

多原子分子简正振动频率的量化计算*

徐又捷¹⁾ 郭迎春^{1)†} 王兵兵²⁾³⁾

1) (华东师范大学物理与电子科学学院, 上海 200241)

2) (中国科学院物理研究所光物理实验室, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

3) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2021年11月15日收到; 2021年12月14日收到修改稿)

针对较大分子振动频率的量化计算, 提出了一个节省计算成本的方法. 含 N 个原子的分子的振动频率的计算通常需要计算 $3N$ 维势能超曲面及其二阶导数构成的 Hessian 矩阵, 然后解其特征方程得到全部简正振动模式的振动频率. N 越大, 计算成本越大. 本文提出, 针对那些由平衡结构和对称性就能完全确定的振动模式, 可以逐个计算其振动频率. 当仅考虑一个振动模式时, $3N$ 维的 Hessian 矩阵的计算转化为一维的势能曲线的计算. 基于简谐振子近似推导单一振动模式下分子势能曲线的表达式, 接着量化计算势能曲线, 将势能曲线拟合到表达式中以获得振动频率. 相比计算 $3N$ 维势能超曲面及其二阶导数的 Hessian 矩阵, 仅计算一维势能曲线而节省下来的计算资源可以允许选择更高级别的计算方法和采用更为完备的基组, 提高计算的精度. 本文首先以计算水分子的 B_2 振动模式的振动频率为例, 说明了这种方法的可行性. 接着将这种方法应用到 SF_6 分子中. 多参考组态相互作用 (MRCI) 方法是计算电子相关能的有效方法, 本文采用 MRCI/6-311G* 基组分别计算了 SF_6 的 A_{1g} , E_g , T_{2g} 和 T_{2u} 四个振动模式的振动频率, 通过与其他方法的结果以及实验结果相比较, 本文计算的四个频率的相对误差最小.

关键词: 量化计算, 振动频率, 分子对称性, 势能函数

PACS: 31.15.A-, 33.15.Mt, 31.15.xh, 31.50.-x

DOI: 10.7498/aps.71.20212108

1 引言

量化计算是研究分子结构和光谱的重要工具, 振动频率的研究对红外光谱探测具有重要意义. 对于 N 原子分子, 量化计算振动频率需要计算 $3N$ 维的分子势能超曲面及其二阶导数的 Hessian 矩阵. 多参考组态相互作用 (multi-reference configuration interaction, MRCI) 方法等组态相互作用方法因使用多个 Slater 行列式近似分子轨道, 能够计算更多的相关能^[1,2]. 预期能够得到较精确的振动频率. 对于较大分子, 由于电子多、基组大, 对计算机的内存和速度都有很高的要求, 计算成本较大.

本文针对较大分子的简正频率计算, 提出对 $3N-6$ 个简正振动模式分别计算, 将 $3N$ 维的超曲面及其 $3N$ 维的二阶导数的 Hessian 矩阵的计算转化成一维势能曲线的计算. 这种计算方法大大降低了计算成本. 本文将首先采用较低成本的量化计算方法或对称分析, 获得分子振动的简正模式, 然后针对单一的简正振动模式, 将分子势能表达成单一变量且含有参数振动频率的函数, 进而采用 MRCI 方法以及较大的基组计算此一维势能曲线, 最后拟合势能曲线到势能函数中获得振动频率.

本文在第 2 部分将上述方案首先应用到研究比较成熟的水分子的振动频率^[3] 计算中, 来探讨这种方法的可靠性. 首先量化计算获得水分子的平衡

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074418, 11774411) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yeguo@phy.ecnu.edu.cn

结构. 然后在此平衡结构的基础上, 探讨 3 个简正振动模式中哪个简正振动模式可以完全确定, 哪个简正振动模式除考虑对称性外, 还必须考虑力常数. 针对可以完全确定的简正振动模式, 进行高级别的势能曲线的计算, 推导振动频率和势能曲线的关系, 进而由势能曲线拟合获得振动频率. 最后采用相同的方法, 计算基于势能曲面二阶导数构成的 Hessian 矩阵, 进而得到振动频率, 将上面的两个频率结果做比较, 确定这种方法的可靠性.

本文在第 3 部分将利用此方案计算 SF₆ 的振动频率. SF₆ 是被广泛使用的高压电气设备绝缘气体 [4-7]. SF₆ 产生的高次谐波 [8,9] 以及光电离 [10,11] 等过程都有直接的影响. 人们在实验上 [12-16] 对 SF₆ 的振动频率进行了大量的测量. 理论上, 采用 LDA (local density approximation)/GGA (generalized gradient approximation) 泛函密度、MP2 (second-order MollerPlesset) 方法、RCCSD(T) (restricted coupled cluster theory with singles, doubles, and perturbative triple excitations) 等方法都对 SF₆ 的振动频率进行了计算 [17-19]. 到目前为止, 还没有看到采用 MRCI 方法计算 SF₆ 振动频率的报道.

本文第 3 部分安排如下: 第 1 步, 利用分子的对称性以及高级别的计算, 获得平衡结构; 第 2 步, 挑选由对称性和平衡结构完全确定的简正振动模式; 第 3 步, 针对第 2 步挑选出来的每一个简正振动模式, 一方面推导出势能与单一变量之间的函数关系, 另一方面, 由 MRCI/6-311 G* 对其进行计算, 得到势能曲线, 然后将曲线拟合到前面推导的公式中, 获得每个简正振动模式的振动频率.

2 水分子振动频率的计算

2.1 水分子平衡结构的确定

运用 Molpro [20,21] 量子计算软件, 采用 MRCI/def2-TVZPP 对水分子做了几何优化计算. 获得水分子的平衡结构为: O—H 键键长 $l = 1.819$ a.u., 键角 $\theta = 102.755^\circ$.

2.2 由分子对称性和平衡结构确定简正振动模式的坐标

由分子的对称性和平衡结构可完全确定分子的一部分简正振动模式的简正坐标. 其他的简正振动模式的坐标还需要分子力常数. 文献 [22] 对 H₂O

分子的振动模式的获得做了详细的探讨. 这里简述此过程.

H₂O 分子属于 C_{2v} 对称群, C_{2v} 对称群有 A₁, A₂, B₁ 和 B₂ 四种表示. 图 1 给出了水分子的 3 个核相对其平衡位置的位移构成的九维位移基矢空间, 将 C_{2v} 群的每个操作作用到 9 个位移单位基矢上, 得到群的一个可约的矩阵表示; 进一步将其约化成不可约表示, 去掉平动和转动的不可约表示, 得到代表振动的不可约表示为: A₁, A₁ 和 B₂. 下面将借助投影算符来获得每个振动模式的简正坐标. 以 B₂ 振动模式为例, 将不可约表示 B₂ 的特征标投影算符

$$\hat{P}^{B_2} = \frac{1}{4} (\hat{E} - \hat{C}_2 - \hat{\sigma}_{xz} + \hat{\sigma}_{yz}) \quad (1)$$

作用在 9 个位移基矢单位矢量上, (位移坐标系如图 1 所示) 得到:

$$\begin{aligned} \hat{P}^{B_2} \mathbf{e}_{x1} &= \mathbf{0}, \quad \hat{P}^{B_2} \mathbf{e}_{y1} = \mathbf{e}_{y1}, \quad \hat{P}^{B_2} \mathbf{e}_{z1} = \mathbf{0}, \\ \hat{P}^{B_2} \mathbf{e}_{x2} &= \mathbf{0}, \quad \hat{P}^{B_2} \mathbf{e}_{y2} = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{y2} + \mathbf{e}_{y3}), \\ \hat{P}^{B_2} \mathbf{e}_{z2} &= \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{z2} - \mathbf{e}_{z3}), \\ \hat{P}^{B_2} \mathbf{e}_{x3} &= \mathbf{0}, \quad \hat{P}^{B_2} \mathbf{e}_{y3} = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{y2} + \mathbf{e}_{y3}), \\ \hat{P}^{B_2} \mathbf{e}_{z3} &= \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{z3} - \mathbf{e}_{z2}). \end{aligned} \quad (2)$$

可见对称性是 B₂ 的正则振动矢量可以写作:

$$\mathbf{Q}^{B_2} = [(e_{y2} + e_{y3}) + b(e_{z2} - e_{z3}) + ce_{y1}] \alpha. \quad (3)$$

当中 b, c 是待定系数, α 是任一常数. 由质心守恒, y 方向上有

$$m_O c + m_H (1 + 1) = 0. \quad (4)$$

由角动量守恒条件, x 方向上的角动量有

$$z_1 m_O c - 2m_H (l \cos(\theta/2)) - z_1) + m_H l \sin(\theta/2) b = 0. \quad (5)$$

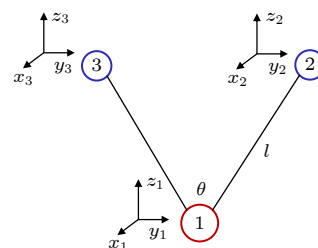


图 1 水分子的位移坐标系示意图, 其中 1 为氧核, 2, 3 为两个氢核

Fig. 1. Schematic diagram of the displacement coordinate system of water molecule. 1 represents oxygen nuclei and 2, 3 represent the two hydrogen nucleus.

这里 m_H 和 m_O 分别是氢原子和氧原子的质量, z_1 为 O 原子到质心的距离. 于是 $c = -2m_H/m_O$, $b =$

$\cos(\theta/2)$. 于是得到了对称性是 B_2 的简正振动模式为

$$Q^{B_2} = (e_{1x} \ e_{1y} \ e_{1z} \ \dots \ e_{3z}) \times (0 \ -2m_H/m_O \ 0 \ 0 \ 1 \ \cot(\theta/2) \ 0 \ 1 \ -\cot(\theta/2))^T \alpha. \quad (6)$$

同样可以得另外两个 A_1 简正振动模式为

$$Q_1^{A_1} = (e_{1x} \ e_{1y} \ e_{1z} \ \dots \ e_{3z}) \times (0 \ -2m_H/m_O \ 0 \ b_1 \ 1 \ 1 \ 0 \ -b_1 \ 1)^T \alpha', \quad (7)$$

$$Q_2^{A_1} = (e_{1x} \ e_{1y} \ e_{1z} \ \dots \ e_{3z}) \times (0 \ -2m_H/m_O \ 0 \ b_2 \ 1 \ 1 \ 0 \ -b_2 \ 1)^T \alpha'', \quad (8)$$

其中 α' 和 α'' 为任一常数; b_1, b_2 必须由 H_2O 分子的分子力常数确定.

由上面求解振动模式的过程可见, 分子的振动模式的简正坐标能否由平衡结构和对称性完全确定, 与力常数无关, 取决于是否存在与其具有不同的频率和相同对称性的其他振动模式: 如果存在, 则不能完全确定; 不存在, 则能. 我们计算的振动模式的本征频率将针对简正坐标可以由平衡结构完全确定的振动模式. 对于 H_2O , 将计算 B_2 振动模式的本征频率.

2.3 H_2O 分子 B_2 振动模式频率的计算

本小节中, 将针对 B_2 简正振动模式, 推导分子势能曲线的表达式. 然后结合由 Molpro 软件计算出的势能曲线, 拟合出此振动模式的振动频率.

2.3.1 B_2 振动模式下的势能表达式

根据波恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer approximation) 近似, 核在电子的平均势能场中运动. 将核的运动近似为平衡位置的简谐振动, 则平衡位置附近的势能 ε 可以表示为

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \sum_i 1/2 m_i \omega_i^2 \Delta r_i^2, \quad (9)$$

其中 ε_0 代表分子处于平衡位置的能量; $i=1, 2, 3$, 分别表示氧核和两个氢核; Δr_i 表示第 i 个核相对其平衡位置的偏离. 当只激发一个简正振动模式时, 所有核以相同的角速度 ω 同相振动, 振动幅度呈正比关系, 比例系数由振动坐标 (如 (6) 式) 给出. 由此可见, 势能的表达式可由一个参量表达. 针对水分子的 B_2 振动模式, 选取的参量为图 1 中 2 号 H 核的 x 方向的位移量, 记作 Δx_2 , 则势能表达为

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_i m_i \omega_i^2 \Delta r_i^2 \\ &= \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 (\Delta x_i^2 + \Delta y_i^2 + \Delta z_i^2) \\ &= \varepsilon_0 + \frac{\omega^2}{2} \left[m_O \left(\frac{2m_H}{m_O} \right)^2 + m_H \left(1 + \cot \left(\frac{\theta}{2} \right) \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + m_H \left(1 + \cot \left(\frac{\theta}{2} \right) \right)^2 \right] \Delta x_2^2. \end{aligned} \quad (10)$$

2.3.2 B_2 振动模式下势能曲线的量化计算

采用 MRCI 方法和 def2-TVZPP 基组, 针对 B_2 振动模式, 即输入核坐标时, 核坐标之间的关系满足 B_2 振动模式的简正坐标关系, 即满足 (6) 式. 由此得到水分子 B_2 振动模式的势能曲线如图 2 所示. 图 2 中的横坐标是图 1 中 2 号氢核 x 方向的相对平衡位置的偏离.

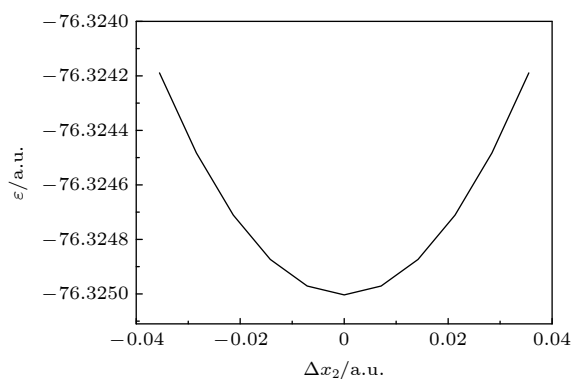


图 2 水分子 B_2 振动模式的势能曲线图

Fig. 2. Potential curve of of H_2O molecule for B_2 vibrational mode.

2.3.3 振动频率的拟合计算

将图 2 的数据拟合到 (8) 式中, 得到水分子 B_2 振动模式的频率, 为 3866.18 cm^{-1} . 同时利用 MRCI 方法, 采用 def2-TVZPP 基组, 直接进行频

率计算, 即计算整个超势能面, 计算势能的二阶导数构成的 Hessian 矩阵, 进而求得 H_2O 的 3 个振动频率, 其中包括 B_2 模式的振动频率, 为 3869.74 cm^{-1} . 可见二者之差在几个波数的量级上, 是基本一致的. 通常理论值和实验值的差别一般在几十个波数以上, 所以这个差值是可以忽略不计的.

另外, 说明一下拟合过程中偏移量的选择. 原则上, 偏移量越大, 谐振近似越偏离, 计算的振动频率误差将越大, 我们的目标是计算分子的平衡点处能量的二次导数, 即势能曲线底部最小值点的曲率半径. 所以将偏移量控制在键长的 1% 的范围内, 计算表明, 在此范围内, 由于偏移量取值所带来的偏差会在一两个波数的范围内.

关于基组的选择, 由于本文拟合的方法需要计算准确的平衡位置 (这是获得精确的简正振动模式的振动坐标的要求) 和势能曲线, 所以要采用尽可能的完备的基组. 那么是否可以由基组外推技术来进一步减小误差呢? 采用 MRCI/ccPVDZ, MRCI/ccPVTZ 和 MRCI/ccPVQZ, 针对水分子的 B_2 振动模式, 进行了拟合计算, 得到相应的振动频率分别为 3877 cm^{-1} , 3859 cm^{-1} 和 3882 cm^{-1} , 他们并没有随着基组的完备而单调地趋近实验值 3943 cm^{-1} . 我们没有看到, 基组外推能缩小误差. 另外, 通过考察计算化学数据库^[3] 所给出的修正因子随基组的完备而变化的情况来探讨这个问题. 修正因子 (scaled factor) 是为了使从头算得到的理论频率更好地和实验值相符合, 而将理论值乘以一个在 0.8 至 1.0 之间的因子. 如果基组外推, 能够减小频率的偏差, 那么, 随着基组完备性的增强, 修正因子就应该有向 1 趋近的趋势, 考察由计算化学数据库所提供的修正因子随基组的变化 (如 QCISD 方法下, 基组为 3-21G, 3-21G*, 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G**, 6-311G*, 6-311G**, 6-31G(2df, p), 6-311+G(3df, 2p), 对应的修正因子依次为: 0.969, 0.961, 0.964, 0.952, 0.941, 0.957, 0.954, 0.947, 0.954), 没有看到单调的向 1 的方向趋近的趋势. 综上可见, 基组外推不能缩小误差.

3 SF_6 分子的振动频率计算

接下来把上面的拟合计算振动频率的方法应用于计算 SF_6 分子的振动频率. SF_6 较 H_2O 分子复杂得多. 它含有 70 个电子, 具有 15 个简正振动

模式, 所以直接采用 MRCI/6-311G* 计算 21 阶的 Hessian 矩阵而得到振动频率是非常困难的. 这里将首先采用 MRCI/6-311G* 确定分子的平衡结构, 然后针对由对称性和平衡结构能完全确定的简正振动模式分别进行频率的拟合计算.

3.1 SF_6 的平衡结构

SF_6 分子是有超高对称性的正六面体分子, 如图 3 所示. 我们唯一需确定的构型参数是 S—F 键的平衡键长 l_0 . 所以在保持对称不变的前提下, 对 6 个键长 l 进行相同的改变, 逐点进行 MRCI 水平的单点能计算. 首先采用 HF/6-311G* 获得电子组态信息: $(\text{core})^{22} (4a_{1g})^2 (3t_{1u})^6 (2e_g)^4 (5a_{1g})^2 (4t_{1u})^6 (1t_{2g})^6 (3e_g)^4 (5t_{1u})^6 (1t_{2u})^6 (1t_{1g})^6 (6a_{1g})^0 (6t_{1u})^0$, 然后采用完全活性空间自洽场 (complete active space self-consistent field) 方法确定参考组态. 采用的活性空间由 $1t_{1g}$, $6a_{1g}$ 和 $6t_{1g}$ 轨道构成, 活性电子数为 6 个. 最后由 MRCI/6-311G* 方法获得势能随 S—F 键长 l 的变化曲线如图 4 所示, 由势能曲线得到 SF_6 的平衡键长为 $l_0 = 1.558 \text{ \AA}$.

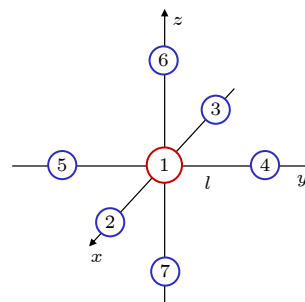


图 3 SF_6 分子结构示意图, 其中 1 为 S 核, 2—7 为 6 个 F 核
Fig. 3. Schematic diagram of SF_6 molecular structure. 1 represents Sulfur nuclei and 2–7 represent Fluorine nucleus.

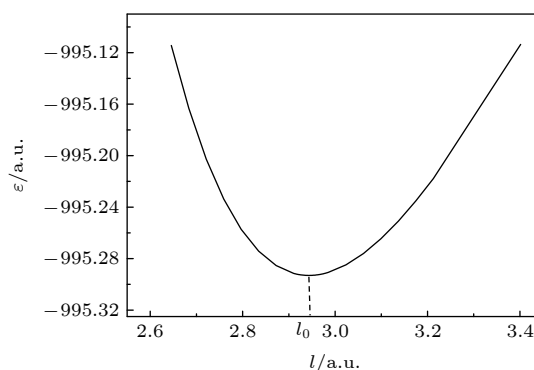


图 4 SF_6 的势能随 S—F 键长 l 的变化曲线
Fig. 4. Potential curve of SF_6 as the function of S—F bond length l .

3.2 选择由平衡结构和对称性可以完全确定的简正振动模式

SF₆ 分子所属 *O_h* 群. 与水分子类似, 在 SF₆ 分子的 7 个原子核相对平衡位置的位移构成的 21 维位移空间, 约化 *O_h* 群的矩阵表示成不可约表示为 A_{1g}, E_g, T_{1u}, T_{1u}, T_{1u}, T_{1g}, T_{2g} 和 T_{2u}, 去掉纯转动的 T_{1u} 和平动的 T_{1g} 表示, 获得 SF₆ 分子的 15 个简正振动的对称性为: A_{1g}, E_g, T_{1u}, T_{1u}, T_{2g} 和 T_{2u}. A_{1g} 是没有频率简并的, E_g 是频率二重简并的. 两个 T_{1u}, T_{2g} 和 T_{2u} 都是频率三重简并的. 对于两个 T_{1u} 振动模式, 它们的频率不同但对称性相同, 其简正坐标是依赖于分子常数的. 所以本文仅针对 A_{1g}, E_g, T_{2g} 和 T_{2u} 四种振动模式进行频率计算.

直接使用投影算符获得 SF₆ 分子的简正振动坐标是可行的. 但是由于维数多, 所以过程繁杂. 这里采用量化计算软件最经济的算法 HF 方法计算振动频率. 虽然这样得到的振动频率的值不是很精确, 但是它给出的 A_{1g}, E_g, T_{2g} 和 T_{2u} 四种振动模式的简正坐标是准确的, 因为它们是由平衡结构和对称性确定的 (由于 SF₆ 的高度对称性, 这四种振动模式的简正坐标与平衡结构也无关), 与量化计算的方法和基组的选取无关. A_{1g}, E_g, T_{2g} 和 T_{2u} 四种振动模式的简正坐标列于表 1 中, 其中下标 1 表示 S 核, 2—7 表示 6 个 F 核, 如图 3 所示.

3.3 SF₆ 的 A_{1g}, E_g, T_{2g} 和 T_{2u} 振动模式的频率 ω₁, ω₂, ω₃ 和 ω₄ 的计算

3.3.1 各振动模式势能曲线的表达式

和水分子情况相似, 当仅激发 A_{1g} 振动模式时, 由表 1 第 1 列的振动坐标, SF₆ 的势能为

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^7 m_i \omega_i^2 (\Delta r_i)^2 = \varepsilon_0 + 3m_F \omega_1^2 r^2. \quad (11)$$

当仅激发 E_g 振动模式时, 由表 1 第 2 列的振动坐标, SF₆ 的势能为

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 2m_F \omega_2^2 r^2. \quad (12)$$

由表 1 第 3 列的振动坐标, SF₆ 的势能为

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 6m_F \omega_2^2 r^2. \quad (13)$$

当仅激发 T_{2g} 振动模式时, 由表 1 第 4 或 5 或 6 列的振动坐标, SF₆ 的势能为

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 2m_F \omega_3^2 r^2. \quad (14)$$

当仅激发 T_{2u} 振动模式时, 由表 1 第 7 或 8 或 9 列的振动坐标, SF₆ 的势能为

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 2m_F \omega_4^2 r^2. \quad (15)$$

3.3.2 各振动模式的势能曲线的从头计算以及振动频率的拟合计算

和 2.1 节中获得势能曲线的方法相同, 采用 MRCI/6-311G* 获得各振动模式的势能曲线, 如图 5 所示. 将势能曲线数据拟合到 (11) 式、(12) 式、(14) 式和 (15) 式, 得到 A_{1g}, E_g, T_{2g} 和 T_{2u} 振动模式的频率, 具体结果见表 2. 表 2 还给出了利用 HF (Hartree-Fock)、CISD (configuration interaction wavefunction including all single and double excitations), MP2, CCSD(T) 和 B3LYP (Becke, Lee-Yang-Parr) 方法由 Hessian 矩阵计算的结果, 同时还给出了相应方法计算出的平衡 S—F 键长 *b₀*. 我们的目的是比较各个方法的结果, 所以采用的基组都是 6-311G*. 为方便比较, 图 6 给出了上述不同方法计算的 4 种振动频率相对于实验值的相对误差. 可见, MRCI/6-311G* 方法计算的 4 个频率总体来说, 相对误差是最小的; 平衡键长也最

表 1 SF₆ 的 A_{1g}, E_g, T_{2g} 和 T_{2u} 振动模式
Table 1. A_{1g}, E_g, T_{2g} and T_{2u} vibrational modes of SF₆ molecule.

位移坐标	A _{1g}	E _g	E _g	T _{2g}	T _{2g}	T _{2g}	T _{2u}	T _{2u}	T _{2u}
Δ <i>x</i> ₁ , Δ <i>y</i> ₁ , Δ <i>z</i> ₁	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
Δ <i>x</i> ₂ , Δ <i>y</i> ₂ , Δ <i>z</i> ₂	<i>r</i> , 0, 0	<i>r</i> , 0, 0	− <i>r</i> , 0, 0	0, <i>r</i> , 0	0, 0, <i>r</i>	0, 0, 0	0, <i>r</i> , 0	0, 0, 0	0, 0, <i>r</i>
Δ <i>x</i> ₃ , Δ <i>y</i> ₃ , Δ <i>z</i> ₃	− <i>r</i> , 0, 0	− <i>r</i> , 0, 0	<i>r</i> , 0, 0	0, − <i>r</i> , 0	0, 0, − <i>r</i>	0, 0, 0	0, <i>r</i> , 0	0, 0, 0	0, 0, <i>r</i>
Δ <i>x</i> ₄ , Δ <i>y</i> ₄ , Δ <i>z</i> ₄	0, <i>r</i> , 0	0, 0, 0	0, 2 <i>r</i> , 0	<i>r</i> , 0, 0	0, 0, 0	0, 0, <i>r</i>	0, 0, 0	<i>r</i> , 0, 0	0, 0, − <i>r</i>
Δ <i>x</i> ₅ , Δ <i>y</i> ₅ , Δ <i>z</i> ₅	0, − <i>r</i> , 0	0, 0, 0	0, −2 <i>r</i> , 0	− <i>r</i> , 0, 0	0, 0, 0	0, 0, − <i>r</i>	0, 0, 0	<i>r</i> , 0, 0	0, 0, − <i>r</i>
Δ <i>x</i> ₆ , Δ <i>y</i> ₆ , Δ <i>z</i> ₆	0, 0, <i>r</i>	0, 0, − <i>r</i>	0, 0, − <i>r</i>	0, 0, 0	<i>r</i> , 0, 0	0, <i>r</i> , 0	0, − <i>r</i> , 0	− <i>r</i> , 0, 0	0, 0, 0
Δ <i>x</i> ₇ , Δ <i>y</i> ₇ , Δ <i>z</i> ₇	0, 0, − <i>r</i>	0, 0, <i>r</i>	0, 0, <i>r</i>	0, 0, 0	− <i>r</i> , 0, 0	0, − <i>r</i> , 0	0, − <i>r</i> , 0	− <i>r</i> , 0, 0	0, 0, 0

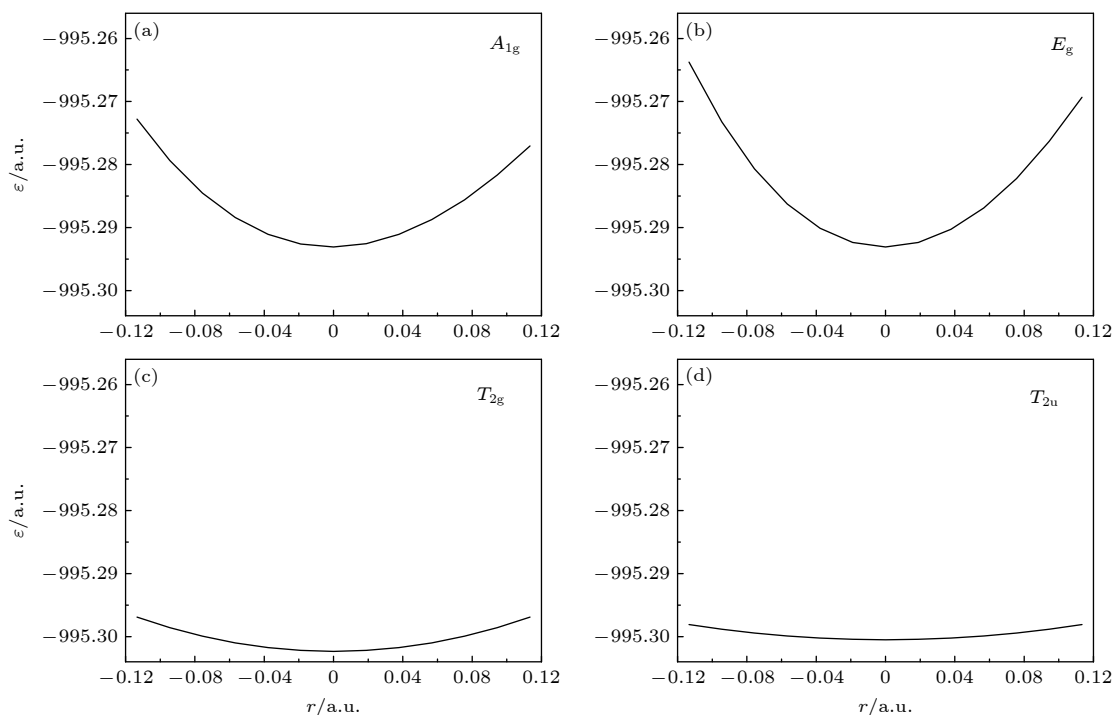

 图 5 SF₆ 不同振动模式的势能曲线 (a), (b), (c) 和 (d) 分别对应 A_{1g}, E_g, T_{2g} 和 T_{2u} 振动模式

Fig. 5. Potential curves of different vibrational modes of SF₆ molecule: (a), (b), (c) and (d) correspond to A_{1g}, E_g, T_{2g} and T_{2u} vibrational modes respectively.

 表 2 SF₆ 的 A_{1g}, E_g, T_{2g} 和 T_{2u} 振动模式的振动频率 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ 和 ω_4

 Table 2. Vibrational frequencies $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ and ω_4 of the vibrational modes A_{1g}, E_g, T_{2g} and T_{2u} of SF₆.

	MRCI/6-311G*	HF/6-311G*	MP2/6-311G*	CISD/6-311G*	CCSD(T)/6-311G*	B3LYP/6-311g*	Expt ^[12]
ω_1/cm^{-1}	809	824	726	806	719	706	787
ω_2/cm^{-1}	650	697	625	684	627	611	655
ω_3/cm^{-1}	542	588	502	541	500	467	524
ω_4/cm^{-1}	362	377	335	364	334	311	355
$b_0/(10^{-10} \text{ m})$	1.558	1.547	1.586	1.557	1.586	1.593	1.565

接近实验值. 另外, 从图 6 可见, MRCI 方法获得的 4 个频率的连线与其他方法的结果相比, 最接近平行于横轴的直线, 4 个模式的相对误差起伏最小, MRCI 的结果与实验值是最匹配的.

4 总结

本文给出了一种计算多原子分子振动频率的节约成本的计算方法. 即, 将计算 $3N$ 维的势能的二阶导数的 Hessian 矩阵分解成计算针对单一振动模式的一维势能曲线, 然后推导势能曲线的表达式, 通过用表达式拟合势能曲线而得到振动频率. 本文的方法适用的振动模式要满足: 与其对称性相同而频率不同的振动模式不存在, 因为这样的振动模式的简正坐标可以由平衡结构和对称性完全确

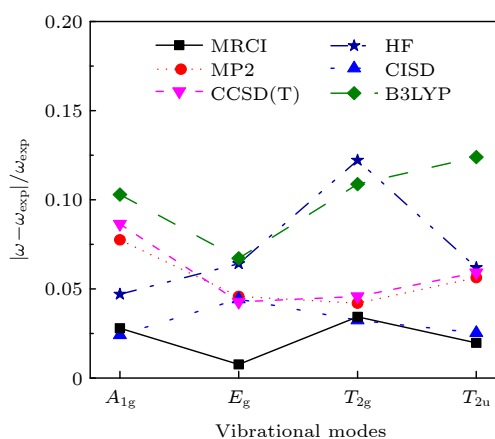


图 6 不同方法下使用相同基组 6-311G* 计算的 4 种振动频率相对于实验值的相对误差

Fig. 6. Relative errors to the experimental values of the four vibrational frequencies obtained by different methods and same basis set 6-311G*.

定, 与分子力常数无关. 本文计算了水分子的 B_2 振动模式的频率, 说明了这种方法的正确性. 进而采用这种方法, 对 SF_6 的 A_{1g} , E_g , T_{2g} , T_{2u} 四种振动模式的频率进行了 MRCI/6-311G* 级别的量化计算. 通过和 HF, MP2, CISD, CCSD(T) 和 B3LYP 方法以及相同的基组运算的结果以及实验值相比较, MRCI 方法的结果的相对误差是最小的.

参考文献

- [1] Xu G X, Li L M, Wang D M 2009 *Quantum Chemistry* (Vol. 2) (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) pp342, 343 (in Chinese) [徐光宪, 黎乐民, 王德民 2009 量子化学(中)(第二版) (北京: 科学出版社) 第342, 343页]
- [2] Li C X, Guo Y C, Wang B B 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 103101 (in Chinese) [李晨曦, 郭迎春, 王兵兵 2017 物理学报 **66** 103101]
- [3] Johnson R D Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base, <https://cccbdb.nist.gov/vibs2x.asp> [2021-11-10]
- [4] ZHOU L R, HAN D, ZHAO M Y, ZHANG G Q 2020 *Trans. Chin. Electrotech. Soc.* **35** 4998 (in Chinese) [周朕蕊, 韩冬, 赵明月, 张国强 2020 电工技术学报 **35** 4998]
- [5] Okubo H, Beroual A 2011 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **27** 34
- [6] Zhang X, Yu L, Gui Y, Hu W 2016 *Appl. Surf. Sci.* **367** 259
- [7] Wu R Q, Guo Y C, Wang B B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 080201 (in Chinese) [武瑞琪, 郭迎春, 王兵兵 2019 物理学报 **68** 080201]
- [8] Ferré A, Boguslavskiy A E, Dagan M, Blanchet V, Bruner B D, Burgy F, Camper A, Descamps D, Fabre B, Fedorov N, Gaudin J, Geoffroy G, Mikosch J, Patchkovskii S, Petit S, Ruchon T, Soifer H, Staedter D, Wilkinson I, Stollow A, Dudovich N, Mairesse Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 5952
- [9] Wagner N L, Wuest A, Christov I P, Popmintechev T, Zhou X, Murnane M M, Kapteyn H C 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103** 13279
- [10] Jose J, Lucchese R R 2015 *Chem. Phys.* **447** 64
- [11] Nguyen N T, Lucchese R R, Lin C D, Le A T 2016 *Phys. Rev. A* **93** 063419
- [12] McDowell, R S, Krohn B J, Flicker H, Vasquez M C 1986 *Spectrochim. Acta, Part A* **42** 351
- [13] Chrysos M, Rachet F, Kremer D 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 124308
- [14] Faye M, Boudon V, Loëte M 2016 *J. Mol. Spectrosc.* **325** 35
- [15] Chapados C, Birnbaum G 1988 *J. Mol. Spectrosc.* **132** 323
- [16] Kremer D, Rachet F, Chrysos M 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 174308
- [17] Eisfeld W 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 054303
- [18] Bin T, Longfei Z, Fangyuan H, Zongchang L, Qinqin L, Chenyao L, Liping Z, Jieming Z 2018 *AIP Adv.* **8** 015016
- [19] Watanabe N, Hirayama T, Takahashi M 2019 *Phys. Rev. A* **99** 062708
- [20] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M 2012 *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2** 242
- [21] Werner H J, Knowles P J, Manby F, Black J A, Doll K, Hebelmann A, Kats D, Köhn A, Korona T, Kreplin D A, Ma Q, Miller T F, Mitrushchenkov A, Peterson K A, Polyak I, Rauhut G, Sibaev M R 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 144107
- [22] Bayanheshig 1996 *College Physics* **8** 12 (in Chinese) [巴音贺希格 1996 大学物理 **8** 12]

Quantum chemical calculation of normal vibration frequencies of polyatomic molecules*

Xu You-Jie¹⁾ Guo Ying-Chun^{1)†} Wang Bing-Bing²⁾³⁾

1) (School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

2) (Beijing National Laboratory of Condensed Matter Physics, Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 15 November 2021; revised manuscript received 14 December 2021)

Abstract

Quantum calculation of molecular vibrational frequency is important in investigating infrared spectrum and Raman spectrum. In this work, a low computational cost method of calculating the quantum chemistry of vibrational frequencies for large molecules is proposed. Usually, the calculation of vibrational frequency of a molecule containing N atoms needs to deal with the Hessian matrix, which consists of second derivatives of the $3N$ -dimensional potential hypersurface, and then solve secular equations of the matrix to obtain normal

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074418, 11774411).

† Corresponding author. E-mail: ycguo@phy.ecnu.edu.cn

vibration modes and the corresponding frequencies. Larger N implies higher computational cost. Therefore, for a limited computational hardware condition, higher-level computations for large N atomic molecule's vibrational frequencies cannot be implemented in practice. Here we solve this problem by calculating the vibrational frequency for only one vibrational mode each time instead of calculating the Hessian matrix to obtain all vibrational frequencies. When only one vibrational mode is taken into consideration, the molecular potential hypersurface can be transformed into one-dimensional curve. Hence, we can calculate the curve with high-level computational method, then deduce the expression of one-dimensional curve by using harmonic oscillating approximation and obtain the vibrational frequency by using the expression to fit the curve. It should be noted that this method is applied to vibrational modes whose vibrational coordinates can be completely determined by equilibrium geometry and the molecular symmetry and be independent of the molecular force constants. It requires that there exists no other vibrational mode with the same symmetry but with different frequencies. The lower computational cost for a one-dimensional potential curve than that for $3N$ -dimensional potential hypersurface's second derivatives permits us to use higher-level method and larger basis set for a given computational hardware condition to achieve more accurate results. In this paper we take the calculation of B_2 vibrational frequency of water molecule for example to illustrate the feasibility of this method. Furthermore, we use this method to deal with the SF_6 molecule. It has 7 atoms and 70 electrons, hence there exists a large amount of electronic correlation energy to be calculated. The MRCI is an effective method to calculate the correlation energy. But by now no MRCI result of SF_6 vibrational frequencies has been reported. So here we use MRCI/6-311G* to calculate the potential curves of A_{1g} , E_g , T_{2g} and T_{2u} vibrational modes separately, deduce their expressions, then use the expressions to fit the curves, and finally obtain the vibrational frequencies. The results are then compared with those obtained by other theoretical methods including HF, MP2, CISD, CCSD(T) and B3LYP methods through using the same 6-311G* basis set. It is shown that the relative error to experimental result of the MRCI method is the least in the results from all these methods.

Keywords: quantum chemical calculation, molecular vibration, molecular symmetry, potential function

PACS: 31.15.A-, 33.15.Mt, 31.15.xh, 31.50.-x

DOI: [10.7498/aps.71.20212108](https://doi.org/10.7498/aps.71.20212108)