arXiv:2603.02292v1 [physics.atom-ph] 2 Mar 2026

富勒烯 $^{12}C_{60}$ 与稀有气体原子的量子散射及其转动猝灭选择定则

Alexander Petrov，[1] Anna Linnik，[1] Jacek K-los，[1,2] Eite Tiesinga，[2] 和 Svetlana Kotochigova[1]，*
[1] *Department of Physics, Temple University, Philadelphia, Pennsylvania 19122, USA* [2] *Joint Quantum Institute, National Institute of Standards and Technologyand University of Maryland, Gaithersburg, Maryland 20899, USA*

C_{60} 富勒烯的发现开辟了新的领域，使人们能够设计具有目标电子结构以及特定输运和光学性质的碳纳米结构。例如，内嵌式$^{12}C_{60}$ 分子被提议作为功能量子架构的候选者，用于存储和操控封装其中的原子和分子量子比特。近期低温缓冲气体冷却和频率梳光谱学的发展，使人们能够对气相 $^{12}C_{60}$，进行转动振动态分辨测量，揭示出反映其高度二十面体对称性的转动精细结构。本文提出了对 $^{12}C_{60}$ 分子与缓冲气体中的 ^{40}氩原子在约 150 K 温度下相互作用的微扰量子描述，并详细分析其电子结构、相互作用各向异性，以及处于振动和电子基态的 $^{12}C_{60}$ 的碰撞诱导转动猝灭。本文重点阐述二十面体对称性对碰撞动力学的影响，该影响使其依赖于 $^{12}C_{60}$ 的转动量子数呈现复杂变化。最后，为评估$^{12}C_{60}$ 与 ^{40}氩之间的长程范德华相互作用，我们计算了处于绝对基态的 $^{12}C_{60}$的各向同性和各向异性静态及动态偶极极化率。

I. 引言

巴克敏斯特富勒烯 C_{60}，由 Kroto等人 [1] 于1985年 发现，开启了对这种碳同素异形体及其衍生物的物理化学研究 [2, 3]。这种分子具有高度对称的二十面体结构，由 12 个五边形和 20 个六边形组成封闭笼状结构。此后，人们合成了包括 C_{70}, C_{74}, C_{76}, C_{78}, 和 C_{80}, 在内的一个庞大的富勒烯家族；它们均保留 12 个五边形，但六边形的数量和排列各不相同。这个家族及其衍生物所具有的前所未有的性质，推动了它们在纳米碳化学、超导性和光电子学中的诸多应用 [4]。

富勒烯分子仍被视为一种奇特的碳分子形态，尽管 $^{12}C_{60}$ 由于核自旋为零，可以很容易地在气相 [1] 以及晶体结构中 [5]形成。由于富勒烯的形状近似球形，它们能够包 encapsulate 单个原子，例如镧系元素 [6], 小分子 [7–9], , 甚至更大的分子 [10, 11]。最近，先驱 Jafari等人 [12]采用“分子外科手术”方法，将烃类 CH_4 置于 $^{12}C_{60}$ 富勒烯内部。这些作者还对这种内笼富勒烯进行了太赫兹光谱研究。另一类富勒烯衍生物是通过将掺杂原子或分子结合到富勒烯外部而形成的 [13–15]。这些衍生物被称为外笼富勒烯。在这里，碱金属掺杂富勒烯因其超导特性 [16–18]而受到关注。最后，还可以制造出形状复杂的碳分子，例如纳米球和纳米管 [19]。

天体物理学家在研究过程中观测到了小型和大型含碳分子以及团簇

* skotoch@temple.edu

星际介质中的红外发射 [20–24]。这些介质中的富勒烯最初由文献 [25]观测到，并在例如文献 [26, 27]中进行了建模。富勒烯家族中的分子被提议作为功能量子架构的候选者，用于在量子计算设备中存储和操控原子和分子量子比特 [28, 29]。

在气相中，富勒烯及其衍生物的特征是具有大量转动、振动和电子自由度或简正模式。最近，利用缓冲气体冷却 [29] 将气相 $^{12}C_{60}$ 冷却至150 K的温度，并对一个振动带进行高分辨率红外光谱，分辨出数百条转动跃迁 $J \to J'$。这里，J 和 J'分别是初始振动态和最终振动态的总分子角动量。在第二项研究 [30], 中，这些作者描述了 $^{12}C_{60}$ 与原子和惰性分子缓冲气体的相互作用。他们将 $^{12}C_{60}$ 同一振动带上的态选择性光抽运与缓冲气体碰撞相结合，以观测转动和振动能量转移。 $^{12}C_{60}$ 的二十面体对称性所起的作用可以从 $J - J' = 0$ 跃迁（即所谓的P支 [31]）中复杂的能级排斥推断出来。观测到了随 J 变化的有能级排斥和无能级排斥的区域，分别对应于遍历行为和非遍历行为。2025年，利用氦缓冲气体 [32] 获得了更冷的30 K $^{12}C_{60}$ 样品。该实验的作者还检验了针对60个全同玻色碳原子的对称化公设及其与自旋统计的联系。这些研究工作的综述见参考文献 [33]。

本文旨在定量地从量子力学角度描述分子二十面体 I_h 对称性在 $^{12}C_{60}$ 与稀有气体原子碰撞中的作用，并计算描述转动态间跃迁的非弹性速率系数——

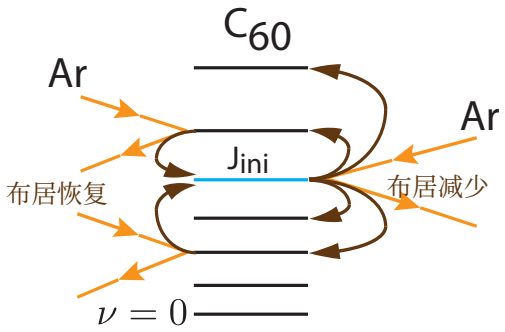

图1. 示意图展示了与氩原子碰撞时，能量最低振动态的 $^{12}C_{60}$ 的转动态布居减少（猝灭）和布居恢复（黑色和蓝色水平线）。

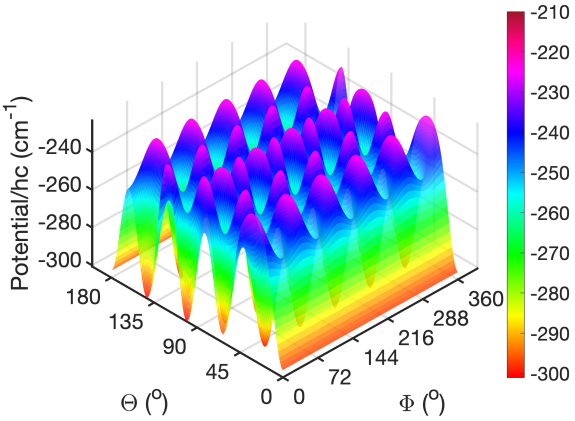

图2. 基态 C_{60}-氩势能面随雅可比角（θ，ϕ）变化的曲面图；质心之间的平衡间距为 $R = 13.6a_0$，分别对应 $^{12}C_{60}$ 和 ^{40}Ar。

——这些跃迁发生在 $^{12}C_{60}$的转动态之间。图 1 展示了这项研究的基本思路。光学泵浦移除了$^{12}C_{60}$ 基振动态中某一转动态的全部布居，该转动态以角动量 J_{ini}表示；随后，氩稀有气体原子与其碰撞，使该转动态重新获得布居，同时也使其布居减少。由于富勒烯具有最高可能的点群对称性，这项研究涉及分子碰撞中尚未充分探索的领域。我们以 ^{40}氩原子为碰撞伙伴，并假设 $^{12}C_{60}$ 和氩原子被冷却至 100 K 至 200 K。在这些温度下，我们只需关注 $v = 0$ 振动态中 $^{12}C_{60}$转动能级的热布居。 $^{12}C_{60}$ 的第一激发振动模式能量为 $hc \times 273\ \mathrm{cm}^{-1}$，即 $k \times 393\ \mathrm{K}$ [34]。这里， h 为普朗克常数， c 为真空中的光速， k 为玻尔兹曼常数。我们发现，总碰撞截面和速率系数主要由各向同性的短程和长程相互作用势所导致的弹性散射决定。

在第II节，我们描述了我们对C_{60}-氩基态电子势能面（PES）的计算及其向各向异性贡献的展开。气相 $^{12}C_{60}$ 中允许的转动态受到二十面体 I_h 对称性以及碳-12原子为零自旋玻色子这一事实的影响。这一点在第III节中讨论。在第IV节，我们描述了计算碰撞能量 E下非弹性截面和速率系数所需的对称性适配的二阶微扰理论。我们在第V 节表明，高达 $J = 250$ 的转动能级的非弹性猝灭速率系数比相同 J下的弹性速率系数小几个数量级。此外，我们预言的碰撞选择定则不同于较低对称性分子的选择定则。我们在第VI节中总结并给出结论。在附录A中，我们计算了C_{60} 的动态偶极极化率，它同时作为实频率和虚频率的函数。作为虚频率函数的行为用于色散系数的计算

富勒烯与氩原子之间。

II. C_{60}-氩势能面的各向同性和各向异性分量

本文首先介绍我们采用 Gaussian 09 进行的 从头算密度泛函理论（DFT）计算[35]，其中使用混合 wB97XD 泛函，并采用 Grimme 的 D2 色散模型参数描述长程相互作用，基组为 6-31G(d,p)。我们使用反重叠校正方案来处理基组重叠误差。选择这一泛函和色散模型，是为了在势能面的精度与对空间几何构型网格进行扫描所需的计算时间之间取得平衡。不同色散模型准确性的分析见参考文献 [36] 。

我们将富勒烯分子视为刚体，六十个碳原子固定在其平衡位置，因此稀有气体原子与富勒烯分子的相互作用可用雅可比坐标 (R, θ, ϕ) 描述，其中间距 R 以及体固定角 θ 和 ϕ确定 ^{40}Ar 原子的质心相对于 $^{12}C_{60}$的质心的位置。极角 θ 和方位角 ϕ 是相对于右手笛卡尔坐标系定义的，该坐标系的轴为 x、 y和 z，其中 x 轴和 z轴分别与$^{12}C_{60}$, 的二重和五重对称轴重合。图2显示了在 $R = 13.6a_0$处势能面（PES）的二维截面，其中 a_0 为玻尔半径。在此间距处，相对于 $R \to \infty$的势能，势能在 $\approx hc \times -300\ \mathrm{cm}^{-1}$ 处达到绝对极小值。事实上，存在六十个深度相同的极小值。 $hc \times 300\ \mathrm{cm}^{-1}$ 的势阱深度相当浅，与我们的碰撞能量处于同一量级。各向异性贡献，即势能面对 θ 和 ϕ的依赖性，相对较小，约为 $hc \times 20\ \mathrm{cm}^{-1}$。

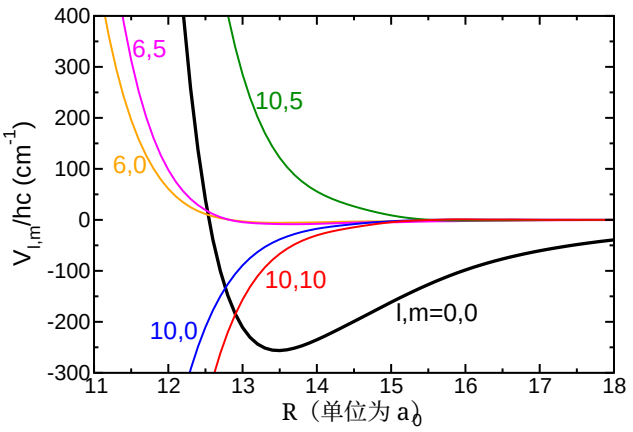

图 3. 主要的非零径向展开系数$V_{l,\ m}(R)$ 是 C_{60}-Ar 的径向展开系数，表示为 C_{60} 与氩质心间距的函数。经参考文献 [30]授权转载。

对于 $R < 12.5a_0$的间距（图中未显示），势能面具有排斥性。

对于散射计算，我们将 C_{60}-Ar 的势能面重写为 Racah 归一化球谐函数 $C_{lm}(\theta,\ \phi)$ 之和，这些函数满足条件 $C_{lm}(0,\ 0) = \delta_{m0}$ 以及R相关的径向强度或系数 $V_{l,\ m}(R)$。对于二十面体对称群，这意味着

$$V(R,\theta,\phi) = \sum_{l,m\in\mathcal{L}} V_{l,m}(R)\frac{C_{lm}(\theta,\phi) + C_{l\,-m}(\theta,\phi)}{2} \quad (1)$$

在我们的体固坐标系中，量子数 l,m 取自集合 $\mathcal{L}$，其中 l =为 0、6、10、12、16、18、20、.....，非负的 $m = 5n$取值为$n = 0$、1、2、$\cdots$和 $m \le l$ [37–40]。实际上，这些系数通过对从头算势能面的最小二乘拟合获得，我们将势能展开至 $l = 20$ 和 $m = 20$项。图 3 显示了最强的展开系数$V_{l,m}(R)$ 随 R 变化的函数关系。各向同性项 V_0, 0(R) 在势能面的吸引部分占主导地位。

原子-分子碰撞动力学通常受其范德华相互作用控制。我们使用卡西米尔-波尔德公式 [41]，根据 C C_6和氩的动态极化率（以虚频为函数）确定相关的范德华系数。我们对 C_{60} 在平衡几何结构下的动态极化率进行计算，并在附录A中描述其实频和虚频函数关系；氩的数据取自文献 [42]。我们发现，各向同性 C_6 系数为（2523 ± 250）$E_h a_0^6$，而各向异性色散系数小到可以忽略。这里，E_h 表示哈特里能量。各向异性色散系数很小，或许意味着 C ^{12}**60**60 与氩碰撞时发生转动猝灭的概率极低。然而，我们将说明，当两个粒子彼此靠近时，其他各向异性会引发虽小但不可忽略的转动跃迁。

III. C_{60} 的二十面体对称性适配转动态

二十面体对称群 I_h 以及六十个自旋为零的 ^{12}C 原子核之间的玻色统计，意味着电子振动基态中只允许完全对称的转动波函数 $|JM,\ K\rangle$ 该基态的总电子角动量为零 [37–40]。这些转动态是总角动量算符 **J** 的本征态，其中该算符作用于 $^{12}C_{60}$；它们也是其在空间固定坐标系 XYZ中的 Z 轴上的投影算符J_Z 的本征态，对应的量子数分别为 J 和 M。完全对称意味着

$$\hat{\mathcal{C}}_i|JM,K\rangle = |JM,K\rangle \text{ and } \hat{\mathcal{I}}\hat{\mathcal{C}}_i|JM,K\rangle = |JM,K\rangle, \quad (2)$$

ˆ 对所有 $i = 1$、.....、60 均成立，其中 $\mathcal{C}_i$ 是绕 $^{12}C_{60}$ 质心的六十个旋转，属于转动二十面体群 I，而 $\mathcal{I}$ 为空间反演算符。对于给定的 J和 M，指标 $K = 1$、.....、$N_h(J)$ 标记全对称转动波函数。允许态的数目 $N_h(J)$ 已通过群论预先计算得出（例如参见文献 [38]）；对于 $J < 30$，其值为 0 或 1，而对于$J \ge 30$，$N_h(J) = N_h(J-30)+1$。事实上，对于 $J = 0$、1、.....、14，相应的 $N_h(J) = 1$依次为 0、0、0、0、0、1、0、0、0、1、0、1、0 和 0；而对于 $J < 30$，$N_h(J) = 1 - N_h(29 - J)$。$N_h(J)$ 态对应于所谓的 $^{12}C_{60}$ 超精细结构。

单位归一化转动本征态的一般形式为

$$|JM,K\rangle = \sum_{N=-J}^{J} a_{KN}^{(JM)} \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{MN}^{J*}(\phi_{\rm sf},\theta_{\rm sf},\varphi_{\rm sf}), \quad (3)$$

其中，维格纳旋转矩阵 $D_{MN}^{J}(\alpha,\beta,\gamma)$ 是刚性转子的解，它们分别是 J^2、J_Z 和 J_z 的本征态，对应的量子数分别为 J、M 和 N [43]。欧拉角 $\phi_{\rm sf}$、$\theta_{\rm sf}$、$\varphi_{\rm sf}$ 将第 II 节定义的 C_{60}, ^{12} 的体固定 xyz 轴定向于空间固定 XYZ 坐标系中。维格纳旋转矩阵上的上标 $*$ 表示复共轭。

系数 $a_{KN}^{(JM)}$ 对于每一对 J、M 均由方程（2）唯一确定。事实上，群论指出 [38]全对称转动态的系数 $a_{KN}^{(JM)}$ 由以下 $N_h(J$个线性无关的组合构成，这些组合由 $2J+1$ 波函数

$$\sum_{i=1}^{60} \mathcal{C}_i \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{M,N}^{J*}(\phi_{\rm sf},\theta_{\rm sf},\varphi_{\rm sf}), \quad (4)$$

每个对应一个 $N = -J, \ldots, J$。方程（4）中的求和遍历旋转二十面体群中的全部六十个旋转算符 $\mathcal{C}_i$，并为每个维格纳旋转矩阵赋予相同权重。（这些权重是全对称不可约表示的特征标；我们回想一下，ˆ$N_h(J)$ $\le 2J+1$。）旋转 $\mathcal{C}_i$ 对维格纳

函数由下式给出

$$\hat{\mathcal{C}}_i D^{J*}_{M,N}(\phi_{\rm sf},\theta_{\rm sf},\varphi_{\rm sf}) = \sum_{N'=-J}^{J} D^{J*}_{M,N'}(\phi_{\rm sf},\theta_{\rm sf},\varphi_{\rm sf}) D^{J}_{N',N}(-\gamma_i,-\beta_i,-\alpha_i)\,, \tag{5}$$

其中 α_i, β_i, γ_i 是描述第 i 次旋转的欧拉角。

最后，反演算符 $\mathcal{I}$ 使维格纳旋转矩阵至多相差一个相位因子 $(-1)^J$ 而保持不变，因此会使式（4）中的每一项乘以 2。我们在方程中省略了这个因子，因为它只会改变归一化。实际操作中，对于每个 J, M，我们首先构造式（4）中的所有 $2J+1$ 态，然后使用奇异值分解确定所有线性无关（且正交归一）的态。这里，我们依据文献 [44], 中 60 个旋转的欧拉角列表、从我们的坐标系到文献 [44],所用坐标系的旋转，以及维格纳旋转矩阵的数值计算（例如，参见文献 [45–47]）。这使我们能够独立验证正确的 $N_{\rm h}(J)$。当对于某些 $J<30$, $N_{\rm h}(J) = 0$ 时，式（4）对所有 N 均为零。

我们开始分析 $^{12}C_{60}$ 处于振动基态时转动态的碰撞诱导激发与猝灭，具体途径是研究转动能级 J （属于 $^{12}C_{60}$）在$T = 100$ K、150 K和300 K三个温度下的布居分布。这些分布由下式给出

$$p(J;T) = (2J+1)N_{\rm h}(J)e^{-BJ(J+1)/kT}/Z(T)\,, \tag{6}$$

其中 $B = hc \times 0.0028\ {\rm cm}^{-1}$ 是 $^{12}C_{60}$ 处于振动基态时的转动常数，由对参考文献 [29, 31]、 Z中实验光谱的拟合得到。（T）是归一化因子，使得$\sum_{J=0}^{\infty} p$（J； T）$= 1$。在碰撞物理研究中，我们无需考虑由离心畸变以及 $^{12}C_{60}$ 的超精细结构所引起的微小能量移动。

图4 显示了三种温度下各分布随 J 变化的情况。我们观察到，对于 $T = 150$K，角动量 J 直到 ≈ 350 都有显著占据。此外，对于每个温度，图中还展示了计入 $^{12}C_{60}$ 的二十面体对称性的情况，以及将富勒烯建模为球形陀螺分子的情况，即，将 $N_{\rm h}(J)$替换为 $2J+1$。计入二十面体对称性时，分布呈锯齿状，这是由给定 $N_{\rm h}(J$下允许态数所对应的复杂简并度因子 J造成的。随着量子数 J和温度的升高，锯齿状特征均会减弱，曲线也逐渐趋近于刚性球形陀螺分子的分布。

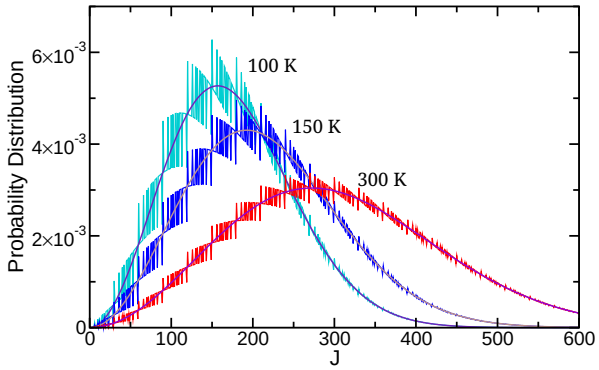

图4. $^{12}C_{60}$ 富勒烯振动基态中转动能级 J 的布居分布或概率分布，温度分别为 $T = 100$ K（青色曲线）、150 K（蓝色曲线）和300 K（红色曲线）。穿过锯齿状曲线中心的平滑实线，是将 $^{12}C_{60}$ 视为刚性球陀螺时的转动分布，其中每个 J的简并度因子为（$2J+1$）^{2}。

IV. 氩原子导致 C_{60} 转动猝灭截面的理论

我们采用二阶微扰理论（PT2）计算转动跃迁$\hat{}J$, $K \to J'$, K' 的非弹性截面，并对波矢**k** 方向 k （对应约化质量为 μ的 $^{12}C_{60}$-^{40}氩体系的相对运动）以及 $^{12}C_{60}$ 在振动和电子基态下角动量 J 的初始投影 M 取平均。我们计入量子数 K 的正值和负值，因此没有利用系统固有的宇称对称性。零阶哈密顿量由 $^{12}C_{60}$-^{40}氩在各向同性势$V_{0,\ 0}(R)$中的相对运动定义。该零阶哈密顿量守恒 $^{12}C_{60}$ 与 ^{40}氩之间的相对轨道角动量（即分波）ℓ。在PT2框架下，非弹性截面可表示为

$$\sigma_{J'K',JK}(E) = \frac{1}{4\pi}\int d\hat{k}\frac{1}{2J+1}\sum_{MM'}\frac{2\pi}{\hbar} \times \sum_{\ell'=0}^{\infty}\sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} \left|\left\langle \psi^{\mathbf{k}}_{JM,K}\left|V(R,\theta,\phi)\right|\psi^{E}_{\ell' m',J'M'K'}\right\rangle\right|^2, \tag{7}$$

其中

$$|\psi^{\mathbf{k}}_{JM,K}\rangle = 4\pi\sqrt{\frac{\mu}{\hbar k}}|JM,K\rangle\sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} f_{\ell k}(R)\left(Y_{\ell}(\hat{k})\cdot Y_{\ell}(\hat{R})\right) \tag{8}$$

是单位通量归一化的零阶径向波函数，且

$$|\psi^{E}_{\ell m,JMK}\rangle = |JM,K\rangle\sqrt{\frac{2k\mu}{\pi\hbar^2}} f_{\ell k}(R)Y_{\ell m}(\hat{R}) \tag{9}$$

是能量归一化的零阶径向波函数。此外，态矢 $|JM, K\rangle$ 由方程（3）定义，$Y_{\ell m}(\hat{x})$ 是单位归一化的球谐函数，而 $f_{\ell k}(R)$ 是径向薛定谔方程的解¨

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2}+\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu R^2}+V_{0,0}(R)\right)f_{\ell k}(R)=Ef_{\ell k}(R), \tag{10}$$

动能为 $E=\hbar^2k^2/(2\mu)$、分波为 ℓ，且渐近行为

$$f_{\ell k}(R)\to\frac{1}{k}\sin\left(kR-\pi\ell/2+\eta_\ell(k)\right) \tag{11}$$

对于 $R\to\infty$。这里，$\eta_\ell(k)$ 是相移。

对.....积分后 $\hat{k}$ 式（7）变为

$$\sigma_{J'K',JK}(E)=\frac{1}{2\hbar}\frac{1}{2J+1}\sum_{MM'}\sum_{\ell,\ell'=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{\ell}\sum_{m'=-\ell'}^{\ell'}\left|\left\langle\psi^{(1)}_{\ell m,JMK}\left|V(R,\theta,\phi)\right|\psi^{E}_{\ell' m',J'M'K'}\right\rangle\right|^2, \tag{12}$$

其中

$$\psi^{(1)}_{\ell m,JMK}=4\pi\sqrt{\frac{\mu}{\hbar k}}|JM,K\rangle i^\ell f_{\ell k}(R)Y_{\ell m}(\hat{R}). \tag{13}$$

注意，碰撞过程中 $m+M=m'+M'$ 守恒。

我们没有采用有限差分法数值求解方程（10），而是使用离散变量表示（DVR）求解该方程 [48]，以离散化微分算子 d^2/dR^2，其径向区间为 $[R_{\min},R_{\max}]$，取 $R_{\min}=11a_0$，$R_{\max}=1000a_0$，离散步长为 $\delta R=0.1a_0$。在DVR表示中，$f_{\mathrm{DVR}\ell k}(R_{\min})=f^{\mathrm{DVR}}_{\ell k}(R_{\max})=0$，并针对每个 E，通过求解相关特征值问题，得到满足这些条件的一组离散能量。单位归一化的本征解 $f^{\mathrm{DVR}}_{\ell k}(R)$可按照方程（11）中的归一化方式转换为波函数，方法如下：

$$f_{\ell k}(R)=\frac{1}{k}\sqrt{\frac{R_{\max}}{2}}f^{\mathrm{DVR}}_{\ell k}(R). \tag{14}$$

方程（12）中的矩阵元在任意 E 处均可通过插值得到。为使微扰理论达到收敛，我们纳入了数百个分波 ℓ。

V. 碰撞诱导猝灭与布居恢复

本节给出转动非弹性速率系数的微扰计算结果

$$K_{J',J}(E)=\frac{1}{N_{\mathrm{h}}(J)}\sum_{K=1}^{N_{\mathrm{h}}(J)}\sum_{K'=1}^{N_{\mathrm{h}}(J')}\sum v\sigma_{J'K',JK}(E), \tag{15}$$

其中相对速度为 $v=\hbar k/\mu$。图 5 展示了碰撞能量为 $E=k\times150$ K 时，对于初始角动量依次为J_{ini} 的 ^{12}C$_{60}$（取值范围为 60 至 67）的微扰非弹性速率系数，它们是出射角动量和末态角动量 $J_{\mathrm{out}}\neq J_{\mathrm{ini}}$的函数。我们仅计入了图 3 所示相互作用势 $V(R,\theta,\varphi)$中最强展开系数$V_{l,m}(R)$的贡献。因此，出射角动量满足 $J_{\mathrm{ini}}-10\le J_{\mathrm{out}}\le J_{\mathrm{ini}}+10$。我们还观察到，速率系数随 J_{out} 变化呈现非单调、似乎随机的行为，其变化范围约在略低于 2×10^{-11} cm^3/s 的数值附近；对于对应转动退激发的 $J_{\mathrm{out}}<J_{\mathrm{ini}}$ 和对应转动激发的 $J_{\mathrm{out}}>J_{\mathrm{ini}}$，均是如此。事实上，不同初始角动量之间不存在明显规律。这种复杂行为源于 ^{12}C$_{60}$的 I_{h} 对称性。

图 6 给出了碰撞能量为 $E=k\times150$ K、初始角动量为 $J_{\mathrm{ini}}=60$、150 和 220 时的微扰速率系数，这些角动量覆盖了温度 $T=150$ K 下显著布居的相关角动量。可以作出若干观察。首先，速率系数“随机”行为的幅度在较大的 J_{ini} 时较小。其次，作为 $J_{\mathrm{out}}-J_{\mathrm{ini}}$ 的函数，三种 J_{ini} 的变化规律非常相似，最大速率系数出现在 $|J_{\mathrm{out}}-J_{\mathrm{ini}}|=5$。

具有 $J_{\mathrm{out}}=J_{\mathrm{ini}}$ 的弹性速率系数在相同碰撞能量下（未示出）要大一百倍以上，并且处于我们由各向同性势 $V_{0,0}(R)$ 散射导出的近似方法之内，因而相移 $\eta_\ell(k)$。事实上，该弹性速率系数非常接近文献 [49] 给出的半经典值

$$K_{\mathrm{elast}}(E)=6.125\cdots\left(\frac{E}{E_6}\right)^{3/10}\frac{\hbar x_6}{\mu}, \tag{16}$$

其中范德瓦尔斯能 $E_6=\hbar^2/(2\mu x_6^2)$，范德瓦尔斯长度为 $x_6=\sqrt[4]{2\mu C_6/\hbar^2}$。例如，参见文献 [50]，其中比较了通过量子模拟和半经典模型得到的热化总弹性速率系数。对于我们的系统，$E_6\approx k\times0.12$ mK 和 $\hbar x_6/\mu\approx1.2\times10^{-11}$ cm^3/s，因此在 $E/k=150$ K 时，$K_{\mathrm{elast}}(E)$ $\approx5.0\times10^{-9}$ cm^3/s。换言之，非弹性速率系数很小，这验证了我们对这些速率系数采用的微扰方法。

最后，图 7展示了碰撞诱导的 ^{12}C$_{60}$ 与 ^{40}氩之间的非弹性速率系数的平均值和离散程度，它们随 J_{ini} 的 ^{12}C$_{60}$的初始角动量而变化，碰撞能量为 $k\times100$ K 和 $k\times150$ K。在我们的微扰计算中，这些量定义如下：

$$\mathcal{K}_J(E)=\frac{1}{20}\sum_{J'=J-10,J'\neq J}^{J+10}K_{J',J}(E) \tag{17}$$

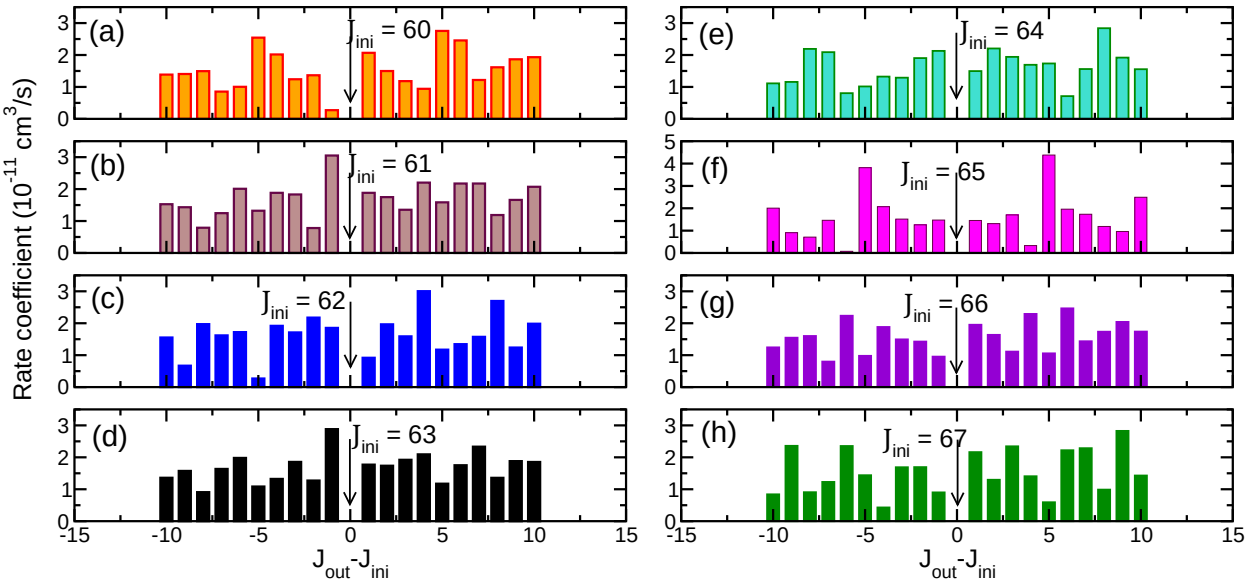

图 5. 转动能级 $J_{\rm ini}$ 介于60与67之间的 $^{12}C_{60}$ （分图(a)至(h)）与 ^{40}氩的碰撞诱导猝灭与再布居速率系数，作为碰撞能量 $E = k \times 150$ K下最终转动状态 $J_{\rm out}$ 的函数。除分图(f)外，所有分图的纵轴均相同。

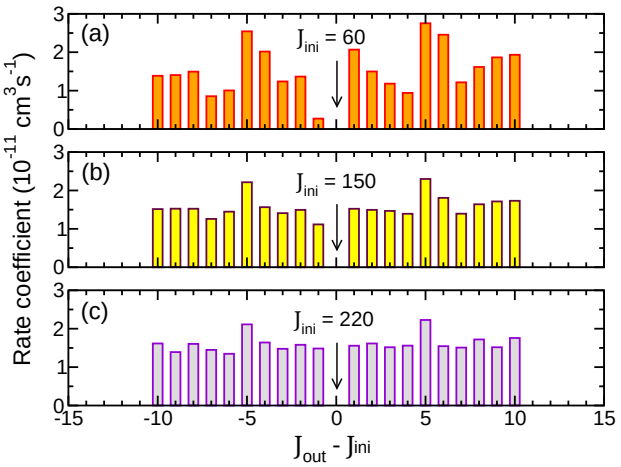

图 6. $^{12}C_{60}$ 初始转动能级 $J_{\rm ini} = 60$、150和220（分别为分图(a)、(b)和(c)）与 ^{40}氩的碰撞诱导非弹性速率系数，作为碰撞能量 $k \times 150$ K下最终转动状态 $J_{\rm out}$ 的函数。

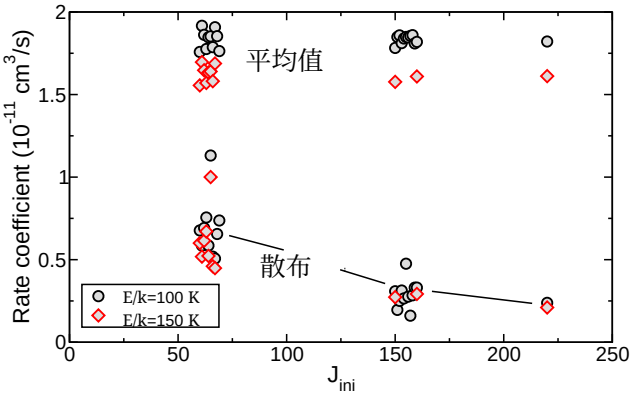

图7. $^{12}C_{60}$-^{40}氩碰撞诱导非弹性速率系数的均值与散布随 $^{12}C_{60}$ 初始转动能级$J_{\rm ini}$的变化，碰撞能量为 $k \times 100$ K（黑色圆圈）和$k \times 150$ K（红色菱形）。均值与散布是相对于最终转动状态 $J_{\rm out}$计算的。

and

$$u_J(E) = \sqrt{\frac{1}{20} \sum_{J'=J-10, J' \neq J}^{J+10} \left(K_{J',J}(E) - \mathcal{K}_J(E)\right)^2}, \tag{18}$$

分别。我们注意到， $\mathcal{K}_{J_{\rm ini}}(E)$ 和 $u_{J_{\rm ini}}(E)$ 仅针对有限的一组 $J_{\rm ini}$ 进行了计算，这是因为计算对称性适配态 $|JM, K\rangle$、本征解 $f_{\ell k}(R)$、势能的矩阵元 $V_{l,\ m}(R)$，以及对初态和末态求和的综合复杂度较高

分波 ℓ 和 ℓ' 以及所有投影量子数。

我们还观察到，平均 $\mathcal{K}_{J_{\rm ini}}(E)$在相邻 $J_{\rm ini}$ 之间存在较小的、看似随机的变化，且随着 $J_{\rm ini}$ 增大而变小，这在 $E = k \times 100$ K的数据中最为明显。尽管如此，在较大的 $J_{\rm ini}$范围内，平均值大体上与 $J_{\rm ini}$ 无关，即与我们的温度相关的那些范围。最后，在能量约为 $k \times 100$K和 $k \times 150$ K时，平均值随 E 缓慢下降。展宽 $u_{J_{\rm ini}}(E)$在相邻 $J_{\rm ini}$ 之间也存在较小的随机变化，但在较大的 $J_{\rm ini}$范围内明显变小。展宽

$u_{J_{\rm ini}}(E)$大于平均 $\mathcal{K}_{J_{\rm ini}}(E)$在相邻 $J_{\rm ini}$ 之间的变化。

我们对$\mathcal{K}_J(E)$ 和 $u_J(E)$ 随能量 E以及 $^{12}C_{60}$转动态 J 变化较弱这一现象的观察（见图 7 ）使我们能够估算每个 J 在 100 K 至 150 K 温度范围内的热化速率系数。我们假设 $\langle \mathcal{K}_J(T)\rangle \approx \mathcal{K}_J(E=kT)$，并发现典型的热化非弹性速率系数略低于 $2\times10^{-11}\,\mathrm{cm^3/s}$。

对于参考文献 [30]，中使用的典型数据集，氩的数密度为 $n_{\rm Ar}=1.6\times10^{16}\,\mathrm{cm^{-3}}$，因此，由于与氩原子发生碰撞，从总角动量为 $J_{\rm ini}$ 的 $^{12}C_{60}$ 中移除布居的时间尺度为 $\tau_{\rm inelas}\approx 3\ \mu$s。然而，这个时间尺度不能直接与参考文献 [30]采用图 1 所示装置进行的实验中测得的时间尺度相比较。此类模型必须考虑光束腰斑为毫米量级的激光束、在这些光束中进出扩散的 C_{60} 分子，以及弹性 C_{60}-氩碰撞的平均自由程 $\langle v\rangle/[\langle K_{\rm elast}(E)\rangle n_{\rm Ar}]\approx 4\ \mu$m（温度为 $T=150$ K）。这里，热化相对速度 $\langle v\rangle$ 由 $\langle v\rangle=(2/\sqrt{\pi})\sqrt{2kT/\mu}$给出。我们预计，观测到的时间尺度将是 $\tau_{\rm inelas}$的许多倍。这种建模超出了本文的讨论范围。

VI. 总结

我们描述了 $^{12}C_{60}$ 分子与惰性 ^{40}氩在接近150 K的气体温度下的转动非弹性碰撞。在这些温度下，我们可以关注 $^{12}C_{60}$ 电子基态的 $v=0$ 振动态中数百个转动能级的热布居。我们总结了该体系相互作用势能面中各向异性项的计算，根据其二十面体对称性描述了C_{60} 的内部转动态，并进行了转动非弹性速率系数的二阶微扰量子计算。研究发现，非弹性速率系数比弹性速率系数小一个数量级。

致谢

SK、AL和JK感谢美国空军科学研究办公室（资助号FA9550-21-1-0153）、美国国家科学基金会（资助号PHY-2409425）以及戈登和贝蒂·摩尔基金会（资助号GBMF12330）的资助。

附录A：C_{60} 的偶极极化率以及C_{60}-氩的范德华系数

处于电子基态和振动基态的C_{60} 分子具有高度对称性，许多最低阶多极矩为零。例如，偶极矩或四极矩为零。偶极极化率

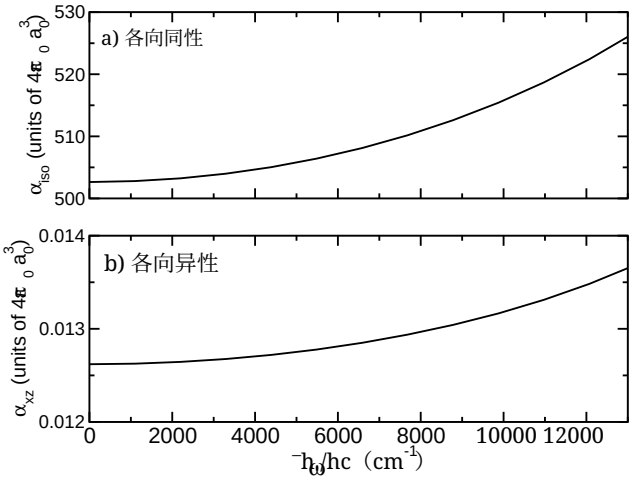

图8. C_{60} 的缩放各向同性 $\alpha_{\rm iso}(\omega)$（分图a）和各向异性$\alpha_{xz}(\omega)$（分图b）动态极化率随激光频率 ω的变化。

张量 $\alpha_{ab}(\omega)$（其中 $a,b=x$、 y和 z 位于体固坐标系中，激光频率为 ω 或光子能量为 $\hbar\omega$）并不为零。各向同性偶极极化率由 $\alpha_{\rm iso}(\omega)\equiv\sum_a\alpha_{aa}(\omega)/3$定义。

富勒烯在电子基态和振动基态下的各向同性静态偶极极化率 $\alpha_{\rm iso}(0)$ 已通过实验和理论方法进行了广泛研究。近期的实验值为 $4\pi\epsilon_0\times590(17)a_0^3$[51]，其中括号内的数字表示末两位的标准不确定度，而 ϵ_0 是真空介电常数。文献中近期发表的一项理论值为$4\pi\epsilon_0\times545.3a_0^3$ 该值包含零点振动的一小部分贡献，见参考文献 [52]。然而，已发表的实验和理论评估中， $\alpha_{\rm iso}(0)$ 的数值存在显著差异，其离散范围超过了参考文献 [51]中报告的实验不确定度。

在参考文献 [30] 中，我们使用 Q-Chem 程序，采用 6-311G(d,p)基组和 Perdew-Becke泛函 [53, 54]，通过密度泛函理论计算了 C_{60} 的静态偶极极化率张量。计算得到 $\alpha_{\rm iso}(0)=4\pi\epsilon_0\times502.6420a_0^3$，该值处于已发表理论值的较低端。此外，我们还推导出静态极化率张量 $\kappa(0)=3.5\times10^{-6}$ 具有较小的各向异性，其定义如下：

$$\kappa^2(\omega)=\frac{1}{6}\sum_a\left(\frac{\alpha_{aa}(\omega)-\alpha_{\rm iso}(\omega)}{\alpha_{\rm iso}(\omega)}\right)^2 \qquad \text{(A1)}$$

对于任意频率 ω。

为了估算 C_{60}-氩体系的 C_6 色散系数，我们还使用 MOLPRO 程序中实现的耦合簇传播子，采用单激发和双激发（CCSD）以及最小的 STO-3G基组，计算了随频率变化的偶极极化率张量。由于计算资源有限，

这些计算进行至 $\hbar\omega = hc \times 13\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$，超过该范围后，耦合簇传播子便无法收敛。随后，对于每个张量分量，我们对随频率变化的偶极极化率结果进行缩放，使其与通过 Q-Chem 使用更大基组计算得到的相应静态偶极极化率张量分量一致。缩放后的数据如图8 所示，展示了其随频率的变化ω。动态偶极极化率在光子能量 $\Delta > hc \times 13\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ 处存在奇点，对应于向 C_{60} 的电子激发态跃迁。

我们将动态偶极极化率拟合为以下函数形式 $\alpha_{ab}(\omega) = \alpha_{ab}(0)\Delta^2/[\Delta^2 - (\hbar\omega)^2]$，其中可调参数为 $\alpha_{ab}(0)$ 和 Δ，并使用 $\alpha_{ab}(i\omega)$ 在虚频处的值 $i\omega$，结合文献 [42] 中氩原子在虚频处的偶极极化率，代入卡西米尔-波尔德公式 [56],，得出各向同性C_6 色散系数为 $2523 E_\mathrm{h} a_0^6$。我们估计该色散系数的标准不确定度为 10%。各向异性色散系数实际上为零。

[1] H. W. Kroto、J. R. Heath、S. C. O'Brien、R. F. Curl 和 R. E. Smalley，"C_{60}：巴克敏斯特富勒烯"，《自然》318，162–163（1985年）。[2] W. Kr¨atschmer、L. D. Lamb、K. Fostiropoulos 和 D. R. Huffman，"固态 C_{60}：一种新型碳"，《自然》347，354–358（1990年）。[3] M.S. Dresselhaus、G.D. Dresselhaus 和 P.C. Eklund，*Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*（学术出版社，伦敦，1996年）。[4] A. Kausar，"富勒烯在光电子器件领域的突破——综述"，Hybrid Adv. 6，100233（2024年）。[5] W. I. F. David、R. M. Ibberson、J. C. Matthewman、K. Prassides、T. J. S. Dennis、J. P. Hare、H. W. Kroto、R. Taylor 和 D. R. M. Walton，"有序 C_{60},的晶体结构与化学键"，《自然》353，147–149（1991年）。[6] J. R. Heath、S. C. O'Brien、Q. Zhang、Y. Liu、R. F. Curl、F. K. Tittel 和 R. E. Smalley，"球状碳壳的镧配合物"，《美国化学会志》107，7779 7780 1985–（）。[7] K. Kurotobi 和 Y. Murata，"封装在富勒烯 C_{60},中的单个水分子"，《科学》333，613–616（2011年）。[8] Z. Ba˘ci´c，"观点：精确处理富勒烯笼内轻分子的量子动力学：平移-转动态、光谱学与对称性破缺"，《化学物理学杂志》149，100901（2018年）。[9] S. P. Jarvis、H. Sang、F. Junqueira、O. Gordon、J. E. A. Hodgkinson、A. Saywell、P. Rahe、S. Mamone、S. Tay-lor、A. Sweetman、J. Leaf、D. A. Duncan、T.-L. Lee、P. K. Thakur、G. Hoffman、R. J. Whitby、M. H. Levitt、G. Held、L. Kantorovich、P. Moriarty 和 R. G. Jones，"封装在 C_{60} 笼内的 H_2O 和 HF 的化学屏蔽"，Commun. Chem. 4，135（2021年）。[10] A. A. Popov、S. Yang 和 L. Dunsch，"内嵌富勒烯"，《化学评论》113，5989–6113（2013年）。[11] V. K. Vyas、G. R. Bacanu、M. Soundararajan、E. S. Marsden、T. Jafari、A. Shugai、M. E. Light、U. Nagel、T. R˜o˜om、M. H. Levitt 和 R. J. Whitby，"将甲醛压入 C60 富勒烯"，《自然·通讯》（2024年）15，2515。[12] T. Jafari、A. Shugai、U. Nagel、E. S. Marsden、S. Blood-worth、G. Hoffman、G. R. Bacanu、M. C. Walkey、M. H. Levitt、R. J. Whitby 和 T. R˜o om，"内嵌富勒烯 CH4@C60 中甲烷限域势的太赫兹光谱研究"，《化学物理学杂志》163，084308（2025年）。[13] S.-Y. Xie、F. Gao、X. Lu、R.-B. Huang、C.-R. Wang，X. Zhang、M.-L. Liu、S.-L. Deng 和 L.-S. Zheng，"捕获活泼的富勒烯

[50] $_{50}$ $_{10}$, **304**, 作为 C 699 699 2004 Cl"，《科学》– ()。[14] Q.-H. Weng、Q. He、T. Liu、H.-Y. Huang、J.-H. Chen、Z.-Y. Gao、S.-Y. Xie、X. Lu、R.-B. Huang 和 L.-S. Zheng，"非 IPR C_{60} 笼状结构八氢[60]富勒烯的简易燃烧制备与表征"，《美国化学会志》132，15093–15095（2010年）。[15] S. Filippone 和 N. Mart´ín，"外笼富勒烯"，载于 *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*，S. Kobayashi 和 K. M¨ullen 编（施普林格·柏林·海德堡，柏林、海德堡，2021年），第1–16页。[16] J. S. Tsai，"C_{60} 及其超导性质"，《IEEE磁学汇刊》8，434–439（1993年）。[17] A. P. Ramirez，"碱金属掺杂 C_{60}，中的超导性"，《物理学C辑》514，166–172（2015），收录于专题"超导材料：常规、非常规与未定"。[18] C. B. Winkelmann、N. Roch、W. Wernsdorfer、V. Bouchiat 和 F. Balestro，"单个 C_{60} 晶体管中的超导性"，《自然·物理》5，876–879（2009年）。[19] L. B. Tuli、S. J. Goettl、A. M. Turner、A. H. Howlader、P. Hemberger、S. F. Wnuk、T. Guo、A. M. Mebel 和 R. I. Kaiser，"C_{40} 纳米碗 $C_{40}H_{10}$,的气相合成"，《自然·通讯》14，1527（2023年）。[20] G. H. Herbig，"弥漫星际带：4400–6850 ˚A区域"，《天体物理学杂志》196，129–160（1975年）。[21] A. Leger 和 J. L. Puget，"识别星际尘埃中尚未确定的红外发射特征"，《天文学与天体物理学》137，L5–L8（1984年）。[22] A. Leger 和 L. D'Hendecourt，"多环芳烃的鉴定"，载于 *Astrochemistry*，国际天文学联合会专题讨论会第120卷，M. S. Vardya 和 S. P. Tarafdar 编（1987年），第557页。[23] A. Leger，"从红外数据推断星际介质中存在大型芳香族分子"，载于 *Protostars and Molecular Clouds*，T. Montmerle 和 C. Bertout 编（1987年），第77页。[24] G. H. Herbig，"星际 C60 的搜寻"，《天体物理学杂志》542，334–343（2000年）。[25] J. Cami、J. Bernard-Salas、E. Peeters 和 S. E. Malek，"在年轻行星状星云中探测到 C_{60} 和 C_{70} "，《科学》329，1180–1182（2010年）。[26] Y. Zhang 和 S. Kwok，"关于在星周环境中探测 C_{60} 及其衍生物"，《地球、行星与空间》65，1069–1081（2013年）。[27] A. Omont，"星际富勒烯化合物与弥漫

星际带”，《天文学与天体物理学》590，A52（2016年）。[28] M. Feng 和 J. Twamley，“用于基于自旋-$\frac{3}{2}$的富勒烯量子信息处理的双量子比特门选择性脉冲实现”，《物理评论A》70，032318（2004年）。[29] P. Bryan Changala、Marissa L. Weichman、Kevin F. Lee、Martin E. Fermann 和 Jun Ye，“富勒烯 C60 的转动-振动态量子态分辨”，《科学》363，49–54（2019年）。[30] L. R. Liu、P. B. Changala、M. L. Weichman、Q. Liang、J. Toscano、J. K-los、S. Kotochigova、D. J. Nesbitt 和 J. Ye，“通过态分辨非线性光谱学探测碰撞诱导的 C_{60} 转动-振动弛豫”，《PRX量子》3，030332（2022年）。[31] L. R. Liu、D. Rosenberg、P. B. Changala、P. J. D. Crowley、D. J. Nesbitt、N. Y. Yao、T. V. Tscherbul 和 J. Ye，“快速旋转 C_{60} 富勒烯中的遍历性破缺”，《科学》381，778–783（2023年）。[32] Y.-C. Chan、L. R. Liu、A. Scheck、D. J. Nesbitt、J. Ye 和 D. Rosenberg，“冷态 $^{12}C_{60}$,中二十面体玻色-爱因斯坦统计的全面确认”，《物理评论研究》7，L032029（2025年）。[33] L. R. Liu 和 J. Ye，“C_{60} 富勒烯的量子态分辨结构与动力学”，《物理化学年度评论》76，303–328（2025年）。[34] A. M. Vassallo、L. S. K. Pang、P. A. Cole-Clarke 和 M. A. Wilson，“C_{60} 热稳定性与氧化的发射傅里叶变换红外光谱研究”，《美国化学会志》113，7820–7821（1991年）。[35] M. J. Frisch、G. W. Trucks、H. B. Schlegel、G. E. Scuseria、M. A. Robb、J. R. Cheeseman、G. Scalmani、V. Barone、B. Mennucci、G. A. Petersson、H. Nakatsuji、M. Caricato、X. Li、H. P. Hratchian、A. F. Izmaylov、J. Bloino、G. Zheng、J. L. Sonnenberg、M. Hada、M. Ehara、K. Toyota、R. Fukuda、J. Hasegawa、M. Ishida、T. Nakajima、Y. Honda、O. Kitao、H. Nakai、T. Vreven、J. A. Montgomery, Jr.、J. E. Peralta、F. Ogliaro、M. Bearpark、J. J. Heyd、E. Brothers、K. N. Kudin、V. N. Staroverov、T. Keith、R. Kobayashi、J. Normand、K. Raghavachari、A. Rendell、J. C. Burant、S. S. Iyengar、J. Tomasi、M. Cossi、N. Rega、J. M. Millam、M. Klene、J. E. Knox、J. B. Cross、V. Bakken、C. Adamo、J. Jaramillo、R. Gomperts、R. E. Stratmann、O. Yazyev、A. J. Austin、R. Cammi、C. Pomelli、J. W. Ochterski、R. L. Martin、K. Morokuma、V. G. Zakrzewski、G. A. Voth、P. Salvador、J. J. Dannenberg、S. Dapprich、A. D. Daniels、O. Farkas、J. B. Foresman、J. V. Ortiz、J. Cioslowski 和 D. J. Fox，“Gaussian 09，E.01版”（2013年），Gaussian公司，沃灵福德，康涅狄格州。[36] S. Tsuzuki 和 T. Uchimaru，“采用 Grimme的D2、D3和D3BJ色散修正的密度泛函理论计算中分子间相互作用能的准确性，尤其是含杂原子分子的相互作用能”，《物理化学化学物理》22，22508–22519（2020年）。[37] W. G. Harter 和 D. E. Weeks，“二十面体分子的转动-振动光谱精细结构”，《化学物理快报》132，387–392（1986年）。[38] W. G. Harter 和 D. E. Weeks，“二十面体分子的转动-振动光谱 I：二十面体对称性分析与精细结构”，《化学物理学杂志》90，4727–4743（1989年）。[39] R. Saito、G. Dresselhaus 和 M. S. Dresselhaus，“固态 $^{12}C_{60}$ 和 $^{13}C_{60}$,的受阻转动”，《物理评论B》50，5680–5688（1994年）。

[40] P. R. Bunker 和 P. Jensen，《球形陀螺分子与分子对称群》，Mol. Phys. 97, 255–264（1999年）。[41] H. B. G. Casimir 和 D. Polder，《迟滞效应对伦敦-范德华力的影响》，Phys. Rev. 73, 360–372（1948年）。[42] Andrei Derevianko、Sergey G. Porsev 和 James F. Babb，《氢、碱金属、碱土金属及稀有气体原子的虚频电偶极极化率》，At. Data Nucl. Data Tables 96, 323–331（2010年）。[43] D. M. Brink 和 G. R. Satchler，*Angular Momentum*，第3版（克拉伦登出版社，牛津，1993年）。[44] E. Martinez-Torres、J. J. Lopez-Gonzalez、M. Fernandez-Gomez 和 A. Cardenete-Espinosa，《作为欧拉角函数的二十面体矩阵表示》，《化学物理学杂志》66, 706（1989年）。[45] H. Dachsel，《快速多极子方法中维格纳旋转矩阵的快速准确求法》，《化学物理学杂志》124, 144115（2006年）。[46] N. Tajima，《用于高自旋维格纳旋转矩阵数值计算的解析公式》，Phys. Rev. C 91, 014320（2015）。[47] B.-L. Wang、F. Gao、L.-J. Wang 和 Y. Sun，《高角动量维格纳旋转矩阵的高效算法》，Phys. Rev. C 106, 054320（2022年）。[48]D. T. Colbert 和 W. H. Miller，《通过S矩阵科恩方法进行量子力学反应散射的一种新型离散变量表示》，《化学物理学杂志》96, 1982–1991（1992年）。[49] M. S. Child，*Molecular Collision Theory*（学术出版社，伦敦和纽约，1974年）。[50] J. K-los 和 E. Tiesinga，《超冷锂原子和铷原子与室温稀有气体发生碰撞时的弹性及掠射角加热速率系数，H_2, 和 N_2,》，《化学物理学杂志》158, 014308（2023年）。[51] Y. Y. Fein、P. Geyer、F. Kia-lka、S. Gerlich 和 M. Arndt，《长基线物质波干涉仪中富勒烯极化率测量精度的提升》，Phys. Rev. Res. 1, 033158（2019年）。[52] K. U. Lao、Y. Yang 和 R. A. DiStasio，《电子限域与电子离域的交汇：富勒烯极化率和色散系数中的非加和性及有限尺寸效应》，Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 5773–5779（2021年）。[53] John P. Perdew，《非均匀电子气相关能的密度泛函近似》，Phys. Rev. B 33, 8822–8824（1986年）。[54] A. D. Becke，《具有正确渐近行为的密度泛函交换能近似》，Phys. Rev. A 38, 3098–3100（1988年）。[55] H.-J. Werner、P. J. Knowles、G. Knizia、F. R. Manby、M. Sch¨utz、P. Celani、W. Gy¨orffy、D. Kats、T. Korona、R. Lindh、A. Mitrushenkov、G. Rauhut、K. R. Shamasun- dar、T. B. Adler、R. D. Amos、S. J. Bennie、A. Bernhards- son、A. Berning、D. L. Cooper、M. J. O. Deegan、A. J. Dobbyn、F. Eckert、E. Goll、C. Hampel、A. Hesselmann、G. Hetzer、T. Hrenar、G. Jansen、C. K¨oppl、S. J. R. Lee、Y. Liu、A. W. Lloyd、Q. Ma、R. A. Mata、A. J. May、S. J. McNicholas、W. Meyer、T. F. Miller III、M. E. Mura、A. Nicklass、D. P. O’Neill、P. Palmieri、D. Peng、K. Pfl¨uger、R. Pitzer、M. Reiher、T. Shiozaki、H. Stoll、A. J. Stone、R. Tarroni、T. Thorsteinsson、M. Wang 和

M. Welborn，《Molpro，2015.1版，从头算程序包》（2015）。

[56] A. Stone， *The theory of intermolecular forces*，第2版（牛津大学出版社，2013年）。