。本文依此程序,计算NH₃分子的激发态,如表4所示。

C_{3v},后者又可分解为C_s群,而相反的过程是不可能的,所以如何依据计算结果确定NH₃分子需要非常精细。首先给出这三个群的分解关系,如表5所示,表中“ $\sigma_v \rightarrow \sigma$ ”表示D_{3h}向C_s分解时,D_{3h}群的 σ_v 平面和C_s群的 σ 平面重合。

表5 D_{3h}, C_{3v}和C_s的分解关系

Table 5 Decomposition of D_{3h}, C_{3v} and C_s

D _{3h}	C _{3v}	C _s ($\sigma_v \rightarrow \sigma$)
A' ₁	A ₁	A'
A'' ₁	A ₂	A''
A' ₂	A ₂	A''
A'' ₂	A ₁	A'
E'	E	A' + A''
E''	E	A' + A''

以下举例说明,由计算结果来确定电子激发态的不可约表示。由 C_{3v} 群计算得到的第一个激发态为 A' 态,再由表 5 可知对应于 C_{3v} 中的 A_1 态,而又对应于 D_{3h} 的 A''_2 ,即第一个激发态为 A''_2 ,即表 4 中的 $\tilde{A}^1 A''_2$,计算激发能为 46439 cm^{-1} ,文献[13—14]值为 46136 cm^{-1} 。以二重简并态为例,由 C_{3v} 群计算得到的第二个激发态有两个,即 A' 和 A'' ,这两者的激发能都为 59432 cm^{-1} ,由表 5 可知它为 C_{3v} 群中的 $A' + A''$,它对应于 C_{3v} 中的 E 态,进而应于 D_{3h} 中的 E' 或 E'' 态,而文献表明 NH_3 分子的第二激发态为 $\tilde{B}^1 E'$,如表 4 所示,其激发能为 59225.5 cm^{-1} ,两个激发能比较相近,误差为 0.35%。类似地,激发态的计算结果见表 4(计算中的激发能单位为 eV,已转换为 cm^{-1} ,表中的“—”表示无文献值)。

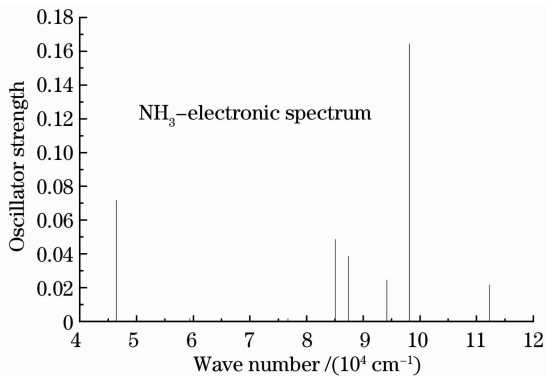


图 3 氨分子基态的电子光谱

Fig. 3 Electronic spectrum of the ground state of NH_3 molecule

从 NH_3 分子基态的 C_{3v} 群激发时改变为 D_{3h} 群的原因,不是 Jahn-Teller 效应的结果。因为 NH_3 分子基态不是简并态,不可能因为去简并态而变形,不是因降低能量而更稳定,而是受激发而升高能量,一个可能的原因是电子态与振动态相互作用的结果。如电子态为 $\tilde{X}(^1 A_1)$,而振动态为 E ,经过直积 $A_1 \otimes E \rightarrow E$ 或 $E'' \rightarrow A'_1 \otimes E'$ 这样的分解与对应关系,使 NH_3 分子基态的 C_{3v} 群激发时改变为 D_{3h} ,式中 E' 表示对于非热力学系统或不存在外磁场时,存在时间反反对称性操作^[17],“ \rightarrow ”表示群的分解。

根据表 4 的数据可看出,振子强度最大的是 $A''_1(A'_2)$ 态,可知从基态到 $A''_1(A'_2)$ 是最可能的。其次是激发到第一个激发态 $\tilde{A}^1 A''_2$,但是,其激发能只有前者的 1/2,这是应加以考虑的。这里需要说明的是此处激发指单光子偶极激发,双光子偶极激发则要用全相对论量子力学理论计算。

4 结 论

氨分子基态的 6 种正则振动中,有两个是一维的,两个是二维简并的。每种正则振动的红外光谱的频率和拉曼光谱的频率移位是完全相符的。振动的红外和拉曼光谱都是活性的,这与理论分析相符。

二维垂直振动 $\nu_{3,5}$ 的红外强度为 0.206 km/mol ,接近于零。这是氨分子基态的特点,与氨分子的激发特点有关。氨分子从基态 C_{3v} 群激发时则变为 D_{3h} 群,这种变化是对称性增加而又伴随能量升高,这种改变不是 Jahn-Teller 效应的结果,而是电子态与振动态相互作用的结果。本文根据群论和时间反反对称性,理论上分析了这种电子态与振动态相互作用,理论分析与计算结果相符。

参 考 文 献

- Zhang Xiaojian, Chen Cao, Lin Pengfei, *et al.*. Emergency drinking water treatment during source water pollution accidents in China: origin analysis, framework and technologies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (1): 161—167.
- M Esbouli, C Jouvret, C Dedonder, *et al.*. Excited-state dynamics of the 2-hydroxypyridine ammonia complex [J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114(9): 3060—3066.
- Geng Qijin, Guo Qingjie, Cao Changqing, *et al.*. Alternate cycles process for municipal WWTPs upgrading: ready for widespread application? [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(13): 4363—4368.
- A Bankura, A Chandra. A first principles molecular dynamics study of the solvation structure and migration kinetics of an excess proton and a hydroxide ion in binary water-ammonia mixtures [J]. *J Chem Phys*, 2012, 136(11): 114509.
- M N Slipchenko, B G Sartakov, A F Vilesov. Evolution of the vibrational spectrum of ammonia from single molecule to bulk [J]. *J Chem Phys*, 2008, 128(13): 134509.
- S Pratihar, A Chandra. A first principles molecular dynamics study of lithium atom solvation in binary liquid mixture of water and ammonia: structural, electronic, and dynamical properties [J]. *J Chem Phys*, 2011, 134(2): 024519.
- Li Shutao, Liu Houxiang, Han Jingcheng, *et al.*. Dynamics analyses of NH_3 multiphoton ionization and fragmentation [J]. *Acta Optica Sinica*, 1987, 7(12): 1082—1087. 李书涛, 刘厚祥, 韩景诚, 等. NH_3 分子多光子电离和裂解动力学过程分析[J]. *光学学报*, 1987, 7(12): 1082—1087.
- M L Hause, Y H Yoon, F F Crim. Vibrationally mediated photodissociation of ammonia: the influence of N-H stretching vibrations on passage through conical intersections [J]. *J Chem Phys*, 2006, 125(17): 174309.
- A D Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648—5652.
- J P Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas [J]. *Phys Rev B*, 1986, 33(12): 8822—8824.
- P Hohenberg, W Kohn. Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys Rev*, 1964, 136(3B): B864—B871.
- M J Frisch, G W Trucks, H B Schlegel, *et al.*. Gaussian03, revision C. 02 [OL]. <http://www.citeline.org/group/7862/article/3740703>. [2014-01-27].
- G Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure III: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic*

- Molecules [M]. New York: van Nostrand Reinhold, 1996. 609.
- 14 T Shimanouchi. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I [M]. Washington: National Bureau of Standards, 1972. 1-160.
- 15 H Nakatsuji. Cluster expansion of the wavefunction. Electron correlations in ground and excited states by SAC (symmetry-adapted-cluster) and SAC CI theories [J]. Chem Phys Lett, 1979, 67(2-3): 329-333.
- 16 T Nakajima, H Nakatsuji. Energy gradient method for the ground, excited, ionized, and electron-attached states calculated by the SAC (symmetry-adapted cluster)/SAC-CI (configuration interaction) method [J]. Chem Phys, 1999, 242(2): 177-193.
- 17 Zhu Zhenghe. Atomic and Molecular Reaction Statics [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- 朱正和. 原子分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版社, 2007.

栏目编辑: 王晓琰