

А.В. Никитин

Алгоритм вычисления уровней энергии молекул типа ABC_3 и AB_4 из поверхности потенциальной энергии

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 30.03.2007 г.

Рассмотрены алгоритмы вычисления уровней энергии для симметричных молекул типа ABC_3 и AB_4 во внутренних ортогональных координатах. Подробно рассмотрен симметризованный базис двух торсионных координат. Преимущество описанной в статье методики нахождения колебательных уровней заключается в возможности локализации базисных функций вблизи минимума, что уменьшает чувствительность к ошибкам в поверхности потенциальной энергии вдали от минимума. Вычислены нижние колебательные уровни энергии молекулы $^{12}CH_3^{35}Cl$.

Введение

В последние годы появились работы [1–4], посвященные задаче вычисления колебательных уровней энергии метана. Анализ высоковозбужденных уровней энергии и переходов метана является трудной задачей из-за локализованной структуры уровней и достаточно большой размерности задачи [5, 6]. Цель данной работы — описать алгоритм нахождения уровней энергии из поверхности потенциальной энергии (ППЭ) во внутренних координатах для более сложных молекул типа ABC_3 . Везде ниже внутренние координаты задаются четырьмя векторами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4$, каждый из которых является линейной комбинацией радиусов-векторов пятиатомной молекулы в некоторой системе координат. Перестановка трех векторов $\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4$ сводится к перестановке эквивалентных атомов. В качестве внутренних координат мы используем четыре расстояния r_1, r_2, r_3, r_4 , три угла между q_2, q_3, q_4 и два торсионных угла t_3, t_4 .

В данной статье описаны метод симметризации волновой функции двух торсионных углов и дополнительные потенциалы, необходимые для правильной локализации волновых функций, рассмотрены численные примеры решения торсионной задачи, общий алгоритм нахождения матричных элементов девятимерной задачи и пример вычисления колебательных уровней энергии молекулы $^{12}CH_3^{35}Cl$.

Симметризованный торсионный базис

В табл. 1 приведены правила преобразования двух торсионных углов t_3, t_4 при перестановках трех одинаковых атомов 2, 3, 4 [7, 8], а в четвертом столбце — правила преобразования коэффициентов m_3 и m_4 в функции $e^{i(m_3 t_3 + m_4 t_4)}$, индуцированные перестановками одинаковых атомов. Везде ниже перестановки определяются $(abc) = (ab)(ac)$,

$$(abcd) = (ab)(ac)(ad) \text{ и, следовательно, } (13)(23) = (123), (12)(23) = (132).$$

Таблица 1

Преобразование торсионных координат

Перестановка	Преобразование торсионных координат, индуцированное перестановкой	$e^{i(m_3 t_3 + m_4 t_4)} \equiv \{m_3, m_4\}$, $m_+ = m_3 + m_4$
e	$\tilde{t}_3 = t_3 \quad \tilde{t}_4 = t_4$	$\{m_3, m_4\}$
(23)I	$\tilde{t}_3 = t_3 \quad \tilde{t}_4 = t_3 - t_4$	$\{m_+, -m_4\}$
(34)I	$\tilde{t}_3 = -t_4 \quad \tilde{t}_4 = -t_3$	$\{-m_4, -m_3\}$
(234)=(34)(23)	$\tilde{t}_3 = -t_4 \quad \tilde{t}_4 = t_3 - t_4$	$\{m_4, -m_3\}$
(243)=(23)(34)	$\tilde{t}_3 = t_4 - t_3 \quad \tilde{t}_4 = -t_3$	$\{-m_+, m_3\}$
(24)I=(34)(243)	$\tilde{t}_3 = t_4 - t_3 \quad \tilde{t}_4 = t_4$	$\{-m_3, m_+\}$

Определим проектирующие операторы группы S_{3v} следующим способом:

$$\begin{aligned}
 P_{A_1} &= (e + (23) + (24)(e + (34)))/\sqrt{6}, P_{A_2} = \\
 &= (e - (23) - (24)(e - (34)))/\sqrt{6}, \\
 P_{1E_a} &= ((24) + (23) - 2e)(e + (34))/\sqrt{12}, P_{1E_b} = \\
 &= ((24) - (23)(e + (34)))/2, \\
 P_{2E_a} &= ((24) - (23)(e - (34)))/2, \\
 P_{2E_b} &= (-(23) - (24) - 2e)(e - (34))/\sqrt{12}. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Действуя проектирующими операторами на базис $e^{i(m_3 t_3 + m_4 t_4)}$, получим набор симметризованных торсионных функций $F_{m_3, m_4}^{n, G, \sigma}$, где G — представление; σ — строка представления; $n = 1, 2$ для пред-

ставления E . Полученные функции действительны только при $m_3 = m_4$. Вместо функций $F_{m_3, m_4}^{n, G, \sigma}$, при $m_3 \neq m_4$ и $m_3 \neq 0$, $m_4 \neq 0$, можно ввести действительные функции:

$$F_{m_3, m_4}^{+, n, G, \sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(F_{m_3, m_4}^{n, G, \sigma} + (F_{m_3, m_4}^{n, G, \sigma})^* \right)$$

и

$$F_{m_3, m_4}^{-, n, G, \sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}i} \left(F_{m_3, m_4}^{n, G, \sigma} - (F_{m_3, m_4}^{n, G, \sigma})^* \right). \quad (2)$$

В частных случаях $m_3 = 0$ и $m_4 = 0$ из шести функций (1) остаются три, при этом нормировка функций отличается от (1). Выбирая все пары неотрицательных чисел m_3 и m_4 такие, что $m_3 + m_4 \leq m_{\max}$ и $m_4 \leq m_3$, получим полный симметризованный базис. На рис. 1 выделена область значений m_3 и m_4 , определяющая полный базис (2).

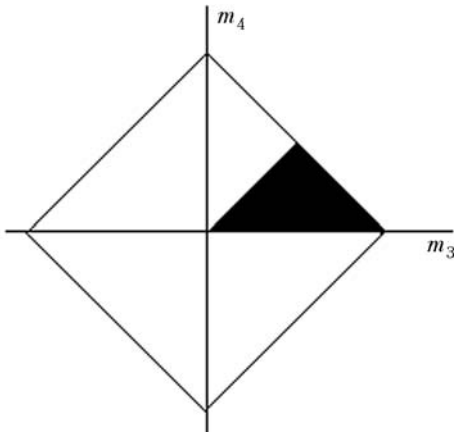


Рис. 1. Область значений, определяющая базис (2) (в рамке – область всех значений m_3 и m_4 , получаемая перестановками)

Альтернативный способ построения симметризованного базиса: численное решение двумерной торсионной задачи с последующей симметризацией. Фиксируя координату t_4 ее равновесному значению, можно найти одномерные собственные функции $T_n(t_3)$. Решая двумерную задачу, в базисе $T_{n_3}(t_3)T_{n_4}(-t_4)$ с оператором кинетической энергии

$$T = -\frac{\hbar^2}{m_e^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial t_4^2} + \frac{\partial}{\partial t_3} \frac{\partial}{\partial t_4} \right),$$

найдем собственные векторы и соответствующие им значения энергии. Полученные собственные векторы не всегда правильно преобразуются при перестановках. Так, двукратно вырожденные векторы с близкими энергиями могут являться линейной комбинацией векторов, преобразующихся по представлению E . С помощью правил табл. 1 найдем, как преобразуются два собственных вектора при перестановке (23)I:

$$(23)I \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a & b \\ b & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Найдем поворот такой, что вектор (f_1, f_2) переходит в вектор (f'_1, f'_2) , преобразующийся аналогично (3) с $a = 1/2$, $b = \sqrt{3}/2$. После поворота мы получим два вектора, преобразующихся по представлению E . Собственные векторы симметрии A_1 и A_2 не требуют дополнительного вращения. Недостаток данного подхода заключается в том, что высоковозбужденные функции не всегда просто симметризовать, но в таком базисе проще вычислять контрактированные торсионные матричные элементы.

Дополнительные потенциалы

Введение дополнительных потенциалов целесообразно, когда используемый потенциал ведет себя неправильно в некоторых точках пространства координат или когда необходима дополнительная локализация волновых функций. Для двумерного торсионного базиса мы используем дополнительный потенциал симметрии A_1 в форме

$$V_{A_1}(t_3, t_4) = f(t_3) + f(-t_4) + f(-t_3 + t_4). \quad (4)$$

На рис. 2 показана двумерная торсионная поверхность потенциала $^{12}\text{CH}_4$ при равновесных координатах r и q . Два глубоких минимума соответствуют точкам $(120, 240)$ и $(240, 120)$ в пространстве t_3, t_4 .

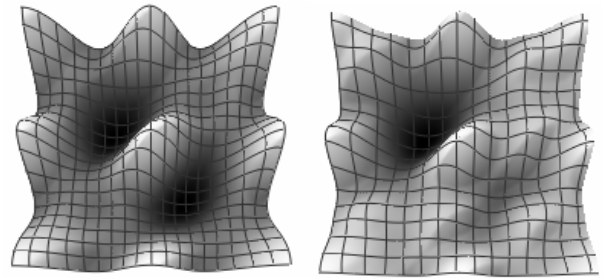


Рис. 2. Слева двумерная торсионная ППЭ (от нуля до 360°) в координатах t_3, t_4 . Два минимума $(120, 240)$ и $(240, 120)$. Справа – та же поверхность с дополнительным потенциалом, убирающим минимум $(240, 120)$

Если решать задачу на собственные значения с таким потенциалом, то решения будут продублированы. Введение дополнительного потенциала (4) с функцией $f(t) = 0,00012(\sin(t) + \sqrt{3}/2)^{10}$ убирает один минимум. При этом собственные векторы в нужном минимуме меняются несущественно. В некоторых случаях необходимо поднять края потенциальной ямы. Это можно сделать, используя дополнительный потенциал, пропорциональный $f(t) = (\cos(t) + 1/2)^{10}$. Для некоторых молекул целесообразно вводить дополнительные угловые потенциалы. Например, для $^{12}\text{CH}_4$ можно ввести дополнительный потенциал, пропорциональный $\sum_{ij} (\cos(q_{ij} + 1/3))^n$,

где n – больше или равно максимальной степени, используемой в угловой части ППЭ. Введение

дополнительных потенциалов расширяет применимость программы для ППЭ различных молекул.

Численные примеры использования торсионного базиса

В табл. 2 приведены примеры решения двумерной торсионной задачи. Первые семь собственных значений практически совпадают.

Таблица 2

Сравнение решений двумерной торсионной задачи для трех базисов

Представление	$t_{n_3}(T_3)t_{n_4}(-t_4)$	Базис (2)	
		$M_{\max} = 35$	$M_{\max} = 40$
A_1	1312,785146	1312,785146	1312,785146
E	2621,432267	2621,432267	2621,432267
A_1	3918,344736	3918,344736	3918,344736
E	3927,744705	3927,744705	3927,744705
E	5212,684394	5212,684390	5212,684390
A_1	5231,746970	5231,746968	5231,746968
A_2	5231,823276	5231,823269	5231,823269
—	—	—	—
A_2	13009,316066	13009,230100	13009,230014
A_1	13009,316348	13009,230394	13009,230308
A_1	13999,279505	13998,042907	13998,041412
E	14010,745382	14009,818399	14009,816693

Собственные значения в районе $13000\text{--}14000\text{ см}^{-1}$ заметно отличаются, так как базис $T_{n_3}(t_3)T_{n_4}(-t_4)$ ограничивался таким произведением функции $T_{n_3}(t_3)$ и $T_{n_4}(-t_4)$, что суммарная энергия одномерных собственных значений была меньше 80000 см^{-1} . Количество базисных функций для базиса $T_{n_3}(t_3)T_{n_4}(-t_4)$ было 1020. Количество базисных функций для базиса (2) с $m_{\max} = 35(40)$ было 666(861), 595(780), 1260(1640) соответственно для A_1 , A_2 и E блоков, а количество несимметризованных базисных функций 3781(4921).

Вычисление колебательных матричных элементов

Задача нахождения колебательных матричных элементов требовательна к вычислительным ресурсам. Простой способ последовательного вычисления матричных элементов возможен только для очень маленького базиса. Изначально ППЭ определяется в базисе колебательных деревьев аналогично [9]. На рис. 3 показана структура дерева, каждой ветви соответствует представление группы перестановок трех идентичных атомов. В листьях дерева ППЭ располагаются всевозможные симметризованные степени координат $R(r_1)$, $R_3(r_2, r_3, r_4)$, $T(t_3, t_4)$, $Q(q_2, q_3, q_4)$.

Аналогично определяется дерево волновых функций, только в листьях дерева располагаются симметризованные одно-, двух- или трехмерные волновые функции. Используя $9G$ -символы для

точной группы C_{3v} , можно свести вычисления приведенного матричного элемента к вычислению одно-, двух- или трехмерных приведенных матричных элементов. Для эффективной работы такого алгоритма необходимо иметь размер оперативной памяти, достаточный для хранения одно-, двух- и трехмерных приведенных матричных элементов.

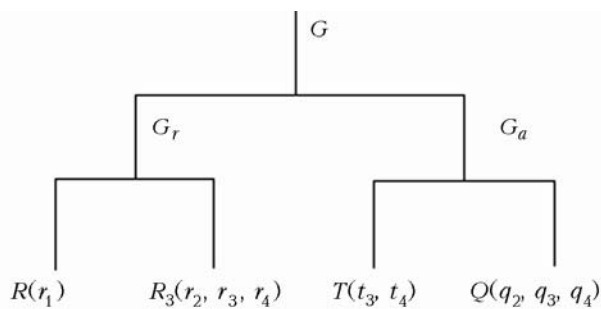


Рис. 3. Дерево ППЭ

Другой способ, применяемый, в частности, для CH_4 , заключается в предварительном решении радиальной и угловой задач с последующим решением полной задачи в базисе радиальных и угловых собственных функций. В этом случае проблема заключается в вычислении и хранении угловых матричных элементов.

В некоторых случаях можно применить несколько улучшенный метод последовательного вычисления матричных элементов. Для этого волновые функции и члены ППЭ сортируются сначала по угловой, а затем по радиальной части. Все радиальные матричные элементы вычисляются заранее и хранятся в оперативной памяти. Затем каждый вычисленный угловой матричный элемент умножается на радиальный матричный элемент и полный матричный элемент записывается на диск. Такая схема вычислений не требует хранения угловых матричных элементов в оперативной памяти, но не использует преимущества высокой симметрии задачи. Выбор той или иной схемы вычислений во многом зависит от формы представления ППЭ.

Вычисление колебательных уровней молекулы $^{12}\text{C}_3^{35}\text{Cl}$

В табл. 3 приведены наблюдаемые и вычисленные из ППЭ шестого порядка [10] колебательные уровни энергии молекулы $^{12}\text{C}_3^{35}\text{Cl}$. Вычисление проводилось с двумя наборами базисных функций. В первом количество базисных функций было 11000, а во втором 17523. Вычисление матричных элементов для 17523 базисных функций на процессоре Athlon 3800 \times 2 заняло около 2 ч при использовании алгоритма, основанного на приведенных матричных элементах. Улучшенный метод последовательного вычисления матричных элементов потребовал более 6 ч. Таким образом, алгоритм, основанный на приведенных матричных элементах, существенно эффективнее последовательного вычисления матричных элементов.

Таблица 3

Колебательные уровни энергии $^{12}\text{CH}_3\ ^{35}\text{Cl}$

Идентификация	Эксперимент	Вычисление I	Вычисление II
ν_3	732,84216	733,580255	733,0826
ν_6	1018,07090	1017,585	1015,914
ν_2	1354,88112	1359,794	1355,645
ν_5	1452,17844	1452,926	1451,302
$2\nu_3$	1456,76266	1458,867	1457,767
$\nu_3 + \nu_6$	1745,37113	1745,833	1744,97
$2\nu_6(A_1)$	2029,37523	2031,441	2028,798
$2\nu_6(E)$	2038,32636	2039,59	2037,216
$\nu_2 + \nu_3$	2080,53577	2082,950	2084,948
$3\nu_3$	2171,88765	2175,591	2174,777
$\nu_3 + \nu_5$	2182,57173	2184,234	2183,205
$\nu_2 + \nu_6$	2367,72216	2376,223	2374,192
$\nu_5 + \nu_6(A_1)$	2464,90270	2468,811	2465,555
$\nu_5 + \nu_6(A_2)$	2467,66902	2469,278	2467,276
$\nu_5 + \nu_6(E)$	2461,64821	2464,098	2461,721
$2\nu_3 + \nu_6(E)$	2463,81796	2466,634	2464,734
$2\nu_5(A_1)$	2879,360	2882,618	2880,711
ν_1	2967,777	2969,623	2968,632
ν_4	3039,286	3044,760	3042,556

Заключение

Описанный алгоритм может быть обобщен на более сложные молекулы. При этом изменятся только структура деревьев и размерность задачи. Преимущество описанной в статье методики нахождения колебательных уровней заключается в возможности локализации базисных функций вблизи минимума, что уменьшает чувствительность к ошибкам в ППЭ вдали от минимума. Приведенные в статье алгоритмы использованы для вычисления уровней энергии молекул CH_3Cl и CH_4 .

A.V. Nikitin. Algorithm for calculation of energy levels of molecules of ABC_3 and AB_4 type from the potential energy surface.

Calculation algorithms for the energy levels for symmetric molecules of ABC_3 and AB_4 type in internal orthogonal coordinates are considered. The symmetric basis of two torsion coordinates is considered in detail. The advantage of the described method of finding vibration states is in a possibility to localize basic functions in the vicinity of minimum, that decreases the sensitivity to errors in the potential energy surface far from the minimum. Low vibration energy levels of $^{12}\text{CH}_3\ ^{35}\text{Cl}$ molecule are calculated.

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-05-22001а, 06-05-65010а и 06-05-39016а.

1. *Schwenke D.W., Partidge H.* Vibrational energy levels for CH_4 from an ab initio potential // *Spectrochim. acta. A.* 2001. V. 57. P. 887–895.
2. *Schwenke D.W.* Towards accurate ab initio prediction of the vibrational spectrum of methane // *Spectrochim. acta. A.* 2002. V. 58. P. 849–861.
3. *Wang X.-G., Carrington T.* Contracted basis Lanczos methods for computing numerically exact rovibrational levels of methane // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. N 7. P. 2937–2954.
4. *Oyanagi C., Yagi K., Taketsugu T., Hirao K.* Highly accurate potential-energy and dipole moment surfaces for vibrational state calculations of methane // *J. Chem. Phys.* 2006. N 124. P. 64311–64320.
5. *Wenger C., Champion J.-P.* // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V. 59. P. 471–480.
6. *Hilico J.-C., Robert O., Loëte M., Toumi S., Pine A.S., Brown L.R.* // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 208. N 1. P. 1–13.
7. *Wang X.-G., Carrington T.* Using C_{3v} symmetry with polyspherical coordinates for methane // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. N 1. P. 94–100.
8. *Никитин А.В.* Симметризованная форма оператора кинетической энергии пятнатомных молекул с тремя одинаковыми атомами во внутренних координатах // *Оптика атмосф. и океана.* 2003. Т. 16. № 11. С. 1007–1010.
9. *Nikitin A.V., 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} // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 182. P. 72–84.
10. *Никитин А.В.* Поверхность потенциальной энергии CH_3Cl // *Оптика атмосф. и океана.* 2004. Т. 17. № 11. С. 955–958.