

А.В. Никитин

Поверхность потенциальной энергии CH_3Cl

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 6.09.2004 г.

Построена предварительная поверхность потенциальной энергии молекулы CH_3Cl . Показана возможность достаточно точного аналитического вычисления изотопических сдвигов.

Введение

В последние годы для многих трехатомных и некоторых четырехатомных молекул были успешно построены достаточно точные *ab initio* поверхности. Цель данной работы — рассмотреть специфику построения *ab initio* поверхностей для пятиатомных молекул на примере молекулы CH_3Cl . Предпринята также попытка построить поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для CH_3Cl вблизи минимума, по точности приближающейся к ППЭ, вычисленной методом CCSD(T) с базисом *cc-VQZ*. С увеличением числа атомов быстро растет как сложность самих *ab initio* расчетов в каждой геометрической конфигурации молекулы, так и количество геометрических конфигураций, в которых необходимо вычислять энергию.

Симметрия молекулы позволяет существенно уменьшить количество геометрических конфигураций, в которых вычисляется *ab initio* энергия. Наиболее простой и изученной пятиатомной молекулой с точки зрения *ab initio* расчетов является метан [1, 2].

Несмотря на высокую симметрию метана, точно вычислить уровни энергии выше 6000 см^{-1} трудно из-за сильного влияния высокоэнергетической части поверхности потенциальной энергии. Аналогичные проблемы с описанием высокоэнергетической части поверхности потенциальной энергии появляются в CH_3Cl , и точность расчетов быстро падает с увеличением энергии колебания.

Сравнение *ab initio* методов вычисления

Ab initio расчеты молекулы CH_3Cl уже проводились, например, в работах [3–5]. В [3] вычислено силовое поле четвертого порядка методом MP4. Сравнение потенциальных энергий, вычисленных методом CCSD(T) и MP4 в базисе *cc-VQZ* (далее VQZ), показывает, что вблизи минимума оба метода дают близкие результаты (рис. 1 и 2). В то же время вычисление методом CCSD(T) в базисе *cc-VTZ* (далее VTZ) даже вблизи минимума сильно отличается от вычислений этим методом в базисе *cc-VQZ*. Вычисления

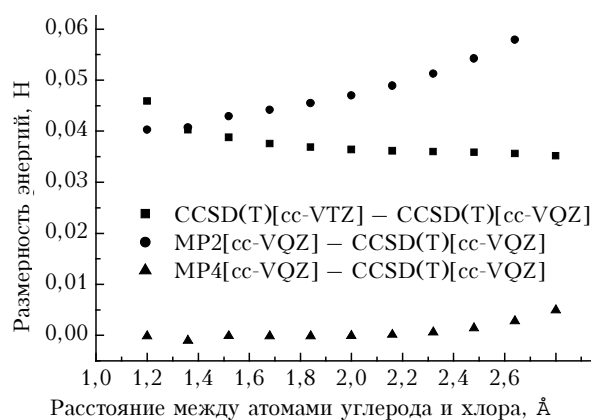


Рис. 1. Разность энергий, вычисленных различными методами. Зависимость от расстояния между атомами С и Cl. Остальные координаты в равновесном состоянии

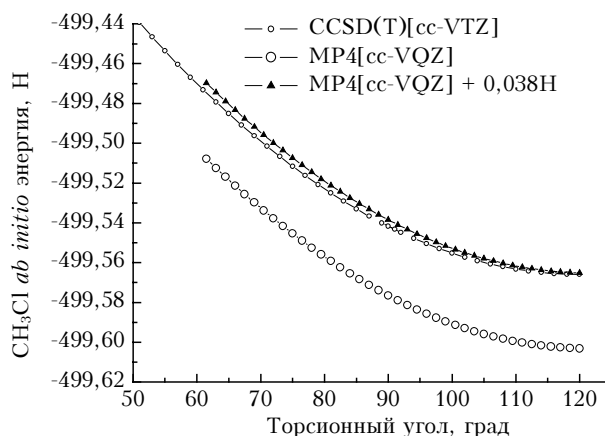


Рис. 2. Сравнение различных методов вычисления ППЭ. Зависимость от торсионного угла. Остальные координаты в равновесном состоянии

методом MP2 в базисе *cc-VQZ* также неточны и достаточно медленны. В табл. 1 приведены равновесные геометрии, посчитанные различными методами в базисах *cc-VTZ* и *cc-VQZ*.

Как и в работе [3], вычисления в основном проводились методом MP4 в базисе *cc-VQZ*, а часть вычисления проводилась методом MP4 в базисе *cc-VTZ*.

Таблица 1

Минимум энергии и равновесная геометрия молекулы CH_3Cl в различных методах и базисах

Метод и базис	Минимум энергии, Н	r_{Cl} , Å	r_{H} , Å	q , град	Среднее время вычисления*
MP2[cc-VQZ]	-499,5580669	1,77417389	1,08240282	108,5204987	20 мин
CCSD(T)[cc-VTZ]	-499,5659487	1,79009850	1,08589341	108,4485916	15 мин
MP4[cc-VQZ]	-499,6032040	1,78525502	1,08522046	108,3803364	2 ч
CCSD(T)[cc-VQZ]	-499,6030255	1,78537299	1,08495702	108,3588049	2 ч 15 мин

* Среднее время вычисления одной геометрической конфигурацией на компьютере Athlon 1466 MHz. Как и в работе [3], вычисления в основном проводились методом MP4 в базисе cc-VQZ, а часть вычисления проводилась методом MP4 в базисе cc-VTZ.

Вычисление поверхности потенциальной энергии

Нами не ставилась цель правильно описать ППЭ во всем возможном пространстве геометрий. Вместо этого строилась поверхность, реалистично описывающая уровни энергии вблизи минимума. Первоначально строилась пробная поверхность, вычисленная методом CCSD(T) в базисе cc-VTZ. Были посчитаны все геометрические конфигурации (точки), необходимые для вычисления силового поля, до четвертого порядка, а также все одномерные поверхности для r_{Cl} , r_{H} , q , t .

Из вычисленных точек была построена предварительная аналитическая поверхность. Затем было сгенерировано 1000 случайных точек в ограниченном диапазоне r_{Cl} , r_{H} , q , t и энергий. При этом каждая из точек была удалена как минимум на 0,1 Å от всех предыдущих. Для новых точек вычислялась квантово-химическая потенциальная энергия и уточнялась предварительная аналитическая поверхность. Затем генерировались новые случайные точки в большем диапазоне r_{Cl} , r_{H} , q , t и энергий. После нескольких итераций были вычислены 6652 точки методом CCSD(T) в базисе cc-VTZ и найдена аналитическая форма поверхности. Для контроля точности было найдено еще 100 точек, и их энергия хорошо предсказывалась аналитической поверхностью.

Причина, по которой геометрические конфигурации не вычислялись для того, чтобы из них можно было определить силовые постоянные до определенного порядка, заключалась в том, что различные степени свободы соответствуют различным энергиям. Так, частота колебания ν_3 , соответствующая r_{Cl} , была в четыре раза меньше частот ν_1 и ν_4 , соответствующих r_{H} . Поэтому для r_{Cl} плотность точек должна быть в четыре раза выше, чем для r_{H} . Кроме того,

алгоритм, основанный на случайных точках, более универсален. Например, этот алгоритм применим в случае сложных молекул, когда априори не известны частоты колебаний. Недостаток данного метода: доля случайных точек, удовлетворяющих условиям отбора, мала и генерирование точек занимает определенное время.

Для уточнения предварительной поверхности вблизи минимума было вычислено 3559 точек методом MP4 в базисе cc-VQZ. Были вычислены все одномерные и двумерные поверхности, а также случайные точки с энергией меньше 20000 см^{-1} . Для контроля точности было вычислено также 50 точек методом CCSD(T) в базисе cc-VQZ. Одновременное использование различных методов квантово-химических расчетов приводит к необходимости редуцировать точки, вычисленные методом CCSD(T) в базисе cc-VTZ. При редукации равновесная геометрия CCSD(T) в базисе cc-VTZ должна перейти в равновесную геометрию MP4 в базисе cc-VQZ. Так как равновесные торсионные углы в обоих случаях равны 120° , то редукации подлежат только координаты r_{Cl} , r_{H} , q для всех точек CCSD(T) в базисе cc-VTZ. Различные методы редукации дали близкие результаты. Мы используем один из самых простых способов: умножение на отношение равновесных координат, вычисленных методом MP4 в базисе cc-VQZ, к равновесным координатам, вычисленным методом VTZ. Кроме этого квантово-химическая энергия всех точек редукации VTZ была увеличена на разность энергий в минимуме $E(\text{VQZ}) - E(\text{VTZ})$. Стандартные отклонения подгонки различных ППЭ с редукацией и без приведены в табл. 2.

Подгонка по методу наименьших квадратов всех *ab initio* точек дала $4,7 \text{ см}^{-1}$. В качестве весовой функции W мы использовали 1, если $E \leq 20000 \text{ см}^{-1}$; $W(E) = \exp\{-(E - 20000)/2000 + 5[(E - 20000)/20000]^2\}$, если $20000 < E \leq 40000 \text{ см}^{-1}$, и 0, если $E > 40000 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 2

Стандартное отклонение подгонки ППЭ, см^{-1}

Порядок ППЭ	Число параметров	Подгонка 6652 точек CCSD(T) в базисе cc-VTZ. Равновесная конфигурация		Подгонка всех точек. Равновесная конфигурация MP4 в базисе cc-VQZ	
		CCSD(T) в базисе cc-VTZ	MP4 в базисе cc-VQZ	с редукацией точек CCSD(T) в базисе cc-VTZ	без редукации
		4	153	20	35
5	402	7,3	21	12,4	14,3
6	967	2,2	16	4,7	8,5

При этом *ab initio* точки, вычисленные методом CCSD(T) в базе *cc-VTZ*, взяты с весом $0,05 \cdot W(E)$, а их величины были редуцированы. Кроме того, из 6 652 точек VTZ только 5 805 точек участвовали в подгонке. Не участвовали в подгонке точки VTZ, близкие к точкам VQZ или с энергией меньше $10\,000 \text{ см}^{-1}$. Вычисления в менее точном базисе *cc-VTZ* понадобились, чтобы увеличить количество точек с энергией больше $10\,000 \text{ см}^{-1}$ и лучше описать ППЭ вдали от минимума.

Аналитическая форма потенциальной поверхности представлена в виде суммы сбалансированных бинарных деревьев от симметризованных степеней элементарных радиальных и угловых функций [6, 7]. Элементарные радиальные функции были выбраны в виде

$$f^n(r) = (1 - e^{-0,5(r-r_0)})^n,$$

а элементарные функции изгибных углов

$$f^n(q) = [\cos(q) - \cos(q_0)]^n.$$

Для улучшения сходимости в качестве торсионных функций используем

$$f^n(t) = (\cos(t) - \cos(t_0) + \alpha[\cos(t) - \cos(t_0)]^2)^n,$$

где $\alpha = 0,3$ для $n < 3$ и 0 для $n \geq 3$. Без использования квадратичных членов $f^n(t)$ стандартное отклонение подгонки с редуциацией равнялось $6,2 \text{ см}^{-1}$, тогда как с квадратичными членами — $4,7 \text{ см}^{-1}$. Аналогичное улучшение сходимости при использовании квадратичных членов наблюдается также и в метане.

Вычисление уровней энергии

Несмотря на предпринимаемые усилия, не удалось полностью избавиться от нефизических минимумов в ППЭ. Построенную ППЭ можно использо-

вать только с хорошо локализованными волновыми функциями. Кроме того, так как нам пришлось построить двумерные симметризованные торсионные волновые функции, для вычисления матричных элементов проводилась дополнительная локализация двумерных торсионных функций путем введения дополнительного торсионного потенциала. Зависимость от величины этого дополнительного потенциала колебательных уровней энергии была меньше 10^{-3} см^{-1} . Для нахождения колебательных уровней энергии использовались локализованные, симметризованные волновые функции (ВФ):

$$F^{G\sigma}(n_1 n_2 n_3, n_4, n_5, n_6) = \\ = \{Q_{n_1}(q_1)Q_{n_2}(q_2)Q_{n_3}(q_3)\} \times \\ \times T^{n_4 G_4 \sigma_4}(t_{12}, t_{13}) R'_n(r_{Cl}) \{R_{n_4}(r_1)R_{n_5}(r_2)R_{n_6}(r_3)\},$$

где G и σ — представление и ряд ВФ; $n_1 - n_6$ — номера одномерных локализованных ВФ; $Q(q)$ — одномерная локализованная ВФ от угла между \mathbf{r}_{Cl} и \mathbf{r}_H , $T^{n_4 G_4 \sigma_4}(t_{12}, t_{13})$ — симметризованная и локализованная двумерная ВФ двух торсионных углов; $R'(r)$ и $R(r)$ — одномерная локализованная ВФ радиальных координат. Использование симметрии позволило решать задачу на собственные значения отдельно для каждого блока A_1, A_2, E_a, E_b . При этом размерности блоков E_a и E_b составляли по $1/3$ от размерности начального несимметризованного базиса. Колебательный гамильтониан использовался в форме, представленной в [8]. В табл. 3 приведены экспериментальные [9] и вычисленные уровни энергии для двух изотопических модификаций CH_3Cl . Сравнение показывает удовлетворительное описание всех уровней энергии, кроме ν_6 . Плохое описание ν_6 связано с недостаточностью ППЭ шестого порядка для описания торсионной части потенциала. В последней

Таблица 3

Колебательные уровни энергии $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ и $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$

Уровень	35		37		Эксп. ₃₅ - Расчет ₃₅ - Эксп. ₃₇ + Расчет ₃₇
	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	
ν_3	732,84216	730,717	727,02947	724,918	0,014
ν_6	1018,07090	1195,740	1017,68240	1195,335	-0,017
ν_2	1354,88112	1358,966	1354,69081	1358,779	0,004
ν_5	1452,17844	1469,912	1452,15524	1469,876	-0,013
$2\nu_3$	1456,76266	1453,064	1445,35088	1441,666	0,014
$\nu_3 + \nu_6$	1745,37113	1919,507	1739,23566	1913,372	0,001
$2\nu_6(A_1)$	2029,37523	2379,943	2028,59289	2379,142	-0,018
$2\nu_6(E)$	2038,32636	2392,352	2037,55525	2391,544	-0,037
$\nu_2 + \nu_3$	2080,53577	2082,950	2074,45262	2076,871	0,004
$3\nu_3$	2171,88765	2167,180	2155,11791	2150,415	0,005
$\nu_3 + \nu_5$	2182,57173	2197,479	2176,75039	2191,666	0,008
$\nu_2 + \nu_6$	2367,72216	2549,443	2367,13939	2548,846	-0,014
$\nu_5 + \nu_6(A_1)$	2464,90270	2663,141	2464,46907	2662,697	-0,010
$\nu_5 + \nu_6(A_2)$	2467,66902	2666,675	2467,24701	2666,229	-0,024
$\nu_5 + \nu_6(E)$	2461,64821	2655,283	2461,48491	2654,834	-0,286
$2\nu_3 + \nu_6(E)$	2463,81796	2634,756	2451,90461	2623,114	0,271
$2\nu_3(A_1)$	2879,360	2909,420	2879,057	2909,346	0,229
ν_1	2967,777	2974,323	—	2974,352	—
ν_4	3039,286	3044,292	3039,176	3044,268	0,085

колонке приведена разность ошибок вычислений для двух изотопов. Относительно небольшая разность ошибок подтверждает возможность использования *ab initio* вычислений для нахождения изотопических сдвигов.

Закключение

Логическим продолжением данной работы должны стать улучшение описания торсионной части потенциала, а также коррекция потенциала, учитывающая уровни энергии, полученные из эксперимента. Для последнего необходимо увеличить размерность базиса для более точного описания высоковозбужденных колебаний, а также возможность вычислять колебательно-вращательные уровни энергии.

Работа поддержана программой РАН N 2.10 «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. *Schwenke D.W., Partidge H.* Vibrational energy levels for CH₄ from an *ab initio* potential // *Spectrochim. acta. A.* 2001. V. 57. P. 887–895.
2. *Schwenke D.W.* Towards accurate *ab initio* predictions of the vibrational spectrum of methane // *Spectrochim. acta. A.* 2002. V. 58. P. 849–861.

3. *Black G.M., Law M.M.* The general harmonic field of methyl chloride // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 205. P. 280–285.
4. *Harris N.J.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 14689.
5. *Baltakhinov V.P., Yurchenko E.N., Podosenin A.V.* Analysis of the *ab-initio* force – field of the polyatomic molecules followed by solution of the inverse spectral problem // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2000. V. 158. P. 399–403.
6. *Nikitin A., Champion J.P., Tyuterev V.I.G.* Improved Algorithms for the Modeling of Vibrational Polyads of Polyatomic Molecules. Application to T_d, O_h and C_{3v} molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 182. P. 72–84.
7. *Жилинский Б.И., Перевалов В.И., Тютерева В.Г.* Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск: Наука, 1987. 221 с.
8. *Никитин А.В.* Симметризованная форма оператора кинетической энергии пятнатомных молекул с тремя одинаковыми атомами во внутренних координатах // *Оптика атмосф. и океана.* 2003. V. 16. № 11. С. 1007–1011.
9. *Nikitin A., Fejard L., Champion J.P., Burger H., Colmont J.M., Bakri B.* New measurements and global analysis of chloromethane in the region from 0 to 1800 cm⁻¹ // *J. Mol. Spectrosc.* 2003. V. 221. Issue 2. P. 205–218.

A.V. Nikitin. Potential energy surface of CH₃Cl.

The tentative potential energy surface is constructed for the CH₃Cl molecule. The possibility of rather accurate analytical calculation of isotope shifts is demonstrated.