arXiv:2301.02413v1 [physics.chem-ph] 6 Jan 2023

轻原子团簇光吸收光谱量子化学计算中高斯基组的基准测试

Vikram Mahamiya*, † Pritam Bhattacharyya*, †, ‡ 和 Alok Shukla*, †

†印度理工学院孟买分校物理系，波瓦伊，孟买 *400076*，印度

‡现地址：理论固体物理研究所，莱布尼茨德累斯顿固体材料与材料研究所，亥姆霍兹街 *20* 号，*01069* 德累斯顿，德国

E-邮箱：maha miyavikram@gmail.com；pritambhattacharyya01@gmail.com；shukla@iitb.ac.i n

摘要

采用基于波函数的电子相关方法计算分子和团簇基态性质时，高斯基函数的选择已得到深入研究。然而，对于这类体系的激发态性质，尤其是光学性质，情况则并非如此。本研究旨在定性和定量地了解基函数的选择如何影响团簇线性光吸收的计算。为此，我们采用多种高斯基组，计算了若干小型带电和中性团簇的线性光吸收光谱，即 Li_2, Li_3, Li_4, B_2^+、B_3^+、Be_2^+ 和 Be_3^+。计算在冻结芯近似下进行，并通过采用不同层次的组态相互作用（CI）方法，对价电子

部分的电子相关效应进行了严格处理，涵盖基态和激发态。我们计算得到的 Li_3 和 Li_4 吸收光谱峰位置与实验结果高度吻合。总体而言，我们建议进行激发态计算时，务必使用包含增广函数的基组。相对较小的 aug-cc-pVDZ 基组也能为光吸收光谱带来高质量结果；如果计算资源有限，建议在此类计算中采用该基组。

引言

高斯基函数（GBFs）最初由 Boys 提出，用于计算原子与分子量子力学，[1] 多年来已成为量子化学中首选的基函数。[1] GBFs 广受欢迎的原因在于所谓的高斯乘积定理[1,2]，该定理使涉及各种物理量的多中心积分表达式能够得到解析解。然而，使用 GBFs 时始终需要谨慎处理各种收敛问题，因为与斯莱特基函数不同，GBFs 在远离原子核时不具有正确的渐近行为。通常，这意味着必须使用大量 GBFs 才能达到收敛，从而导致巨大的内存和 CPU 时间需求，因为所需积分的数量按 $\approx N^4$ 增长，其中 N 是基函数总数。鉴于这一点，多年来已有多个研究小组研究 GBFs 的收敛特性，并提出了在精度与计算开销之间取得平衡的方案（全面综述见例如文献[3,4]）。Huzinaga 是最早针对原子的 Hartree-Fock（HF）计算优化 GBFs 的研究者之一。[5]Ruedenberg 及其合作者提出了所谓的等比基组，[6,7] 而 Huzinaga 及其合作者则开发了 well-tempered 基函数。[8] Huzinaga 及其合作者还进一步开发了若干收缩基组，[9,10] 并在文献[4] 中作了详细讨论。Pople 及其合作者开发了大量基组，[3,4] 即使在今天仍广受欢迎

。Pople 及其合作者提出的最受欢迎的最小基组之一是 STO- 3G 收缩基组，[11] 其目的是使用 GTFs 模拟 Slater型轨道。分裂价层基组是 Pople 等人提出的最受欢迎的扩展基组之一，[12–15] 其中内层壳层使用收缩最小基函数，而价层壳层则采用一组分裂的基函数，其中既包括收缩高斯型轨道，也包括原始高斯型轨道。根据收缩方案的不同，这些基组被命名为 3-21G、[13] 4-31G、[12] 6-21G、[14] 和 6-311G[15], 等。Pople 及其合作者还提出了进一步扩大的基组，其中包含具有更高角动量的极化函数和弥散函数；此类基组后来成为量子化学中的热门选择。[15–20] Dunning 及其合作者推出了一系列扩展基组，称为“相关一致”（CC）基组，其规模各异，且包含极化函数和弥散函数。[21–23]这些 CC 基组的基本思想是，在相应原子的后 Hartree–Fock 处理中恢复相当大一部分电子相关能。除这里提到的基组外，多年来还开发了许多其他基函数集，相关综述可参阅 Davidson 和 Feller，[3] 以及 Huzinaga 的综述。[4]

尽管众多研究团队已经开发了大量基组，但大多数报告中基组的选择标准似乎主要是看其能否在 Hartree–Fock 层次或电子相关计算中准确描述相关原子的基态能量。[3,4] 此前，Balakina 等人[24] 研究了基组对共轭有机分子对硝基苯胺线性和非线性光学性质的影响。他们报告称，在计算（超）极化率时， [4s3p2d/3s] 基组也能给出与 aug-cc-pVDZ 基组相近的结果。Parsons 等人[25] 研究了不同规范下旋光计算的基组依赖性。他们发现，对于密度泛函理论方法，采用 aug-cc-pVTZ 基组的原点不变长度规范（LG-OI）能够兼顾计算成本与准确性。Reis 和 Papadopoulos[26] 报告称，在 Dunning 基组中加入 f 函数，对

B4团簇电性质的影响不大。Lauderdale 和 Coolidge[27] 利用含时Hartree-Fock理论，研究了基组对线性二乙炔非线性光学性质（超极化率）的影响。他们发现，在标准双ζ加极化基组中加入弥散‘d’函数，可以显著改善频率依赖的超极化率。Jabłonski 和 Palusiak[28] 研究了基组对 Hartree-Fock（HF）和 DFT/B3LYP 计算中分子中的原子（AIM）参数数值的影响。他们发现，与中等大小的 Pople型基组相比，较小的 Dunning 基组（包括 cc-pVDZ 和 aug-cc-pVDZ）给出的结果较差。据我们所知，目前尚无系统研究从激发态计算性能的角度考察基组。此外，我们也未发现有研究从基组计算原子和分子光学性质的能力这一角度考察基组；这类计算除涉及激发态能量和波函数外，还包括跃迁偶极矩的计算。为弥补这一空白，我们决定系统考察基组对原子团簇光学吸收光谱定性和定量描述的影响。本文采用组态相互作用（CI）方法，计算了若干小型中性及阳离子团簇的线性光吸收光谱，例如 Li_2, Li_3, Li_4, B_2^+、B_3^+、Be_2^+ 和 Be_3^+。为此，我们采用了多种基组，即 6-311++G(2d,2p)、6-311++G(3df,3pd)、cc-pVDZ、cc-pVTZ、aug-cc-pVDZ 和 aug-cc-pVTZ，并系统考察了它们对激发态能量、波函数和跃迁偶极矩收敛性的影响。本研究选择较小的原子团簇及其离子而非较大的团簇，是因为较小体系可以进行高精度 CI 计算，从而确保不同基组所得结果之间的差异源于基组本身，而非所采用的 CI 方法。根据我们的计算，主要结论是：要准确描述光吸收光谱，基组中纳入弥散基函数至关重要。

理论方法与计算细节

一般方法

所有计算均采用第一性原理波函数电子相关方法，并在 Born–Oppenheimer 近似下使用标准哈密顿算符。分子轨道由笛卡尔高斯型基函数的线性组合表示，这些基函数也称为原子轨道（AOs）。尽管有多种程序包可用于此类计算，我们的计算采用了 GAUSSIAN16[29] 和 MELD[30] 。本研究中所有团簇的几何构型均使用 GAUSSIAN16 程序包[29] 在耦合簇单双激发（CCSD）理论水平下进行优化，并采用大型增广相关一致极化价三ζ（aug-cc-pVTZ）基组。

我们采用 MELD[30]程序包中实现的组态相互作用（CI）方法，在不同近似水平下，基于各团簇的基态优化几何结构进行激发态计算。CI计算得出垂直激发能、基态和激发态波函数，以及连接基态与激发态的跃迁偶极矩阵元；这些结果随后用于计算各团簇的光学吸收光谱。计算中采用的 CI 水平取决于团簇大小、团簇中的价电子数以及活性轨道数。Li_2, Li_3, Li_4, Be_2^+、B_2^+ 团簇的线性光吸收光谱在全组态相互作用（FCI）水平下计算；对于Be_3^+和 B_3^+ ，则分别在四重组态相互作用（QCI）和多参考单双激发组态相互作用（MRSDCI）水平下进行计算。

对于给定团簇，我们首先对其进行限制性哈特里–福克（RHF）计算，得到分子轨道（MOs），并将其表示为所选原子轨道的线性组合。为进行组态相互作用计算，需要将单电子和双电子哈密顿矩阵元从原子轨道表象转换到分子轨道表象——

。在全组态相互作用计算中，将团簇的所有价电子以满足泡利不相容原理的所有可能方式排布到给定的一组分子轨道中，从而得到所有可能的组态。在四组态相互作用方法中，我们首先选择一个参考组态，然后生成相对于该组态的单激发、双激发、三激发和四激发组态。基态计算通常以限制性 Hartree–Fock 组态作为参考组态；而激发态计算则选择与目标激发态最接近的激发组态作为参考组态。然而，如果电子数和分子轨道基组较大，FCI 和 QCI 方法都可能产生数量庞大的组态，使计算难以进行。因此，对于较大的团簇，我们采用 MELD 软件包实现的多参考单、双激发组态相互作用方法。在该方法中，根据用户选定的一组称为参考组态的组态，生成单激发和双激发组态。我们以递增方式进行 MRSDCI 计算：首先选取一小组与目标态（基态或激发态）接近的参考组态。随后分析由该 MRSDCI 计算得到的团簇光学吸收光谱，并根据这些组态对目标态波函数的贡献，确定需要纳入参考组态列表的一组新组态。重复这一过程，直至计算所得光学吸收光谱收敛至用户定义阈值以内。在所有组态相互作用计算中，组态实际上是组态态函数（CSF），它们是点群对称算符和总自旋算符的本征态 S^2 和 S_z。[31–42]

给定团簇的线性光吸收光谱在电偶极近似下，使用以下公式计算

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha \sum_i \frac{\omega_{io} |\langle i|\hat{\boldsymbol{e}}.\boldsymbol{r}|0\rangle|^2 \gamma^2}{(\omega_{i0} - \omega)^2 + \gamma^2} \tag{1}$$

其中：(i) $\sigma(\omega)$ 表示光吸收截面，(ii) ω 是入射光的频率，(iii)$\hat{\boldsymbol{e}}$ 表示入射光的偏振方向，(iv) $\boldsymbol{r}$ 是位置算符，(v) α 是精细结构常数，(vi) $\hbar\omega_{i0}$ 是基态 (0) 与第 i^{th} 个激发态 (i) 之间的能量差，(vii) γ 是与每个激发态对应的均匀线宽。在所有计算中，线宽 γ 取为 0.1 电子伏特。对指标 i 求和表示对所有可能的激发态求和。在计算中，我们将求和范围限制在激发能不超过 10 电子伏特的态。此外，从基态到第 n 个激发态的光学跃迁所对应的振子强度 f_n 按标准公式计算

$$f_n = \frac{2m_e}{3\hbar^2}\Delta E_n \sum_{j=x,y,z}\sum_{\alpha}|\langle n\alpha|O_j|0\rangle|^2 \tag{2}$$

上文中， m_e 为电子质量， $|0\rangle$ 和 $|n\alpha\rangle$ 分别为所讨论的基态和激发态的组态相互作用波函数，其中 α 为简并标记， O_j 表示电偶极算符的第j个笛卡尔分量，而 $\Delta E_n = E_n - E_0$ 为该激发态的激发能。

计算参数

本节将讨论结果随两个与基组大小相关的参数的收敛情况：(a) CI计算中活性轨道的数量；(b) 计算中包含的组态态函数（CSFs）数量。

活性分子轨道

众所周知，组态相互作用（CI）理论水平上的计算成本会随着 N_{act}^6 增长，其中 N_{act} 是CI计算中使用的活性分子轨道总数。因此，随着 N_{act}数值不断增大，执行 CI计算所需的时间会迅速增加。我们采用了两种方法来减少

活性分子轨道组的规模：(a) 我们采用冻结芯近似，排除团簇中每个原子的核轨道；(b) 对于涉及大型 CI 矩阵的某些情况，我们从计算中删除所有单粒子能量高于 1 哈特里的虚（未占据）轨道。冻结芯近似是一种标准方法，其额外优点是能够大幅减少计算中的活性电子数（n_{elec}）。“1 哈特里截断”也不会降低计算精度，因为我们关注的是低于 10 电子伏特的低能光学激发，而该截断仅排除能量高于 27.21 电子伏特的轨道。这两种近似方法都已在本课题组此前的计算中得到严格考察。[36,41–43]。

具体而言，在本组计算中，我们考虑了锂$_2$ 和铍$_2^+$ 团簇的所有虚轨道；而对于锂$_3$, 锂$_4$, 铍$_3^+$、硼$_2^+$ 和硼$_3^+$ 团簇，我们采用了 1 哈特里的截断。

CI展开的规模

控制计算质量的另一个重要参数是，在相关团簇基态和激发态的多粒子波函数的CI展开中所包含的组态态函数总数 N_{total}。如前所述，对于给定的一组活性电子和分子轨道，最佳的CI展开对应于FCI展开；当体系的 n_{elec} 和 N_{act} 数值较大时，FCI展开将变得难以处理。然而，在无法采用FCI时，我们会使用限制性CI方法，例如QCI或MRSDCI方法。其中，尤其需要考察MRSDCI方法的收敛性。该方法基于从若干参考组态（N_{ref}）出发的单激发和双激发，最终形成包含 N_{total} 个组态态函数的CI展开。我们考察了采用MRSDCI方法计算的B_3^+ 团簇光吸收光谱相对于 N_{ref} 和 N_{total} 的收敛性，如图1所示。

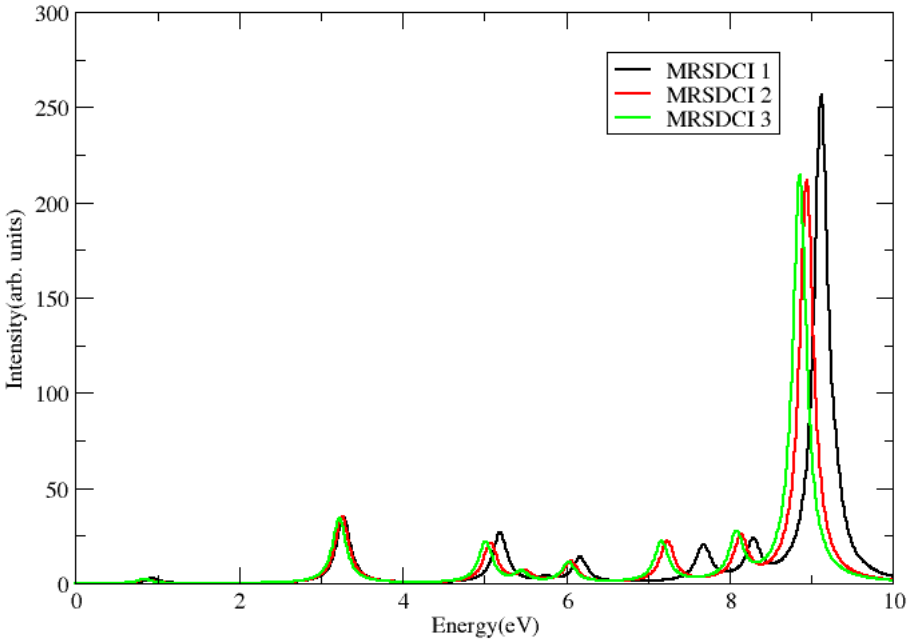


图 1：采用 MRSDCI方法计算的 B_3^+ 光吸收光谱随参考组态数量（N_{ref}）增加的收敛情况。对于标记为 MRSDCI1、MRSDCI2 和 MRSDCI3 的计算， N_{ref} 的值分别为 58、101 和 144。

图中绘出了通过三次规模逐渐增大的MRSDCI计算得到的B_3^+吸收光谱，分别标记为MRSDCI1、MRSDCI2和MRSDCI3。在这些计算中，参数 N_{ref} 和 N_{total} 的取值分别为 N_{ref}= 58、 N_{total}= 4007873、 N_{ref}= 101、N_{total}= 5781436 和 N_{ref}= 144、N_{total}= 8422193。从图1可以明显看出，MRSDCI2和MRSDCI3计算得到的光谱非常接近，表明MRSDCI展开的规模已达到收敛。

结果与讨论

在讨论各种团簇的光学吸收光谱计算结果之前，我们先在表1中总结其基态几何结构；这些结构是在 CCSD

理论水平上采用 GAUSSIAN16 程序套件[29], 和大型 aug-cc-pVTZ 基组优化得到的

基组。

表1：下文列出了耦合簇单双激发（CCSD）几何优化计算中结构的性质以及所采用的点群对称性。此外，还列出了每个团簇的基态波函数对称性、Hartree-Fock（HF）总能量（哈特里，Ha）、CCSD 总能量（Ha）和相关能（电子伏特）。计算中，每个团簇均采用 aug-cc-pVTZ 基组。

团簇	结构	点群	对称性 基态波函数	Hartree–Fock 能量 (Ha)	CCSD 能量 (Ha)	相关能 (eV)
Li_2	线性	D_{2h}	^1A_g	-14.8715509	-14.9033549	0.87
Li_3	线性	D_{2h}	^2A_g	-22.3088776	-22.3454346	0.99
Li_3	等腰三角形	C_{2v}	$^2A_1$	-22.3170594	-22.3557287	1.05
Li_4	菱形	D_{2h}	^1A_g	-29.7619144	-29.8354840	2.00
Be_2^+	线性	D_{2h}	^2A_g	-28.9205835	-28.9672583	1.27
Be_3^+	线性	D_{2h}	^2A_g	-43.5410215	-43.6332325	2.51
B_2^+	线性	D_{2h}	^2A_g	-48.8344277	-48.9626672	3.49
B_3^+	等边三角形	D_{3h}	$^1A_1'$	-73.4445744	-73.7127527	7.27

对于每个团簇，表中列出了其基态结构的性质、计算中采用的点群、基态波函数的对称性、基态总能量以及相关能。表2提供了我们为计算各种团簇的光学吸收光谱而进行的CI计算的详细信息。对于各种团簇，表中列出了：（a）CI计算的类型；（b）计算中采用的点群对称性；（c）所考虑的各点群的不可约表示；以及（d）对于每个不可约表示，各团簇CI展开的规模（N_{total}）。从表2可以看出，大多数CI计算均采用FCI方法，该方法对于所选定的活性分子轨道集合而言是精确的。此外，在采用QCI或MRSDCI等方法的计算中，CI展开规模相当大。这意味着本研究所进行的CI计算规模较大，表明计算得到的光学吸收光谱具有较高的数值精度。接下来，我们将详细讨论这些团簇计算得到的基态几何结构，随后讨论其光学吸收光谱。

表 2：下表列出了各团簇用于计算光学性质的 CI 方法、CI计算中采用的点群对称性，以及计算中的组态总数（N_{total}）。 N_{total} 的值对应于基于 aug-cc-pVTZ 基组的 CI计算。

团簇	结构	方法	点群 used	对称性	N_{total}
Li_2	线性	FCI	C_1	^1A	5886
Li_3	线性	FCI	C_1	^2A	575960
Li_3	等腰三角形	FCI	C_{2v}	$^2A_1$	137956
				$^2B_1$	129520
				$^2B_2$	137396
Li_4	菱形	FCI	D_{2h}	^1A_g	1853578
				$^1B_{1u}$	1846246
				$^1B_{2u}$	1844485
				$^1B_{3u}$	1802190
Be_2^+	线性	FCI	C_1	^2A	419868
Be_3^+	线性	QCI	D_{2h}	^2A_g	7393226
				$^2B_{1u}$	7393210
				$^2B_{2u}$	7286869
				$^2B_{3u}$	7286869
B_2^+	线性	FCI	D_{2h}	^2A_g	6365216
				$^2B_{1u}$	6365216
				$^2B_{2u}$	6323328
				$^2B_{3u}$	6323328
B_3^+	等边三角形	MRSDCI	C_1	^1A	8422193

几何结构

最简单的锂团簇是具有 $D_{\infty h}$ 点群对称性的锂二聚体。我们计算得到 Li_2 团簇的优化键长为 2.70 埃，如图 2(a) 所示。该结果与 Wheeler 等人[44],报道的 2.68 埃键长高度吻合。他们采用 Dunning 相关一致极化芯价三/四ζ基组 cc-pwCVXZ，在 CCSD/CCSD(T) 理论水平上进行了计算。Florez 等人[45] 使用 B3LYP 和 BLYP 泛函进行了密度泛函理论（DFT）计算，报道的键长分别为 2.70 埃和 2.71 埃，同样与我们的结果高度吻合。此外，我们计算得到的键长也与 Huber [46]报道的实验测量值 2.67 埃非常一致。

对于 Li_3 团簇，发现线性结构和等腰三角形结构这两种异构体是稳定的。Li_3 团簇的等边三角形结构并不稳定，会发生 Jahn-Teller 畸变而转变为等腰三角形结构。线性结构具有 $D_{\infty h}$ 点群对称性，优化后的键长均为 2.90 埃（见图 2(b)），与 Jones 等人[47]报道的 2.89 埃非常吻合。Li_3 团簇的最低能量几何结构是具有 C_{2v} 点群对称性的等腰三角形。该结构经 CCSD 级别优化后，键长为 2.68 和 3.07 埃，键角为 51.73° 和 64.13°（见图 2(c)）。值得注意的是，Jones 等人[47] 通过密度泛函理论计算得到的键长为 2.82 和 3.37 埃，与我们的结果有显著差异。

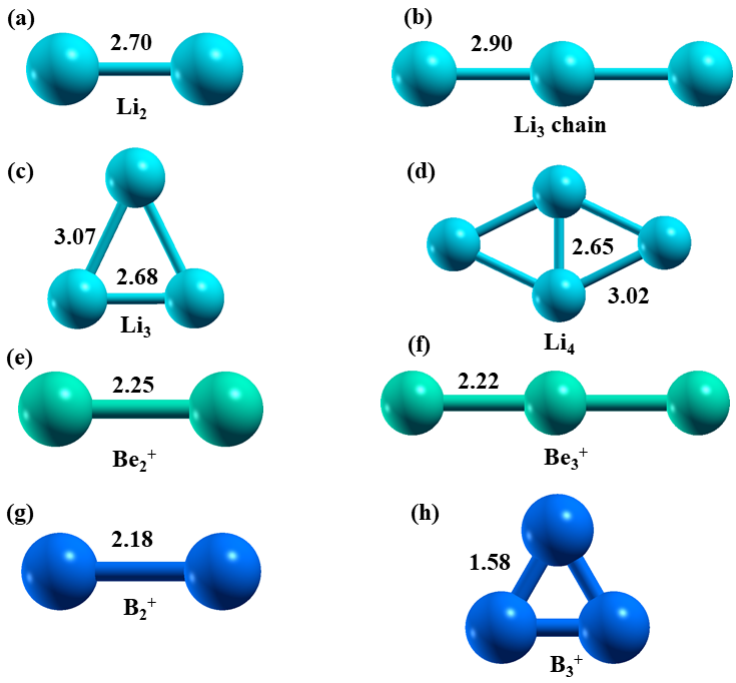


图 2：本研究所考虑的 (a) Li_2, (b) Li_3 线性、(c) Li_3 等腰三角形、(d) Li_4,(e) Be_2^+、(f) Be_3^+线性、(g) B_2^+ 和 (h) B_3^+正三角形团簇的优化几何结构。几何优化采用 CCSD 方法和 aug-cc-pVTZ 基组完成。所有列出的键长单位均为 Å。

Li_4 团簇的最低能量结构呈菱形，具有 D_{2h} 点群[44,47]，，如图 2(d) 所示。我们优化得到的菱形结构边长和短对角线分别为 3.02 和 2.65 埃，与 Jones 等人[47]报道的 3.04 和 2.62 埃非常吻合。

发现点群为 $D_{\infty h}$ 的 Be_2^+ 团簇优化键长为 2.25 Å（见图 2(e)），与 Srinivas 等人[48]通过密度泛函理论计算得到并报告的 2.21 Å 键长吻合良好。我们优化得到的 Be_3^+团簇最低能量结构同样呈线性几何构型，具有两个相等的键长，均为 2.22 Å，如图 2(f) 所示。该键长与 Srinivas 等人[48] 采用密度泛函理论计算得到的 2.19 Å 非常吻合。

关于 B_2^+ 团簇，我们计算得出的最低能量键长为 2.18 埃（见图 2(g)），比 Hanley 等人[49] 报道的 2 埃大 0.18 埃。

我们认为，这一差异归因于两个因素，即较小的基组（6-31G*）以及作者采用的较低级别的 CI 方法。[49]。我们优化得到的 B_3^+ 团簇结构为等边三角形，边长为 1.58 埃，具有 D_{3h} 点群对称性，如图 2(h) 所示。Hanley 等人[49] 采用 CI 方法和 6-31G* 基组，也得到了 B_3^+ 的优化结构为等边三角形，但键长为 1.53 埃，比我们的结果小 0.05 埃。我们再次认为，这些差异归因于所选基组较小，同时与我们采用的 CCSD 方法相比，所用的相关方法级别较低。

峰位置

在冻结芯近似下，Li_2 二聚体仅含两个活性电子，是本研究中考虑的最小多电子团簇。因此，对于该体系，不仅可以使用大型基组进行高精度的相关电子计算，还可以计算其激发态，而不局限于基态。由此，我们能够深入了解基函数选择对计算所得激发态性质和光吸收光谱的影响。计算中，我们采用冻结芯 FCI 方法，使用了六种大小不一的基组，即 6-311++G(2d,2p)、6-311++G(3df,3pd)、cc-pVDZ、cc-pVTZ、aug-cc-pVDZ 和 aug-cc-pVTZ；计算光谱见图 3(a)。RHF 计算生成的所有虚分子轨道均用于 CI 计算，即未舍弃任何未占据轨道。因此，本文给出的冻结芯 FCI 结果是所选基组下可能获得的最佳结果。

对于锂$_2$ 二聚体，计算光谱中的峰位置列于支持信息（SI）的表 S1。由表可明显看出，前两个峰采用不同基组计算得到的激发能彼此非常吻合。这令人鼓舞，因为从图 3(a) 可明显看出，吸收光谱的大部分振子强度都集中在这两个峰上。然而，从第三个峰开始，我们便开始看到不同基组预测的激发能存在差异

。对于第三个峰，预测的峰位置可分为两组：(a) 相关一致基组 cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 的预测值；(b) 6-311G++及增广相关一致（aug-cc-）类基组的预测值。值得注意的是，前一类基函数预测的峰位置显著高于后一类。另一个值得注意之处是，第二类基组预测的峰位置彼此非常吻合。对于第四个峰的位置，6-311++G(3df,3pd) 与 aug-cc 类基函数的预测结果吻合较好，而其余三种基函数预测的数值则大不相同。第五个峰的情况略显反常，因为各种基组的预测结果都不太一致。不过，对于更高的峰，我们注意到 aug-cc 类基函数的结果彼此吻合，而其他基函数给出的结果则差异很大。Hong等人[50] 也采用含时密度泛函理论（TDDFT）方法，对若干锂$_n$ 团簇的光吸收光谱进行了第一性原理计算；对于锂$_2$，他们预测的前两个峰的位置分别为 1.92 电子伏特和 2.53 电子伏特[50]。将这些数值与我们得到的最佳值 1.83 电子伏特和 2.57 电子伏特进行比较后，我们发现：(a) 我们得到的峰 I 激发能比他们的低约 0.09 电子伏特；(b) 我们得到的峰 II 位置比他们的高约 0.04 电子伏特。我们将这些差异归因于两组计算采用了不同的计算方法；待实验结果公布后，将计算结果与实验结果进行比较会很有意义。

Li$_3$ 链的光吸收光谱峰位置列于补充信息（SI）的表 S2 中。从表中可以清楚看出，所有基组预测的前两个峰位置都完全收敛，这与二聚体的情况类似。如图3(b)所示，第三个峰是计算光谱中强度最高的峰。除 cc-pVDZ 外，所有基组预测的该峰位置都相当一致；cc-pVDZ 预测的激发能则高于其他基组。从第四个峰起，峰位置可分为两组相似的

类别，这与前文讨论的二聚体情况类似：与其他所有基组相比，相关一致基组 cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 预测的峰位置偏向较高能量一侧。还可以看出，两类基组对应的峰位置在各自类别内都相当一致。

接下来，我们考察使用不同基组计算得到的 Li_3 三角形团簇光吸收光谱中的峰位置。显然，从补充信息的表 S3 可以看出，不同基组对应的前五个峰的位置彼此非常吻合。这一结果令人鼓舞，因为如图3(c)所示，峰 IV 是计算光谱中最强的峰（MI峰），而基组能否准确描述最强峰至关重要。使用 aug-cc-pVTZ 基组计算得到该峰的位置为 2.43 电子伏特，与 Blanc 等人实验测得的 2.58 电子伏特峰值相当吻合。[51]。 从第六个峰开始，使用相关一致基组（cc-pVDZ 和 cc-pVTZ）计算得到的峰位置与其他类别基组的结果不一致。不过，使用 6-31G类和 aug-cc-pVTZ 计算得到的峰位置仍彼此非常吻合，直到位于约 3.8 电子伏特处的峰 VIII 为止。使用这些基组计算得到的峰 VIII 以上更高能量峰的位置列于补充信息的表 S4 中。

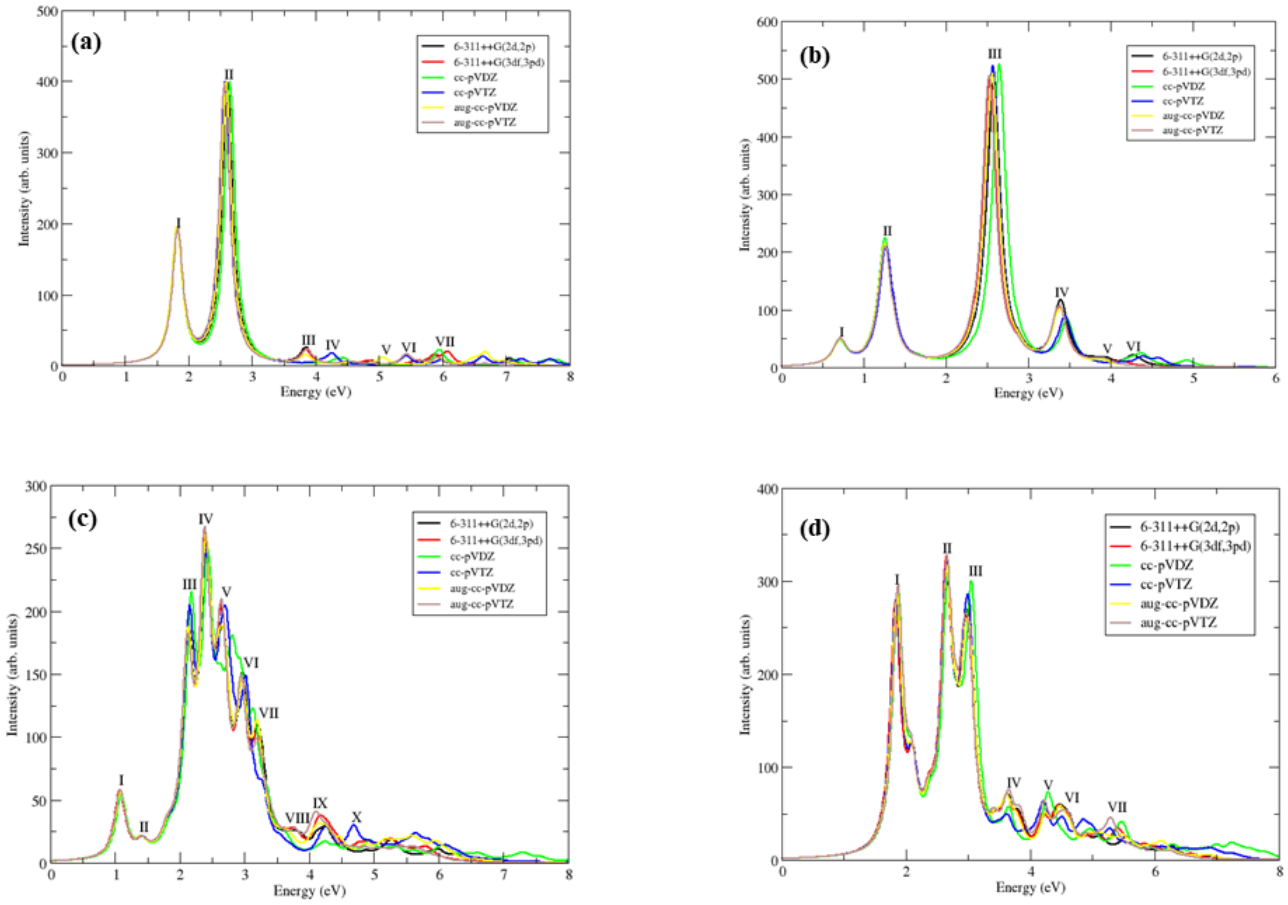


图 3：使用不同基组和冻结芯全组态相互作用方法计算的 (a) Li_2, 、(b) Li_3 线性、(c) Li_3 三角形和 (d) Li_4团簇的光学吸收光谱。绘制光谱时采用统一的 0.1 电子伏特线宽。

使用不同基组计算得到的 Li_4 团簇光吸收光谱峰位置列于补充信息的表 S5 中，光谱则绘于图 3(d)。我们注意到，对于该团簇，使用不同基组计算得到的前五个峰的激发能彼此非常吻合。前三个峰的强度远高于更高能量的峰，而对于峰 III，不同基组预测的峰位置略有差异（≈0.1 电子伏特）。两个最大的基组（6-311++G(3df,3pd) 和 aug-cc-pVTZ）预测峰 III 位于 2.93 电子伏特，而其余基组的预测值在 3.03–3.08 电子伏特范围内。从峰 VI

从这里开始，我们观察到不同基组预测的峰位置出现差异，并呈现出分化为不同类别的趋势。不过，值得注意的是，这些较高能量峰所对应的强度很低。 就与实验结果的比较而言，锂$_4$ 团簇的前三个光吸收峰，采用 aug-cc-pVTZ 基组计算得到的位置分别为 1.87 电子伏特、2.65 电子伏特和 2.93 电子伏特，与 Blanc 等人的实验测量结果高度吻合。[51] 他们测得这些峰的位置分别为 1.83 电子伏特、2.65 电子伏特和 2.93 电子伏特。

对于 Be_2^+ 团簇，我们在图 4(a) 中展示了采用不同基组计算得到的光谱，相应的峰位置则列于补充信息（SI）的表 S6 中。我们注意到，直到第六个峰为止，激发能都具有良好的收敛性；此后，不同基组得到的结果彼此差异较大。我们还注意到，位于约 6.30 电子伏特处的峰 V 是强度最大的峰，而不同基组对其位置的预测范围相当窄，为 6.30–6.37 电子伏特。

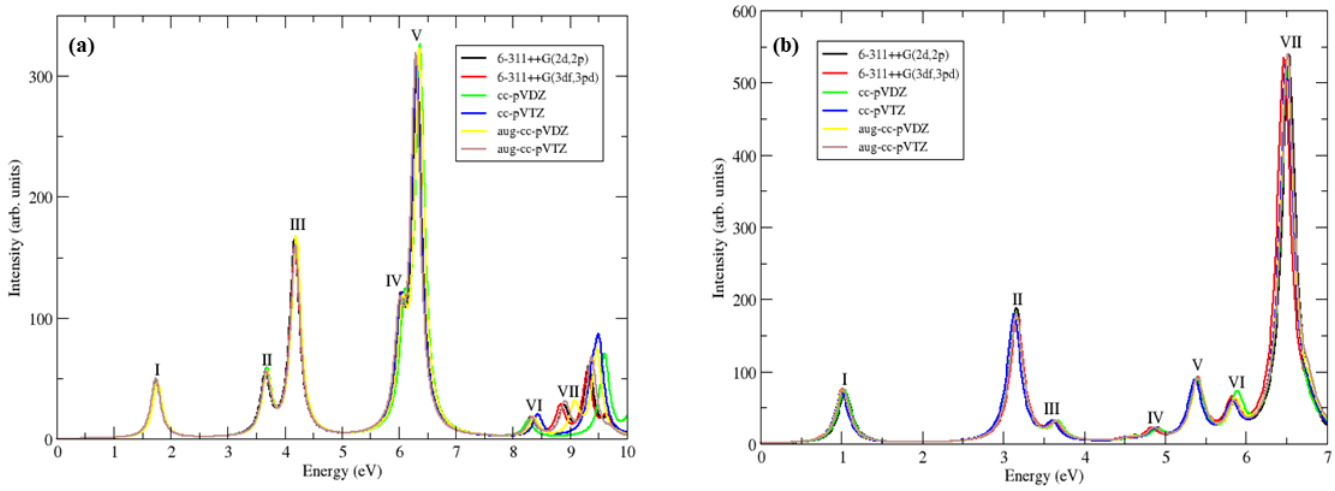


图 4：分别使用不同基组、冻结芯全组态相互作用方法和 QCI 方法计算的 (a) Be_2^+ 和 (b) Be_3^+ 团簇的光学吸收光谱。绘制光谱时采用统一的 0.1 电子伏特线宽。

不同基组下 Be_3^+ 团簇的激发态峰位置列于补充信息（SI）的表 S7 中。我们注意到，激发态峰位置之间具有极佳的一致性，直至

第七个峰；如图4(b)所示，它也是光谱中强度最大的峰，位于约 6.5 电子伏特处。尽管使用 cc-pVDZ 基组计算得到的第六个峰的位置，相较于其他所有基组略偏向高能区，但差异很小。值得注意的是，与锂团簇相比，这些基组能够使 Be_2^+ 和 Be_3^+ 的光吸收光谱在高得多的激发能范围内实现峰位置收敛。

SI 的表 S8 列出了 B_2^+团簇光吸收光谱对应的激发态峰位。我们注意到，对于所有基组，前三个峰对应的峰能量都高度吻合。如图 5(a) 所示，第四个峰是光谱中最强的峰；对于 6-311++G (2d, 2p)、cc-pVTZ、aug-cc-pVDZ 和 aug-cc-pVTZ 基组，其峰位置高度吻合，表明结果已完全收敛。然而，使用 6-311++G (3df, 3pd) 和 cc-pVDZ 基组计算得到的峰 IV 激发能比其他基组高约 0.1 电子伏特。至于峰 V，它是峰 IV 的一个很弱的肩峰；除 cc-pVDZ 未能预测出该峰外，所有基组的结果同样都高度收敛。从第六个峰开始，如前所述，预测的峰位置可分为两组：(a) 较大的 6-311++G 和 aug-cc 类基组；(b) 较小的 cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 基组。各组中不同基组预测的峰位置彼此高度吻合。

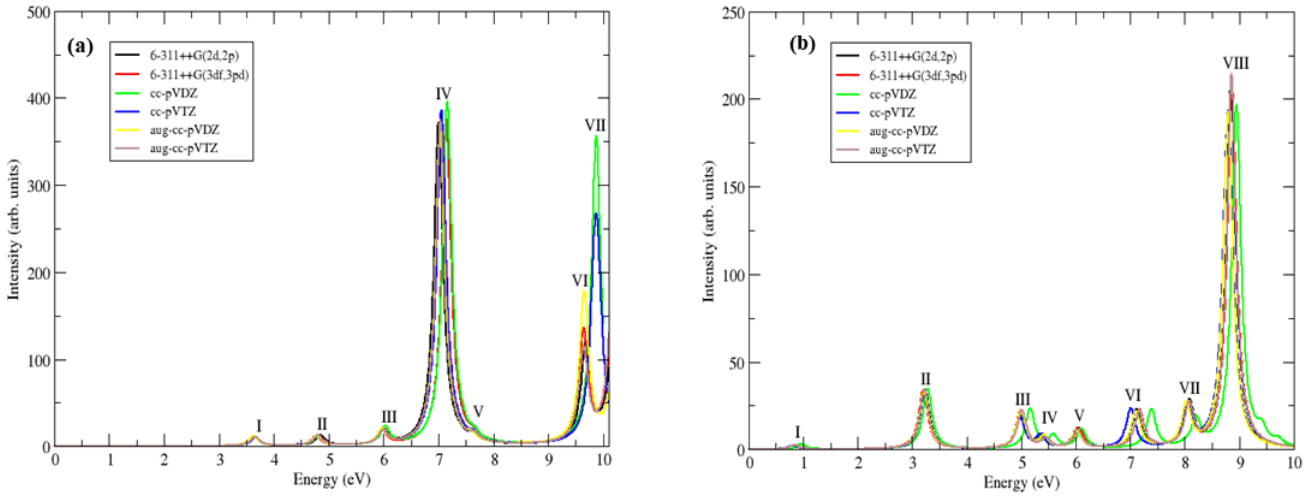


图 5：分别使用多种基组和冻结芯全组态相互作用方法、MRSDCI方法计算得到的 (a) B_2^+ 和 (b) B_3^+ 团簇的光学吸收光谱。绘制光谱时采用统一的 0.1 电子伏特线宽。

SI 的表 S9 列出了 B_3^+ 团簇光吸收光谱中激发态对应的峰位置，计算得到的光谱则绘于图 5(b) 。在所考察的能量范围内，该团簇有八个彼此分离良好的峰，其中位于 8.9 eV 附近的峰 VIII 强度最大。我们注意到，所有基组计算得到的峰能量一直到峰 VIII 都具有良好的收敛性，只有 cc-pVDZ 基组预测的峰能量始终偏高。我们从图4和图5中发现，只有深价层激发能取决于基组的选择。这种现象可能是我们在计算中采用冻结芯近似所致。为验证这一点，我们采用大规模 QCI 方法计算了 Li_2 和 Be_2^+ 团簇的光学吸收光谱，并将芯激发也纳入计算。我们发现，纳入芯激发计算得到的这些团簇的光学光谱，与采用冻结芯近似计算得到的吸收光谱完全一致，如 SI 的图 S1 和图 S2 所示。因此，冻结芯近似不会改变小簇的吸收光谱。

基于　　上述讨论的各个团簇的峰位置，我们观察到

以下总体趋势：(a) 除 cc-pVDZ 基组外，本研究所用所有团簇在所有基组下的峰位置都非常一致，直至光谱中最强的峰。(b) 最强峰之后的激发态峰位置可分为两组：使用相关一致基组计算得到的峰位置与使用所有其他基组计算得到的峰位置并不一致；(c) 与其他基函数相比，cc-pVDZ 基组得到的峰位于更高能量处。密度泛函理论与基于波函数的大规模组态相互作用方法所得到的光学性质对基组的依赖性不同，因此，采用含时密度泛函理论（TD-DFT）研究团簇的光学性质并与我们的结果进行比较，将会很有意义。我们发现，使用大规模 MRSDCI 计算并结合大型 aug-cc-pVTZ 基组时，B_3^+ 团簇光学吸收光谱的第一个峰位于 0.84 电子伏特。然而，采用 B3LYP 泛函的 TD-DFT 方法并使用相同基组进行计算时，该峰位于 0.95 电子伏特。采用 MRSDCI 方法时，光学吸收光谱中最强峰位于 8.85 电子伏特；采用 TD-DFT 方法时，该峰则位于 9.35 电子伏特。TD-DFT 计算所得到的 B_3^+ 团簇光学吸收光谱及激发态峰位置见补充信息中的图 S3 和表 S10。我们还报告，采用各种基组和 TD-DFT 方法计算得到的 B_3^+ 光吸收光谱峰位置变化幅度，小于采用基于波函数的 CI 方法得到的变化幅度。

振子强度

除了激发能之外，决定吸收光谱轮廓的另一个重要量是对应于各种光学跃迁的振子强度（f），这些跃迁将基态与所讨论的激发态连接起来。根据公式 2 计算的振子强度取决于相关态的激发能以及相应的跃迁偶极矩（TDM）。跃迁偶极矩是一个矩阵元，因此取决于它所连接的基态和激发态的多粒子波函数。在

另一方面，另一个重要量是给定光学跃迁（峰）中光子的偏振，它可以通过取向样品测量。偏振是相关分子的点群对称性的结果，因此应与所采用的基组无关。本节讨论计算所得光谱中各个峰对应的振子强度和光子偏振的收敛性。表3列出了使用不同基函数计算的 Li_2 光谱中第一峰和最强峰（峰 II）对应的振子强度。此外，表中还列出了对相关激发态的多粒子波函数有贡献的主导组态。

表3：采用不同基组计算得到的 Li_2 团簇峰 I 和峰 II 的振子强度，以及对多粒子波函数有贡献的主导组态的比较。在“极化”列中，$\parallel$ 表示光子沿分子方向极化（纵向偏振），而 $\perp$ 表示光子垂直于分子轴极化（横向偏振）。请注意，横向偏振态是二重简并的，因此对应的振子强度为两种贡献之和。’H’ 和 ’L’ 分别代表最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道。

基组	峰 I			峰 II		
	极化	f	组态	极化	f	组态
6-311++G(2d,2p)	$\parallel$	0.460	$\|H \to L\rangle$ $\|H \to L+3\rangle$	$\perp$	0.971	$\|H \to L+2\rangle$ $\|H \to L+7\rangle$
6-311++G(3df,3pd)	$\parallel$	0.456	$\|H \to L\rangle$ $\|H \to L+3\rangle$	$\perp$	0.966	$\|H \to L+2\rangle$ $\|H \to L+7\rangle$
cc-PVDZ	$\parallel$	0.463	$\|H \to L\rangle$ $\|H \to L; H \to L+2\rangle$	$\perp$	0.970	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H \to L+1; H \to L+5\rangle$
cc-pVTZ	$\parallel$	0.455	$\|H \to L\rangle$ $\|H \to L+4\rangle$	$\perp$	0.969	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H \to L+6\rangle$
aug-cc-pVDZ	$\parallel$	0.462	$\|H \to L\rangle$ $\|H \to L+3\rangle$	$\perp$	0.972	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H \to L+6\rangle$
aug-cc-pVTZ	$\parallel$	0.454	$\|H \to L\rangle$ $\|H \to L+3\rangle$	$\perp$	0.966	$\|H \to L+2\rangle$ $\|H \to L+7\rangle$

从表3可以明显看出，对于这两个峰，使用不同基函数计算得到的振子强度彼此非常吻合。我们还注意到，对于给定的光学跃迁，参与其中的光子的极化方向

分别对应于 Li_2 团簇光谱中第一峰和第二峰的激发态，无论使用何种基组，其方向均分别平行和垂直于分子轴。

Li_3 链状团簇和三角形团簇光谱中第一峰及最强峰对应的振子强度分别列于表 S11 和表S12。值得注意的是，采用不同基组计算得到的 Li_3 链状团簇和三角形团簇第一峰的振子强度彼此吻合得非常好。采用不同基组计算得到的 Li_3, 最强峰对应的振子强度（即链状团簇的峰 III 和三角形团簇的峰 IV）可分为两组：(a) 使用相关一致性（cc-pVTZ 和 cc-pVDZ）类基组计算的结果，以及 (b) 使用 6-$33{+}{+}$G 和增广相关一致性（aug-cc-）类基组计算的结果。第一类基组计算得到的振子强度相对高于第二类基组。不过，不同类别基组所得振子强度之间的相对最大差异接近 6%，这是完全可以接受的。

Li_4 团簇光吸收光谱中第一个峰和最强峰（峰 II）对应的振子强度列于表 S13。值得注意的是，除 cc-pVDZ 和 aug-cc-pVTZ 外，所有基组所得的峰 I 振子强度都非常吻合。采用这两种基组时，振子强度相对较大。对于峰 II，cc-pVDZ 和 6-$311{+}{+}$G (3df, 3pd) 基组计算出的振子强度相差约 5%，这一差异同样很小。

表S14 和 S15 分别列出了阳离子铍团簇 Be_2^+ 和 Be_3^+ 中第一个峰和最强峰对应的振子强度。值得注意的是，对于 Be_2^+ 和 Be_3^+ 团簇，所有基组所得的两个峰的振子强度都非常吻合。对于给定的峰，振子强度之间的最大相对差异约为 6%。

最后，我们讨论表 S16 和 S17 中分别列出的

B_2^+ 和 B_3^+ 团簇中第一个峰和最强峰的振子强度。值得注意的是，对于 B_2^+ 和 B_3^+ 团簇，第一个峰的振子强度比最强峰的振子强度小两个数量级，这表明这两个团簇的第一个峰都相对较弱。尽管如此，使用各种基组计算得到的这两个团簇光吸收光谱中第一个峰的振子强度彼此非常一致。至于最强峰，对于 B_2^+和 B_3^+，我们观察到以下规律：使用 6-311++G 和 aug-cc-pVTZ 基组计算得到的振子强度彼此非常一致，而使用其他基组计算得到的振子强度则与之存在一定差异。

波函数分析

接下来，我们考察对不同峰对应的激发态的组态相互作用波函数有贡献的主导组态。表3列出了Li_2 的峰 I和峰 II对应的激发态组态相互作用波函数的主导组态。我们注意到，对于峰 I，在所有基组中，相应激发态波函数的主要贡献均来自单激发组态 $|H \rightarrow L\rangle$ 。然而，同一波函数的次重要组态取决于所采用的基组类别：(a) 当使用6-311++和aug-cc类型的较大基组进行计算时，它是 $|H \rightarrow L+3\rangle$ 单激发；但(b) 对于较小的基组，该组态在采用cc-PVTZ基组时为 $|H \rightarrow L+4\rangle$，而对于cc-PVDZ基组则为 $|H \rightarrow L; H \rightarrow L+2\rangle$。峰 II 源于两个简并激发态；在使用 6-31G++ 和 aug-cc-PVTZ 类型基组进行计算时，这两个激发态的主要贡献分别来自组态 $|H \rightarrow L+2\rangle$ 和 $|H \rightarrow L+7\rangle$。但是，对于使用较小基组进行的计算，主导组态为 $|H \rightarrow L+1\rangle$，而次重要组态则可能为 $|H \rightarrow L+6\rangle$ 或 $|H \rightarrow L+1; H \rightarrow L+5\rangle$，具体取决于所采用的基组。因此，关于这一点，我们可以得出以下一般性结论：(a) 对于较大基组的计算，在给定的峰处，各组态彼此完全一致；而 (b)

通过使用cc-PVDZ等较小基组进行计算所预测的组态，与在较大基组计算中得到的组态相比存在差异。

采用各种基组计算得到的、对应于 Li_3 chain 的峰 I 和最强峰（峰 III）的波函数主导组态见表 S11。我们发现，除 aug-cc-pVTZ 外，所有基组对第一个峰给出的主导组态均为 $|H-1 \rightarrow H\rangle$ 。对于 aug-cc-pVTZ，由于基态与激发态发生了互换，对激发态波函数有贡献的主导组态与其他基组不同。然而，该基组计算所得该态的峰能量和振子强度与其他所有基组的结果高度吻合，这表明即使使用该基组，我们也获得了对激发态正确的定量描述。对于峰 III，较大的 6-$311{+}{+}$ 和 aug-cc 类基组中，激发态波函数的主要贡献来自 $|H-1 \rightarrow L+2\rangle$ ；而较小的 cc-pVTZ 和 cc-pVDZ 基组中，主要贡献则来自 $|H-1 \rightarrow L+1\rangle$ 。

表S12列出了使用各种基组计算得到的 Li_3 三角形团簇中峰 I 和强度最高的峰（峰 IV）激发态波函数的主要组态。值得注意的是，对于第一个峰，较大的 6-$311{+}{+}$G 和 aug-cc 类基组中，波函数的主要贡献来自组态 $|H \rightarrow L+14\rangle$ 或 $|H \rightarrow L+13\rangle$ 。对于相关一致基组（cc-pVDZ 和 cc- pVTZ），主要贡献来自组态 $|H \rightarrow L+2\rangle$。对于第四个峰，无论计算采用何种类型的基组，占主导地位的组态均为 $|H-1 \rightarrow L\rangle$。

表 S13 展示了 Li_4 团簇中与峰 I 激发态波函数以及光谱中最强峰（峰 II）激发态波函数相对应的主导组态。对于第一个峰，所有基组的主要贡献均来自组态 $|H \rightarrow L+1\rangle$ ；而对于峰 II，所有基组的主要贡献均来自组态 $|H-1 \rightarrow L\rangle$ 。因此，就 Li_4 团簇两个峰最重要的组态而言，所有基组之间具有极好的一致性。

表 S14 展示了 Be_2^+ 团簇光吸收光谱中与峰 I 和最强峰（峰 V）的激发态波函数相对应的重要组态。对于峰 I，6-311++G 类基组的主要贡献组态为 $|H \rightarrow L\rangle$，其余基组则为 $|H \rightarrow L+2\rangle$。对于峰 V，6-311++G 类基组对组态相互作用波函数贡献最大的组态为 $|H-1 \rightarrow L+1\rangle$，其余基组则为 $|H-1 \rightarrow L\rangle$。

表 S15 列出了 Be_3^+ 团簇峰 I 和最强峰（峰 VII）激发态组态相互作用波函数中的主导组态。值得注意的是，对峰 I 贡献最大的组态可分为两类：(a) 对于较大的 6-311++G(3df,3pd) 和 aug-cc 类基组，主导组态为$|H \rightarrow L+1\rangle$；(b) 而对于较小的基组，主导组态则高度依赖于基组。对于峰 VII，在较大的 6-311++G(3df,3pd) 和 aug-cc 类基组中，双激发组态 $|H-2 \rightarrow L;\ H \rightarrow L+2\rangle$和 $|H-1 \rightarrow L;\ H \rightarrow L+4\rangle$ 主导激发态波函数，但在其余基组中则有显著差异。

表 S16 展示了对 B_2^+ 团簇峰 I 和最强峰（峰 IV）的波函数贡献最大的组态。显然，对于所有基组，双激发 $|H-1 \rightarrow L;\ H \rightarrow L\rangle$ 对峰 I 的贡献最大。除 cc-pVDZ/cc-pVTZ 外，所有基组中对峰 IV 波函数贡献最大的组态均为 $|H \rightarrow L+5\rangle$和 $|H \rightarrow L+11\rangle$；对于 cc-pVDZ/cc-pVTZ，贡献最大的则不是$|H \rightarrow L+11\rangle$，而是双激发 $|H-1 \rightarrow L;\ H \rightarrow L\rangle$。

最后，我们在表 S17 中列出了 B_3^+团簇中对应峰 I 和最强峰（峰 VIII）的组态相互作用波函数里的主导组态。无论采用何种基组，对峰 I 的激发态波函数贡献最大的组态均为 $|H \rightarrow L\rangle$。然而，次主导组态取决于基组，但在所有情况下都是双激发。对于所有基组，对应峰 VIII 的组态相互作用波函数的主导组态均为双激发 $|H-1 \rightarrow L; H \rightarrow L+3\rangle$。

本文所研究团簇的光学吸收光谱中所有峰的详细波函数分析，采用最大的 aug-cc-pVTZ 基组所得结果，见补充信息中的表 S18-S25。

结论

在本研究中，我们使用多种基组，对小型中性和离子团簇的光学吸收光谱进行了电子相关计算。首先，使用 aug-cc-PVTZ 基组，在 CCSD 理论水平上确定了各种团簇的稳定几何结构。为计算吸收光谱所需的基态和激发态波函数，我们根据团簇大小采用了 FCI、QCI 和 MRSDCI 方法。组态相互作用计算使用了六种不同的基组，即 6-311++G(2d,2p)、6-311++G(3df,3pd)、cc-pVDZ、cc-pVTZ、aug-cc-pVDZ 和 aug-cc-pVTZ。

我们观察到，在较低能量范围内，所有这些团簇的光学吸收光谱对于所有基组都表现出优异的收敛性。然而，通常在前两个峰之后，cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 基组的峰位置会发生偏移，这很可能是由于这些基组缺少弥散基函数所致。如果使用增广基组，吸收光谱将与使用其他类似基组计算得到的结果吻合良好。尽管与 aug-cc-pVTZ 基组相比，aug-cc-pVDZ 基组的基函数数量相对较少，但使用这两个基组计算得到的光谱之间吻合得非常好。由于双电子积分的数量会随着 N^4 增加，其中 N 是基组中的基函数数量，因此，与较大的 Pople 基组和 aug-cc-pVTZ 基组相比，使用 aug-cc-pVDZ 基组可以显著降低计算成本。因此，我们的一般建议是，在进行光吸收计算时，应使用包含弥散函数的基组，即 aug-cc 类基组。然而，究竟应使用 aug-cc-pVDZ 还是更大的基组，则应

由可用的计算资源决定。

我们认为，本文给出的CI计算相当准确，这一点显而易见：我们的结果与锂$_3$ 和锂$_4$ 团簇的实验结果非常吻合。因此，其他团簇的实验结果完成后，将其与我们的结果进行比较也会很有意义。

相关内容

支持信息

在支持信息文件中，我们提供了本文所考虑的所有基组下各团簇光学吸收光谱对应的峰位置、振子强度和主要激发态组态。补充信息文件还包含激发态多粒子波函数的详细信息，这些激发态对采用 aug-cc-pVTZ 基组计算的团簇光学吸收光谱中的各峰有所贡献。

作者信息

通讯作者

Alok Shukla：物理系，印度理工学院孟买分校，波瓦伊，孟买 400076，印度；*电子邮件：shukla@phy.iitb.ac.in

致谢

本研究得到印度科学技术部提供的高级研究奖学金（DST-Inspire）资助。

作者

Vikram Mahamiya：印度理工学院孟买分校物理系，印度孟买波瓦伊 400076；电子邮箱：mahamiyavikram@gmail.com

Pritam Bhattacharyya：理论固体物理研究所，莱布尼茨 IFW 德累斯顿，亥姆霍兹街 20 号，01069 德累斯顿，德国；电子邮件：pritambhattacharyya01@gmail.com

注释

作者声明不存在竞争性经济利益。

参考文献

(1) Boys, S. F. 电子波函数。I. 适用于任何分子体系定态的一般计算方法。《伦敦皇家学会会刊 *A* 辑》**1950**, *200*, 542–554。

(2) McMurchie, L. E.; Davidson, E. R. 笛卡尔高斯函数的单电子和双电子积分。《计算物理学杂志》**1978**, *26*, 218 – 231.

(3) Davidson, E. R.; Feller, D. 分子计算的基组选择。《化学评论》**1986**, *86*, 681–696.

(4) Huzinaga, S. 分子计算的基组。《计算物理报告》**1985**, *2*, 281 – 339.

(5) Huzinaga, S. 多原子体系的高斯型函数。I. 《化学物理学杂志》**1965**, *42*,1293–1302.

(6) Ruedenberg, K.; Raffenetti, R. C.; Bardo, R. D. 结构与反应性，*1972*年博尔德会议论文集; Wiley: 纽约, 1973.

(7) Bardo, R. D.; Ruedenberg, K. 等间隔原子轨道。VI. 分子中氢、碳和氧的高斯原始函数的最优轨道指数与最优收缩。《化学物理学杂志》**1974**, *60*, 918–931.

(8) Huzinaga, S.; Klobukowski, M.; Tatewaki, H. 优化高斯型函数基组及其在氮气、一氧化碳、钠分子和磷分子的自洽场计算中的应用。《加拿大化学杂志》**1985**, *63*, 1812–1828.

(9) Tatewaki, H.；Huzinaga, S. 系统制备新型收缩高斯型轨道基组。I. 从钪到锌的过渡金属原子。《化学物理学杂志》**1979**，*71*，4339–4348。

(10) Tatewaki, H.; Huzinaga, S. 系统制备新型收缩高斯型轨道组。III. 从锂到氖的第二周期原子。《计算化学杂志》**1980**，*1*，205–228。

(11) Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. 自洽分子轨道方法。I. 斯莱特型原子轨道的高斯展开的应用。《化学物理学杂志》**1969**，*51*，2657–2664。

(12) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. 自洽分子轨道方法。IX. 用于有机分子分子轨道研究的扩展高斯型基组。《化学物理学杂志》**1971**，*54*，724–728。

(13) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. 自洽分子轨道方法。21. 第一周期元素的小型分裂价层基组。《美国化学会志》**1980**，*102*，939–947。

(14) Binkley, J. S.; Pople, J. A. 自洽分子轨道方法。XIX. 铍的分裂价层高斯型基组。《化学物理学杂志》 **1977**，*66*，879–880。

(15) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. 自洽分子轨道方法。XX. 相关波函数的基组。《化学物理学杂志》 **1980**，*72*，650–654。

(16) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. 极化函数对分子轨道氢化能的影响。《理论化学学报》**1973**，*28*，213–222。

(17) Collins, J. B.; von R. Schleyer, P.; Binkley, J. S.; Pople, J. A. 自洽分子轨道方法。XVII. 第二周期分子的几何构型与结合能：三种基组的比较。《化学物理学杂志》**1976年**，*64*，5142–5151。

(18) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre,W. J.; Binkley,J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D.J.; Pople, J. A. 自洽分子轨道方法。XXIII. 一种用于第二周期元素的极化型基组。《化学物理学杂志》**1982年**，*77*，3654–3665。

(19) Pietro, W. J.; Francl, M. M.; Hehre, W. J.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. 自洽分子轨道方法。24. 用于第二周期元素的补充型小型分裂价层基组。《美国化学会志》**1982年**，*104*，5039–5048。

(20) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. 自洽分子轨道方法 25. 高斯基组的补充函数。《化学物理学杂志》**1984年**，*80*，3265–3269。

(21) Dunning, T. H. 用于相关分子计算的高斯基组。I：硼至氖原子及氢。《化学物理学杂志》**1989年**，*90*，1007–1023。

(22) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. 重新审视第一周期原子的电子亲和能：系统基组与波函数。《化学物理学杂志》**1992年**，*96*，6796–6806。

(23) Woon, D. E.; Dunning, T. H. J. 微溶剂化对双原子碱金属卤化物的显著影响：MX(H2O)n（M = 锂、钠；X=氟、氯；n = 1-3）的从头算建模。《美国化学会志》**1995年**，*117*，1090–1097。

(24) Balakina, M.; Nefediev, S. 以对硝基苯胺为例，研究在气相和介电介质中计算共轭有机分子的线性和非线性光学性质时基组的选择。《计算材料科学》**2007年**，*38*，467–472，选自2004年国际科学与工程计算方法会议的论文。

(25) Parsons, T.; Balduf, T.; Cheeseman, J. R.; Caricato, M. 不同规范选择对光学旋转计算的基组依赖性。《物理化学杂志 *A*》**2022年**，*126*，1861–1870，PMID：35271772。

(26) Reis, H.; Papadopoulos, M. G. 菱形 B4 簇的非线性光学性质。《计算化学杂志》**1999年**，*20*，679–687。

(27) Lauderdale, W. J.; Coolidge, M. B. 基组效应对选定的线性二乙炔非线性光学性质的影响。《物理化学杂志》**1995年**，*99*，9368–9373。

(28) Jabłoński, M.; Palusiak, M. 分子中原子的量子理论计算中共价键的基组与方法依赖性。《物理化学杂志 *A***2010年**，*114*，12498–12505，PMID：21049895。

(29) Frisch, M. J. 等。Gaussian 16 C.01 修订版。2016年。

(30) McMurchie, L. E.; Elbert, S. T.; Langhoff, S. R.; Davidson, E. R. 印第安纳大学的 MELD 软件包。我们对其进行了修改，以处理更大的体系。

(31) Shinde, R.; Shukla, A. 铝簇光吸收的第一性原理组态相互作用大规模计算。《物理化学化学物理》**2014年**, *16*, 20714–20723.

(32) Rai, D. K.; Chakraborty, H.; Shukla, A. 具有线性和石墨炔子结构的三键碳分子的可调谐光电性质。《物理化学杂志 *C*》 **2018年**, *122*, 1309–1317.

(33) Chakraborty, H.; Shukla, A. 基于 Pariser-Parr-Pople 模型对长并苯基态和低能激发态的研究。《物理化学杂志 *A*》**2013年**, *117*, 14220–14229.

(34) Aryanpour, K.; Shukla, A.; Mazumdar, S. 多环芳烃分子中的电子关联与双光子态

：几何结构的特殊作用。《化学物理学杂志》**2014年**, *140*, 104301.

(35) Chakraborty, H.; Shukla, A. 低聚并苯中三重态光吸收的理论：从萘到七并苯。《化学物理学杂志》 **2014年**, *141*, 164301.

(36) SHINDE, R.; SHUKLA, A. 硼团簇光吸收的大规模第一性原理组态相互作用计算。*Nano LIFE* **2012年**, *02*, 1240004.

(37) Shukla, A. 亚苯基亚乙烯基链中三重态光诱导吸收的关联理论。《物理评论*B*》**2002**, *65*, 125204.

(38) Shukla, A. 苯基取代聚乙炔非线性光学性质的理论。《物理评论*B*》 **2004**, *69*, 165218.

(39) Sony, P.; Shukla, A. 多并苯线性光吸收和低能激发态的大规模关联计算：Pariser-Parr-Pople 哈密顿量。《物理评论*B*》**2007年**, *75*, 155208.

(40) Basak, T.; Chakraborty, H.; Shukla, A. 菱形石墨烯量子点线性光吸收理论。《物理评论*B*》**2015**, *92*, 205404.

(41) Priya, P. K.; Rai, D. K.; Shukla, A. 钠团簇的光吸收：第一性原理组态相互作用计算。《欧洲物理学杂志*D*》**2017**, *71*, 116.

(42) SHINDE, R.; Shukla, A. 镁团簇光吸收的第一性原理电子相关计算。《欧洲物理学杂志*D*》**2017**, *71*,301.

(43) Bhattacharyya, P.; Rai, D. K.; Shukla, A. 对硅氢化物 Si2H2n（n $=$ 1-3）线性光吸收光谱的系统性第一性原理组态相互作用计算。《物理化学杂志 *A*》**2019**, *123*, 8619–8631.

(44) Wheeler, S. E.; Sattelmeyer, K. W.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer, H. F. 小型锂团簇（Lin）和氢化锂团簇（LinH）的结合能。《化学物理学杂志》**2004**, *120*, 4683–4689.

(45) Florez, E.; Fuentealba, P. 碱金属原子团簇的理论研究：从 Lin 到 Csn（n = 2-8）。《国际量子化学杂志》**2009**，*109*，1080–1093。

(46) HUBER, K. P. 双原子分子的分子结构常数。 双原子分子的分子光谱与分子结构常数 **1979**,

(47) Jones, R. O.; Lichtenstein, A. I.; Hutter, J. 锂团簇 Lin 及其氧化物 LinO 的结构与成键的密度泛函研究。《化学物理学杂志》**1997**，*106*，4566–4574。

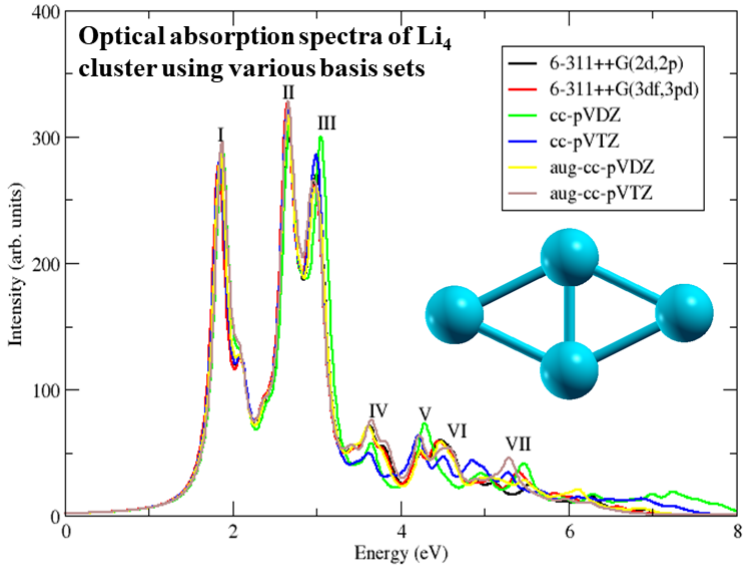
(48) Srinivas, S.; Jellinek, J. 小型铍团簇的结构和电子性质：理论研究。《化学物理学杂志》**2004**，*121*，7243–7252。

(49) Hanley, L.; Whitten, J. L.; Anderson, S. L. 硼团簇离子的碰撞诱导解离与从头算研究：结构和稳定性的确定。《物理化学杂志》**1988**，*92*，5803–5812。

(50) Hong, X.; Wang, F. Li_n（n=2–11,20）团簇光吸收光谱的含时密度泛函理论计算。《物理学快报*A*辑》**2011**，*375*，1883 – 1888。

(51) Blanc, J.; Broyer, M.; Chevaleyre, J.; Dugourd, P.; Kühling, H.; Labastie, P.; Ulbricht, M.; Wolf, J. P.; Wöste,L. 小型金属团簇的高分辨率光谱学。《物理学杂志*D*：原子、分子与团簇》**1991**，*19*，7–12。

仅供目录使用


Optical absorption spectra of Li_4 cluster using various basis sets
6-311++G(2d,2p)
6-311++G(3df,3pd)
cc-pVDZ
cc-pVTZ
aug-cc-pVDZ
aug-cc-pVTZ
I
II
III
IV
V
VI
VII
Intensity (arb. units)
Energy (eV)
0
100
200
300
400
0
2
4
6
8

arXiv:2301.02413v1 [physics.chem-ph] 6 Jan 2023

《轻原子团簇光吸收光谱量子化学计算中高斯基组的基准测试》支持信息

Vikram Mahamiya,*, † Pritam Bhattacharyya,*, †, ‡ 和 Alok Shukla*, †

†印度理工学院孟买分校物理系，印度孟买波瓦伊 *400076*

‡现地址：莱布尼茨德累斯顿固体材料与材料研究所理论固体物理研究所，亥姆霍兹街 *20* 号，*01069* 德累斯顿，德国

电子邮箱：mahamīya vikram@gmail.com；pritambhattacharyya01@gmail.com；shukla@phy.iitb.ac.in

表 S1：使用各种基组计算得到的 Li_2 团簇光学吸收光谱峰位置比较。

基组	峰 I (eV)	峰 II (eV)	峰 III (eV)	峰 IV (eV)	峰 V (eV)	峰 VI (eV)	峰 VII (eV)	峰 VIII (eV)	峰 IX (eV)
6-311++G(2d,2p)	1.82	2.61	3.85	4.87	5.88	6.50	7.06	-	-
6-311++G(3df,3pd)	1.83	2.57	3.85	4.61	4.84	5.64	5.88	6.08	7.00
cc-pVDZ	1.82	2.65	4.43	5.95	7.12	-	-	-	-
cc-pVTZ	1.83	2.58	4.26	5.43	5.98	6.64	7.03	-	-
aug-cc-pVDZ	1.82	2.60	3.84	4.58	5.06	5.94	6.67	6.96	-
aug-cc-pVTZ	1.83	2.57	3.87	4.59	5.43	5.93	6.66	7.03	-

表 S2：使用各种基组计算的 Li_3 链光学吸收光谱峰位置对比。

基组	峰 I (eV)	峰 II (eV)	峰 III (eV)	峰 IV (eV)	峰 V (eV)	峰 VI (eV)
6-311++G(2d,2p)	0.72	1.27	2.58	3.39	3.91	4.28
6-311++G(3df,3pd)	0.72	1.27	2.54	3.38	3.90	4.14
cc-pVDZ	0.72	1.26	2.65	3.47	4.37	4.92
cc-pVTZ	0.72	1.28	2.57	3.45	4.39	4.58
aug-cc-pVDZ	0.72	1.26	2.56	3.38	3.88	-
aug-cc-pVTZ	0.72	1.27	2.53	3.37	3.89	-

表 S3：比较使用各种基组计算得到的锂$_3$ 等腰三角形团簇光学吸收光谱的峰位置。

基组	峰 I (eV)	峰 II (eV)	峰 III (eV)	峰 IV (eV)	峰 V (eV)	峰 VI (eV)	峰 VII (eV)
6-311++G(2d,2p)	1.09	1.41	2.14	2.41	2.66	2.97	3.21
6-311++G(3df,3pd)	1.07	1.42	2.12	2.39	2.65	2.96	3.19
cc-pVDZ	1.11	1.40	2.18	2.43	2.61	2.81	3.13
cc-pVTZ	1.08	1.42	2.15	2.40	2.70	3.02	4.27
aug-cc-pVDZ	1.09	1.41	2.13	2.40	2.65	2.96	3.20
aug-cc-pVTZ	1.07	1.42	2.11	2.43	2.65	2.95	3.20

表 S4：比较使用各种基组计算得到的锂$_3$ 等腰三角形团簇光学吸收光谱的高能峰位置。

锂$_3$ 团簇 基组	峰 VIII (eV)	峰 IX (eV)	峰 X (eV)	峰 XI (eV)	峰 XII (eV)
6-311++G(2d,2p)	3.77	4.25	5.29	5.99	-
6-311++G(3df,3pd)	3.75	4.17	4.91	5.25	5.79
cc-pVDZ	3.57	4.24	4.94	5.33	6.05
cc-pVTZ	4.69	5.64	-	-	-
aug-cc-pVDZ	4.16	4.44	5.35	5.59	5.94
aug-cc-pVTZ	3.77	4.11	5.39	5.60	-

表 S5：使用不同基组计算的 Li_4 菱形团簇光学吸收光谱的峰位置。更高能量的峰位置列于支持信息的表 I 中。

基组	峰 I (eV)	峰 II (eV)	峰 III (eV)	峰 IV (eV)	峰 V (eV)	峰 VI (eV)	峰 VII (eV)
6-311++G(2d,2p)	1.84	2.65	3.05	3.64	4.24	4.52	5.15
6-311++G(3df,3pd)	1.83	2.64	2.93	3.63	4.21	4.51	5.11
cc-pVDZ	1.87	2.67	3.08	3.65	4.27	4.86	5.42
cc-pVTZ	1.84	2.65	3.03	3.64	4.22	4.54	5.30
aug-cc-pVDZ	1.85	2.65	3.05	3.61	4.23	4.62	-
aug-cc-pVTZ	1.87	2.65	2.93	3.66	4.22	4.61	5.30

表 S6：比较使用各种基组计算得到的 Be_2^+ 团簇光学吸收光谱的峰位置。

基组	峰 I (eV)	峰 II (eV)	峰 III (eV)	峰 IV (eV)	峰 V (eV)	峰 VI (eV)	峰 VII (eV)	峰 VIII (eV)	峰 IX (eV)
6-311++G(2d,2p)	1.75	3.66	4.18	6.04	6.32	8.32	8.90	9.33	9.65
6-311++G(3df,3pd)	1.74	3.68	4.18	6.04	6.30	8.33	8.84	9.31	9.63
cc-pVDZ	1.76	3.69	4.20	6.12	6.37	8.28	9.61	-	-
cc-pVTZ	1.74	3.68	4.19	6.05	6.31	8.44	9.50	-	-
aug-cc-pVDZ	1.77	3.69	4.18	6.08	6.36	8.38	9.09	9.47	-
aug-cc-pVTZ	1.74	3.68	4.18	6.03	6.30	8.34	8.92	9.38	-

表 S7：比较使用不同基组计算得到的 Be_3^+ 团簇光学吸收光谱的峰位置。

基组	峰 I (eV)	峰 II (eV)	峰 III (eV)	峰 IV (eV)	峰 V (eV)	峰 VI (eV)	峰 VII (eV)
6-311++G(2d,2p)	1.05	3.16	3.66	4.90	5.39	5.86	6.53
6-311++G(3df,3pd)	1.02	3.17	3.63	4.84	5.40	5.83	6.47
cc-pVDZ	1.04	3.16	3.67	4.91	5.39	5.89	6.52
cc-pVTZ	1.01	3.14	3.60	4.87	5.37	5.83	6.50
aug-cc-pVDZ	1.02	3.16	3.66	4.87	5.41	5.87	6.51
aug-cc-pVTZ	1.02	3.16	3.66	4.87	5.40	5.85	6.52

表 S8：比较采用不同基组计算得到的 B_2^+ 团簇光学吸收光谱的峰位置。

基组	峰 I (eV)	峰 II (eV)	峰 III (eV)	峰 IV (eV)	峰 V (eV)	峰 VI (eV)	峰 VII (eV)	峰 VIII (eV)	峰 IX (eV)
6-311++G(2d,2p)	3.65	4.86	6.01	7.00	7.63	9.68	10.26	11.42	12.71
6-311++G(3df,3pd)	3.65	4.77	5.98	7.14	7.62	9.65	10.22	11.40	12.61
cc-pVDZ	3.64	4.79	6.03	7.16	-	9.88	11.29	12.74	
cc-pVTZ	3.66	4.80	5.99	7.05	7.63	9.87	11.12	12.77	-
aug-cc-pVDZ	3.63	4.78	5.98	7.03	7.60	9.66	10.27	11.31	12.52
aug-cc-pVTZ	3.66	4.80	5.99	7.04	7.65	9.65	10.21	11.41	12.20

表 S9：比较了使用不同基组计算得到的 B_3^+ 团簇光学吸收光谱的峰位置。

B_3^+ 团簇 基组	峰 I (eV)	峰 II (eV)	峰 III (eV)	峰 IV (eV)	峰 V (eV)	峰 VI (eV)	峰 VII (eV)	峰 VIII (eV)
6-311++G(2d,2p)	0.82	3.24	5.00	5.38	6.02	7.12	8.09	8.85
6-311++G(3df,3pd)	0.83	3.21	4.99	5.44	6.06	7.17	8.07	8.87
cc-pVDZ	0.96	3.28	5.17	5.59	6.11	7.39	8.21	8.95
cc-pVTZ	0.82	3.23	4.98	5.35	6.03	7.01	8.06	8.79
aug-cc-pVDZ	0.84	3.22	5.00	5.41	6.02	7.10	8.03	8.80
aug-cc-pVTZ	0.84	3.22	5.01	5.45	6.03	7.16	8.08	8.85

表 S10：比较采用 B3LYP 泛函的 TD-DFT 方法并使用各种基组计算得到的 B_3^+ 团簇光学吸收光谱的峰位置。

B_3^+ 团簇 基组	峰 I (eV)	峰 II (eV)	峰 III (eV)	峰 IV (eV)
6-311++G(2d,2p)	0.94	2.95	5.70	9.35
6-311++G(3df,3pd)	0.95	2.94	5.70	9.35
cc-pVDZ	0.96	3.00	5.73	9.52
cc-pVTZ	0.96	2.95	5.70	9.40
aug-cc-pVDZ	0.96	2.99	5.73	9.40
aug-cc-pVTZ	0.95	2.94	5.70	9.36

表 S11：比较使用不同基组计算得到的 Li_3 链的峰 I 和最大强度峰（峰 III）的振子强度，以及对其多粒子波函数有贡献的主导组态。在“极化”列中，$\parallel$ 表示光子偏振方向沿分子方向（纵向偏振），而 $\perp$表示偏振方向垂直于分子轴（横向偏振）。’H’ 和 ’L’ 分别代表最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道。

基组	峰 I			峰 III		
	极化	f	波函数	极化	f	波函数
6-311++G(2d,2p)	$\parallel$	0.106	$\|H-1\rightarrow H\rangle$ $\|H\rightarrow L+6\rangle$	$\perp$	0.591	$\|H-1\rightarrow L+2\rangle$
6-311++G(3df,3pd)	$\parallel$	0.106	$\|H-1\rightarrow H\rangle$ $\|H\rightarrow L+5\rangle$	$\perp$	0.595	$\|H-1\rightarrow L+2\rangle$ $\|H\rightarrow L+11\rangle$
cc-PVDZ	$\parallel$	0.097	$\|H-1\rightarrow H\rangle$ $\|H\rightarrow L\rangle$	$\perp$	0.631	$\|H-1\rightarrow L+1\rangle$ $\|H\rightarrow L+3\rangle$
cc-pVTZ	$\parallel$	0.105	$\|H-1\rightarrow H\rangle$ $\|H\rightarrow L\rangle$	$\perp$	0.618	$\|H-1\rightarrow L+1\rangle$ $\|H\rightarrow L+3\rangle$
aug-cc-pVDZ	$\parallel$	0.101	$\|H-1\rightarrow H\rangle$ $\|H\rightarrow L+7\rangle$	$\perp$	0.603	$\|H-1\rightarrow L+2\rangle$ $\|H\rightarrow L+10\rangle$
aug-cc-pVTZ	$\parallel$	0.106	$\|HF\rangle$ $\|H-1\rightarrow H;$ $H-1\rightarrow L+5\rangle$	$\perp$	0.594	$\|H-1\rightarrow L+2\rangle$ $\|H-1\rightarrow H;$ $H-1\rightarrow L+11\rangle$

表 S12：采用不同基组计算的 Li_3 三角形的峰 I 和最大强度峰（峰 IV）对应的振子强度以及对多粒子波函数有贡献的主导组态的比较。其余信息与表 S11 的标题相同。

基组	峰 I			峰 IV		
	极化	f	波函数	极化	f	波函数
6-311++G(2d,2p)	$\parallel$	0.127	$\|H\rightarrow L+14\rangle$ $\|H\rightarrow L+1\rangle$	$\parallel$	0.465	$\|H-1\rightarrow L\rangle$ $\|H\rightarrow L+9\rangle$
6-311++G(3df,3pd)	$\parallel$	0.131	$\|H\rightarrow L+14\rangle$ $\|H\rightarrow L+1\rangle$	$\parallel$	0.459	$\|H-1\rightarrow L\rangle$ $\|H\rightarrow L+5\rangle$
cc-PVDZ	$\parallel$	0.121	$\|H\rightarrow L+2\rangle$ $\|H-1\rightarrow L+2\rangle$	$\parallel$	0.488	$\|H-1\rightarrow L\rangle$ $\|H\rightarrow L+4\rangle$
cc-pVTZ	$\parallel$	0.129	$\|H\rightarrow L+2\rangle$ $\|H-1\rightarrow L+2\rangle$	$\parallel$	0.478	$\|H-1\rightarrow L\rangle$ $\|H\rightarrow L+4\rangle$
aug-cc-pVDZ	$\parallel$	0.126	$\|H\rightarrow L+14\rangle$ $\|H\rightarrow L+10\rangle$	$\parallel$	0.469	$\|H-1\rightarrow L\rangle$ $\|H\rightarrow L+16\rangle$
aug-cc-pVTZ	$\parallel$	0.129	$\|H\rightarrow L+13\rangle$ $\|H\rightarrow L+1\rangle$	$\parallel$	0.462	$\|H-1\rightarrow L\rangle$ $\|H\rightarrow L+5\rangle$

表 S13：使用不同基组计算的 Li_4 团簇的峰 I 和最大强度峰（峰 II）的振子强度，以及对多粒子波函数有贡献的主导组态的比较。其余信息与表 S11 的标题相同。

基组	峰 I			峰 II		
	极化	f	波函数	极化	f	波函数
6-311++G(2d,2p)	$\parallel$	0.628	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H \to L+8\rangle$	$\parallel$	0.648	$\|H-1 \to L\rangle$ $\|H-1 \to L+5\rangle$
6-311++G(3df,3pd)	$\parallel$	0.615	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H \to L+9\rangle$	$\parallel$	0.683	$\|H-1 \to L\rangle$ $\|H-1 \to L+6\rangle$
cc-PVDZ	$\parallel$	0.659	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H \to L+4\rangle$	$\parallel$	0.649	$\|H-1 \to L\rangle$ $\|H \to L+3\rangle$
cc-pVTZ	$\parallel$	0.624	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H \to L+5\rangle$	$\parallel$	0.678	$\|H-1 \to L\rangle$ $\|H \to L+4\rangle$
aug-cc-pVDZ	$\parallel$	0.634	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H \to L+9\rangle$	$\parallel$	0.654	$\|H-1 \to L\rangle$ $\|H-1 \to L+5\rangle$
aug-cc-pVTZ	$\parallel$	0.656	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H \to L+9\rangle$	$\parallel$	0.660	$\|H-1 \to L\rangle$ $\|H-1 \to L+5\rangle$

表 S14：采用不同基组计算得到的 Be_2^+ 团簇峰 I 和最大强度峰（峰 V）的振子强度，以及对多粒子波函数有贡献的主导组态的比较。其余信息与表 S11 的标题相同

基组	峰 I			峰 V		
	极化	f	波函数	极化	f	波函数
6-311++G(2d,2p)	$\parallel$	0.113	$\|H \to L\rangle$ $\|H-1 \to H\rangle$	$\perp$	0.745	$\|H-1 \to L+1\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+2\rangle$
6-311++G(3df,3pd)	$\parallel$	0.119	$\|H \to L\rangle$ $\|H-1 \to H\rangle$	$\perp$	0.749	$\|H-1 \to L+1\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+2\rangle$
cc-PVDZ	$\parallel$	0.114	$\|H \to L+2\rangle$ $\|H \to L; H-1 \to L\rangle$	$\perp$	0.736	$\|H-1 \to L\rangle$ $\|H-1 \to L+2; H \to L+3\rangle$
cc-pVTZ	$\parallel$	0.120	$\|H \to L+2\rangle$ $\|H \to L; H-1 \to L\rangle$	$\perp$	0.749	$\|H-1 \to L\rangle$ $\|H-1 \to L+2; H \to L+3\rangle$
aug-cc-pVDZ	$\parallel$	0.114	$\|H \to L+2\rangle$ $\|H \to L; H-1 \to L\rangle$	$\perp$	0.768	$\|H-1 \to L\rangle$ $\|H-1 \to L+2; H \to L+3\rangle$
aug-cc-pVTZ	$\parallel$	0.120	$\|H \to L+2\rangle$ $\|H \to L; H-1 \to L\rangle$	$\perp$	0.757	$\|H-1 \to L\rangle$ $\|H-1 \to L+2; H \to L+3\rangle$

表 S15：采用不同基组计算的 Be_3^+ 团簇峰 I 和最大强度峰（峰 VII）的振子强度及其多粒子波函数的主导组态比较。其余信息与表 S11 的说明相同

基组	峰 I			峰 VII		
	极化	f	波函数	极化	f	波函数
6-311++G(2d,2p)	$\parallel$	0.172	$\|HF\rangle$ $\|H \to L\rangle$	$\perp$	0.655	$\|H-2 \to L+1\rangle$ $\|H-1 \to L+2\rangle$
6-311++G(3df,3pd)	$\parallel$	0.184	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L\rangle$	$\perp$	0.647	$\|H-2 \to L; H \to L+2\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+4\rangle$
cc-PVDZ	$\parallel$	0.178	$\|H \to L\rangle$ $\|H-1 \to H\rangle$	$\perp$	0.640	$\|H-2 \to L+1\rangle$ $\|H-1 \to L+2\rangle$
cc-pVTZ	$\parallel$	0.169	$\|HF\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L\rangle$	$\perp$	0.635	$\|H-2 \to L; H \to L+1\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+2\rangle$
aug-cc-pVDZ	$\parallel$	0.180	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L\rangle$	$\perp$	0.646	$\|H-2 \to L; H \to L+2\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+4\rangle$
aug-cc-pVTZ	$\parallel$	0.179	$\|H \to L+1\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L\rangle$	$\perp$	0.657	$\|H-2 \to L; H \to L+2\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+4\rangle$

表 S16：比较采用不同基组计算得到的 B_2^+ 团簇的峰 I 和最大强度峰（峰 IV）的振子强度，以及对多粒子波函数有贡献的主导组态。其余信息与表 S11 的标题相同

基组	峰 I			峰 IV		
	极化	f	波函数	极化	f	波函数
6-311++G(2d,2p)	$\parallel$	0.026	$\|H-1 \to L; H \to L\rangle$ $\|H \to L+11\rangle$	$\parallel$	0.910	$\|H \to L+5\rangle$ $\|H \to L+11\rangle$
6-311++G(3df,3pd)	$\parallel$	0.025	$\|H-1 \to L; H \to L\rangle$ $\|H \to L+11\rangle$	$\parallel$	0.915	$\|H \to L+5\rangle$ $\|H \to L+11\rangle$
cc-PVDZ	$\parallel$	0.025	$\|H-1 \to L; H \to L\rangle$ $\|H \to L+5\rangle$	$\parallel$	0.965	$\|H \to L+5\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L\rangle$
cc-pVTZ	$\parallel$	0.024	$\|H-1 \to L; H \to L\rangle$ $\|H \to L+5\rangle$	$\parallel$	0.942	$\|H \to L+5\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L\rangle$
aug-cc-pVDZ	$\parallel$	0.028	$\|H-1 \to L; H \to L\rangle$ $\|H \to L+11\rangle$	$\parallel$	0.895	$\|H \to L+11\rangle$ $\|H \to L+5\rangle$
aug-cc-pVTZ	$\parallel$	0.026	$\|H-1 \to L; H \to L\rangle$ $\|H \to L+11\rangle$	$\parallel$	0.918	$\|H \to L+11\rangle$ $\|H \to L+5\rangle$

表 S17：使用不同基组计算的 B_3^+ 团簇中，峰 I 和最大强度峰（峰 VIII）对应的振子强度及对多粒子波函数有贡献的主导组态比较。其余信息与表 S11 的标题相同

基组	峰 I			峰 VIII		
	极化	f	波函数	极化	f	波函数
6-311++G(2d,2p)	$\perp$	0.005	$\|H \to L\rangle$ $\|H-2 \to L; H \to L+1\rangle$	$\parallel$	0.508	$\|H-1 \to L; H \to L+3\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+2\rangle$
6-311++G(3df,3pd)	$\perp$	0.005	$\|H \to L\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+1\rangle$	$\parallel$	0.514	$\|H-1 \to L; H \to L+3\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+2\rangle$
cc-PVDZ	$\perp$	0.007	$\|H \to L\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+1\rangle$	$\parallel$	0.480	$\|H-1 \to L; H \to L+3\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+3\rangle$
cc-pVTZ	$\perp$	0.005	$\|H \to L\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+1\rangle$	$\parallel$	0.491	$\|H-1 \to L; H \to L+3\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+2\rangle$
aug-cc-pVDZ	$\perp$	0.005	$\|H \to L\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+2\rangle$	$\parallel$	0.467	$\|H-1 \to L; H \to L+3\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+3\rangle$
aug-cc-pVTZ	$\perp$	0.006	$\|H \to L\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+2\rangle$	$\parallel$	0.519	$\|H-1 \to L; H \to L+3\rangle$ $\|H-1 \to L; H \to L+3\rangle$

表 S18：对 aug-cc-pVTZ 基组，Li_2 团簇光吸收光谱中各峰所对应激发态的多粒子波函数。’E’ 表示激发态的激发能（单位：电子伏特），f 表示特定电偶极跃迁的振子强度。在“|TDM|”列中，我们列出跃迁偶极矩（TDM）的大小，以了解相关激发态与基态之间的耦合程度。$\parallel$ 表示光子偏振方向沿分子方向（纵向偏振），而 $\perp$ 表示偏振方向垂直于分子轴（横向偏振）。’H’ 和 ’L’ 分别表示最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道。在“波函数”列中，括号内的每个数字表示组态相互作用波函数中对应组态的系数。GS 表示团簇的基态波函数。

Peak	能量（eV）	f	|TDM|	极化	波函数
GS					$\|HF\rangle$(0.9520) $\|H \to L+7;\ \ H \to L+15\rangle$(0。0879)
I	1.83	0.454	3.184	$\parallel$	$\|H \to L\rangle$(0。7523) $\|H \to L+3\rangle$(0.3959)
II	2.57	0.966	2.770	$\perp$	$\|H \to L+2\rangle$(0.7046) $\|H \to L+7\rangle$(0。5914)
III	3.87	0.049	0.509	$\perp$	$\|H \to L+7\rangle$(0.6291) $\|H \to L+2\rangle$(0.5439)
V	5.42	0.024	0.303	$\perp$	$\|H \to L+16\rangle$(0.8509) $\|H \to L+8; H \to L+16\rangle$(0.1702)
VI	5.93	0.026	0.421	$\parallel$	$\|H \to L+12\rangle$(0.2911) $\|H \to L; H \to L+8\rangle$(0.2523)

表 S19：对 aug-cc-pVTZ 基组下 Li_3 线性团簇光吸收光谱中各峰有贡献的激发态多粒子波函数。其余信息与表 S18 的标题相同

Peak	能量（eV）	f	跃迁偶极矩	极化	波函数
GS					$\|H-1\rightarrow H\rangle$(0.9246) $\|H-1\rightarrow L+13\rangle$(0.0919)
I	0.72	0.106	2.453	∥	$\|HF\rangle$(0。8814) $\|H-1\rightarrow H; H-1\rightarrow L+5\rangle$(0.1436)
II	1.27	0.503	4.023	∥	$\|H-1\rightarrow H; H-1\rightarrow L\rangle$(0.5569) $\|H-1\rightarrow H; H-1\rightarrow L+5\rangle$(0.5102)
III	2.53	0.594	3.096	⊥	$\|H-1\rightarrow L+2\rangle$(0.6262) $\|H-1\rightarrow H; H-1\rightarrow L+11\rangle$(0。3628)
IV	3.37	0.215	1.141	⊥	$\|H-1\rightarrow L+7\rangle$(0。4255) $\|H-1\rightarrow L+14\rangle$(0。4237)
V	3.89	0.011	0.343	∥	$\|H-1\rightarrow L+8\rangle$(0。4214) $\|H-1\rightarrow H; H-1\rightarrow L+13\rangle$(0.3520)

表 S20：采用 aug-cc-pVTZ 基组时，对 Li_3 等腰三角形团簇光吸收光谱中各峰有贡献的激发态的多粒子波函数。其余信息与表 S18 的标题说明相同

Peak	能量（eV）	f	跃迁偶极矩	极化	波函数
GS					$\|HF\rangle$(0。9102) $\|H-1\to H\rangle$(0。0933)
I	1.07	0.129	2.222	∥	$\|H\to L+13\rangle$(0.4241) $\|H\to L+1\rangle$(0.4114)
II	1.42	0.020	0.767	∥	$\|H\to L+16\rangle$(0.5005) $\|H-1\to L\rangle$(0。4115)
III	2.11	0.352	2.611	∥	$\|H-1\to H\rangle$(0.5806) $\|H-1\to L+15\rangle$(0。2483)
IV	2.43	0.462	2.885	∥	$\|H-1\to L\rangle$(0.5537) $\|H\to L+5\rangle$(0.3869)
V	2.65	0.088	1.163	⊥	$\|H\to L+2\rangle$(0.5541) $\|H\to L+12\rangle$(0.3375)
VI	2.95	0.267	1.922	⊥	$\|H-1\to L+2\rangle$(0.4766) $\|H-1\to L+12\rangle$(0.4269)
VII	3.20	0.117	1.223	⊥	$\|H-1\to L+2\rangle$(0.3983) $\|H\to L+12\rangle$(0.3579)
VIII	3.77	0.016	0.417	∥	$\|H\to L+10\rangle$(0.3841) $\|H\to L+19\rangle$(0.3349)
IX	4.11	0.029	0.533	∥	$\|H-1\to L+14\rangle$(0。4375) $\|H-1\to L\rangle$(0.3910)
X	5.39	0.004	0.171	∥	$\|H\to L+35\rangle$(0。2813) $\|H\to L+37\rangle$(0.2744)

表 S21： 对以下峰有贡献的激发态多粒子波函数 Li_4 团簇的光吸收光谱，采用 aug-cc-pVTZ 基组。 其余信息与表 S18 的标题相同

Peak	能量（eV）	f	跃迁偶极矩	极化	波函数
GS					$\|HF\rangle$(0.8913) $\|(H-1) \rightarrow L; H \rightarrow L+18\rangle$(0.0791)
I	1.87	0.656	3.785	∥	$\|H \rightarrow L+1\rangle$(0.5922) $\|H \rightarrow L+9\rangle$(0.4041)
II	2.65	0.660	3.188	∥	$\|H-1 \rightarrow L\rangle$(0.6193) $\|H-1 \rightarrow L+5\rangle$(0。2910)
III	2.93	0.316	2.098	⊥	$\|H \rightarrow L+7\rangle$(0。4577) $\|H \rightarrow L+20\rangle$(0.4174)
IV	3.43	0.045	0.736	⊥	$\|H-1 \rightarrow L+3\rangle$(0.3080) $\|H \rightarrow L+7\rangle$(0.2299)
V	3.66	0.103	1.070	∥	$\|H \rightarrow L+6\rangle$(0。5653) $\|H \rightarrow L+18\rangle$(0.3856)
VI	4.22	0.077	0.862	⊥	$\|H-1 \rightarrow L+3\rangle$(0.2380) $\|H \rightarrow L+20; H \rightarrow L+21\rangle$(0.2227)
VII	4.61	0.063	0.746	⊥	$\|H-1 \rightarrow L+3\rangle$(0.4044) $\|H-1 \rightarrow L+12\rangle$(0.4026)
VIII	5.30	0.012	0.300	∥	$\|H \rightarrow L+33\rangle$(0.3681) $\|H \rightarrow L; H \rightarrow L+6\rangle$(0.2294)

表 S22：采用 aug-cc-pVTZ 基组时，Be_2^+ 团簇光吸收光谱中各峰对应的激发态多粒子波函数。其余信息与表 S18 的说明相同

Peak	能量（eV）	f	跃迁偶极矩	极化	波函数
GS					$\|H \rightarrow L\rangle$(0.9351) $\|H-1 \rightarrow L; H \rightarrow L+2\rangle$(0.1684)
I	1.74	0.120	1.680	∥	$\|H \rightarrow L+2\rangle$(0.8403) $\|H-1 \rightarrow L; H \rightarrow L\rangle$(0.3820)
II	3.67	0.121	0.821	⊥	$\|H \rightarrow L+3\rangle$(0.6705) $\|H \rightarrow L+4\rangle$(0.6375)
III	4.19	0.386	1.940	∥	$\|H-1 \rightarrow L; H \rightarrow L\rangle$(0.7268) $\|H \rightarrow L+2\rangle$(0。3897)
IV	6.01	0.201	0.827	⊥	$\|H-1 \rightarrow L\rangle$(0.6418) $\|H-1 \rightarrow L; H \rightarrow L+1\rangle$(0.6116)
V	6.30	0.757	1.566	⊥	$\|H-1 \rightarrow L\rangle$(0.8762) $\|H-1 \rightarrow L+2; H \rightarrow L+3\rangle$(0.8573)

表 S23：对 aug-cc-pVTZ 基组，Be_3^+ 团簇光吸收光谱中各峰所对应激发态的多粒子波函数。其余信息与表 S18 的说明相同。

Peak	能量（eV）	f	|跃迁偶极矩|	极化	波函数
GS					$\|H \to L\rangle$(.8776) $\|H-1 \to L+1; H \to L\rangle$(.1913)
I	1.02	0.179	2.678702	∥	$\|H \to L+1\rangle$(0.8200) $\|H-1 \to L; H \to L\rangle$(0.3257)
II	3.16	0.433	2.365586	∥	$\|H-1 \to L; H \to L\rangle$(0.6152) $\|H-1 \to L+1; H \to L+1\rangle$(0.4714)
III	3.66	0.028	0.563211	⊥	$\|H-2 \to L; H \to L+2\rangle$(0.5209) $\|H \to L+17\rangle$(0.4125)
IV	4.87	0.020	0.407823	⊥	$\|H-1 \to L+1; H \to L+2\rangle$(0.5211) $\|H \to L+17\rangle$(0。3217)
V	5.40	0.204	1.242734	∥	$\|H-2 \to L; H \to L+1\rangle$(0.6337) $\|H-1 \to L; H \to L\rangle$(0.3104)
VI	5.85	0.054	0.612656	⊥	$\|H-1 \to L; H \to L+4\rangle$(0.4315) $\|H-1 \to L; H-1 \to L+2;\ H \to L\rangle$(0.2864)
VII	6.52	0.657	2.028291	⊥	$\|H-2 \to L; H \to L+2\rangle$(0.4960) $\|H-1 \to L; H \to L+4\rangle$(0.4653)

表S24：对 B_2^+ 团簇的 aug-cc-pVTZ 基组光吸收光谱中各峰有贡献的激发态多粒子波函数。其余信息与表 S18 的标题相同。

Peak	能量（eV）	f	|跃迁偶极矩|	极化	波函数
GS					$\|H \to L\rangle$(。9033) $\|H-2 \to L; H-1 \to L+2\rangle$(。1271)
I	3.66	0.026	0.537	∥	$\|H-1 \to L; H \to L\rangle$(0。7250) $\|H \to L+11\rangle$(0。2622)
II	4.80	0.029	0.496	∥	$\|H-1 \to L+1; H \to L+1\rangle$(0。5092) $\|H-1 \to H\rangle$(0.4944)
III	5.99	0.019	0.364	⊥	$\|H-1 \to L; H \to L+2\rangle$(0.6138) $\|H-2 \to L\rangle$(0.4445)
IV	7.04	0.918	2.307	∥	$\|H \to L+11\rangle$(0。4808) $\|H \to L+5\rangle$(0.4713)
V	7.65	0.009	0.216	⊥	$\|H-2 \to L\rangle$(0。5322) $\|H-1 \to L;\ \ H \to L+2\rangle$(0.4844)

表 S25：对 B_3^+ 团簇的 aug-cc-pVTZ 基组光吸收光谱中各峰有贡献的激发态多粒子波函数。其余信息与表 S18 的标题相同。

Peak	能量（eV）	f	跃迁偶极矩	极化	波函数
GS					$\|HF\rangle$(0.8535) $\|H-1\rightarrow L+1\rangle$(0.1393)
I	0.84	0.006	0.524	$\perp$	$\|H\rightarrow L\rangle$(0。8572) $\|H-1\rightarrow L; H\rightarrow L+2\rangle$(0.1319)
II	3.22	0.083	0.726	$\parallel$	$\|H-1\rightarrow L\rangle$(0。8246) $\|H-1\rightarrow L; H-1\rightarrow L+1\rangle$(0.1642)
III	5.01	0.053	0.463	$\parallel$	$\|H-1\rightarrow L; H-1\rightarrow L\rangle$(0.5482) $\|H\rightarrow L; H\rightarrow L+1\rangle$(0.3184)
IV	5.45	0.013	0.217	$\parallel$	$\|H\rightarrow L; H\rightarrow L+1\rangle$(0.5721) $\|H\rightarrow L; H\rightarrow L+2\rangle$(0.5675)
V	6.03	0.026	0.295	$\parallel$	$\|H\rightarrow L+3\rangle$(0.3937) $\|H-1\rightarrow L+2\rangle$(0.3723)
VI	7.16	0.026	0.382	$\parallel$	$\|H\rightarrow L+1; H\rightarrow L+2\rangle$(0.5866) $\|H\rightarrow L; H\rightarrow L+1\rangle$(0.4308)
VII	8.08	0.059	0.380	$\parallel$	$\|H-1\rightarrow L; H-1\rightarrow L+1\rangle$(0.4529) $\|H-1\rightarrow L; H-1\rightarrow L+2\rangle$(0。3162)
VIII	8.85	0.519	1.091	$\parallel$	$\|H\rightarrow L+3; H-1\rightarrow L\rangle$(0.3762) $\|H\rightarrow L+3; H-1\rightarrow L\rangle$(0.3748)

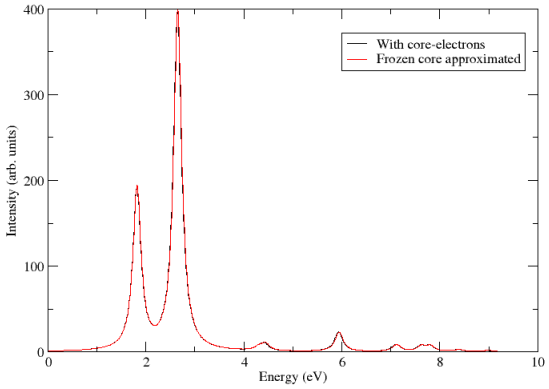


图 S1：采用 QCI 方法验证锂$_2$团簇光学吸收光谱的冻结核近似。

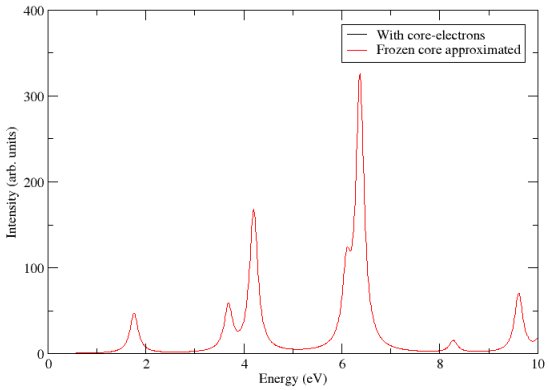


图 S2：采用 QCI 方法验证 Be_2^+团簇光学吸收光谱的冻结核近似。

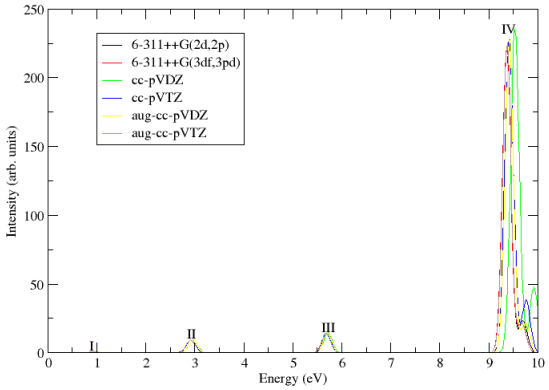


图 S3：采用 B3LYP 泛函和 TD-DFT 方法，使用不同基组计算的 B_3^+ 团簇光学吸收光谱。