

# 分子振动激发态与光分解反应动力学的 量子力学递推方法研究

物理化学专业

研究生 徐定国

指导教师 谢代前

用量子力学递推方法研究分子光谱和动力学已成为当今理论化学研究的重要趋势之一。本文以 HCN 和 HCCH 为例,利用两种基于 Krylov 子空间的量子递推方法(Lanczos 和 Chebyshev)和高精度量子化学计算方法研究了它们的分子光谱和动力学性质。

对于 HCN 分子,我们用高级别从头算得到了最低的两个单重激发态的势能面和跃迁偶极矩,并以此为基础研究了在这两个态上的共振态光谱和预离解动力学。计算表明,在 HCN 第一吸收谱带的预离解中以基态的 CN 产物为主,而转动分布则显示出大的振荡。研究还表明,对于 DCN 分子的光分解动力学,其吸收光谱中振动能级呈簇状出现。Fermi 共振对于 HCN/DCN 在其最低的两个吸收光谱上的离解起着非常重要的作用,并使得我们将第二吸收光谱带重新指认为  $1^1A''$  电子态。

在 Lanczos 算法的基础上,我们采用量子力学全维计算得到了在两个已知的势能面上 HCCH 分子  $13000\text{ cm}^{-1}$  以下的收敛的能级。另外我们用改良的 SLP 方法计算了 HCCH 分子的共振发射光谱,并用设计的目标函数对其高振动激发态进行了指认,在理论上毫无疑问地确认了该分子在  $7000\sim 10000\text{ cm}^{-1}$  左右存在正则模向局域模跃迁这一现象。

**关键词** 分子光谱 动力学 Lanczos Chebyshev

# **Theoretical studies on molecular vibrational excited states and photodissociation dynamics using quantum recursive methods**

Speciality: Physical Chemistry

**Graduate Student:** Dingguo Xu    **Supervisor:** Daiqian Xie

Quantum recursive methods have been one of the major trends in studying molecular spectroscopy and dynamics in current theoretical chemical research. In this work, we used two Krylov subspace based methods (Lanczos and Chebyshev) to study the spectroscopy and dynamics of HCN and HCCH molecules.

For HCN molecule, we obtained the potential energy surfaces and transition dipole moments for its two lowest excited electronic singlet states using high-level ab initio calculations. Based on these information, we studied the resonance spectra and predissociation dynamics on these two states. For the first absorption band, the CN radical is found to be predominantly in its ground vibrational state, while the rotational distribution is of highly oscillatory structure. On the other hand, the absorption spectrum of DCN has a feature of clustering of resonance states. We also found that Fermi resonance plays an important role in the predissociation dynamics for the first two absorption bands. Accordingly, the  $\beta$  band is reassigned to its  $1^1A''$  state.

Using a modified SLP method, we calculated the resonance emission spectra of acetylene from several vibrational states of the excited  $\tilde{A}$  state. The calculation is performed with a full dimensional quantum method, and the converged vibrational levels are obtained and assigned up to  $13000\text{ cm}^{-1}$ . In addition, using some artificial spectra, we identified that the normal-to-local mode transition in bending mode will occur around  $7000\sim 10000\text{ cm}^{-1}$ , in excellent agreement with the experimental observations.

**Keywords:** molecular spectroscopy, dynamics, Lanczos, Chebyshev

# 第一章 绪论

## 1.1 前言

量子力学已成为处理分子体系的基本理论方法，而建立量子运动方程的数值解法对于理解实际分子运动特性具有关键的作用<sup>1</sup>。在这个方向上，有两个基本问题是需要解决的，一是分子的高振转激发态，二是反应散射问题。前者对于理解分子内动力学，以及分子光谱具有极其重要的作用；后者则是关于反应动力学的问题。本章将讨论近年来在处理这两个问题上的理论方面的进展。

传统的非含时方法是建立在非含时 Schrödinger 方程上的，

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1)$$

其中， $\hat{H}$  是体系的振转 Hamiltonian，原则上是可以通过基函数将其离散化。 $\hat{H}$  的本征值及本征函数可以通过 Rayleigh 变分法<sup>2</sup>，直接对角化 Hamiltonian 矩阵得到。相应的本征值可以提供体系振转光谱的信息。由于 Hamiltonian 矩阵的对角化通常用诸如 Householder 方法<sup>3</sup>，其内存需要正比于  $O(N^2)$ ，而 CPU 时间由  $O(N^3)$  衡量， $N$  为计算中的基函数总数。这一方法尽管非常稳定和精确，但却不适合于多维体系，即使有各种各样的收缩基函数的办法<sup>4</sup>。含时方法利用时间和能量之间的 Fourier 变换从而求解 Schrödinger 方程，然而其光谱的分辨率则受到测不准原理的限制。为了讨论时间传播子对于波包的作用，一些近似方法被提出来<sup>5,6</sup>，它们可以分为两类。一是短时策略，如 SO(split-operator)方法<sup>7,8</sup>，SOD(second-order difference)方法<sup>9</sup>，以及 SIL(short iterative Lanczos)方法<sup>10</sup>。二是长时策略，这是建立于将时间演化算子 ( $e^{-i\hat{H}t}$ ) 的多项式展开基础上的，其中 Chebyshev 多项式展开对于厄密 Hamiltonian 是最精确和有效的<sup>11,12</sup>。

用含时方法求解本征值本质上是一类递推方法，先用递推关系式产生一系列的态或者波包，从而形成 Hilbert 空间，最后通过变换(如时间与能量的 Fourier 变换)构造本征谱。尽管这一递推方法最初是用于提高在时间表象中的传播效率，最近的发展已经使递推方法在含时与非含时的界限减弱。如，递推方法已

经用于反应散射<sup>13-19</sup>, 求解本征值和本征函数<sup>20-22</sup>, 吸收和拉曼光谱<sup>5,23,24</sup>。

传播子的多项式展开可以认为是用 Krylov 向量展开, 其定义为  $\phi_n = \hat{H}^n \psi$ , 其中  $\hat{H}$  是体系 Hamiltonian。最著名的 Krylov 方法是 Lanczos 算法<sup>25,26</sup>。该算法是由 Moro 和 Fried<sup>27</sup>, Köppel 等<sup>28</sup> 以及 Nauts & Wyatt 等人<sup>29,30</sup> 引入分子动力学研究的。Park 和 Light 将其运用于含时递推<sup>31</sup>。近年来 Lanczos 算法最主要的运用是在分子的高振转激发态, 特别是分子光谱方向的运用。最近在计算预离解共振态, 以及光分解反应动力学方面也有应用。其它的 Krylov 方法, 如 Chebyshev 多项式展开, 在反应散射方面和分子光谱的应用也极为广泛。本章我们主要讨论 Lanczos 算法和 Chebyshev 递推方法的发展和运用。

## 1.2 Lanczos 算法

Lanczos 算法<sup>25</sup> 已经广泛应用于求解 Hermitian 算子 (通常为体系的 Hamiltonian 矩阵) 的本征值问题<sup>32-34</sup>。其优点在于最小的向量存储需要, 因基本的 Lanczos 算法只需要在内存中保存两个向量。在很多情形下, Hermitian 矩阵甚至都不需要保存, 因此 Lanczos 算法已经成为求解大型本征值问题的最佳方法之一, 在很多领域都有应用<sup>29,30,35-44</sup>。

从一个归一化的初始态  $|\psi_1\rangle$  开始, Lanczos 算法通过下面的递推步骤得到 Lanczos 态:

$$|\psi_{k+1}\rangle = \beta_k^{-1} [-\beta_{k-1}|\psi_{k-1}\rangle + (\hat{H} - \alpha_k)|\psi_k\rangle], \quad k \geq 1 \quad (2)$$

其中

$$\alpha_k = \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_k \rangle, \quad (3a)$$

$$\beta_k = \left\| -\beta_{k-1}|\psi_{k-1}\rangle + (\hat{H} - \alpha_k)|\psi_k\rangle \right\|, \quad \beta_0 = 0 \quad (3b)$$

在理想的情形下, Lanczos 态是正交归一的, 上述方程可以用矩阵的形式重写为:

$$\hat{H}\Psi^{(K)} = \Psi^{(K)}T^{(K)} + \beta_K \psi_{K+1} e_K^T, \quad (4)$$

这里  $\Psi^{(K)} = [\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_K]$ ,  $e_K^T = [0, 0, \dots, 1]$ , 并且  $\psi_k$  是列向量。于是  $\hat{H}$  矩阵的收缩形式, 即 Lanczos 矩阵  $T^{(K)}$  是对称和三对角的:

$$T_{k',k}^{(K)} = \alpha_k \delta_{k'k} + \beta_k \delta_{k'+1,k} + \beta_k \delta_{k',k+1} \quad (5)$$

而它的本征向量和本征值可以通过求解本征方程得到:

$$T^{(K)} z_i^{(K)} = E_i^{(K)} z_i^{(K)} \quad (6)$$

而正交归一的本征向量  $z_i^{(K)} \equiv [z_{1i}^{(K)}, z_{2i}^{(K)}, \dots, z_{Ki}^{(K)}]^T$  可以定义 Lanczos 本征态:

$$|\phi_i^{(K)}\rangle = \sum_k z_{ki}^{(K)} |\psi_k\rangle, \quad (7)$$

因此对于一个给定态  $|\varphi_m\rangle$ , 与 Lanczos 本征态的重叠积分可以写为:

$$\langle \varphi_m | \phi_i^{(K)} \rangle = \sum_k z_{ki}^{(K)} \langle \varphi_m | \psi_k \rangle \quad (8)$$

在理想的没有舍入误差的条件下, 所有的 Lanczos 态都是正交归一的, 并且将最多在第  $N$  步中止,  $N$  为  $\hat{H}$  矩阵的维数。但实际计算中, 由于机器精度的限制, 舍入误差是无法避免的, 其中一个重要的结果即是 Lanczos 态的全局正交性的丧失, 使得 Lanczos 递推需要大大超过  $N$  步递推, 并且将会有所谓“ghost”或者“spurious”本征值的出现, 这类本征值要么显示为已收敛本征值的多余拷贝, 要么是未收敛。在 1950 年 Lanczos 提出这一算法后, 一直受到 Lanczos 向量正交性消失的影响, 而应用不够广泛, 这一情况到 70 年代年 Paige<sup>26,45</sup> 发现其产生的机理之后才有改观。Paige 发现上述的正交性问题, “ghost”本征值的出现, 以及同一本征值的多个收敛拷贝都是与舍入误差相互关联的。而正交性可以通过重新正交化而恢复 (见以下例子 Ref.<sup>46-48</sup>), 通常这需要更多的计算量, 本文所有的工作均不涉及重新正交化。

如果只对本征值有兴趣的话, 有两个有效的方法可以用于辨认那些正确的本征值。Cullum-Willoughby(CW)的方法<sup>49</sup>是将 Lanczos 矩阵与去掉第一列和第一行之后的小矩阵的本征值进行比较, 如果在两个矩阵中都出现的本征值则认为假的, 并删掉。另外一个方法是比较在不同递推步长的 Lanczos 矩阵的本

征值，因为一个真的本征值是与递推步长无关的。因此对于有多个收敛拷贝的本征值，在递推中最早出现的则被认为是好的本征值，其它的接近于这个本征值的拷贝则认为是假的。至于 Lanczos 本征值的收敛性，可以由 Lanczos 本征向量的最后一个元素  $|z_{ki}^{(K)}|$  的大小来判断。如其很小(接近于 0)，则认为收敛，否则没有。在真实本征值附近的收敛的拷贝  $|E_i^{(K)}\rangle$  中，只有一个拷贝和初始的 Lanczos 态具有最大的重叠积分，从而其 Lanczos 本征向量的第一个元素  $|z_{1i}^{(K)}|$  最大，通常标记为“principal”拷贝。

当然本征值在很多情况只是问题的一部分，相应的本征态以及涉及到它的一些性质也是我们感兴趣的。本征态可以通过过滤对角化或者逆迭代的方法得到，还有其它一些有效的方法。在很多情况下，本征态与给定态的重叠积分是需要知道的，这些标量值却并不需要计算与保存本征态，这已为一些研究所证明<sup>8,29,30,35,36,50-54</sup>。在 RRGm(recursive residual generation method)中<sup>29,30,35,36</sup>，对于不同的给定态，需要分别进行 Lanczos 递推才能得到所有的重叠积分，但是不需要计算和保存 Lanczos 本征态。显然不计算和保存本征态波函数对于特别大的体系是非常重要的。

最近 Guo 及其合作者<sup>55-57</sup>提出了一种更为有效方法，可以用一次 Lanczos 递推从而得到全部的跃迁幅度矩阵，这就是所谓的 SLP (single Lanczos propagation)方法，其初态为任意选择的，并且在递推过程中，计算 Lanczos 态与给定态的重叠积分  $\langle \psi_k | \varphi_m \rangle$ 。接着 QL 方法用于对角化三对角矩阵并得到  $\langle E_n | \varphi_m \rangle$ ，但如果有多拷贝出现的情形时，则可以将其表示为数学平均值<sup>55</sup>：

$$|\langle E_n | \varphi_m \rangle|^2 = \sum_i \left| \sum_k z_{ki}^{(K)} \langle \psi_k | \varphi_m \rangle \right|^2 / N_n^{(K)} \quad (9a)$$

这里  $i$  遍及所有  $N_n^{(K)}$  收敛到  $E_n$  的本征对， $z_{ki}^{(K)}$  是  $K \times K$  三对角 Lanczos 矩阵的本征向量。 $\sum_k z_{ki}^{(K)} \langle \psi_k | \varphi_m \rangle$  则无需计算本征向量  $\{z_{ki}^{(K)}\}$  即可由修正 QL 方法<sup>56</sup>直接有效地得到。

在一些情况下, 由于 Lanczos 矩阵太大, 即使是用修正 QL 方法也很难将之对角化, 但  $\langle E_n | \varphi_m \rangle^2$  却可以用迭代得到的本征向量有效地计算得到。另一种代替的办法是只得到一个收敛的拷贝, 则此时的重叠积分即为我们所需。如前所述<sup>55</sup>, 多个收敛拷贝的出现损害了 Lanczos 态的正交归一性。下面我们给出一个简单的针对于归一化问题的补救办法, 即计算与特定(最好是“principal”)拷贝本征向量的重叠积分然后重新归一化:

$$\langle E_n | \varphi_m \rangle^2 = \left| \sum_k z_{k'}^{(K)} \langle \psi_k | \psi_k \rangle \right|^2 \cdot \sum_i (z_{i'}^{(K)})^2 / (z_{i'}^{(K)})^2, \quad (9b)$$

上面的方程基于:  $\langle E_n | \varphi_m \rangle^2 / \langle E_n | \psi_1 \rangle^2 = \left| \sum_k z_{k'}^{(K)} \langle \psi_k | \varphi_m \rangle \right|^2 / |z_{i'}^{(K)}|^2$  以及 Wyatt 和 Scott<sup>36</sup> 的发现:  $\langle E_n | \psi_1 \rangle^2 = \sum_i (z_{i'}^{(K)})^2$ , 一些数值试验已经证明这是精确的。

SLP 方法已经成功应用于散射动力学<sup>57</sup>, 吸收及发射光谱研究<sup>58,59</sup>。

### 1.3 Chebyshev 递推

Chebyshev 递推方法最早是由 Kosloff 及其合作者<sup>5,11,20,23,60</sup> 应用于模拟时间演化算子, 其后 Kouri, Hoffman 等人证明它对于模拟非含时演化算子, 诸如 Green 函数和  $\delta$  函数也是非常有效和精确的<sup>17,61-65</sup>。近年来, 它的发展包括 Mandelshtam 和 Taylor<sup>66-68</sup> 的吸收边界条件的引入, 以及含时<sup>69-72</sup> 和不含时方法<sup>12,73-78</sup> 在反应动力学方面的应用。

简单地说, Chebyshev 多项式是基于余弦函数上的正交归一化多项式:

$$T_k(\omega) \equiv \cos(k \arccos \omega) \equiv \cos(k\phi), \quad (10)$$

它是  $\omega$  的多项式, 同时也是  $\phi$  的余弦函数。Chebyshev 多项式满足以下递推关系式:

$$T_{k+1}(\omega) = 2\omega T_k(\omega) - T_{k-1}(\omega), \quad k \geq 1, \quad (11)$$

$$T_0(\omega) = 1, \quad T_1(\omega) = \omega. \quad (12)$$

显然此递推关系式与余弦三角关系式极为相似:

$$\cos[(k+1)\phi] + \cos[(k-1)\phi] = 2\cos(\phi)\cos(k\phi)。 \quad (13)$$

如果我们将上面的标量变量变换为算符, 特别是厄米的 Hamiltonian 算子, 则 Chebyshev 算子立刻变为 Hamiltonian 算子的多项式, 用余弦形式表示为:

$$\hat{T}_k(\hat{H}) \equiv \cos(k\hat{\Theta}), \quad (14)$$

这里角度算子  $\hat{\Theta}$  是单值但却是 Hamiltonian 算子的非线性映射:

$$\hat{\Theta} = \arccos \hat{H}。 \quad (15)$$

由此, 显然  $\hat{H}$  必须规约为  $[-1, 1]$  的范围, 这可以由下式实现:

$$\hat{H} = (\hat{H}_0 - \bar{H})/\Delta H, \quad (16)$$

$\hat{H}_0$  是初始 Hamiltonian, 而  $\bar{H} = (H_{\max} + H_{\min})/2$ , 和  $\Delta H = (H_{\max} - H_{\min})/2$ 。

下面如果不特别说明, 对于 Chebyshev 递推, Hamiltonian( $\hat{H}$ ) 已经被标度为  $[-1, 1]$ 。可以看出哈密顿的本征态同时也是  $\hat{\Theta}$  的本征态, 相应的本征值为  $\theta = \arccos E$ ,  $\theta \in [0, \pi]$ , 从而 Chebyshev 算子可以被认为是有效 Hamiltonian。

Chebyshev 算子可以被认为是一种离散的余弦型演化算子, 或者是在 Chebyshev 阶空间中的传播子, Chebyshev 态则是与阶相关的波包。Gray<sup>79</sup> 已经讨论过相似的余弦传播子的时间和能量形式。与指数的时间演化算子( $e^{-i\hat{H}t}$ )相比, Chebyshev 传播子可以简单而精确地计算, 因其为  $\hat{H}$  的多项式。Chebyshev 态( $|\Phi_k\rangle \equiv T_k(\hat{H})|\Phi_0\rangle$ )可以由下式计算:

$$|\Phi_{k+1}\rangle = 2\hat{H}|\Phi_k\rangle - |\Phi_{k-1}\rangle, \quad k \geq 1 \quad (17)$$

并且  $|\Phi_0\rangle = \hat{I}|\Phi_0\rangle$ ,  $|\Phi_1\rangle = \hat{H}|\Phi_0\rangle$ , 这里  $\hat{I}$  是单位算符。对于  $\hat{H} \in [-1, 1]$ , 上述递推过程是精确且稳定的, 这使得 Chebyshev 递推在其阶空间内可以进行上万



步而不至于发散。另外，因为只有两个向量需要保存，并且 Hamiltonian 矩阵通常也是稀疏的，这一递推过程在内存上的要求是比较理想的。

另外 Chebyshev 算子向能量空间的转换也是精确且有效的，事实上通过余弦 Fourier 变换可以将 Chebyshev 态变换到 Chebyshev 角度空间中：

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} (2 - \delta_{k0}) \cos(k\theta) |\Phi_k\rangle &= \frac{1}{\pi} \sum (2 - \delta_{k0}) \cos(k\theta) \cos(k\hat{\Theta}) |\Phi_0\rangle \\ &= \delta(\theta - \hat{\Theta}) |\Phi_0\rangle \equiv |\Psi(\theta)\rangle \end{aligned} \quad (18)$$

其逆变换也是直接的：

$$|\Phi_k\rangle = \int_0^{\pi} d\theta \cos(k\theta) |\Psi(\theta)\rangle \quad (19)$$

最后，在 Chebyshev 角度空间的波函数可以通过  $E = \cos\theta$  变换到能量空间里。而角度与阶空间之间的余弦 Fourier 变换的存在表明  $k$  与  $\theta$  是一对共轭变量，这与时间和能量的关系完全一致。

## 1.4 离散变分表象(Discrete Variable Representation)

本文的计算都是在离散变分表象<sup>80-83</sup>中进行的。在求解量子力学问题的一种使用最普遍的方法是变分法。它是一种变分矩阵表象方法，使用  $N$  个正交归一的基函数，变分参数由对角化得到。由于其要求直接的对角化过程，从而导致 CPU 时间正比于  $O(N^3)$ ，而内存需要正比于  $O(N^2)$ 。当体系变得很大的时候，即使最强大的计算机也难以承受。

离散变分表象的基函数在变量的离散点上局域化，坐标算子假设为对角化的，对角元则近似为 DVR 的点。离散变分表象方法已经成功地应用于分子振转光谱<sup>84-88</sup>及分子量子动力学<sup>58,89-93</sup>领域。DVR 方法的优点在于：极大地简化了 Hamiltonian 矩阵，动能矩阵元可以方便地计算，而势能矩阵则认为仅在 DVR 点上有值。

关于 DVR 的历史及发展，Light 与 Carrington<sup>83</sup>有过精彩的评述，这里只给出其广义的表达式，尽管在他们提出这一方法之后还有各种各样的形式。<sup>86,94-96</sup>

这里,我们以一维的情形为例,考虑一个任意算子  $\hat{A}$  在一维的 DVR 基  $\{|\alpha\rangle\}$  和 FBR 基  $\{|i\rangle\}$  的相互变换:

$${}^{DVR}A_{\alpha\alpha'} \equiv \langle\alpha|\hat{A}|\alpha'\rangle = \sum_{i,i'}^N \langle\alpha|i\rangle\langle i|\hat{A}|i'\rangle\langle i'|\alpha'\rangle = \sum_{i,i'}^N T_{i\alpha'} \cdot {}^{FBR}A_{ii'} \cdot T_{i\alpha} \quad (20)$$

矩阵  $T$  是 DVR 和 FBR 之间的变换矩阵。在坐标表象中, DVR 的基函数与 FBR 的基函数  $\{\phi_i\}$  有以下关系:

$$\langle x|\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N \langle x|i\rangle\langle i|\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N \phi_i(x)T_{i\alpha} \quad (21)$$

DVR 的基函数的特殊之处在于它们是坐标算子在有限基表象下的本征函数,且本征值即为“DVR 格点”:

$$X_{ii'} = \langle i|x|i'\rangle \quad (22)$$

$$T^T \cdot X \cdot T = \mathfrak{R} \quad (23)$$

$\mathfrak{R}$  是对角矩阵,其对角元是“DVR 格点”,  $\{x_\alpha\}$ 。在 DVR 中,函数(如  $V(x)$ )的值总是在 DVR 点上近似。这与 FBR 中用  $N$  点 Gauss 求积方法产生矩阵元是等价的,如果其基函数是正交多项式:

$$\int \phi_i(x) \cdot \phi_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (24)$$

而  $\phi_i(x) = f_i(x) \cdot \sqrt{\omega(x)}$ ,  $f_i(x)$  是正交归一的多项式,  $\omega(x)$  是  $\{f_i(x)\}$  权重函数。

正如 Dickison 和 Certain 所证明的,变换矩阵可以写为:

$$T_{i\alpha} = \sqrt{\omega_\alpha} \cdot \phi_i(x_\alpha) \quad (25)$$

这里  $x_\alpha$  (坐标算子的本征值) 是 Gauss 求积点,  $\omega$  为权重,从而势能矩阵在离散变分表象下是对角的:

$${}^{DVR}V_{\alpha\alpha'} = V(x_\alpha)\delta_{\alpha\alpha'} \quad (26)$$

从一维的形式推广到三维或者多维是直接的，在很多文献上已经有过描述<sup>97</sup>，这里只给出一个任意三原子分子 ABC 体系振动 Hamiltonian 的 DVR 形式：

$$H_{ijk,j'k'} = T_{i,i'}^1 \delta_{jj'} \delta_{kk'} + T_{j,j'}^2 \delta_{ii'} \delta_{kk'} + \left( \frac{1}{2m_1 R_{1i}^2} + \frac{1}{2m_2 R_{2j}^2} \right) \delta_{ii'} \delta_{jj'} T_{kk'}^3 + \delta_{ii'} \delta_{jj'} \delta_{kk'} V(R_{1i}, R_{2j}, \theta_k), \quad (27)$$

其中， $T_{i,i'}^1$  和  $T_{j,j'}^2$  为径向坐标的动能算符矩阵， $T_{k,k'}^3$  为振动角动量算符， $R_{1i}$ ， $R_{2j}$  和  $\theta_k$  是 DVR 格点， $m_1$  和  $m_2$  是相应的折合质量，最后  $V(R_{1i}, R_{2j}, \theta_k)$  是对应于 DVR 格点上的势能。

本文以 HCN 和 HCCH 分子为例，对两种递推方法的应用进行了讨论。对于 HCN 分子的  $1^1A'$  电子激发态的预离解共振态，采用 Lanczos 算法的复数形式，得到了共振态的位置和宽度，并且用 SLP 方法研究了它的预离解动力学性质。而对于以快速离解为主要特点的  $2^1A'$  电子态，则采用 Chebyshev 递推方法研究。对于 HCCH 分子，由于其为四原子分子，具有 6 个振动自由度，因此采用混合 FBR/DVR 研究，用 Lanczos 方法对角化 Hamiltonian 矩阵，得到了  $13000 \text{ cm}^{-1}$  以下的收敛振动能级。用了 SLP 方法的一个修改形式来研究了它在弯曲振动自由度上有趣的正则模向局域模转变的动力学。总之，研究表明，SLP 方法对于要求有跃迁幅度方面的研究是非常有效的。

#### Reference:

- <sup>1</sup> R. Kosloff, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 145(1994).
- <sup>2</sup> G. D. Carney, L. L. Sprandel, and C. W. Kern, *Adv. Chem. Phys.* **37**, 305(1978).
- <sup>3</sup> W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes*, 2nd (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- <sup>4</sup> Z. Bacic and J. C. Light, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 469(1989).
- <sup>5</sup> R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **92**, 2087(1988).

- <sup>6</sup> C. Leforestier, R. H. Bessling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, and R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **94**, 59(1991).
- <sup>7</sup> M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steger, *J. Comput. Phys.* **47**, 412(1982).
- <sup>8</sup> M. D. Feit and J. A. Fleck, *J. Chem. Phys.* **78**, 301(1983).
- <sup>9</sup> D. Kosloff and R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **52**, 35(1983).
- <sup>10</sup> T. J. Park and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **85**, 5870(1986).
- <sup>11</sup> H. Tal-Ezer and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **81**, 3967(1984).
- <sup>12</sup> R. Chen and H. Guo, *Comput. Phys. Comm.* **119**, 19(1999).
- <sup>13</sup> D. Neuhauser, M. Baer, R. S. Judson, and D. J. Kouri, *Comp. Phys. Commun.* **63**, 173-78(1991).
- <sup>14</sup> D. Neuhauser, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 173(1992).
- <sup>15</sup> S. M. Auerbach and C. Leforestier, *Comput. Phys. Comm.* **78**, 55(1993).
- <sup>16</sup> S. M. Auerbach and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **100**, 1103(1994).
- <sup>17</sup> Y. Huang, W. Zhu, D. J. Kouri, and D. K. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* **206**, 96(1993).
- <sup>18</sup> W. Zhu, Y. Huang, D. J. Kouri, M. Arnold, and D. K. Hoffman, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1310(1994).
- <sup>19</sup> Y. Huang, W. Zhu, D. Kouri, and D. K. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 451(1993).
- <sup>20</sup> R. Kosloff and H. Tal-Ezer, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 223(1986).
- <sup>21</sup> D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **93**, 2611(1990).
- <sup>22</sup> D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **100**, 5076(1994).
- <sup>23</sup> B. Hartke, R. Kosloff, and S. Ruhman, *Chem. Phys. Lett.* **158**, 238(1989).
- <sup>24</sup> M. Baer and R. Kosloff, *Chem. Phys. Lett.* **158**, 183-91(1992).
- <sup>25</sup> C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 255(1950).
- <sup>26</sup> C. C. Paige, *Linear Algebra and App.* **34**, 235(1980).
- <sup>27</sup> G. Moro and J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* **74**, 3757(1981).
- <sup>28</sup> H. Kopper, L. S. Cederbaum, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **77**, (1982).
- <sup>29</sup> A. Nauts and R. E. Wyatt, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2238(1983).
- <sup>30</sup> R. E. Wyatt, *Adv. Chem. Phys.* **73**, 231(1989).
- <sup>31</sup> T. P. Park and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **85**, 5871(1985).
- <sup>32</sup> B. N. Parlett, *The Symmetric Eigenvalue Problem*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1980).

- <sup>33</sup> J. K. Cullum and R. A. Willoughby, *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, (Birkhauser, Boston, 1985).
- <sup>34</sup> Y. Saad, *Numerical Methods for Large Eigenvalue Problems*, (Manchester University Press, Manchester, 1992).
- <sup>35</sup> A. Nauts and R. E. Wyatt, *Phys. Rev. A* **30**, 872(1984).
- <sup>36</sup> R. E. Wyatt and D. S. Scott, in *Large Scale Eigenvalue Problems*, Vol., edited by J. Cullum and R. A. Willoughby (North Holland, Amsterdam, 1986), pp. 67.
- <sup>37</sup> R. E. Wyatt, *Phys. Rev. E* **51**, 3643(1995).
- <sup>38</sup> C. Iung and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **90**, 3198(1989).
- <sup>39</sup> A. McNichols and T. Carrington, *Chem. Phys. Lett.* **202**, 464(1993).
- <sup>40</sup> M. J. Bramley, J. W. Tromp, T. Carrington, and G. C. Corey, *J. Chem. Phys.* **100**, 6175(1994).
- <sup>41</sup> P.-N. Roy and T. Carrington, *J. Chem. Phys.* **103**, 5600(1995).
- <sup>42</sup> R. Chen and H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 199(1997).
- <sup>43</sup> S. Skokov, J. Qi, J. M. Bowman, C.-Y. Yang, S. K. Gray, K. A. Peterson, and V. A. Mandelshtam, *J. Chem. Phys.* **109**, 10273(1998).
- <sup>44</sup> A. Okada, V. Chernyak, and S. Mukamel, *Adv. Chem. Phys.* **106**, 515(1999).
- <sup>45</sup> C. C. Paige, *J. Inst. Math. Appl.* **18**, 341(1976).
- <sup>46</sup> G. H. Golub and C. F. VanLoan, *Matrix Computations*, 2nd Ed. (The Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1989).
- <sup>47</sup> D. C. Sorensen, *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* **13**, 357(1992).
- <sup>48</sup> H.-G. Yu and S. C. Smith, *J. Comput. Phys.* **143**, 484(1998).
- <sup>49</sup> J. Cullum and R. A. Willoughby, *J. Comput. Phys.* **44**, 329(1981).
- <sup>50</sup> V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **107**, 6756(1997).
- <sup>51</sup> V. A. Mandelshtam, *J. Chem. Phys.* **108**, 9999(1998).
- <sup>52</sup> R. Chen and H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 252(1996).
- <sup>53</sup> R. Chen and H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **308**, 123(1999).
- <sup>54</sup> G. Yao and R. E. Wyatt, *Chem. Phys. Lett.* **239**, 207(1995).
- <sup>55</sup> R. Chen and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **111**, 9944(1999).
- <sup>56</sup> R. Chen and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **114**, 1467(2001).

- <sup>57</sup> S. Li, G. Li, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **115**, 9637(2001).
- <sup>58</sup> D. Xu, D. Xie, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **116**, 10626(2002).
- <sup>59</sup> D. Xu, R. Chen, and H. Guo, *J. Chem. Phys.*, **118**, 7273(2003).
- <sup>60</sup> A. D. Hammerich, J. G. Muga, and R. Kosloff, *Israel J. Chem.* **29**, 461(1989).
- <sup>61</sup> Y. Huang, D. J. Kouri, and D. K. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 37(1994).
- <sup>62</sup> Y. Huang, D. J. Kouri, and D. K. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **101**, 10493(1994).
- <sup>63</sup> W. Zhu, Y. Huang, D. J. Kouri, C. Chandler, and D. K. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 73(1994).
- <sup>64</sup> D. J. Kouri, W. Zhu, G. A. Parker, and D. K. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* **238**, 395(1995).
- <sup>65</sup> Y. Huang, S. S. Iyengar, D. J. Kouri, and D. K. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **105**, 927(1996).
- <sup>66</sup> V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **103**, 2903(1995).
- <sup>67</sup> V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **102**, 7390(1995).
- <sup>68</sup> V. A. Mandelshtam, in *Multiparticle Quantum Scattering with Applications to Nuclear, Atomic and Molecular Physics*, Vol.,, edited by D. G. Truhlar and B. Simon (Springer, New York, 1996), pp.
- <sup>69</sup> X. Hu, *Phys. Rev. E* **59**, 2471(1999).
- <sup>70</sup> P. E. Falloon and J. B. Wang, *Comp. Phys. Commun.* **134**, 167(2001).
- <sup>71</sup> A. Bhattacharjee and K. R. Dastidar, *Phys. Rev. A* **6502**, 2701(2002).
- <sup>72</sup> E. Baloitcha, M. Desouter-Lecomte, M. C. Bacchus-Montabonel, and N. Vaeck, *J. Chem. Phys.* **114**, 8741(2001).
- <sup>73</sup> H. Guo, *J. Chem. Phys.* **108**, 2466(1998).
- <sup>74</sup> H. Guo and R. Chen, *J. Chem. Phys.* **110**, 6626(1999).
- <sup>75</sup> H. Zhang and S. C. Smith, *J. Chem. Phys.* **117**, 5174(2002).
- <sup>76</sup> H. Guo and T. Seideman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1265(1999).
- <sup>77</sup> E. Baloitcha, B. Lasorne, D. Lauvergnat, G. Dive, Y. Justum, and M. Desouter-Lecomte, *J. Chem. Phys.* **117**, 727(2002).
- <sup>78</sup> V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. MasnouSeeuws, *Phys. Rev. A* **6203**, 2716(2000).
- <sup>79</sup> S. K. Gray, *J. Chem. Phys.* **96**, 6543(1992).
- <sup>80</sup> J. V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light, *Chem. Phys. Lett.* **89**, 483(1982).

- <sup>81</sup> J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400(1985).
- <sup>82</sup> S. E. Choi and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **90**, 2593(1989).
- <sup>83</sup> J. C. Light and T. Carrington, *Adv. Chem. Phys.* **114**, 263(2000).
- <sup>84</sup> R. B. Lehoucq, S. K. Gray, D.-H. Zhang, and J. C. Light, *Comput. Phys. Comm* **109**, 15(1997).
- <sup>85</sup> S. E. Choi and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **97**, 7031-7054(1992).
- <sup>86</sup> H. Wei and T. Carrington, *J. Chem. Phys.* **97**, 3029(1992).
- <sup>87</sup> D. Xu, D. Xie, and H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **345**, 517(2001).
- <sup>88</sup> D. Xu, G. Li, D. Xie, and H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 480(2002).
- <sup>89</sup> E. R. Bittner and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **101**, 2446(1994).
- <sup>90</sup> D. H. Zhang, J. C. Light, and S.-Y. Lee, *J. Chem. Phys.* **109**, 79(1998).
- <sup>91</sup> D. H. Zhang and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **104**, 6184(1996).
- <sup>92</sup> J. C. Light and D. H. Zhang, *Faraday Disc.* **110**, 105(1998).
- <sup>93</sup> H. Wei and T. Carrington, *J. Chem. Phys.* **105**, 141(1996).
- <sup>94</sup> D. E. Manolopoulos and R. E. Wyatt, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 23(1988).
- <sup>95</sup> J. Echave and D. C. Clary, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 225(1992).
- <sup>96</sup> D. T. Colbert and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **96**, 1982(1992).
- <sup>97</sup> V. Szalay, *J. Chem. Phys.* **105**, 6940(1996).

## 第二章 HCN/DCN 第一吸收光谱带的 预离解动力学理论研究

### 2.1 前言

HCN 作为一种重要的星际分子广泛存在于一些行星大气中。一些发散吸收峰的系列组成了 HCN 和 DCN 的吸收谱带, 从而成为研究光分解反应动力学的典型分子<sup>1</sup>。它的吸收谱从近红外的 200 nm 到远紫外光谱都可以观测到<sup>2</sup>。它最初的  $\alpha$ ,  $\beta$  两个吸收谱在 200 nm 到 160 nm 之间, 但却相当弱, Herzberg 和 Innes<sup>3</sup> 将它们指认为具有 $^1A''$ 对称性的电子激发态。对于将  $\alpha$  吸收谱指认为第一电子激发态( $1^1A''$ )的结论已获得普遍认同<sup>4-14</sup>, 而对于 DCN 的  $\beta$  吸收光谱的指认却一直存在争论<sup>4-7,14,15</sup>。由于线性到弯曲构型的跃迁, 两个吸收谱的特征都是一个长的弯曲振动系列。此外这两个吸收谱的能级都是预离解的, 并且其寿命与共振态的振转量子数有关<sup>3,16-18</sup>。而且由于预离解寿命的态选择性, 也促使我们对于其光分解动力学的进一步研究。

HCN 在其  $\alpha$  谱上的离解可以有不同的产物生成。在 193 nm 时, 只有 CN( $X^2\Sigma^+$ )被观测到<sup>19</sup>。因为  $1^1A''$  态与 H 和 CN( $A^2\Pi$ )渐近限绝热相关, 上述实验观测显然说明了一种非绝热离解途径, 也就是与基态电子态或者低的三重态的耦合作用。这也符合低的振动态的寿命反而更短的实验现象<sup>16,18</sup>。在更高的能量下, CN 碎片处于( $A^2\Pi$ )态<sup>20-24</sup>, 说明其离解以绝热途径为主。另外一些更高的能量下的光分解也能发现  $A^2\Pi$  的 CN 碎片<sup>22,25,26</sup>, 也可以认为是多个电子激发态的耦合所造成的。

本章中, 我们讨论 HCN/DCN  $1^1A''$  电子态的共振态的预离解动力学。 $1^1A''$  电子态的势能面由大约 1500 个高级别从头算点得到, 这里的结果相信比以前所报道的的势能面更加精确<sup>5-9,11</sup>。另外我们还将给出一个高精度从头算跃迁偶极



矩( $1^1A'' \leftarrow 1^1A'$ )。并以此势能面和偶极矩为基础, 讨论吸收光谱以及 CN 碎片的振转态的分布。其中重点讨论的一个问题是产物振转态的分布与共振态振动量子数的相关性。由于实验数据的缺乏, 因此理论探索对于研究预离解机理以及动力学显得极为重要。

本章我们用最新提出的复 SLP(complex single Lanczos propagation)方法研究光分解反应动力学<sup>27-29</sup>。SLP 方法是建立在传统的 Lanczos 方法<sup>30</sup>上的, 将本征态和给定态进行重叠积分, 从而得到吸收光谱, 以及产物振转能级分布。SLP 的优点在于所有的可观测量可以用一次 Lanczos 传播完成。这一方法在最近的 H+H<sub>2</sub> 反应的 S 矩阵元的计算中已经得到了验证<sup>29</sup>。HCN/DCN 非常适合用 SLP 方法来研究, 因为它们的吸收光谱是由没有叠加的且相当窄的振动态组成的。

## 2.2 理论方法

### 2.2.1 Hamiltonian

总角动量为 0 的三原子体系 Hamiltonian, 在 Jacobi 坐标下可以写为:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left( \frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) \hat{j}^2 + V(R, r, \theta) \quad (1)$$

这里,  $r$ ,  $R$  分别是 CN 原子间距离和 H 原子到 CN 质心的距离, 并且它们相对应的约化质量为  $\mu_r$  和  $\mu_R$ ;  $\theta$  是  $r$  和  $R$  的夹角,  $\theta = 180^\circ$  对应于线性 HCN 分子。

$\hat{j}$  是 CN 的转动角动量算子。本章我们忽略 CN 的自旋和电子角动量的贡献。

如果不特别指出, 所有的计算均采用原子单位。

计算中, 采用复对称 Hamiltonian, 它是由系统 Hamiltonian 加上一个负的虚势能而形成的:

$$\hat{H}' = \hat{H} - i\hat{W} \quad (2)$$

其中  $\hat{W} > 0$  被置于离解渐近限以确保散射边界条件<sup>31</sup>。这种吸收势的选用能够大

大减少计算中格点的数目。本文采用下式：

$$V(R) = \begin{cases} 0, & R < R_d \\ \lambda \left( \frac{R - R_d}{R_{\max} - R_d} \right)^2, & R \geq R_d \end{cases} \quad (3)$$

其中  $R_d$  和  $R$  分别代表吸收势的起始点和格点的最大值。

### 2.2.2. 吸收光谱与产物的振转态分布

吸收光谱，即总吸收截面，可以用下式给出<sup>32</sup>：

$$\sigma(E) \propto \omega \langle \Phi_g | \delta(E - \hat{H}') | \Phi_g \rangle \quad (4)$$

其中  $\omega$  是光子频率， $E = E_i^g + \omega$ ， $|\Phi_g\rangle$  是跃迁偶极矩与基态电子态的波函数的

乘积： $|\Phi_g\rangle = \mu_{eg} |\phi_i^g\rangle$ ，其中  $\hat{H}_g |\phi_i^g\rangle = E_i^g |\phi_i^g\rangle$ ， $\delta$  函数是 Green 函数的虚部：

$$\delta(E - \hat{H}') = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^+(E - \hat{H}') \quad (5)$$

而 Green 函数又可以在  $\hat{H}'$  的本征函数空间展开：

$$G^+(E - \hat{H}') = \frac{1}{E - \hat{H}'} = \sum_n \frac{|\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|}{E - E_n} \quad (6)$$

其中  $\hat{H}' |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$ 。由于吸收势的存在， $\hat{H}'$  的本征值是离散的，也是复的：

$E_n = \varepsilon_n - i\Gamma_n/2$ ， $\varepsilon_n$  和  $1/\Gamma_n$  代表其位置和寿命。将(6)代回(4)可以得到

$$\sigma(E) \propto \omega \sum_n \text{Im} \frac{(\Phi_g | \Psi_n)^2}{E - E_n} \quad (7)$$

其中  $(\bullet | \bullet)$  代表一个复的非共轭内积<sup>33</sup>。对于单个的共振态，其形状为 Lorentzian

形：

$$\sigma_n(E) \propto \omega \frac{\frac{1}{2}\Gamma_n \text{Re}(\Phi_g | \Psi_n)^2 - (E - \varepsilon_n) \text{Im}(\Phi_g | \Psi_n)^2}{(E - \varepsilon_n)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_n^2} \quad (8)$$

产物的振转分布或微分截面的定义是初始波包在出射波函数上的投影<sup>32</sup>：

$$\sum_{\nu_j}(E) \propto \omega \left| \langle \chi_{\nu_j}^-(E) | \Phi_g \rangle \right|^2 \quad (9)$$

这里,  $|\chi_{\nu_j}^-(E)\rangle$  与双原子碎片的内部态 $(\nu, j)$ 相关, 平动波矢为:

$$k_{\nu_j} = \sqrt{2\mu_R(E - \varepsilon_{\nu_j})} \quad (10)$$

为使投影在有限的格点上成为可能, 我们将散射波函数用一个包含相同内态波函数的局域波包代替<sup>34-36</sup>:

$$|\chi_{\nu_j}^-(E)\rangle = \frac{1}{a_{\nu_j}(E)} G^+(E - \hat{H}') |\eta_{\nu_j}\rangle \quad (11)$$

其中  $a_{\nu_j}$  是散射波函数的波包幅度, 对于 Gauss 波包有其解析表达式。渐近波包有以下形式:

$$|\eta_{\nu_j}(R, r, \theta)\rangle = g(R) \psi_{\nu_j}(r, \theta) \quad (12)$$

$\psi_{\nu_j}(r, \theta)$  是双原子 Hamiltonian 的具有本征能量为  $\varepsilon_{\nu_j}$  的本征函数, 而平动波包写为<sup>37</sup>:

$$g(R) = 2^{-1/2} \pi^{-1/4} \alpha^{-1/2} \exp\left[-(R - R_0)^2 / 2\alpha^2\right] \cos(k_0 R) \quad (13)$$

在这里, 波矢  $k_0$  和宽度  $1/\alpha$  必须仔细选取以避免波包的能量幅度在感兴趣的区域内被忽略。

我们再一次用 Green 算子的本征形式来重新表达产物的振转分布:

$$\langle \chi_{\nu_j}^-(E) | \Phi_g \rangle = \frac{1}{a_{\nu_j}(E)} \sum_n \frac{(\eta_{\nu_j} | \Psi_n)(\Psi_n | \Phi_g)}{E - E_n} \quad (14)$$

式(7)和(14)都只要求知道  $\hat{H}'$  的本征值, 以及相应的本征函数与预先确定的波包如  $\eta_{\nu_j}$  和  $\Phi_g$  之间的重叠积分。如果波函数已知, 则重叠积分易得。然而, 如果体系较大, 存储这些向量将要求大量的内存空间, 无论如何都是应该避免的, 这已经在一些文献中有过强调<sup>38-41</sup>。下面我们讨论基于 Lanczos 算法上的方法。

### 2.2.3 复对称 SLP 方法

如上所述，计算吸收光谱和产物的振转分布的关键是有效地确定本征值和相应的重叠积分。正如我们最近的工作所指出的，SLP 复对称形式<sup>29</sup>可以有效地做到这一点。SLP 的基础是 Lanczos 递推<sup>30,42</sup>：

$$\psi_{k+1} = \beta_k^{-1}[-\beta_{k-1}\psi_{k-1} + (\hat{H}' - \alpha_k)\psi_k], \quad k \geq 1 \quad (15)$$

$\psi_1$  是归一化的初始波包，经过 K 步递推后，可以产生 K 维复对称三对角矩阵：

$$T_{kk'}^{(K)} = \alpha_k \delta_{kk'} + \beta_k \delta_{k'+1,k} + \beta_k \delta_{k',k+1}, \quad (16)$$

其中，

$$\alpha_k = (\psi_k | \hat{H}' \psi_k - \beta_{k-1} \psi_{k-1}), \quad (17)$$

$$\beta_k = \left( -\beta_{k-1} \psi_{k-1} + (\hat{H}' - \alpha_k) \psi_k \mid -\beta_{k-1} \psi_{k-1} + (\hat{H}' - \alpha_k) \psi_k \right)^{1/2}, \beta_0 = 0 \quad (18)$$

三对角矩阵 ( $T^{(K)}$ ) 可以立刻用 QL 方法对角化得到本征对

$\{E_i^{(K)}, z_i^{(K)} \equiv [z_{ji}^{(K)}, \dots, z_{ki}^{(K)}]\}$ ，近似的本征函数可以用下式得到：

$\Psi_i^{(K)} = \sum_{k=1}^K z_{ki}^{(K)} \psi_k$ 。只要递推步长够长的话，Lanczos 本征对原则上可以收敛为

$\hat{H}'$  真正本征对<sup>43</sup>。在这种条件下，本征函数与已经确定的态( $\varphi_m$ )可以表示为  $\varphi_m$

与 Lanczos 态的重叠积分的线性组合：

$$(\varphi_m | \Psi_i^{(K)}) = \sum_{k=1}^K z_{ki}^{(K)} (\varphi_m | \psi_k) \quad (19)$$

不幸的是对于感兴趣的 本征值，上式仅对只有一个收敛的拷贝有效。由于 Lanczos 态之间的正交归一性的丧失，在 K 较大时将会有多个简并态出现，对于实际计算将造成严重的后果。下面我们提出基于有趣的数值发现上的算法，即，正确的重叠积分是正确本征值的多个收敛拷贝的平均：

$$(\varphi_m|\Psi_n)^2 = \sum_i (\varphi_m|\Psi_i^{(K)})^2 / N_n^{(K)}, \quad (20)$$

$i$  的加和遍及所有  $N_n^{(K)}$  个收敛的本征对, 重叠积分的符号由“主”拷贝确定, 它有最大的  $|z_{ii} / z_{Ki}|$  比值。

SLP 方法与 RRGM(recursive residue generation method)<sup>38</sup> 的出发点是相同的, 两者都是以 Lanczos 递推为基础, 不显性地计算本征函数而直接得到需要的跃迁幅度或其它有用的动力学信息。但 SLP 显然要有效得多, 因为它只要一次递推就可以得到所有的重叠积分。SLP 也可以与一些基于本征值求解的方法相结合, 如 LSFD(Low-storage filter diagonalization)<sup>44,45</sup>。Mandelstam 已经提出了一种 LSFD 方法, 只用一次 Chebyshev 递推便可以得到整个 S-矩阵<sup>40</sup>。最近我们已经比较过 Lanczos 和 Chebyshev 在解复对称本征值问题的优劣<sup>46</sup>。由于这些方法都要求一个完整的本征谱, 因此不适合那些本征态寿命非常短的直接散射问题。当然对于那些以非常窄的共振态为主的体系, 这些方法是极为适合的。

文献中还有一些基于相关函数计算跃迁幅度的办法, 它们不用计算本征谱。然而能量与“有效”时间表象间的变换必须存在。时间到能量的 Fourier 变换构成了含时波包方法的基础<sup>36,47</sup>。另一种基于 angle 和 order domain 之间的余弦变换, 由于 Chebyshev 传播子的性质而受到很多重视<sup>37,48-51</sup>。其在光分解和散射问题上的应用已有所报道<sup>12,37,52-57</sup>。当然建立能量与 Lanczos 表象之间的变换也是可能的<sup>58-60</sup>。这些基于表象变换上的方法更适合于那些直接动力学过程, 即在非常短的时间内完成的。

### 2.3 势能面和跃迁偶极矩

$1^1A''$  势能面的从头算计算是在内收缩的多参考组态相互作用并加 Davidson 修正(icMRCI+Q)<sup>61</sup> 水平上进行的。参考组态采用态平均 CASSCF 计算所得到的自然轨道, 其中  $1^1A'$ ,  $1^1A''$ , 和  $2^1A'$  态采用相同的权重, 并且考虑所有的活化价轨道( $1^1A''$  和  $1^1A'$  分别有 2548 和 2744 个组态函数)。我们在 CASSCF

水平上计算了 $1^1A'' \leftarrow 1^1A'$ 的跃迁偶极矩, 由于这一跃迁为垂直跃迁, 只有平面外的 $x$ 分量有值, 如果我们将分子置于 $y-z$ 平面的话。由于偶极矩对跃迁幅度影响很大, 因此我们用了比势能面更密的格点来描述它。另外计算中使用aug-cc-pVTZ 基组<sup>62</sup>, 总共 115 个收缩高斯基函数。在 MRCI 计算中总共的收缩组态有大约  $1.0 \times 10^7$ , 相对于未收缩的组态大约  $3.5 \times 10^8$ 。最后, 所有计算都在 $C_s$ 构型下并用 MOLPRO<sup>63</sup>软件完成。

在内坐标下, 选择非平均的直积格点来计算势能面。需要注意的是我们的最终目的是研究 HCN 的光分解反应动力学, 因此一个全域势能面是必须的。在势能面的计算中, 因为 H-C 坐标为离解坐标, 所以从 1.23 到 11.5  $a_0$  的范围内共选取 17 个点(1.23, 1.53, 1.83, 2.03, 2.23, 2.43, 2.63, 2.83, 3.03, 3.23, 3.73, 4.23, 5.23, 6.5, 8.5, 11.5)  $a_0$ ; 而对于 C-N 坐标从 1.58 到 3.38  $a_0$  只有 9 个点(1.58, 1.98, 2.28, 2.38, 2.48, 2.58, 2.68, 2.88, 3.38)  $a_0$ ; 角度( $\gamma$ )部分从  $60^\circ$  到  $180^\circ$  共有 10 个点( $60^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ, 130^\circ, 140^\circ, 160^\circ, 180^\circ$ ), 对于小角度部分, 即 HNC 异构体, 也计算过。然而这个区域的能量相当高, 而且不易收敛, 另外这部分区域对于离解动力学的影响可以忽略。最后用三维样条插值得到对于任意格点上的势能面和跃迁偶极矩。

图 1 是  $1^1A''$  电子态的势能面。平衡值位于  $R_{CH} = 1.120 \text{ \AA}$ ,  $R_{CN} = 1.308 \text{ \AA}$ ,  $\chi = 123.3^\circ$ 。如表 1 所示, 我们的计算结果与以前的从头算可以很好的符合<sup>4,5,8,11</sup>, 特别是 Botschwina 等<sup>10</sup>( $R_{CH} = 1.126 \text{ \AA}$ ,  $R_{CN} = 1.297 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 122.3^\circ$ ), 以及 Herzberg 和 Innes 的实验值<sup>3</sup>( $R_{CH} = 1.143 \text{ \AA}$ ,  $R_{CN} = 1.296 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 125^\circ$ )。  $1^1A'' \leftarrow 1^1A'$  跃迁绝热激发能 ( $T_e$ ) 是  $6.526 \text{ eV}$  ( $52636 \text{ cm}^{-1}$ ), 其中基态的构型为 ( $R_{CH} = 1.06554 \text{ \AA}$ ,  $R_{CN} = 1.15384 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 180^\circ$ )。这与 Botschwina 的理论计算值很接近<sup>10</sup>, 但却比他们估计的实验值低  $600 \text{ cm}^{-1}$ 。另外相应的垂直激发能 ( $T_v$ ) 由于线性到弯曲构型的跃迁而大很多 ( $10.16 \text{ eV}$  或  $81946 \text{ cm}^{-1}$ )。

由图 1, 我们可以清楚地看出 H+CN 的离解通道由一个势垒控制。鞍点在  $R_{CH} = 1.662 \text{ \AA}$ ,  $R_{CN} = 1.253 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 118.7^\circ$ , 并且在势能面最低点以上  $E_a = 5038$

$\text{cm}^{-1}$ , 与 Botschwina 等人<sup>10</sup>的计算很接近( $R_{\text{CH}} = 1.661 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{CN}} = 1.249 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 119.5^\circ$ , 和  $E_a = 4906 \text{ cm}^{-1}$ ), 但与 Barbosa 等人<sup>11</sup>的结果( $R_{\text{CH}} = 1.588 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{CN}} = 1.258 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 123^\circ$ , 和  $E_a = 4398 \text{ cm}^{-1}$ )相差较大, 这是因为他们使用了一个较小的基组。势垒

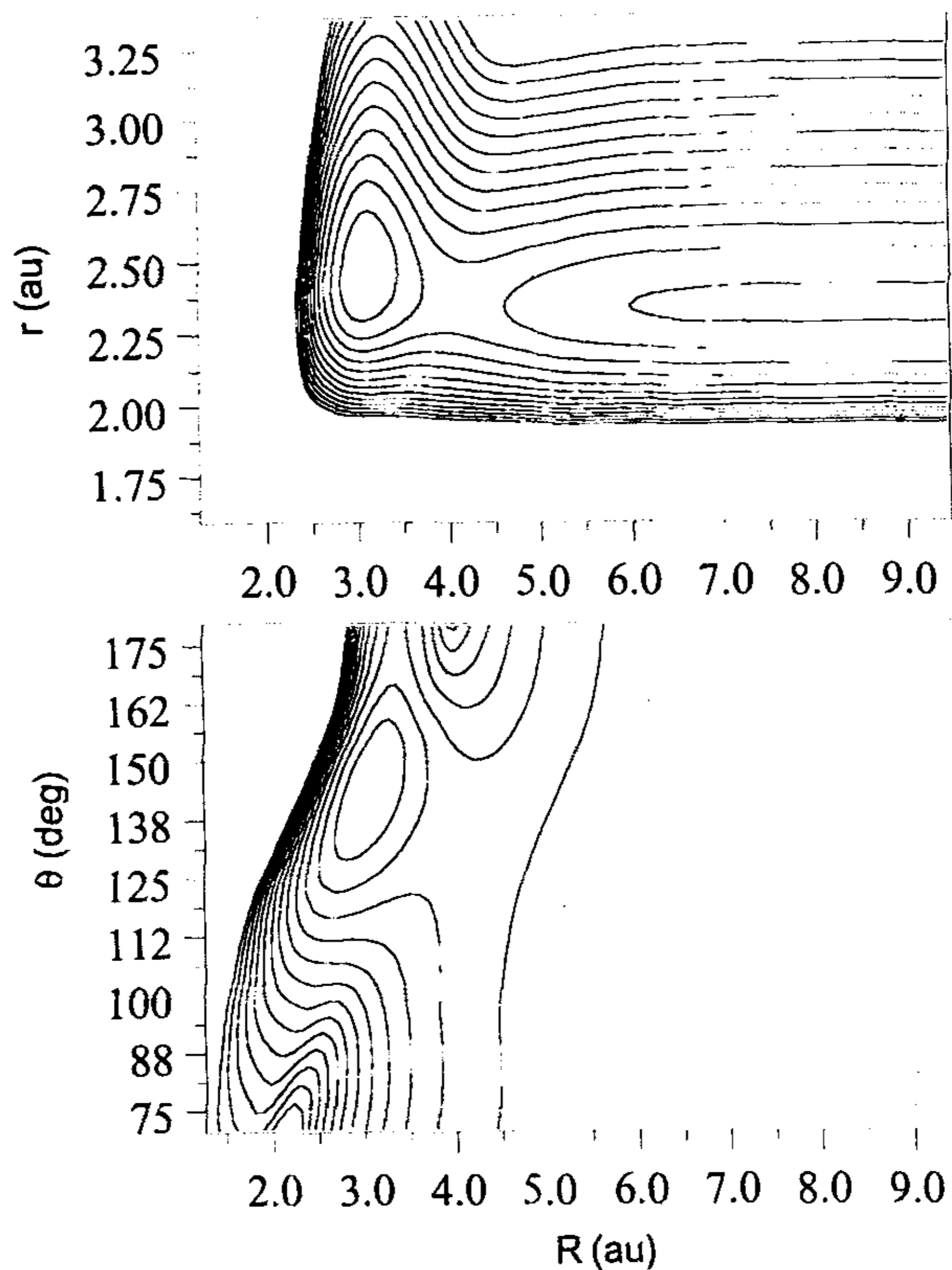


FIG 1. The  $1^1A''$  state potential energy surface of HCN in Jacobi coordinates. Upper panel: contours at  $\theta = 144.7^\circ$ . Lower panel: contours at  $r = 2.472 a_0$ .

高于 HCN 的 ZPE 能级  $2527 \text{ cm}^{-1}$ , 而 ZPE 能级在势能面最低点以上  $2510.7 \text{ cm}^{-1}$ , 势垒的高度与实验估计的预离解限  $2200 \text{ cm}^{-1}$  一致。H+CN 通道的最低点在 HCN 势能面平衡值以上  $1816 \text{ cm}^{-1}$ 。

如势能面所示, 在鞍点邻近的区域具有丰富的离解动力学的信息。比如, 鞍点的  $R_{\text{CN}}$  与 CN( $A^2\Pi$ ) 平衡键长 ( $R_{\text{CN}}^e = 1.233 \text{ \AA}$ ) 非常接近, 暗示我们如果离解是按照最低能量途径进行的话, 双原子 CN 产物的振动将不会有大的激发。另外一方面, 势能面也显示了角度坐标与离解坐标有很大的耦合, 这显然将影响 CN 的转动分布。

图 2 是固定 CN 距离的跃迁偶极矩的  $x$  分量, 在线性构型下, 当 CH 距离较短时,  $1^1A'$  具有  $1^1\Sigma^-$  对称性。而从基态电子态,  $1^1\Sigma^+$ , 的激发是跃迁禁阻的。如图所示, 跃迁偶极矩在这一区域为 0, 但随着分子的弯曲而迅速变大。因此在近线性构型下的跃迁偶极矩的大变化, 将对分子光谱有大的影响。另一方面, CH 距离变大, 则在线性构型下,  $1^1A'$  与  $1^1\Pi$  相关, 而此时的激发则是跃迁允许的。因此在线性构型时有一个  $1^1\Sigma^-/1^1\Pi$  的势能面交叉<sup>6</sup>, 图 1 中可以明显地看到这一点。势能面交叉点附近的电子态的突然改变, 使得线性构型时, 随  $R_{\text{CH}}$  增加偶极矩也有很大的变化。

## 2.4 预离解动力学

在动力学计算中, 我们使用复对称 SLP 方法。所有的激发都是从基态电子态上的一些振动能级上开始的。它们的本征函数用实对称 Lanczos 算法便可以得到, 然后与跃迁偶极矩相乘以得到  $|\Phi_k\rangle$ , 渐近波包 ( $g(R)$ ) 的中心在  $6.6 a_0$ , 其中  $\alpha = 0.33 a_0^{-2}$ , 和  $k_0 = 5.7 a_0^{-1}$ 。

体系的 Hamiltonian 在直积的离散变分表象<sup>64</sup> 中展开。55 个 sine-DVR 格点用于表达  $R [2.0, 9.5] a_0$  的范围; 20 个 PODVR 格点用于  $r [1.8, 3.1] a_0$ ; 最后角度坐标的范围是  $[0, 180^\circ]$ , 用 60 个 Gauss-Legendre DVR 格点。吸收势置于  $R_d =$



鞍点附近的投影的平方。与上图相比，转动激发被明显削弱了。当体系接近势垒的时候，显然鞍点对于 CN 的转动激发起限制作用。更有趣的是，势垒之外的渐近区的转动去激发的趋势，最终 CN 转动甚至比鞍点得到的能量更少。其它共振态也有同样的趋势。但我们这里的计算忽略了 HCN/DCN 的总角动量的影响，也使得与实验的定量比较变得困难。

## 2.5 小结

本章中，我们用 SLP(single Lanczos propagation)办法，研究了 HCN 与 DCN 的  $\alpha$  吸收谱带的预离解反应动力学。这一方法只要求一次 Lanczos 递推，便可以获得需要的动力学信息。我们的计算表明此吸收光谱以弯曲振动系列为主，终态的振动分布集中于基态振动，而转动分布与振动量子数密切相关，且鞍点附近的各向异性限制了 CN 转动激发。

### References:

- 1 M. N. R. Ashfold, M. T. Macpherson, and J. P. Simons, *Top. Curr. Chem.* 86, 3(1979).
- 2 G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 3, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, (Van Nostrand, Princeton, 1966).
- 3 G. Herzberg and K. K. Innes, *Can. J. Phys.* 35, 842(1957).
- 4 G. M. Schwenzler, S. V. O'Neil, H. F. Schaefer, C. P. Baskin, and C. F. Bender, *J. Chem. Phys.* 60, 2787(1974).
- 5 M. Peric, S. D. Peyerimhoff, and R. J. Buenker, *Can. J. Chem.* 55, 3664(1977).
- 6 M. Peric, H. Dohmann, S. D. Peyerimhoff, and R. J. Buenker, *Z. Phys. D* 5, 65(1987).
- 7 M. Peric, R. J. Buenker, and S. D. Peyerimhoff, *Mole. Phys.* 64, 843(1988).
- 8 G. J. Vazquez and H.-F. Gouyet, *Chem. Phys. Lett.* 57, 385(1978).
- 9 G. J. Vazquez and H.-F. Gouyet, *Chem. Phys. Lett.* 65, 515(1979).
- 10 P. Botschwina, M. Horn, M. Matuschewski, E. Schick, and P. Sebald, *J. Mole. Struct. (THEOCHEM)* 400, 119(1997).
- 11 E. S. Barbosa, R. McCarroll, T. Grozdanov, and P. Rosmus, *Euro. Phys. J. D* 10, 225(2000).

- 12 E. S. Barbosa, R. McCarroll, T. Grozdanov, and P. Rosmus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 3131(2000).
- 13 D. Xu, D. Xie, and H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* 345, 517(2001).
- 14 G. A. Bickel and K. K. Innes, *Can. J. Phys.* 62, 1763(1984).
- 15 Meenakshi, K. K. Innes, and G. A. Bickel, *Mole. Phys.* 68, 1179(1989).
- 16 Y.-C. Hsu, M. A. Smith, and S. C. Wallace, *Chem. Phys. Lett.* 111, 219(1984).
- 17 A. Meenakshi and K. K. Innes, *J. Chem. Phys.* 84, 6550(1986).
- 18 D. M. Jonas, X. Zhao, K. Yamanouchi, P. G. Green, G. W. Adamson, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* 92, 3988(1990).
- 19 R. Eng, T. Carrington, C. H. Dugan, S. V. Filseth, and C. M. Sadowski, *Chem. Phys.* 113, 119(1987).
- 20 A. Mele and H. Okabe, *J. Chem. Phys.* 51, 4798(1969).
- 21 G. A. West and M. J. Berry, *J. Chem. Phys.* 61, 4700(1974).
- 22 L. C. Lee, *J. Chem. Phys.* 72, 6414(1980).
- 23 C. R. Bucher and K. K. Lehmann, *Chem. Phys. Lett.* 294, 173(1998).
- 24 J. Guo, R. Eng, T. Carrington, and S. V. Filseth, *J. Chem. Phys.* 112, 8904(2000).
- 25 G. P. Morley, I. R. Lambert, M. N. R. Ashfold, K. N. Rosser, and C. M. Western, *J. Chem. Phys.* 97, 3157(1992).
- 26 P. A. Cook, S. R. Langford, M. N. R. Ashfold, and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.* 113, 994(2000).
- 27 R. Chen and H. Guo, *J. Chem. Phys.* 111, 9944(1999).
- 28 R. Chen and H. Guo, *J. Chem. Phys.* 114, 1467(2001).
- 29 S. Li, G. Li, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* 115, 9637(2001).
- 30 C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 45, 255(1950).
- 31 G. Jolicard and E. J. Austin, *Chem. Phys. Lett.* 121, 106(1985).
- 32 R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- 33 N. Moiseyev, P. R. Certain, and F. Weinhold, *Mole. Phys.* 36, 1613(1978).
- 34 D. J. Tannor and D. E. Weeks, *J. Chem. Phys.* 98, 3884(1993).

- 35 D. J. Kouri, Y. Huang, W. Zhu, and D. K. Hoffman, *J. Chem. Phys.* 100, 3662(1994).
- 36 J. Z. H. Zhang, *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*, (World Scientific, Singapore, 1999).
- 37 S. K. Gray and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* 108, 950(1998).
- 38 R. E. Wyatt, *Adv. Chem. Phys.* 53, 231(1989).
- 39 D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* 95, 4927(1991).
- 40 V. A. Mandelshtam, *J. Chem. Phys.* 108, 9999(1998).
- 41 H. O. Karlsson and O. Goscinski, *J. Phys. Chem.* 105A, 2599(2001).
- 42 J. K. Cullum and R. A. Willoughby, *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, (Birkhauser, Boston, 1985).
- 43 J. Cullum, W. Kerner, and R. Willoughby, *Comp. Phys. Comm.* 53, 19(1989).
- 44 M. R. Wall and D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* 102, 8011(1995).
- 45 V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* 106, 5085(1997).
- 46 D. Xie, R. Chen, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* 112, 5263(2000).
- 47 R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* 92, 2087(1988).
- 48 H. Tal-Ezer and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* 81, 3967(1984).
- 49 Y. Huang, D. J. Kouri, and D. K. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* 225, 37(1994).
- 50 W. Zhu, Y. Huang, D. J. Kouri, M. Arnold, and D. K. Hoffman, *Phys. Rev. Lett.* 72, 1310(1994).
- 51 R. Chen and H. Guo, *J. Chem. Phys.* 105, 3569(1996).
- 52 V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* 103, 2903(1995).
- 53 V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* 102, 7390(1995).
- 54 Y. Huang, S. S. Iyengar, D. J. Kouri, and D. K. Hoffman, *J. Chem. Phys.* 105, 927(1996).
- 55 H. Guo, *J. Chem. Phys.* 108, 2466(1998).
- 56 H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* 289, 396(1998).
- 57 H. Guo and T. Seideman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1265(1999).
- 58 R. Chen and H. Guo, *J. Comput. Phys.* 136, 494(1997).
- 59 H. Zhang and S. C. Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 2282(2001).
- 60 H. Zhang and S. C. Smith, *J. Chem. Phys.* 115, 5751(2001).

- 61 H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **LXIX**, 1(1987).
- 62 T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007(1989).
- 63 MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner and P.J. Knowles with contributions from R. D. Amos, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan et al.
- 64 J. C. Light and T. Carrington, *Adv. Chem. Phys.* **114**, 263(2000).

### 第三章 HCN/DCN 在 $\alpha$ 与 $\beta$ 吸收谱带上的预离解:

#### 费米共振对光谱和动力学的影响

##### 3.1 前言

第一次完整的研究 HCN 与 DCN 的吸收谱是在 50 年前由 Herzberg 和 Innes<sup>1</sup> 完成的。吸收谱带起始于  $52300\text{cm}^{-1}$ ，由一系列弱的但却很好分辨的振动态组成，它们被指认为  $\alpha$  吸收谱。他们将  $\alpha$  吸收谱带指认为由线性基态 ( $\tilde{X}^1\Sigma^+$  或  $1^1A'$ ) 到一个具有  $1^1A''$  对称性的电子激发态的跃迁。振动系列被指认为纯弯曲泛频和 CN 伸缩振动组成的弯曲振动。吸收谱上长的弯曲振动系列表明跃迁是由线性到弯曲构型的跃迁。在对吸收谱的转动分析的基础上， $1^1A''$  态的平衡构型被确定为  $R_{\text{CH}} = 1.143 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{CN}} = 1.296 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 125^\circ$ 。随着能量升高，吸收峰逐渐变宽。在  $\sim 55900\text{cm}^{-1}$  以上，清晰的转动能级的结构已不可观测，表明预离解逐渐加强，而最终使 H-CN 键断裂。

而对于 DCN，在相同能量范围内，其吸收谱则更为复杂。除  $\alpha$  吸收谱外，有一些在  $\sim 56800 \text{ cm}^{-1}$  以上的态，不能被拟合为 Dunham 的表达式，因为拟合将造成不合理的非谐常数。Herzberg 和 Innes 因此将这些态指认为另一个吸收谱， $\beta$  谱<sup>1</sup>。由于  $\Delta K \neq 0$  的转动选律，使得对应于  $\beta$  谱的电子态仍然具有  $1^1A''$  对称性。于是他们便认为有另一个能量更高的  $1^1A''$  电子态存在于这一能量区间。有趣的是，DCN 的峰比 HCN 更尖锐，表明 DCN 的预离解更慢， $\sim 57200\text{cm}^{-1}$  以上光谱全部发散。

对于将  $1^1A'' \leftarrow 1^1A'(^1\Sigma^+)$  指认为  $\alpha$  吸收光谱，已经由许多从头算计算所证明<sup>2-7</sup>。 $1^1A''$  是由线性  $^1\Sigma^-$  态在弯曲构型时导出，它的平衡构型和基频的从头算结果与实验吻合得很好<sup>6,8-10</sup>，如，Botschweina<sup>8</sup> 等得到的  $1^1A''$  态的平衡构型

为  $R_{\text{CH}} = 1.143 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{CN}} = 1.296 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 125^\circ$ , 与实验值非常接近。最近的基于三维势能面的动力学研究能够半定量地计算预离解共振态的位置及其寿命<sup>9-12</sup>。另外我们还计算了  $1^1 A''$  态的 CN 产物的内态分布<sup>10</sup>。

$\beta$  吸收谱的指认迄今未有明确的结论。在  $1^1 A''$  态的附近, 另一个具有  $1^1 A''$  对称性的电子态的存在为不少理论计算所质疑<sup>2,5</sup>。这些计算表明  $2^1 A''$  电子态 (由线性  $1^1 \Delta$  电子态导出) 处于比  $\beta$  吸收谱更高的能量区域, 而且具有线性平衡构型。由此, 它不可能与  $\beta$  吸收谱有关。另外一种考虑是  $2^1 A'$  电子态的贡献, 这是基于一维势能面上的某些振动光谱强度计算所得出的<sup>2,5-7</sup>。

这些由理论计算所提出的问题也促使 Innes 等人<sup>13-15</sup> 做进一步的同位素实验以及对  $\beta$  谱进行重新指认。他们认为  $\Delta K \neq 0$  的选律已经排除了  $1^1 A'$  对称性电子态的可能性。从而将其指认为  $1^1 A''$  电子态上与 C-D 伸缩有关的弯曲系列的贡献。但是在他们拟合中, C-D 的谐频率为  $2455 \text{ cm}^{-1}$ , 比最近的高级别从头算的结果  $1921 \text{ cm}^{-1}$  高得太多, 这使得 Botschwina 反对这一指认<sup>8</sup>。Botschwina 的结果与随后的从头算结果一致<sup>7,12</sup>。至此, 关于  $\beta$  吸收光谱的指认仍然没有一致的观点。

本章, 我们将解决这一矛盾。首先必须注意的是, 将  $\beta$  吸收光谱指认为  $1^1 A''$  电子态的困难是, 当我们将其拟合到 Dunham 形式的时候, 必然产生大的不合理的非谐常数。另一方面, 由于  $\Delta K \neq 0$  的转动能级的选律, 使我们很难将其指认为  $2^1 A'$  电子态, 因为  $\Delta K \neq 0$  只可能是跃迁到  $1^1 A''$  产生的。原来的理论计算将  $\beta$  谱指认为  $2^1 A' \leftarrow \tilde{X}^1 \Sigma$  的跃迁显然与  $\Delta K \neq 0$  的选律不符, 这一观点事实上受到势能面的一维剖面的误导。要全面解决这一问题, 对于  $1^1 A''$  和  $2^1 A'$  必须有三维势能面以及相应的跃迁偶极矩。尽管对于  $1^1 A''$  的势能面已有详细报道

<sup>10,12</sup>, 但对于  $2^1A'$  态, 其势能面和跃迁偶极矩并没有三维理论计算。本章我们基于高级别从头算, 得到了一个三维势能面及跃迁偶极矩。另外用有效的递推量子力学算法得到了这两个电子激发态的动力学信息。

### 3.2 理论方法

$J=0$  的 Hamiltonian 在 Jacobi 坐标下写为:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left( \frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) \hat{j}^2 + V(R, r, \theta) \quad (1)$$

其中,  $r$ ,  $R$  和  $\theta$  分别是 C-N 的距离, H 原子到 CN 质心的距离, 以及二者的夹角;  $\hat{j}$  是 CN 的角动量算子;  $\mu_R$  和  $\mu_r$  是相应的约化质量,  $V$  是激发态势能面。

在我们最近的工作中<sup>10</sup>, 我们使用了 Lanczos 算法<sup>16</sup> 计算了 HCN 和 DCN 在  $1^1A''$  态上的微分及积分截面。由于光谱以极窄的共振态为主, Lanczos 算法极适合于这类情形。然而如果共振态宽度较宽, 则 Lanczos 的收敛性问题将不易解决。本章我们用另一种递推算法, Chebyshev 传播子, 它特别适合处理宽的共振态。

Chebyshev 算法是建立于将 Hamiltonian 用 Chebyshev 多项式展开基础上的,<sup>17-23</sup>

$$F(\hat{H}) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k T_k(\hat{H}), \quad (2)$$

$\hat{H}$  假设已经被标度到  $[-1, 1]$ , 并且  $T_k(\hat{H}) \equiv \cos k\hat{\Theta}$ ,  $\hat{\Theta} \equiv \arccos \hat{H}$ , 从而可以认为是在 Chebyshev 阶( $k$ )空间中的余弦型<sup>24,25</sup> 传播子, 而  $k$  也可以看成是有效时间。与时间和能量共轭关系类似, 可以直接使用现有的基于时间递推的方法<sup>26</sup>。对于(2)的特殊形式, 如以角度标记的谱密度算子:

$$\delta(E - \hat{H}) = \frac{1}{\pi \sin \theta} \sum_{k=0}^{\infty} (2 - \delta_{k0}) \cos k\theta \cos k\hat{\Theta}, \quad (3)$$

其中  $\theta \equiv \arccos E$ 。仿照 Heller 的时间自相关函数表达式, 光分解总吸收截面

可以由 Chebyshev 阶空间中自相关函数的 Fourier 变换得到<sup>27</sup>:

$$\begin{aligned}\sigma(E) &\propto \omega \langle \Phi_g | \delta(E - \hat{H}) | \Phi_g \rangle \\ &= \frac{\omega}{\pi \sin \theta} \sum_{k=0}^{\infty} (2 - \delta_{k0}) \cos k\theta C_k.\end{aligned}\quad (4)$$

这里, 自相关函数  $C_k \equiv \langle \Phi_g | T_k(\hat{H}) | T_k(\hat{H}) | \Phi_g \rangle$ ,  $E = E_i^g + \omega$  ( $\omega$  为光子频率),  $\Phi_g$  是跃迁偶极矩与基态波函数的乘积:  $\Phi_g = \mu_{eg} \phi_i^g$  ( $\hat{H}_g \phi_i^g = E_i^g \phi_i^g$ )。实际计算中, (4)式的加和在  $C_k$  接近于 0 处截断。

微分吸收截面, 或者产物的振转分布, 也可以由 Chebyshev cross-相关函数 ( $C_k^{vj} \equiv \langle \eta_{vj}^- | T_k(\hat{H}) | \Phi_g \rangle$ ) 的 Fourier 变换得到:

$$\begin{aligned}\sum_{vj}(E) &\propto \omega \left| \frac{1}{a_{vj}(E)} \langle \eta_{vj}^- | G^+(E - \hat{H}) | \Phi_g \rangle \right|^2 \\ &= \omega \left| \frac{1}{ia_{vj}(E) \sin \theta} \sum_{k=0}^{\infty} (2 - \delta_{k0}) e^{ik\theta} C_k^{vj} \right|^2,\end{aligned}\quad (5)$$

这里, 出射波包  $\eta_{vj}^-$  ( $vj$  为内态量子数) 置于离解渐近区,  $a_{vj}$  为能量处于  $E$  处的波包振幅<sup>28,29</sup>。吸收截面的形式与含时的情形是很接近的<sup>28</sup>。

计算中, 每一步递推都将计算 Chebyshev 态 ( $\psi_k = T_k(\hat{H})\psi_0$ ), 并同时计算其与预先给定的态 ( $\Phi_g$  和  $\eta_{vj}^-$ ) 的内积, 即相关函数。本文采用修正的 Chebyshev 递推<sup>21,22</sup> 以使波包在边界时不反射:

$$\psi_{k+1}^d = d(2\hat{H}\psi_k^d - d\psi_{k-1}^d), \quad k \geq 1 \quad (6)$$

这里  $\psi_0^d = \Phi_g$  和  $\psi_1^d = d\hat{H}\Phi_g$ 。阻尼因子( $d$ )置于靠  $R$  边缘的地方, 从而使出射波包的边界条件得到满足。本文中当  $R \geq R_d$ , 则  $d(R) = 2[1 + e^{\alpha(R-R_d)}]^{-1}$ ; 而  $R < R_d$  时,  $d(R)=1$ 。显然 Chebyshev 递推可以在实空间中进行。



尽管 Chebyshev 和 Lanczos 都是基于 Krylov 空间的方法，它们的收敛性的特点却不同。Chebyshev 本质上仍然是一种变换方法，必将受到测不准原理的限制。换句话说，能量的分辨率与递推步长成反比。于是它适合于快速反应过程，如  $2^1A'$  的光分解过程。过去通过过滤对角化 (filter diagonalization)<sup>30,31</sup> 方法获得超过测不准原理的光谱分辨率。另一方面，Lanczos 算法<sup>10,16</sup> 依靠整个本征谱的解析程度。对于能量较低的或者窄的共振态，Lanczos 比 Chebyshev 更快达到收敛，甚至比 LSFD (Low-storage filter-diagonalization)<sup>32,33</sup> 快。

### 3.3 势能面和跃迁偶极矩

$1^1A''$  电子态的势能面已有详细讨论<sup>10,12</sup>，本章我们集中讨论  $2^1A'$  态势能面。所有的计算都是用 MOLPRO<sup>34</sup> 程序完成的。计算方法是内收缩多参考组态相互作用，并加上 Davidson 修正 (icMRCI+Q)<sup>35</sup>。参考波函数由态平均 CASSCF 方法得到的自然轨道组成，其中对于  $1^1A'$ ,  $1^1A''$ ，和  $2^1A'$  采用相同的权重，并且包括分子所有的活化价轨道 (2548 和 2744 个组态函数分别对于  $1^1A''$  和  $1^1A'$  对称性)。基组选为 aug-cc-pVTZ<sup>36</sup> (总共 115 个收缩 Gauss 基函数)，所有的计算都在  $C_s$  对称性构型下完成。

内坐标下，非均匀分布的直积格点用于从头算计算：C-H 坐标有 17 个点 (1.23, 1.53, 1.83, 2.03, 2.23, 2.43, 2.63, 2.83, 3.03, 3.23, 3.73, 4.23, 4.73, 5.23, 6.50, 8.50, 11.5)  $a_0$ ；CN 坐标有 9 个点 (1.58, 1.98, 2.13, 2.28, 2.38, 2.48, 2.68, 2.88, 3.38)  $a_0$ ；角度由  $40^\circ$  到  $180^\circ$  共 12 个点 ( $40^\circ, 50^\circ, 60^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ, 130^\circ, 140^\circ, 160^\circ, 180^\circ$ )，总计 1836 个点。在小角度区域，势能面能量很高，且不易收敛，由于它们对于动力学的计算并不重要。最后三维样条插值用于得到势能面上各格点之间的值。对于跃迁偶极矩，我们采用相同的策略，但选用更密的点。

图 1 是 Jacobi 坐标下  $2^1A'$  的势能面。图 1 中上图显示离解坐标上有一个势

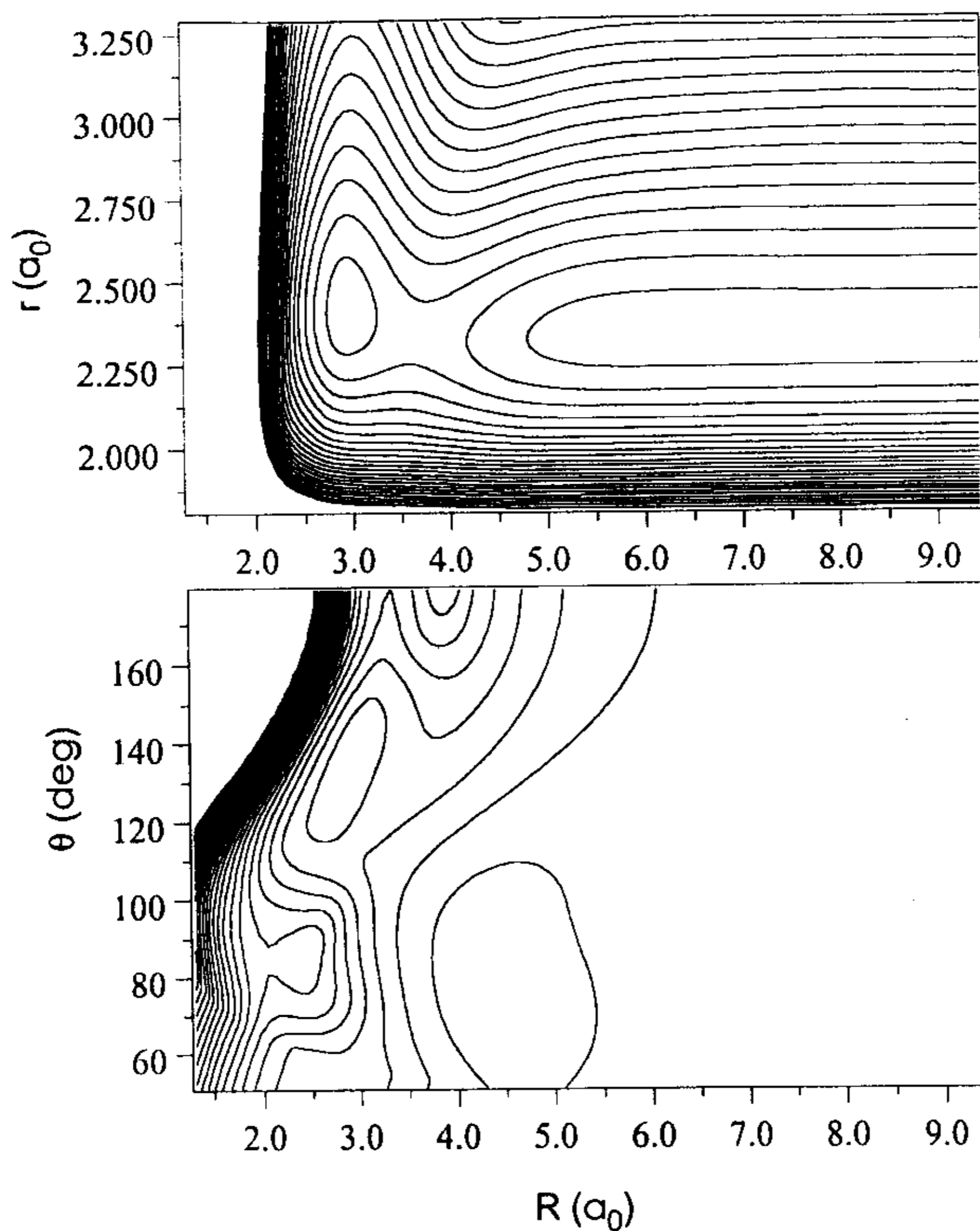


Figure 1. contour plots of the  $2^1A'$  PES of HCN in Jacobi coordinates. Upper and lower panels are cuts of the PES at  $\theta = 138^\circ$  and  $r = 2.418 a_0$ , respectively, which correspond to the HCN minimum. The contour interval is 0.01 hartree.

垒，是由 $1^1\Pi$ 与 $1^1\Delta$ 电子态势能面交叉所致。在C-N的振动坐标上，鞍点与离解渐近区的CN平衡距离几乎一致，表明对于振动自由度，终态与离解坐标的

相互作用非常弱。 $2^1A'$  电子态势能面的形状与  $1^1A''$  非常相似, 尽管后者的势阱更深。

然而, 在角度方向上,  $2^1A'$  的形状则大不相同。如图 1 中下图所示, 靠近线性时势能面由  $1^1\Pi/1^1\Delta$  的 conical 交叉所控制。在弯曲坐标上有两个势能面的极小点, 第一个相当浅, 处于  $R_{CH}=1.130 \text{ \AA}$ ,  $R_{CN}=1.286 \text{ \AA}$ ,  $\gamma=114.3^\circ$ 。我们的结果与以前的理论计算很接近 ( $R_{CH}=1.130 \text{ \AA}$ ,  $R_{CN}=1.297 \text{ \AA}$ ,  $\gamma=112^\circ$ )<sup>6</sup>, 它在离解限以上  $0.266\text{eV}$ , 而势垒的高度为  $0.167\text{eV}$ 。势阱的深度比  $1^1A''$  ( $0.625\text{eV}$ ) 小了很多<sup>10</sup>, 显然它不支持有长寿命的共振态存在。鞍点在  $R_{CH}=1.391 \text{ \AA}$ ,  $R_{CN}=1.257 \text{ \AA}$ ,  $\gamma=89.4^\circ$ , 与平衡值大概有  $25^\circ$  的偏差。

第二个势阱对应于 HNC 异构体, 在  $R_{CH}=2.477 \text{ \AA}$ ,  $R_{CN}=1.217 \text{ \AA}$ ,  $\gamma=60.74^\circ$ , 这在以前的理论和实验中从未有所报道。有趣的是它非常深, 在离解限以下  $0.496\text{eV}$ , 并且比 HCN 极小点低  $0.771\text{eV}$ 。然而由线性基态的光子激发, 不会

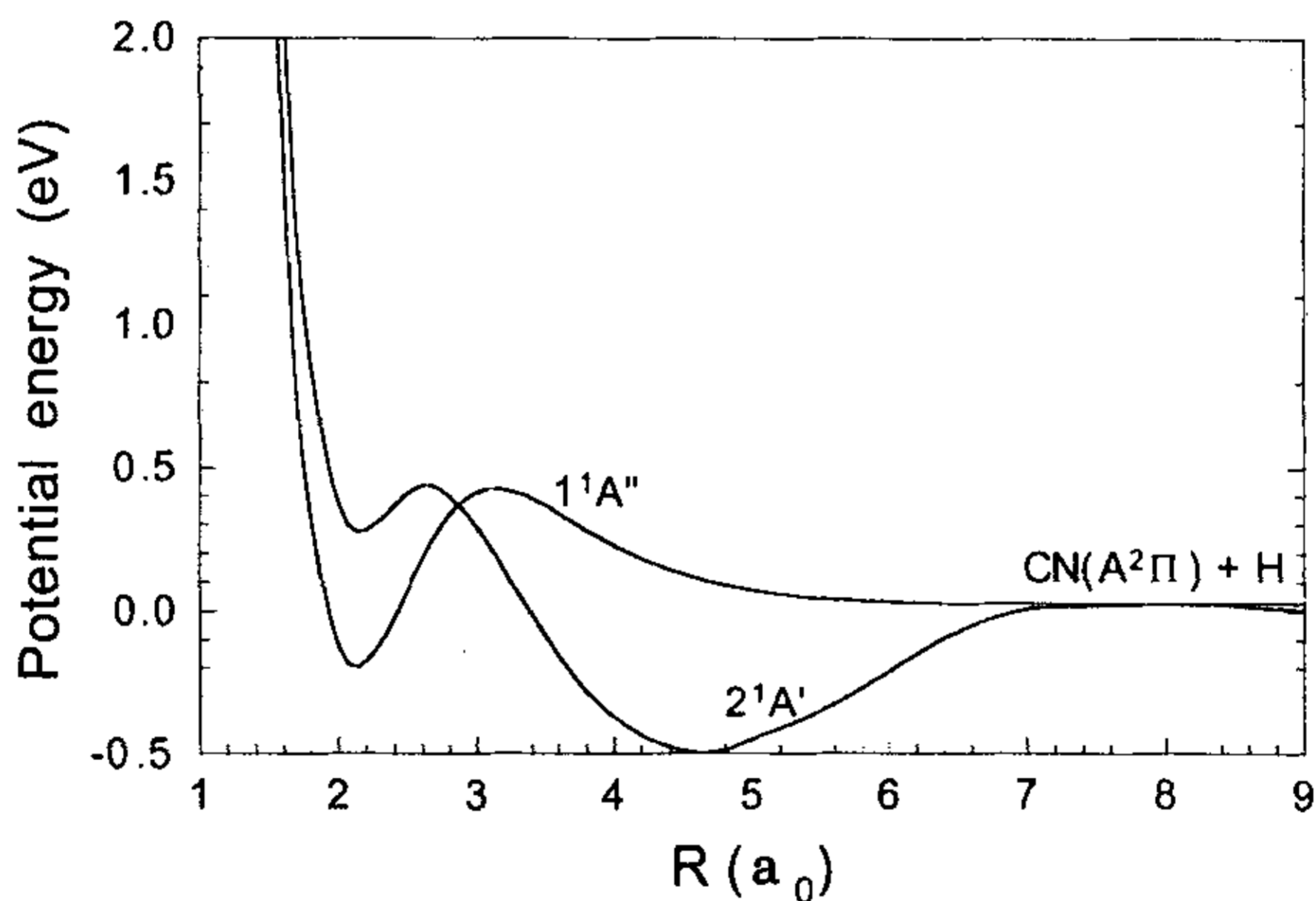


Figure 2. Minimal energy paths of the  $2^1A'$  and  $1^1A''$  PESs along the dissociation coordinate (R).

产生 HNC 异构体。2<sup>1</sup>A' 的两个极小点可以由图 2 的最低能量途径看出。

由基态 1<sup>1</sup>A' 到 2<sup>1</sup>A' 态的跃迁为平行跃迁，偶极矩在分子平面 (yz) 上有两个分量。在线性构型下，2<sup>1</sup>A' 电子态在小的  $R_{\text{CH}}$  时具有  ${}^1\Delta$  对称性，对于基态

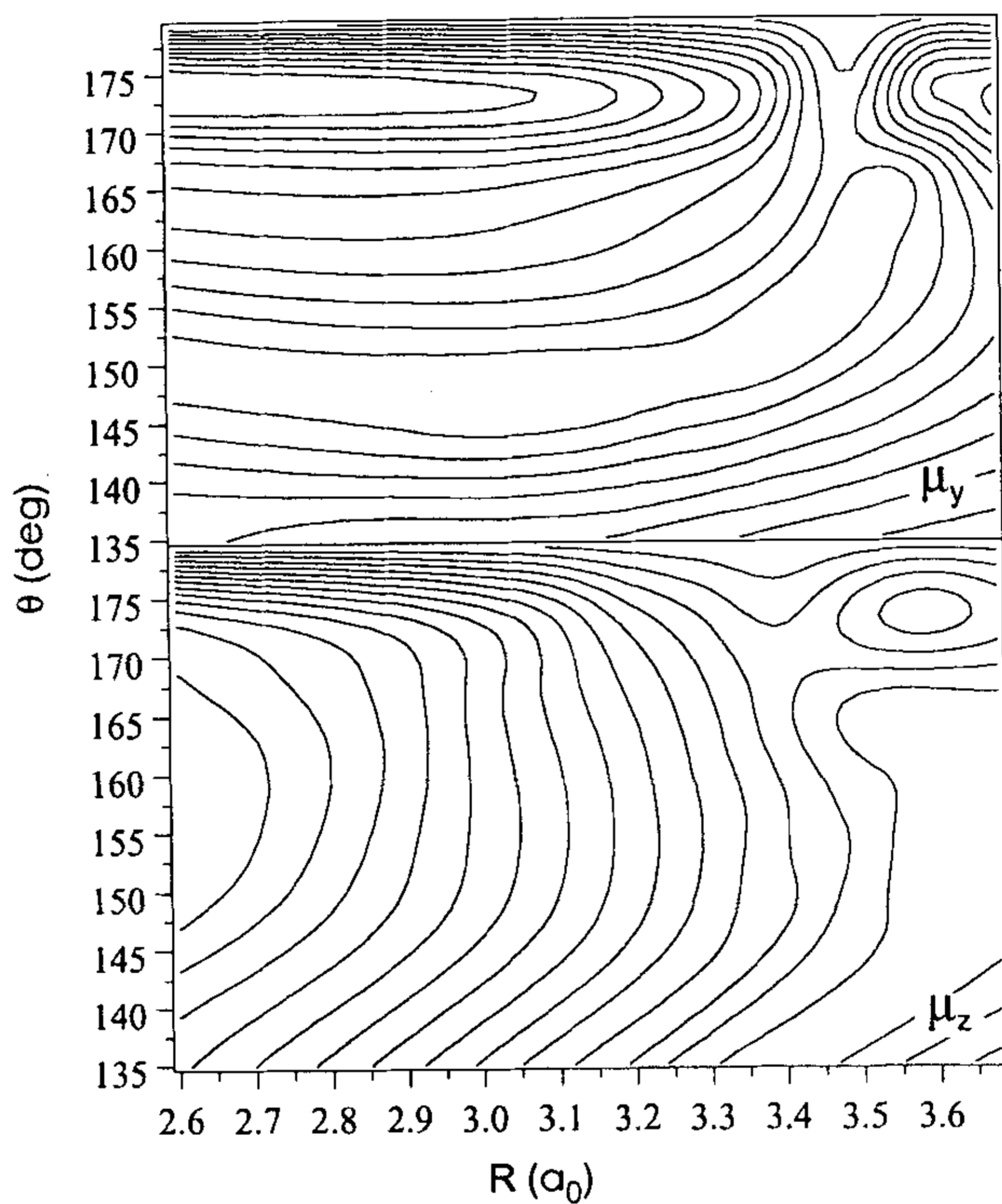


Figure 3. Contour plots of the y- and z- components of the transition dipole in Jacobi coordinates at  $r = 2.18 \alpha_0$ , which is the C-N equilibrium of the ground electronic state. The contour interval is 0.03 au.

( ${}^1\Sigma^+$ ) 电子态为跃迁禁阻的。然而当  $R_{\text{CH}}$  较大时, 跃迁为允许的, 此时的  $2^1A'$  具有  ${}^1\Pi$  对称性。对于在  $2^1A'$  吸收光谱红外区的离解, 由于激发靠近基态平衡构型 ( $R_{\text{CH}} = 1.065 \text{ \AA}$ ), 从而是禁阻的, 但是对于弯曲构型时, 跃迁是可以的。这与  $1^1A''$  电子态的情形类似, 它是由  ${}^1\Sigma^- / {}^1\Pi$  的势能面交叉所控制的。 $2^1A' \leftarrow 1^1A'$  的跃迁偶极矩面画于图 3。

### 3.4 光分解动力学

数值计算中, 激发态 Hamiltonian 由离散变分表象<sup>37</sup> 格点离散化。对于  $R[1.7, 9.5] a_0$  和  $r[1.8, 3.3] a_0$  分别用 80 和 30 个 sine-DVR 格点<sup>38</sup> 表示, 而角度部分用 70 个 Gauss-Legendre 格点描述  $[0, 180^\circ]$  的范围。尽管我们可以用一组更小的基函数, 但更大的格点对于最后的投影是很重要的。Chebyshev 递推中, Hamiltonian 被约化为  $[-1, 1]$ ,  $\hat{H}_{\text{scale}} = (\hat{H} - H^+) / H^-$ , 其中  $H^\pm = (H_{\text{max}} \pm H_{\text{min}}) / 2$ , 阻尼函数置于  $R_d = 8.3 a_0$ 。

#### 3.4.1 吸收光谱

为利于比较,  $1^1A''$  和  $2^1A'$  的吸收光谱一起计算。初始态由实对称 Lanczos 算法得到, 基态势能面是最近的一个基于从头算的势能面<sup>8</sup>, 并考虑基态振动态的跃迁。由于忽略了总体转动角动量,  $2^1A' \leftarrow 1^1A'$  的吸收光谱简单地假设为  $y, z$  分量的加和。

图 4 中上图为 HCN 的  $1^1A''$  和  $2^1A'$  的吸收光谱, 能量的零点选为  $1^1A''$  的基态振动能级。如图所示, 低能量时,  $1^1A''$  的吸收光谱是由尖锐的共振态为主, 与我们以前用不同方法得到的光谱吻合<sup>10,12</sup>, 也与 Herzberg 和 Innes 的实验一致。由于共振态宽度很窄, 相应的 Chebyshev 递推进行了 60000 步。此时得到的光谱足够此处的讨论, 但对于一些较低能量的共振态却不足以完全解析。共

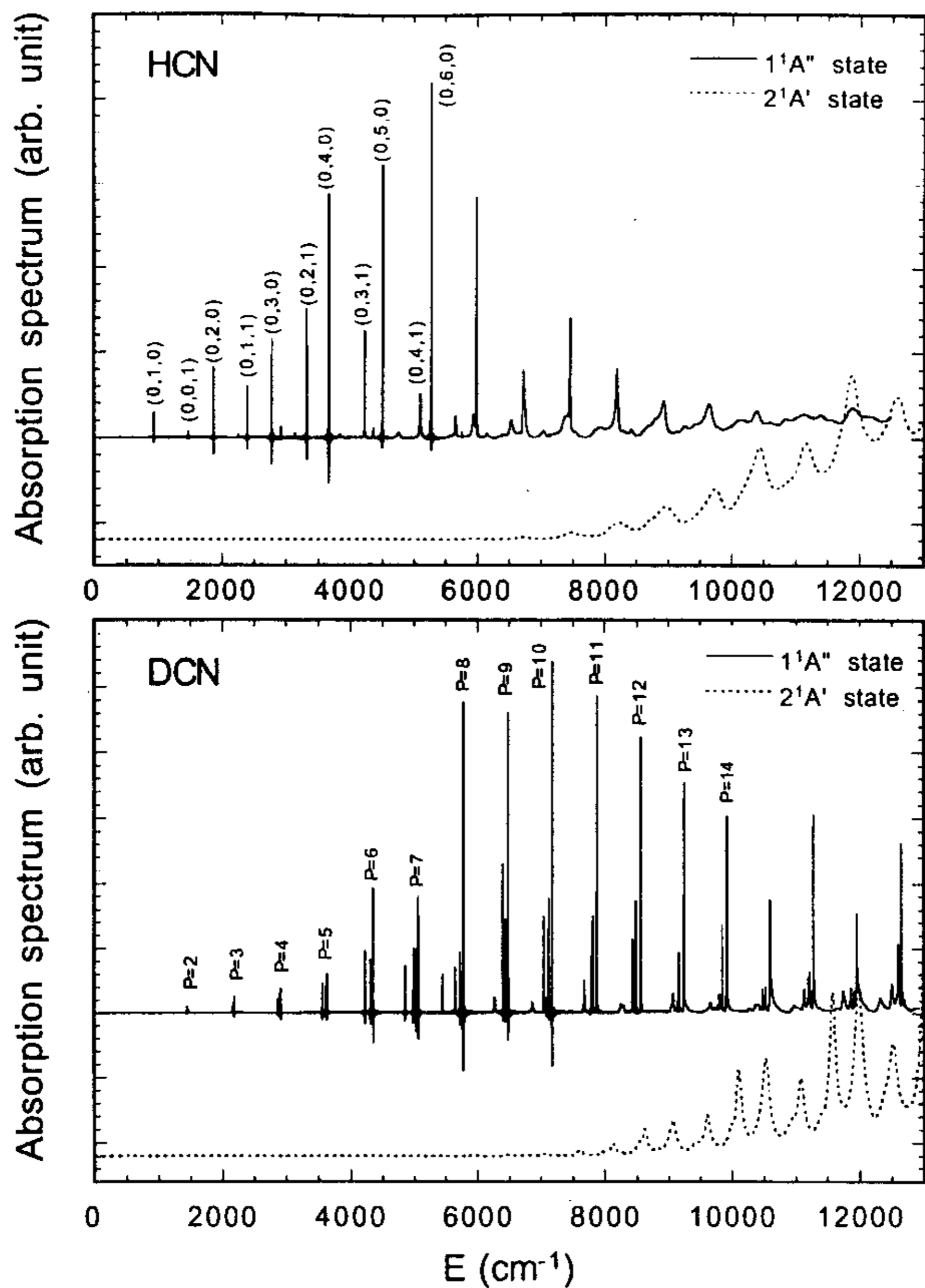


Figure 4. Calculated HCN and DCN absorption spectra for the  $1^1A'' \leftarrow 1^1A'$  and  $2^1A' \leftarrow 1^1A'$  transitions.

振态的指认由三个振动量子数组成( $n_1, n_2, n_3$ ), 分别对应于 C-H 伸缩振动,

H-C-N 弯曲振动, 以及 C-N 伸缩振动。这里的指认可以明显看出存在 $(0, n_2, 0)$ 和 $(0, n_2, 1)$ 两个系列。6000 $\text{cm}^{-1}$ 以上, 由于强的预离解性, 振动峰迅速变得很宽, 处于这个能量范围的光谱并没有在我们以前的计算中报道<sup>10</sup>, 由于 Lanczos 算法的收敛性问题。

HCN 的 $2^1A'$ 态的吸收谱由一组很宽的峰组成, 其宽度大约在数百波数的级别, 寿命也在几十飞秒左右, 如此宽的峰使得转动分析不可能进行。大约 8000 步 Chebyshev 递推足以收敛, 由于没有尖锐的峰, 表明 $2^1A'$ 并不支持任何束缚态或者长寿命的共振态。

DCN 的吸收光谱在图 4 中的下图。正如我们以前的工作所指出的, 对于 $1^1A''$ 态, DCN 的吸收光谱由规则的簇光谱组成, 这与 HCN 有很大的区别。簇之间的距离为 700 $\text{cm}^{-1}$ , 与弯曲频率大致相同。在我们以前的工作中<sup>10</sup>, 低能量的共振态已经全部用三个振动量子数 $(n_1, n_2, n_3)$ 得到指认。由此图, 我们可以看出光谱的特点之一是弯曲振动基频 $(\nu_2=726\text{cm}^{-1})$ 大约是 CN 伸缩振动基频 $(\nu_3=1463\text{cm}^{-1})$ 的一半。确实我们从本征函数的形状发现了 2:1 的 Fermi 共振的证据。图 4 中, 每一个簇因此用 polyad 量子数<sup>39</sup>指认:  $P = n_2 + 2n_3$ 。

有趣的是, Herzberg 和 Innes 的实验光谱也有类似的性质<sup>1</sup>。如图 4 所示, 峰的发散性随着能量增加而增大, 然而与 HCN 相近的能量相比其宽度更窄, 表明离解得更慢。这与实验一致<sup>1</sup>, 可以归结为同位素效应所致。

DCN 的 $2^1A'$ 光谱与 HCN 类似, 并无尖锐的峰出现, 相当浅的势阱是其主要原因。尽管它们较相当能量的 HCN 吸收峰更窄, 但其寿命仍然极短, 而无法探测。

很宽但却清晰可辨的 HCN 与 DCN 的 $2^1A'$ 的吸收光谱, 可以认为是部分波包在激发态势能面上 recurrence 的结果。图 5 是在跃迁之后, 两个 Jacobi 坐标下波包的轨迹。由于激发,  $2^1A'$ 势能面对波包在 C-N 及 H/D-C 键上都有力矩

的作用，从而二者都在激发后变长。然而波包的初始运动并没有导致离解，虽然能量高于势垒很多。相反，波包被势垒反弹，而重新进入 Franck-Condon 区域。之后能量逐渐由 C-N 振动模式流向离解坐标，从而离解。初始的波包反复造成间隔为  $1500\text{cm}^{-1}$  的吸收峰系列，可以认为是 C-N 的伸缩激发。除了 C-N 振动的波包 recurrence 之外，图 5 的自相关函数还有振动模式的 recurrence 存在，其周期更长，因此对应于弯曲振动。事实上，图 4 中部分的吸收峰是可以指认的，例如 DCN 光谱中， $8623\text{cm}^{-1}$  的峰可以指认为(0,10,0)，而紧接的两个吸收峰( $9064$  和  $9608\text{cm}^{-1}$ )则分别指认为(0,8,1)和(0,9,1)。HCN 的指认则受到 C-H 和 C-N 振动的非常强的 Fermi 共振的影响而不易指认，这将在下面讨论。

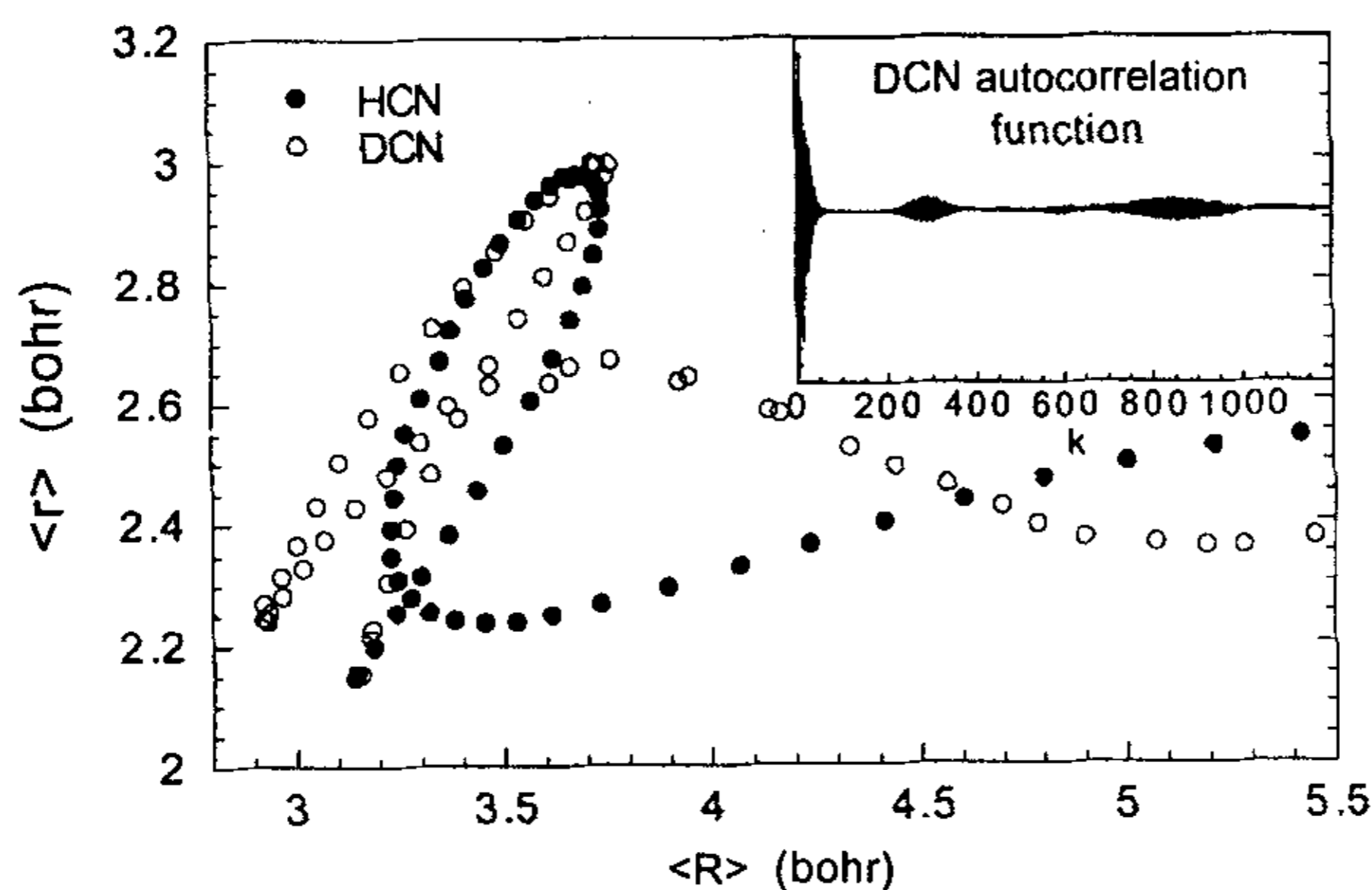


Figure 5. Trajectories of the excited state wave packet immediately after the excitation. The DCN autocorrelation function is given in the insert.

### 3.4.2 $\beta$ 吸收光谱的指认

显然由图 4 中的 DCN 的吸收谱，我们不可能将 DCN 的  $\beta$  吸收谱指认为  $2^1A'$  电子态，因为实验上， $\beta$  谱具有很好解析的转动光谱<sup>1</sup>。在 Peric 等人的理



论计算中<sup>6</sup>，他们通过截取三个振动坐标的一维势能曲线而认为 HCN 的  $2^1A'$  势能面有很深的势阱。尽管我们的势能面在相同的势能面截断上与他们一致，然而在三维结构上形状则完全不一样。如此前所讨论  $2^1A'$  势阱对于 HCN 异构体来说非常浅，其深度(0.167eV)大约为 Peric 等(0.434eV)的三分之一。此差异是由鞍点的角度( $\gamma \sim 90^\circ$ )与平衡构型( $\gamma \sim 114^\circ$ )相去甚远所致，而 Peric 等人并没有考虑到这一点<sup>6,7</sup>。的确，由三维势能面所得到的吸收光谱清楚地表明 HCN 和 DCN 有很强的预离解。这一结果使我们不能将  $\beta$  谱指认为  $2^1A'$  态。此外  $\Delta K \neq 0$  的转动选律也毫无疑问地指出  $\beta$  谱对应于  $^1A''$  对称性，而非  $^1A'$  对称性的电子激发态<sup>1</sup>。

既然  $2^1A'$  态已不可能，我们则需重新对 DCN 的  $^1A''$  的吸收光谱做完整的分析。图 6 中将计算的三个 ( $P = 6, 8, 10$ ) polyad 光谱与 Herzberg 和 Innes 的实验光谱在相同的能量范围内进行比较，两个光谱的峰均用三个振动量子数标记。需要强调的是，基于以下两个理由我们不能要求实验与理论光谱能够定量比较，其一，基组误差以及从头算中忽略高阶激发可能导致数十波数的误差；其二，由于实验光谱为  $\Delta J = 1$ ，而我们此处的计算忽略了所有转动的影响。尽管如此，我们可以定性地讨论二者的相似之处。

理论与实验光谱惊人的相似之处在于每一个 polyad 内的峰的数目相同。例如，对于  $P = 6$  和 8，分别有 4 和 5 条能级存在，对于  $P = 10$ ，实验与理论光谱都没有发现了 polyad 的第一条能级(0,10,0)，这显然是因为其有很强的预离解性。而(0,0,5)在理论计算中非常弱，实验中也没有观测到。此外光谱特征及相对强度也很接近，尽管其量化结果不易得到，在其它的 polyad 中也有类似的情形。理论上讲，polyad 的振动能级的数目由 polyad 的量子数决定。例如  $P = 6$  的 polyad 包含(0,6,0)，(0,4,1)，(0,2,2)，和(0,0,3)能级，尽管其中某些能级会有很强的耦合。有趣的是，Herzberg 和 Innes<sup>1</sup> 将此 polyad 的三条能级作出与我们一样的指认，却将最后一条(0,0,3)指认为  $\beta$  谱。同样  $P = 8$  和 10 的最后一条能级也同样指认为  $\beta(0,5,0)$  和  $\beta(0,7,0)$ <sup>1</sup>。促使他们做出这一指认的原因是无法将这

些  $\beta$  能级拟合到一个 Dunham 表达式, 而不会产生不合理的非谐常数。

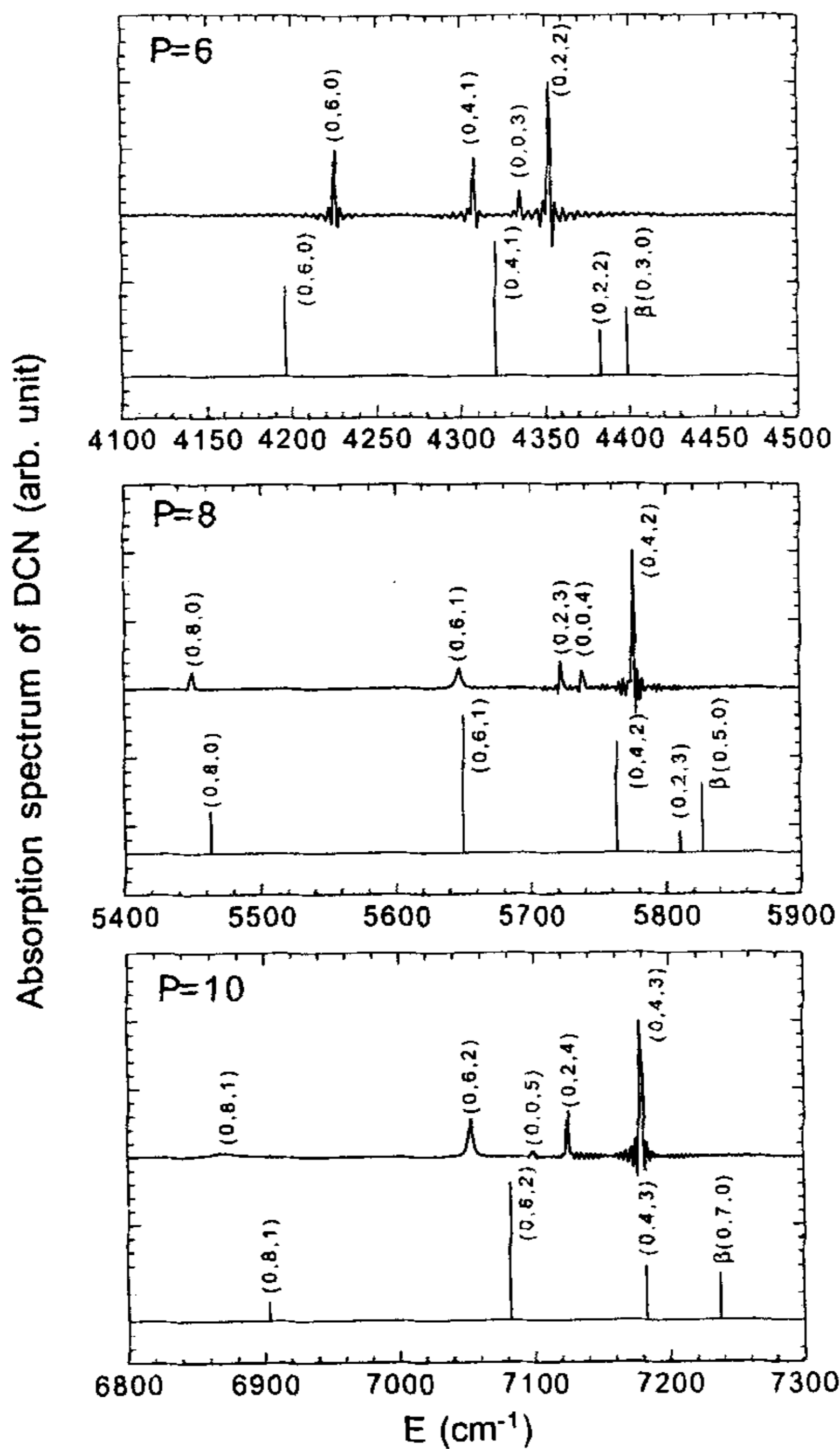


Figure 6. Comparison of the calculated (upper lines) and experimental (lower lines)  $1^1A''$  spectrum of DCN for three ( $P=6, 8, 10$ ) polyads.

需要指出的是，由于 DCN 的 Fermi 共振效应，在靠近离解势垒处有很强的非谐性，这一现象并没有在初始的实验中得到足够的重视。为表明这一点，我们重新对实验光谱进行拟合，并且包括了 Herzberg 和 Innes 指认为  $\beta$  谱的能级。新的光谱 Hamiltonian 包含了 Fermi 项的贡献：

$$\begin{aligned} \langle n_2, n_3 | \hat{H} | n_2, n_3 \rangle = & \omega_0 + \sum_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \omega_i \\ & - \sum_{i \leq j} \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \left( n_j + \frac{1}{2} \right) x_{ij} + \sum_{i \leq j \leq k} \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \left( n_j + \frac{1}{2} \right) \left( n_k + \frac{1}{2} \right) y_{ijk} \end{aligned} \quad (7a)$$

$$\begin{aligned} \langle n_2, n_3 | \hat{H} | n_2 + 2, n_3 - 1 \rangle = & \sqrt{n_3(n_2 + 2)(n_2 + 1)} \\ & \times \left[ k + \lambda_2 \left( n_2 + \frac{3}{2} \right) + \lambda_3 n_3 + \right. \\ & \left. \lambda_{22} \left( n_2 + \frac{3}{2} \right)^2 + \lambda_{23} \left( n_2 + \frac{3}{2} \right) n_3 + \lambda_{33} n_3^2 \right] \end{aligned} \quad (7b)$$

拟合选用  $5000 \text{ cm}^{-1}$  以下的 23 条能级，包括重新指认的  $\beta$  能级。表 1 为重新得到的参数，这一拟合直到第 11 个 polyad 也是合理的 ( $\text{rms} = 0.374 \text{ cm}^{-1}$ )，如果仅仅考虑 (7a) 的对角项，拟合的效果则较差 ( $\text{rms} = 1.593 \text{ cm}^{-1}$ )。拟合得到的谱频率与 Herzberg 和 Innes 的拟合 ( $\omega_2 = 735.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_3 = 1505.8 \text{ cm}^{-1}$ ) 很接近，也与 Botschwina 等的理论结果 ( $\omega_2 = 756 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_3 = 1505 \text{ cm}^{-1}$ ) 相符。

上面所显示的结果强烈建议我们应将 DCN  $\beta$  吸收光谱指认为  $1^1 A'' \leftarrow 1^1 A'$  吸收。我们的指认基于以下由实验和理论得到的几个原因：首先， $2^1 A' \leftarrow 1^1 A'$  跃迁的计算光谱只有很宽的吸收峰存在，这与实验上  $^1 \beta$  谱为尖锐的峰组成不相符；其次， $2^1 A' \leftarrow 1^1 A'$  的平行跃迁对应于  $\Delta K = 0$  和  $\pm 1$  的跃迁，但  $\Delta K = 0$  并未在实验中观测到；第三，如果将  $\beta$  能级包括进来的话， $1^1 A''$  的计算光谱与实验光谱极为相似；最后， $\alpha$  和  $\beta$  吸收光谱的实验能级可以合理地拟合到一个单

**Table 1. Fitting parameters for the Fermi resonance Hamiltonian (units in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the  $1^1 A''$  state of DCN.**

$\omega_0$	51281.33
$\omega_2$	742.22
$\omega_3$	1514.89
$x_{22}$	3.76
$x_{23}$	5.54
$x_{33}$	11.89
$y_{222}$	-0.2897
$y_{223}$	-0.1070
$y_{233}$	0.1876
$y_{333}$	3.587E-2
$k$	-2.670
$\lambda_2$	-0.1028
$\lambda_3$	0.2453
$\lambda_{22}$	5.196E-2
$\lambda_{23}$	7.326E-2
$\lambda_{33}$	-0.1075

独的含有 Fermi 共振项的光谱 Hamiltonian。至此，我们相信这些理由已足可使我们将所谓  $\beta$  吸收光谱做出重新指认。另外，我们的指认虽然与 Innes 等人将  $\beta$  吸收指认为  $1^1 A''$  的结论相同，但在振动的指认上却不一致。可以肯定的是，Bickel 和 Innes 将其指认为 D-C 泛频的结论是错的。事实上我们并没有在 DCN 的吸收光谱上发现有 D-C 振动的贡献。

### 3.4.3 终态振转分布

如第二部分所述，CN ( $A^2\Pi$ ) 的内态分布由 Chebyshev 的 cross-相关函数得到。渐近波包由内态本征函数 ( $\phi_{vj}$ ) 和处于  $R_0=7.16 a_0$  的  $\delta$  函数相乘得到。图 7 为  $7000 \text{ cm}^{-1}$  以上的 HCN 在  $1^1 A''$  态光分解的 CN 振动分布。这与低能量时的去激发的 CN 振动分布完全相反，这些短寿命的共振态的离解造成 CN 振动激发可能直至  $v=4$ 。但特别的，我们注意到  $11373 \text{ cm}^{-1}$  (接近  $157 \text{ nm}$  的光子

波长) 的 CN 振动激发, 其峰为  $v=1$ , 因为势垒之外的终态相互作用非常弱。

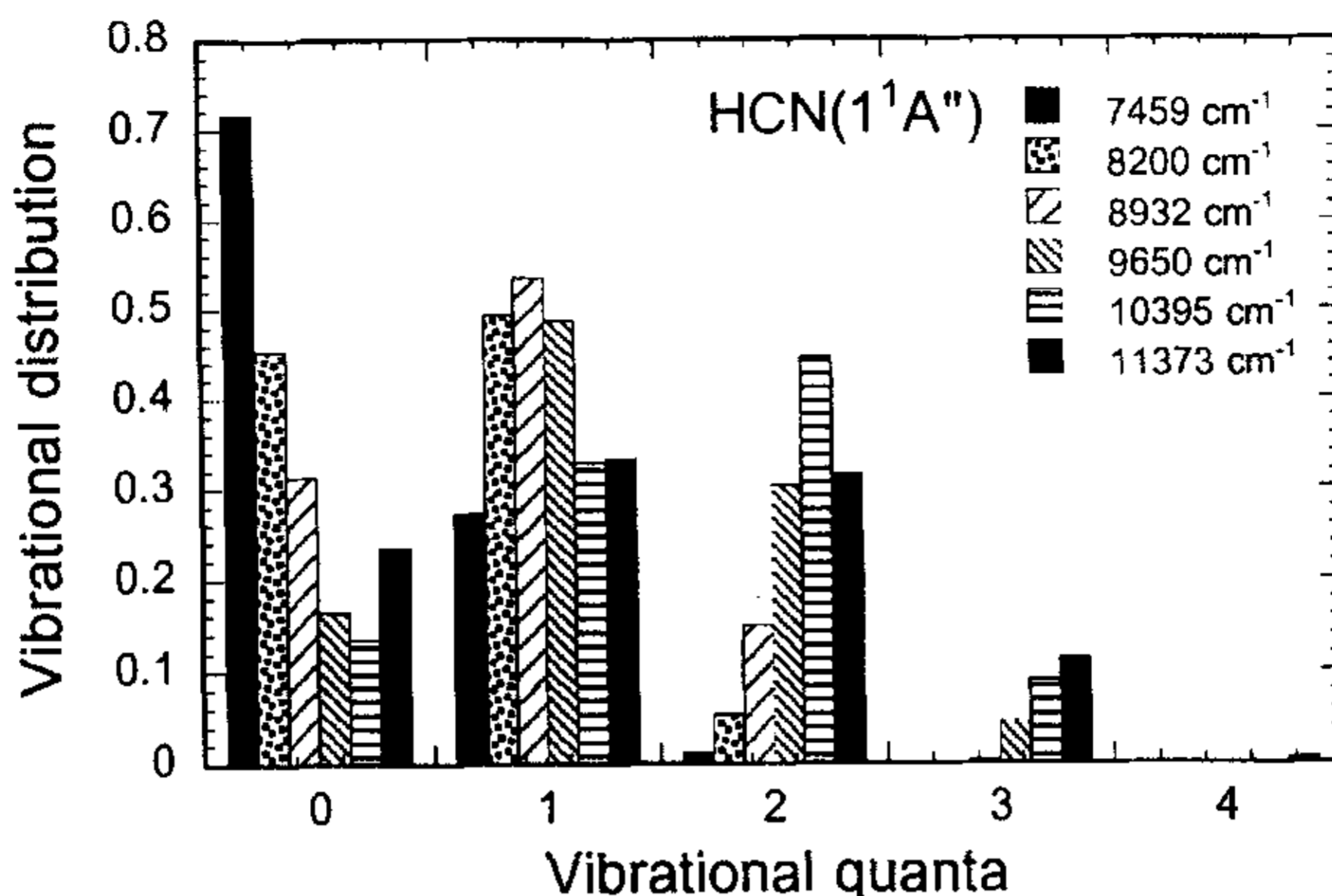


Figure 7. Vibrational distributions of the CN fragment from the HCN photodissociation in the  $1^1A''$  state.

图 8 为  $2^1A'$  态的 HCN 和 DCN 的 CN 振动分布。这一分布有很强的却令人惊讶的同位素效应。对于 HCN, 直至  $13000\text{cm}^{-1}$ , 仍然由  $v=0$  的 CN 振动为主, 而 DCN 则有很强的 CN 振动存在。事实上, 后者的振动激发在不少能量上都可以看得出来。

正如  $1^1A''$  电子态, 由于 CN 的平衡键长在基态 ( $1.154 \text{ \AA}$ ) 和激发态 ( $1.279 \text{ \AA}$ ) 差异, CN 的振动模式将有较强的激发。图 5 所示的沿  $r$  坐标的波包运动表明在这个方向上有很强的力的作用。考虑到 CN 振动与离解坐标的很弱的耦合, CN 产物振动分布能与母分子中的振动激发保持一致也不令人惊奇。这一观点受到 DCN 的离解的支持。例如,  $8623\text{cm}^{-1}$  处,  $(0,10,0)$ , 共振态得到  $v=0$  的 CN 产物, 而具有 CN 激发的共振态, 如  $9064\text{cm}^{-1}$  则产生更“热”的 CN 振动激发。

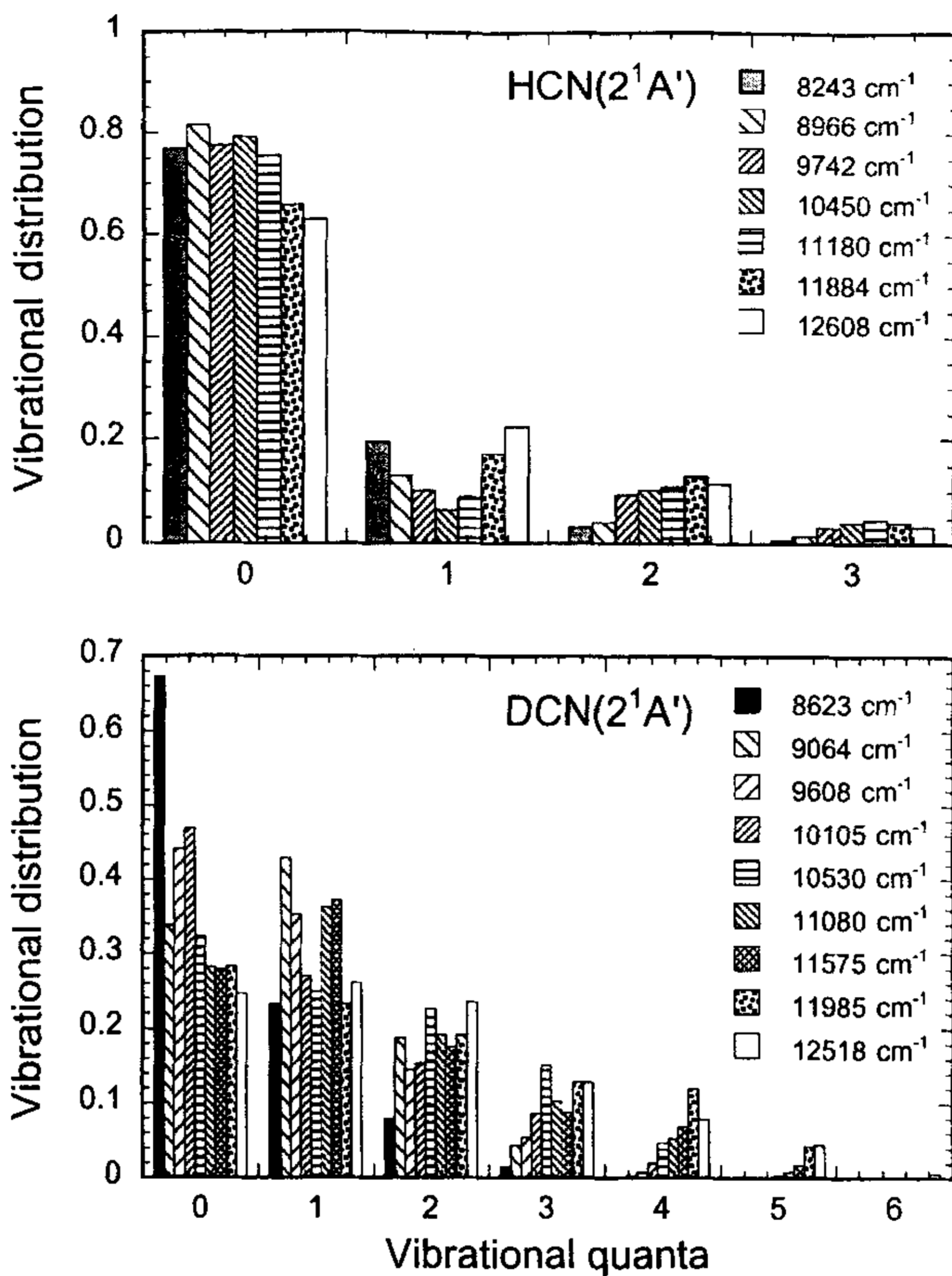


Figure 8. Vibrational distributions of the CN fragment from the HCN and DCN photodissociation in the  $2^1A'$  state.

对于 HCN，具有一致的“冷” CN 振动分布表明了离解振动能量的流失。这一“不寻常性”可以归结为在 Franck-Condon 区域  $2^1A'$  态的 H-C 频率与 C-N 振动 ( $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) 大约相同，从而有 1:1 的 Fermi 共振，于是 C-N 振动能量很

容易转移到离解坐标上从而加速离解。另外 D-C 的振动频率大约为  $1300\text{ cm}^{-1}$ ，与 C-N 振动频率相差较大，能量转移并不有效。当然上面的讨论仅为定性的，因为在  $R$  上的势能面是非束缚态的。

对于前面所提到的 Fermi 共振，可以靠观察波函数  $\Phi(E) = G^+(E - \hat{H})\Phi_g$  确认。  $\Phi(E)$  由 Chebyshev 态在  $E$  处叠加得到，此  $L^2$  积分的波函数的例子由图 9 给出。在  $R \sim 3.5 a_0$  的势垒以内具有束缚态波函数的性质，却在大的  $R$  处有很长的尾迹。对于 DCN 波函数，势垒里面  $r$  坐标的节点几乎与  $R$  坐标垂直，可以直接指认为  $n_2 = 1$ 。然而，HCN 的波函数却显示为不规则的节点结构，这一异常结构是由 C-N 和 H-C 振动模式之间的 Fermi 共振所致。它造成二者之间有很强的共振，从而能量快速由振动转到离解坐标上。HCN 的吸收峰的宽度的确比 DCN 更宽。这一复杂的同位素效应不仅对光谱有影响，同时还能影响动力学，如 CN 振动分布。

实验上 Guo 等人在  $157\text{ nm}^{40}$  处测量了 HCN 光离解下的 CN ( $A^2\Pi$ ) 的振动分布，其能量在我们的能量约定下大约为  $11373\text{ cm}^{-1}$ ，CN 产物被发现有明显的振动激发，但  $v = 0$  的部分要弱得多。如果注意到在这一能量下，平行和垂直跃迁都有贡献的话，则我们的计算与其结论是一致的。因为如果我们将图 7 和图 8 合并起来得到新的振动分布，则  $v = 0$  确实占较少比重。但是定量的计算需要计算非 0 总角动量的贡献。需要指出的是，对理论计算的与 CN 振动分布的电子激发态可以用极化光子实验对之进行检测。

$2^1A'$  态的 CN 产物在其共振态能量处的转动分布由图 10 和 11 给出。都显示为振荡形状，并延展到很大的转动量子数。如此大的转动激发，表明由于线性到弯曲构型的激发，在 CN 的转动上有很大力矩。而这一振荡结构可以用“转动映射原理”<sup>41</sup> 解释，这一原理将终态的转动分布归结为过渡态弯曲波函数的反映。例如，在  $8623\text{ cm}^{-1}$  处，DCN 的转动分布有 10 个节点，从而对应于 (0,10,0) 的共振态。由于 HCN 具有更大的转动频率，总体上 CN 的转动分布的节点更少。有趣的是，HCN 的 CN 转动分布比 DCN 更“冷”，表明 HCN 的离解速度

更快, 对于更高的能量, 转动分布的激发更少。Guo 等人对 HCN 分子, 在 157 nm 的光分解实验中<sup>40</sup>, 测量了几个振动能量上的 CN 的转动分布。我们的计算与实验的一致性在于二者都观察到 CN 转动激发到  $n \sim 50$ 。然而实验分布在  $n \sim 10$  左右最大, 且没有类似的振荡结构。我们相信这一差异是因为  $J \neq 0$  的贡献, 还有此能量下的平行与垂直激发的混合作用。当然这一考虑仍然有待于进一步将分子的整体转动一起考虑的理论研究。

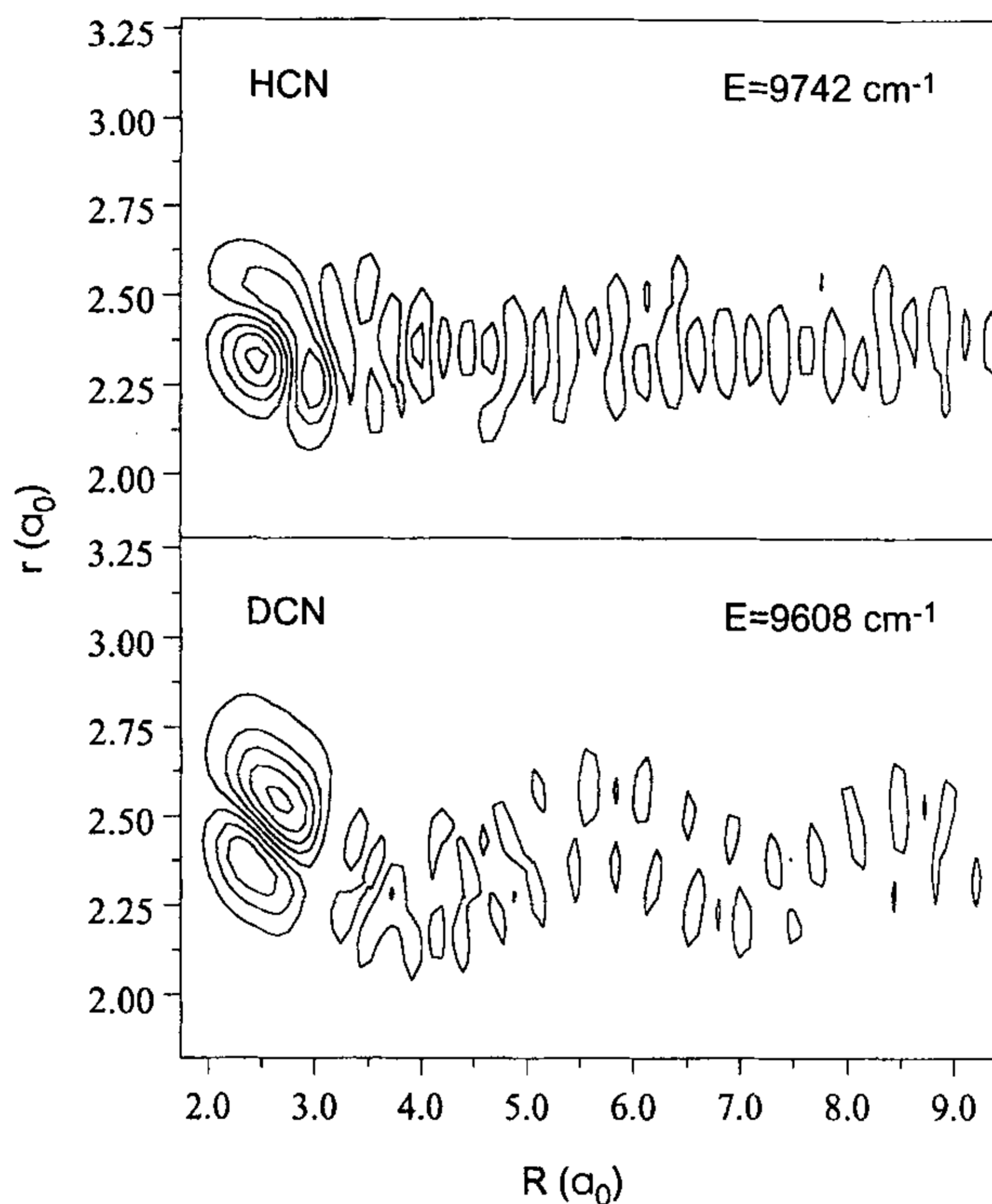


Figure 9. Representative stationary wave functions for HCN and DCN.



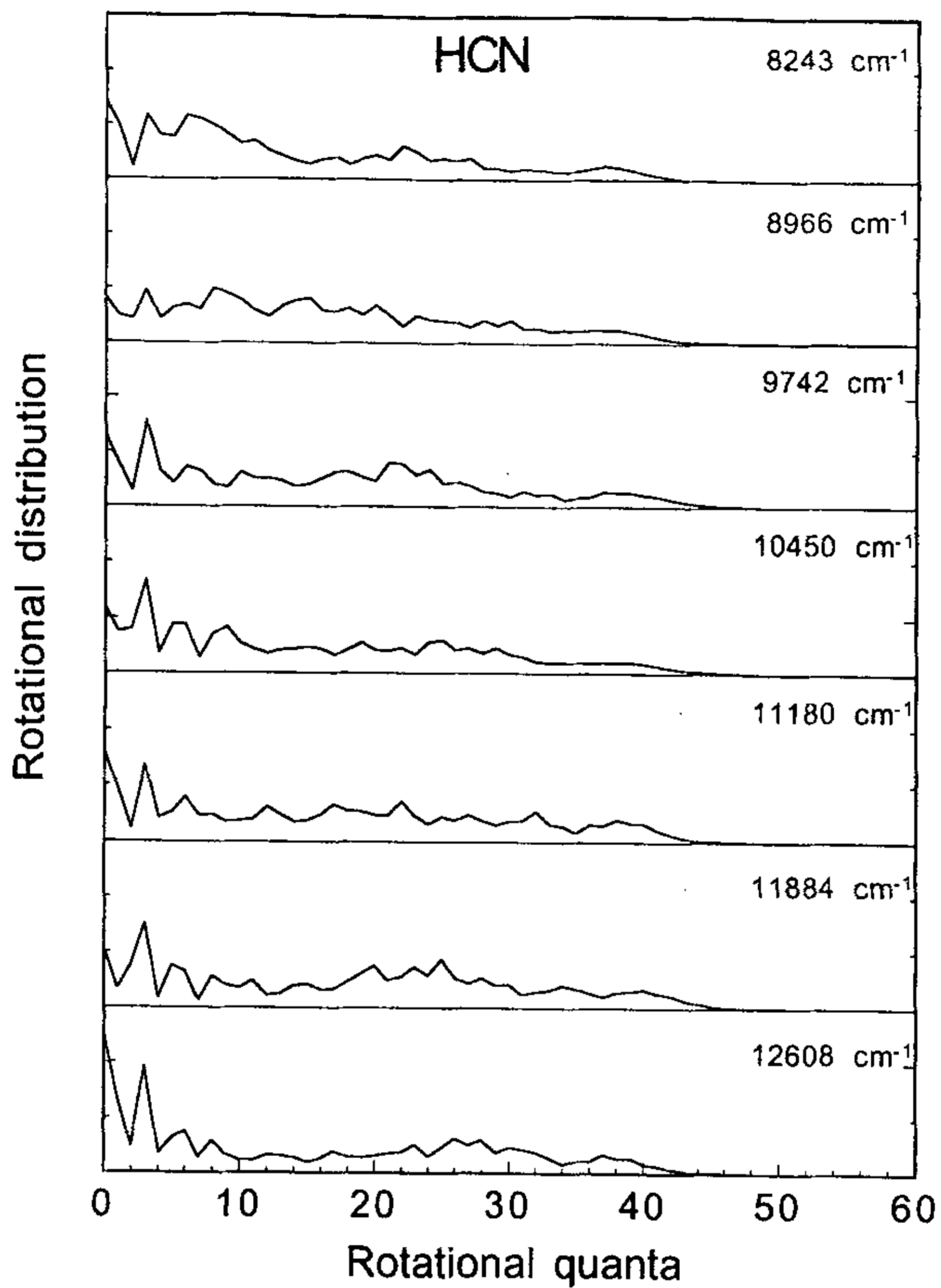


Figure 10. Rotational distributions of the fragment in its ground vibrational level upon the HCN photodissociation in the  $2^1A'$  state

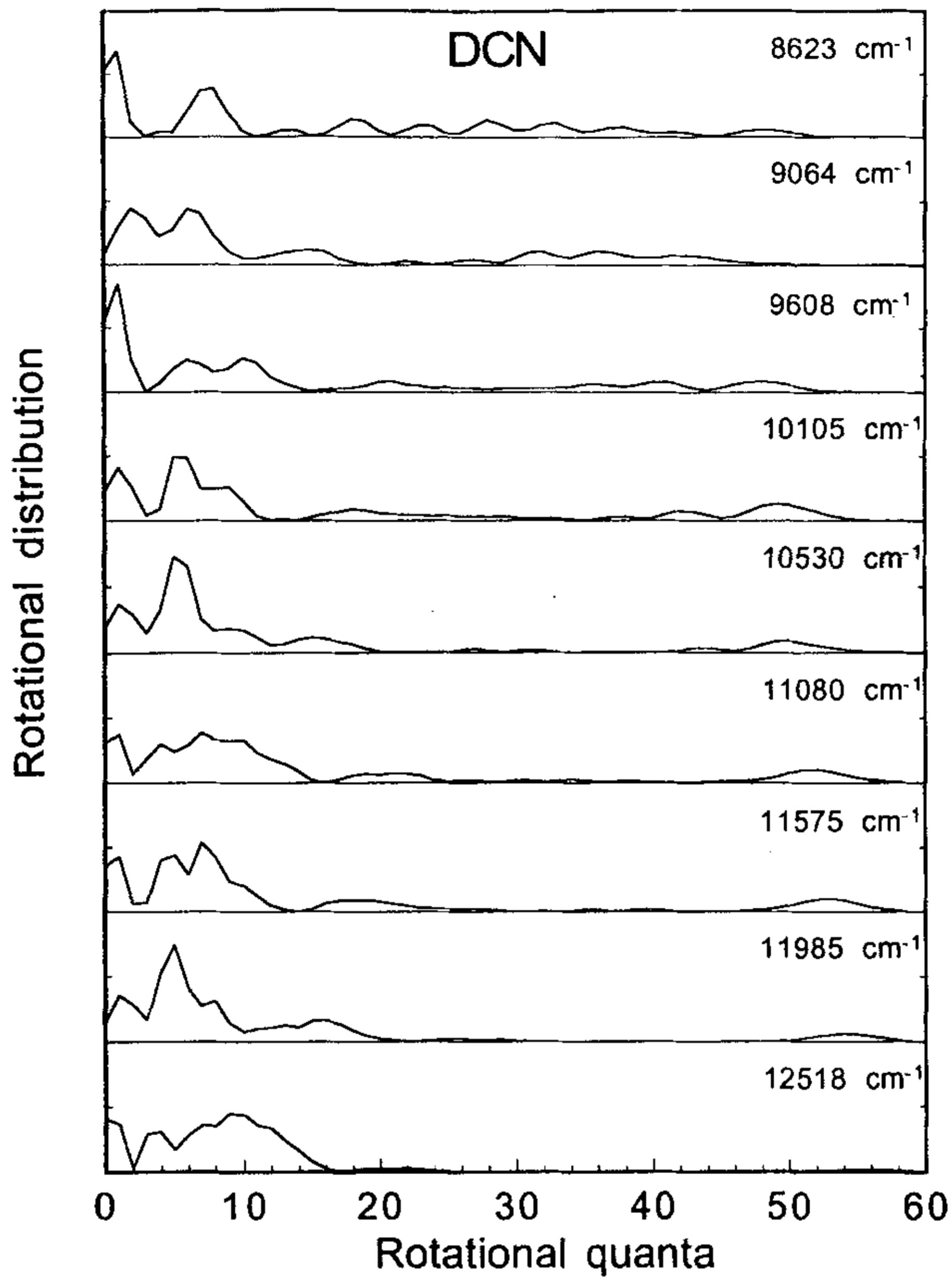


Figure 11. Rotational distributions of the fragment in its ground vibrational level upon the DCN photodissociation in the  $2^1A'$  state.

### 3.5 小结

本章我们用高级别从头算方法得到了 HCN 的  $2^1A'$  电子态三维势能面, 以及相应的跃迁偶极矩。在此基础上, 我们用递推量子力学方法研究了 HCN 和 DCN 的光解动力学。与  $1^1A'' \leftarrow 1^1A'$  的垂直激发产生窄的预离解共振态不同, 平行的  $2^1A' \leftarrow 1^1A'$  跃迁产生的吸收光谱中以快速离解的宽峰为主。详细的分析表明 DCN 在  $1^1A''$  电子态上的吸收光谱受到 2:1 Fermi 共振的影响, 而这一共振存在于 C-N 伸缩和弯曲振动模式之间。理论与实验研究都认为所谓  $\beta$  吸收谱应重新指认为  $1^1A''$  吸收。对于  $2^1A'$  态, 产物的转动分布具有很强的同位素效应, 而且可以将其归结为 H-C 和 C-N 伸缩振动的 Fermi 共振。

对于简单三原子体系的电子激发态动力学的理论研究, 揭示了在光分解过程中很多有趣的性质。特别重要的是 Fermi 共振对于光谱和动力学的双重作用。由本章所得到的丰富的动力学信息, 我们希望有助于对这一体系做进一步的实验研究。

#### References:

- 1 G. Herzberg and K. K. Innes, *Can. J. Phys.* 35, 842(1957).
- 2 G. M. Schwenzer, S. V. O'Neil, H. F. Schaefer, C. P. Baskin, and C. F. Bender, *J. Chem. Phys.* 60, 2787(1974).
- 3 G. J. Vazquez and H.-F. Gouyet, *Chem. Phys. Lett.* 57, 385(1978).
- 4 G. J. Vazquez and H.-F. Gouyet, *Chem. Phys. Lett.* 65, 515(1979).
- 5 M. Peric, S. D. Peyerimhoff, and R. J. Buenker, *Can. J. Chem.* 55, 3664(1977).
- 6 M. Peric, H. Dohmann, S. D. Peyerimhoff, and R. J. Buenker, *Z. Phys. D* 5, 65(1987).
- 7 M. Peric, R. J. Buenker, and S. D. Peyerimhoff, *Mole. Phys.* 64, 843(1988).
- 8 P. Botschwina, M. Horn, M. Matuschewski, E. Schick, and P. Sebald, *J. Mole. Struct. (THEOCHEM)* 400, 119(1997).
- 9 E. S. Barbosa, R. McCarroll, T. Grozdanov, and P. Rosmus, *Euro. Phys. J. D*

- 10, 225(2000).
- 10 D. Xu, D. Xie, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* 116, 10626(2002).
  - 11 E. S. Barbosa, R. McCarroll, T. Grozdanov, and P. Rosmus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 3131(2000).
  - 12 D. Xu, D. Xie, and H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* 345, 517(2001).
  - 13 G. A. Bickel and K. K. Innes, *Can. J. Phys.* 62, 1763(1984).
  - 14 A. Meenakshi and K. K. Innes, *J. Chem. Phys.* 84, 6550(1986).
  - 15 Meenakshi, K. K. Innes, and G. A. Bickel, *Mole. Phys.* 68, 1179(1989).
  - 16 S. Li, G. Li, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* 115, 9637(2001).
  - 17 H. Tal-Ezer and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* 81, 3967(1984).
  - 18 Y. Huang, W. Zhu, D. J. Kouri, and D. K. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* 206, 96(1993).
  - 19 Y. Huang, W. Zhu, D. Kouri, and D. K. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* 214, 451(1993).
  - 20 W. Zhu, Y. Huang, D. J. Kouri, C. Chandler, and D. K. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* 217, 73(1994).
  - 21 V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* 103, 2903(1995).
  - 22 V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* 102, 7390(1995).
  - 23 R. Chen and H. Guo, *J. Chem. Phys.* 105, 1311(1996).
  - 24 R. Chen and H. Guo, *J. Chem. Phys.* 105, 3569(1996).
  - 25 S. K. Gray and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* 108, 950(1998).
  - 26 R. Chen and H. Guo, *Comput. Phys. Comm.* 119, 19(1999).
  - 27 H. Guo, *J. Chem. Phys.* 108, 2466(1998).
  - 28 D. J. Tannor and D. E. Weeks, *J. Chem. Phys.* 98, 3884(1993).
  - 29 D. J. Kouri, Y. Huang, W. Zhu, and D. K. Hoffman, *J. Chem. Phys.* 100, 3662(1994).
  - 30 M. R. Wall and D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* 102, 8011(1995).
  - 31 V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* 106, 5085(1997).
  - 32 D. Xie, R. Chen, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* 112, 5263(2000).
  - 33 V. A. Mandelshtam and T. Carrington, *Phys. Rev. E* 65, 028701(2002).
  - 34 MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner and P.J.

Knowles with contributions from R. D. Amos et al.

- 35 H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **LXIX**, 1(1987).
- 36 T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007(1989).
- 37 J. C. Light and T. Carrington, *Adv. Chem. Phys.* **114**, 263(2000).
- 38 D. T. Colbert and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **96**, 1982(1992).
- 39 M. E. Kellman, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 395-421(1995).
- 40 J. Guo, R. Eng, T. Carrington, and S. V. Filseth, *J. Chem. Phys.* **112**, 8904(2000).
- 41 R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).

## 第四章 HCCH 振动能级的全维计算

### 4.1 前言

乙炔 (HCCH, acetylene) 是四原子分子体系中研究分子内振动动力学的典型体系。它的基态电子态有一个稳定的线性 HCCH 平衡构型,但在  $15000\text{ cm}^{-1}$  时可异构为 vinylidene ( $\text{H}_2\text{CC}$ )<sup>1-3</sup>。实验上观测到的异构化现象<sup>4</sup>使得对于高激发弯曲振动模式有很多理论研究<sup>5-12</sup>。但是 acetylene 振动的全维计算没有得到足够的注意。本章中,我们将报道 acetylene 振动能级的量子力学全维计算。

在 acetylene 的理论研究中,有两个势能面被广泛使用。一个来自于 Halonen, Child, 和 Carter (HCC)<sup>13</sup>,他们提出了一个多体展开的解析势能面,其参数来自于光谱和从头算数据。另一个由 Bramley, Carter, Handy, 和 Mills (BCHM)<sup>14</sup>提出,这是一个基于 Strey 和 Mills<sup>15</sup>实验的在 HCCH 平衡构型附近的优化势能面。对于 BCHM 势能面<sup>14</sup>已经有 6 维量子力学计算<sup>16,17</sup>,但计算很不完整且只限于低能级上。虽然 BCHM 势能面能够很好地表示 HCCH 最低点附近的区域,但却不能用于研究重要的异构化过程,因为 vinylidene 的信息在优化的时候没有包含进来。另外, HCC 势能面在 acetylene 平衡构型附近不够精确,但却可以研究异构化现象。基于这个原因,对于这个势能面的理论计算主要集中于弯曲自由度上<sup>6,7,18-21</sup>。通常使用的 5 维振动模型是将分子限制于平面上。就我们所知,对于 HCC 势能面的振动能级还没有 6 维量子力学计算。而且由于平面模型的缺陷,我们不能肯定这一势能面是否足以定量描述 6 维的异构化过程。

本章的目的就是给出针对这两个经常使用势能面的振动能级的计算,这里我们采用混合基和格点表象以及递推 Lanczos 算法实现这一目的。

### 4.2 理论方法

我们只计算总角动量为 0 的振动能级,在双原子-双原子 Jacobi 坐标系中, Hamiltonian 可以写为:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_0} \frac{\partial^2}{\partial r_0^2} - \frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{\hat{j}_1^2}{2\mu_1 r_1^2} + \frac{\hat{j}_2^2}{2\mu_2 r_2^2} + \frac{\hat{j}_{12}^2}{2\mu_0 r_0^2} + V(r_0, r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, \phi) \quad (1)$$

这里,  $r_1$ ,  $r_2$ , 和  $r_0$  分别表示双原子(CH)和双原子-双原子质心之间的距离,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ , 和  $\phi$  分别是弯曲和面外角度,  $\mu_0$ ,  $\mu_1$ , 和  $\mu_2$  适当的折合质量,  $\hat{j}_1$  和  $\hat{j}_2$  是双原子角动量算子, 并且  $\hat{j}_{12} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2$ ,  $V$  是体系的势能面。

与处理  $\text{H}_2\text{O}_2$  一样<sup>22,23</sup>, 这个四原子分子体系在混合基/格点表象中离散化, 角度自由度在有限基表象(FBR)中表示, 基函数为不耦合的球谐函数, 并采用非直积形式。角度动能算子在有限基表象中为三对角的, 且易计算。另外, 径向坐标用直积的 PODVR 离散化<sup>24</sup>。在这一混合表象中, 势能矩阵并不显性地计算, 而是在每一步迭代中一系列的一维 pseudo-spectral<sup>25</sup> 变换将 FBR 波函数转为直积格点, 这里势能面  $V$  是对角的, 将  $V$  与波函数相乘后再变换回 FBR。一个相似的策略由 Goldfield<sup>26</sup> 提出, 更详细的离散化过程可以参看我们以前的工作。

离散化的 Hamiltonian 矩阵由 Lanczos 算法<sup>27</sup> 对角化, 如前所述, Lanczos 算法用三项递推式而产生 Krylov 子空间, 其中 Hamiltonian 矩阵被变换为一个收缩的三对角矩阵, 称为 Lanczos 矩阵, 此三对角矩阵可以由 QL<sup>28</sup> 或二分法得到。与所有的基于 Krylov 子空间的方法一样, 那些处于极点和分离较好的能级首先收敛。而那些分离不好的本征值则需要长时间的传播。Lanczos 算法的主要计算量在于重复的矩阵向量相乘( $\hat{H}\psi$ ), 也可以由上述的方法得到。换句话说, 矩阵向量的相乘由六维约化为一维的形式, 从而此计算量几乎与波函数的数目呈线性关系, 因而适合处理很大的体系。至于 Lanczos 的详细介绍及如何处理所谓的“spurious”本征值, 可以由参看<sup>28,29</sup> 或绪论。

HCCH 的振动能级有四个对称性, 分别是 A+, A-, B+, 和 B-, 它们分别对应于双原子交换对称性(A/B)以及宇称(+/-), 它们相互之间以及与 Hamiltonian 均为对易的。如以前的工作<sup>22,23</sup> 所显示的, 将对称性引入此混合表象是容易的。

在我们的计算中，每一组对称性需要一次完整的 Lanczos 递推，但相应的波函数的维数仅为非对称波函数的 1/4。此外递推在实空间中进行，对于面外角度( $\phi$ )采用 sine-或 cosine Fourier 变换。对称性的引入不仅缩小了计算中内存的需要，而且对于处理由于对称性而引起的近简并能级的指认也很重要<sup>30</sup>。

### 4.3 结果

本文中，对于每一个 CH 双原子，分别用 6 个径向 PODVR 格点和 34 个球谐函数表示，而对于分子间坐标( $r_0$ )用 14 个 PODVR 格点，面外弯曲角度使用了 67 个格点，总共的格点数大约为  $4.4 \times 10^8$ ，但对于每一组对称性，只有 1/4 的格点需要用到。由于角度部分是非直积的 FBR，所以波函数的实际维数更小。势能面在最小值以上  $30000 \text{ cm}^{-1}$  处截断，而离散化后的 Hamiltonian 的谱范围为  $118000 \text{ cm}^{-1}$ ，25000 步递推得到收敛的结果。每一步递推在 DEC alpha (EV6) 工作站上需要 13 秒。进一步的收敛性检验表明，对于递推步长可以收敛到 10 位有效数字，而对于基函数或者格点数来说也能收敛到  $< 1 \text{ cm}^{-1}$ ，图 1 是两组基：  

$$n_{\theta_1} \times n_{\theta_2} \times n_{\phi} \times n_{r_1} \times n_{r_2} \times n_{r_0} = 34 \times 34 \times 67 \times 6 \times 6 \times 14$$
 和  
 $32 \times 32 \times 63 \times 6 \times 6 \times 12$  在 BCHM 势能面上的绝对能级差，除了某些能级外，能级可以收敛到 6 位有效数字。

表 1 是 BCHM 势能面的每一组对称性的最低的 25 条能级。能量的零点取为势能面 ZPE 能级（势能面最低点以上  $5766.09 \text{ cm}^{-1}$ ）。振动能级的指认按照传统的正则模方法指认  $(n_1, n_2, n_3, n_4^i, n_5^i)$ ，其中量子数  $n_i$  分别代表对称 C-H 伸缩，C-C 伸缩，反对称 C-H 伸缩，顺式弯曲和反式弯曲振动， $l_4, l_5$  代表与两个弯曲正则模相关的振动角动量量子数，且  $|l_i| \leq n_i$  ( $i=4,5$ )。对于  $J=0$ ， $l_4$  和  $l_5$  数值相同，符号相反。

由检查本征波函数在适当的正则坐标下的形状确定振动指认。但对于某些指认我们应当有所注意，因为存在非谐共振<sup>5,8,20,31</sup>。对于表 1 中列出的振动能



级，最复杂的共振是源于振动  $l$ -型 doubling，即  $(n_4^l, n_5^l)$  和  $(n_4^{l\pm 2}, n_5^{l\mp 2})$  的耦合。在更高的能量下，Darling-Dennison 耦合导致弯曲坐标的正则模向局域模的跃迁<sup>6,8,20</sup>，这在最近的实验已经观测到<sup>32</sup>。这样一种跃迁对于 acetylene-vinylidene 的异构化很重要。此外还有几种共振：伸缩-伸缩，弯曲-伸缩 Fermi 共振。这些共振造成仅用正则模量子数不足以表达更多的激发振动态。Kellman<sup>5</sup>指出即使是不太高的能级中，也有 polyad 存在。这些共振态对于振动光谱结构和分子内能量转移非常重要<sup>5,31,33</sup>。

这里计算的能级与 Bramley<sup>14</sup>的不完整结果比较可以看出，二者的一致性非常好。尽管采用了完全不一样的数值计算方法，总体误差仍然小于  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ 。另外我们的结果也可以与由精确光谱 Hamiltonian 得到的本征值相比<sup>31</sup>，对于低振动能级吻合得很好，而高能级的误差在  $10 \text{ cm}^{-1}$  的级别上，这可以归结为势能面的缺陷所致。

表 2 为用 HCC 势能面计算得到的较低能量的振动能级，与表 1 一样，这里的能级都已减去了势能面 ZPE ( $5797.64 \text{ cm}^{-1}$ )。由于很强的耦合性，对某些较高能级的指认是暂时的。与表 1 相比，显然其与实验能级的吻合差很多。甚至

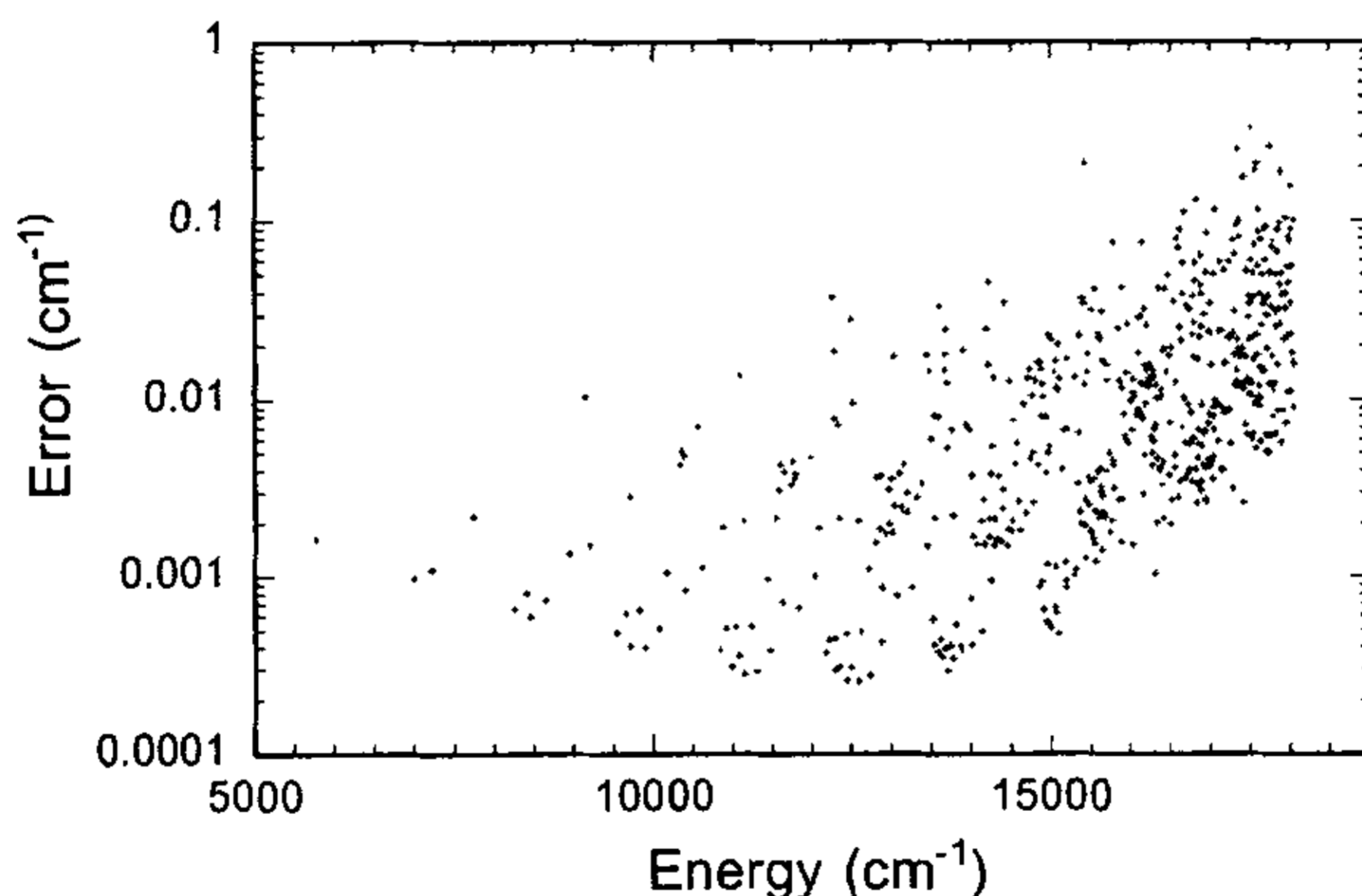


FIG. 1. Basis errors for all A+ acetylene vibrational energy levels on BCHM PES.

**Table L. Vibrational energy levels of HCCH on the BCHM PES (cm<sup>-1</sup>)**

A+( $\Sigma_g^+$ )			
Assign.	Exp. (Ref. <sup>31</sup> )	Theo.(Ref. <sup>14</sup> )	Theo. (this work)
0000 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	0.00	0.00	0.00
0002 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	1230.8	1229.74	1229.74
0000 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>	1449.0	1448.29	1448.28
0100 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	1974.3	1974.29	1974.27
0004 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	2487.0		2486.41
0002 <sup>2</sup> 2 <sup>-2</sup>	2648.2	2644.21	2644.18
0002 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>	2683.8		2681.58
0000 <sup>0</sup> 4 <sup>0</sup>	2879.9	2881.12	2881.08
0102 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	3180.8		3180.84
1000 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	3372.4	3370.43	3370.41
0100 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>	3420.5	3423.10	3423.07
0006 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	3767.0		3769.18
0004 <sup>2</sup> 2 <sup>-2</sup>	3884.0		3882.53
0200 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	3933.8	3936.30	3936.27
0004 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>	3940.3		3938.97
0002 <sup>2</sup> 4 <sup>-2</sup>	4060.0		4056.93
0002 <sup>0</sup> 4 <sup>0</sup>	4124.6		4118.68
0000 <sup>0</sup> 6 <sup>0</sup>	4293.1		4299.69
0104 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	4415.6		4413.42
1002 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	4570.0		4572.50
0102 <sup>2</sup> 2 <sup>-2</sup>	4589.8		4586.99
0011 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	4609.3	4615.36	4615.31
0102 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>	4630.4		4633.21
1000 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>	4800.2	4802.55	4802.51
0100 <sup>0</sup> 4 <sup>0</sup>	4848.9		4856.61

*(to be continued)*

$B+(\Sigma_v^+)$			
Assign.	Exp. (Ref. <sup>31</sup> )	Theo.(Ref. <sup>14</sup> )	Theo. (this work)
0001 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	1328.1	1325.52	1325.51
0003 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	2561.6	2557.90	2557.88
0001 <sup>1</sup> 3 <sup>-1</sup>	2758.1	2754.14	2754.12
0101 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	3282.4	3279.68	3279.66
0010 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	3295.1	3298.85	3298.83
0005 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	3819.3		3819.38
0003 <sup>1</sup> 3 <sup>-1</sup>	3960.8		3959.25
0003 <sup>3</sup> 3 <sup>-3</sup>	3996.9		3995.70
0001 <sup>1</sup> 5 <sup>-1</sup>	4170.8		4170.10
0103 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	4489.3	4487.14	4487.10
0012 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	4508.7	4516.07	4516.03
1001 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	4673.8	4674.76	4674.72
0101 <sup>1</sup> 3 <sup>-1</sup>	4710.8	4708.00	4707.96
0010 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>	4727.3	4732.94	4732.90
0007 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	5099.0		5107.75
0005 <sup>1</sup> 3 <sup>-1</sup>	5198.7		5206.03
0201 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	5230.1	5230.04	5230.00
0005 <sup>3</sup> 3 <sup>-3</sup>	5254.6	5259.49	5259.31
0110 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	5260.4		5259.45
0003 <sup>1</sup> 5 <sup>-1</sup>	5355.3		5359.27
0003 <sup>3</sup> 5 <sup>-3</sup>	5421.9		5418.89
0001 <sup>1</sup> 7 <sup>-1</sup>	5566.8		5574.36
0014 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	5722.3		5722.96
0105 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	5748.5		5760.87
1003 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	5866.4		5871.19

(to be continued)

A-( $\Sigma_u^-$ )			
Assign.	Exp. (Ref. <sup>31</sup> )	Theo.(Ref. <sup>14</sup> )	Theo. (this work)
0001 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	1339.8	1339.72	1339.71
0003 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	2583.7	2582.80	2582.76
0001 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	2783.7	2781.31	2781.25
0101 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	3300.0		3302.83
0005 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	3850.3		3852.16
0003 <sup>-3</sup> 3 <sup>3</sup>	3973.5		3974.57
0003 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	4032.7		4028.19
0001 <sup>-1</sup> 5 <sup>1</sup>	4212.8		4209.47
0103 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	4521.0		4522.23
1001 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	4688.1	4690.94	4690.90
0101 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	4740.8		4744.71
0007 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	5137.0		5146.07
0005 <sup>-3</sup> 3 <sup>3</sup>	5220.6		5228.86
0201 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	5244.9		5253.33
0005 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	5300.9		5299.82
0003 <sup>-3</sup> 5 <sup>3</sup>	5383.9		5385.62
0003 <sup>-1</sup> 5 <sup>1</sup>	5472.4		5462.52
0001 <sup>-1</sup> 7 <sup>1</sup>	5628.6		5625.83
0105 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	5767.3		5767.03
0103 <sup>-3</sup> 3 <sup>3</sup>	5889.3		5893.52
1003 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	5908.2		5916.58
0012 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	5927.0		5939.26
0103 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	5966.3		5967.66
1001 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	6111.0		6116.90
0101 <sup>-1</sup> 5 <sup>1</sup>	6166.6		6173.23

(to be continued)

$B-(\Sigma_k^-)$ 

Assign.	Exp. (Ref. <sup>31</sup> )	Theo.(Ref. <sup>14</sup> )	Theo. (this work)
0002 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	2660.3	2659.15	2659.13
0004 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	3906.2		3906.64
0002 <sup>-2</sup> 4 <sup>2</sup>	4086.9		4083.84
0102 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	4599.3	4598.98	4598.94
0011 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	4617.5	4625.99	4625.96
0006 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	5172.9		5181.66
0004 <sup>-4</sup> 4 <sup>4</sup>	5279.7		5288.13
0004 <sup>-2</sup> 4 <sup>2</sup>	5338.8		5338.90
0002 <sup>-2</sup> 6 <sup>2</sup>	5499.9		5497.86
0104 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	5819.9		5821.65
0013 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	5844.1		5856.62
1002 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	5983.1		5990.65
0102 <sup>-2</sup> 4 <sup>2</sup>	6023.5		6022.98
0011 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	6044.1		6053.58
0008 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	6456.8		6480.99
0006 <sup>-4</sup> 4 <sup>4</sup>	6527.8		6536.46
0202 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	6532.8		6550.96
0111 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	6569.0		6576.93
0006 <sup>-2</sup> 4 <sup>2</sup>	6606.9		6617.75
0004 <sup>-4</sup> 6 <sup>4</sup>	6675.7		6688.34
0004 <sup>-2</sup> 6 <sup>2</sup>	6763.7		6761.74
0002 <sup>-2</sup> 8 <sup>2</sup>	6901.8		6902.46
0015 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	7062.7		7071.09
0106 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	7094.1		7114.25
0013 <sup>-3</sup> 3 <sup>3</sup>	7176.4		7187.60

**Table II. Vibrational energy levels of HCCH on the HCC PES (cm<sup>-1</sup>)**

A+( $\Sigma_g^+$ )			B+( $\Sigma_u^+$ )	
Assign.	5D Theo. (Ref. 20)	Theo. (this work)	Assign.	Theo. (this work)
0000 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	0.00	0.00	0001 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	1351.09
0002 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	1248.01	1277.98	0003 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	2648.28
0000 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>	1456.75	1473.37	0001 <sup>1</sup> 3 <sup>-1</sup>	2815.90
0100 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	1971.32	1954.06	0101 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	3271.61
0004 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	2551.08	2607.01	0010 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	3282.46
0002 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>		2710.43	0005 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	3990.85
0002 <sup>2</sup> 2 <sup>-2</sup>	2691.29	2819.92	0003 <sup>1</sup> 3 <sup>-1</sup>	4072.87
0000 <sup>0</sup> 4 <sup>0</sup>	2915.13	2947.66	0003 <sup>3</sup> 3 <sup>-3</sup>	4195.89
1000 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	3197.27	3210.50	0001 <sup>1</sup> 5 <sup>-1</sup>	4278.84
0102 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	3396.14	3374.89	0012 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	4500.53
0100 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>	3380.74	3390.99	0103 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	4548.78
0200 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	3930.41	3900.93	0101 <sup>1</sup> 3 <sup>-1</sup>	4688.30
0006 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	3900.36	3979.01	1001 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	4717.77
0004 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>		4020.84	0010 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>	4754.52
0002 <sup>0</sup> 4 <sup>0</sup>	3976.32	4162.07	0201 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	5185.19
0004 <sup>2</sup> 2 <sup>-2</sup>		4204.24	0110 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	5221.77
0002 <sup>2</sup> 4 <sup>-2</sup>	4128.30	4354.04	0007 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	5370.15
0000 <sup>0</sup> 6 <sup>0</sup>	4375.12	4423.42	0005 <sup>1</sup> 3 <sup>-1</sup>	5392.20
0104 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>		4518.62	0003 <sup>-1</sup> 5 <sup>1</sup>	5507.80
0102 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>		4593.96	0005 <sup>3</sup> 3 <sup>-3</sup>	5592.74
0011 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>		4604.03	0003 <sup>-3</sup> 5 <sup>3</sup>	5716.53
1002 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>		4650.24	0001 <sup>-1</sup> 7 <sup>1</sup>	5741.60
0102 <sup>2</sup> 2 <sup>-2</sup>		4710.26	0014 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup>	5770.99
0100 <sup>0</sup> 4 <sup>0</sup>		4805.52	0105 <sup>1</sup> 1 <sup>-1</sup>	5870.54
1000 <sup>0</sup> 2 <sup>0</sup>		4839.25	0012 <sup>2</sup> 2 <sup>-2</sup>	5919.55

(to be continued)

A-( $\Sigma_u^-$ )		B-( $\Sigma_g^-$ )	
Assign.	Theo. (this work)	Assign.	Theo. (this work)
0001 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	1389.42	0002 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	2756.72
0003 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	2723.01	0004 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	4105.14
0001 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	2894.38	0002 <sup>-2</sup> 4 <sup>2</sup>	4250.20
0101 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	3311.05	0011 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	4638.59
0005 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	4100.51	0102 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	4647.87
0003 <sup>-3</sup> 3 <sup>3</sup>	4132.17	0006 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	5492.15
0003 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	4289.16	0004 <sup>-4</sup> 4 <sup>4</sup>	5511.37
0001 <sup>-1</sup> 5 <sup>1</sup>	4399.45	0004 <sup>-2</sup> 4 <sup>2</sup>	5669.32
0103 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	4624.08	0002 <sup>-2</sup> 6 <sup>2</sup>	5741.30
1001 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	4747.99	0013 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	5914.41
0101 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	4776.58	0104 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	5974.85
0201 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	5225.21	0102 <sup>-2</sup> 4 <sup>2</sup>	6085.56
0005 <sup>-3</sup> 3 <sup>3</sup>	5489.11	1002 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	6109.33
0007 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	5514.71	0011 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	6143.93
0003 <sup>-3</sup> 5 <sup>3</sup>	5609.27	0202 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	6526.27
0005 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	5718.39	0111 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	6549.99
0003 <sup>-1</sup> 5 <sup>1</sup>	5848.20	0006 <sup>-4</sup> 4 <sup>4</sup>	6869.78
0001 <sup>-1</sup> 7 <sup>1</sup>	5906.48	0008 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	6912.33
0012 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	5973.51	0004 <sup>-4</sup> 6 <sup>4</sup>	6967.87
0105 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	5981.33	0006 <sup>-2</sup> 4 <sup>2</sup>	7109.22
0103 <sup>-3</sup> 3 <sup>3</sup>	5991.96	0004 <sup>-2</sup> 6 <sup>2</sup>	7211.41
1003 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	6070.97	0015 <sup>-1</sup> 1 <sup>1</sup>	7233.41
0103 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	6148.54	0002 <sup>-2</sup> 8 <sup>2</sup>	7235.28
1001 <sup>-1</sup> 3 <sup>1</sup>	6217.69	0013 <sup>-3</sup> 3 <sup>3</sup>	7315.94
0101 <sup>-1</sup> 5 <sup>1</sup>	6248.85	0106 <sup>-2</sup> 2 <sup>2</sup>	7337.39

对于那些很低的能级也有数十波数的误差，当然能级越高，误差越大。很多情形下，甚至能级的顺序也发生了变化。对于弯曲振动激发态，误差显得特别明显。例如，对于具有 6 个弯曲量子数的能级，误差大约为  $200\text{ cm}^{-1}$ 。考虑到差势能面的参数集中于伸缩振动方面，则此弯曲振动过大的现象并不让人惊讶。但 HCC 势能面的不精确性则让人对其研究 acetylene-vinylidene 的异构化的适用性产生怀疑，毕竟此异构化涉及超过 20 个弯曲量子数的激发。

表 2 还列有使用 HCC 势能面的 5 维平面模型计算的能级。由于没有考虑面外弯曲运动，因此没有振动角动量，以及 *l*-型 doublets。很明显五维计算的结果与我们的六维计算相去甚远，表明此平面模型的不足。原因是将三维转子用二维模型表达后存在缺陷，二者的差别以及对振动动力学造成的影响已有讨论。

#### 4.4 小结

多原子的振转高激发态能级的精确量子力学计算，不仅能使我们对于分子内动力学进行详细的分析，还可以让我们为更加近似方法的发展提供基础。然而直到最近，这样的计算还局限于四原子的较低的能级。由于一些递推量子力学方法非常好的 scaling laws，诸如 Lanczos 算法等已改变了此种局面，本章是其另一个例子。

在两个势能面中，acetylene 的振动能级已经精确计算到  $13000\text{ cm}^{-1}$ 。HCC 的 PES 的弯曲振动模式激发态能量过高，从而其用于研究 acetylene-vinylidene 的适用性受到质疑。另一方面，BCHM 势能面在平衡构型附近更加精确，可惜的是它不能用于研究有趣的异构化动力学。本文的计算表明需要一个更加精确的全域势能面来研究这个重要的体系。

#### Reference:

- 1 T. Carrington, L. M. Hubbard, H. F. Schaefer, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* 80, 4347(1984).
- 2 K. M. Ervin, J. Ho, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 91, 5974(1989).
- 3 J. F. Stanton and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* 110, 1831(1999).
- 4 Y. Chen, D. M. Jonas, J. L. Kinsey, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* 91, 3976(1989).



- 5 M. E. Kellman and G. Chen, *J. Chem. Phys.* **95**, 8671(1991).
- 6 E. L. Sibert and R. C. Mayrhofer, *J. Chem. Phys.* **99**, 937(1993).
- 7 A. B. McCoy and E. L. Sibert, *J. Chem. Phys.* **105**, 459(1996).
- 8 J. P. Rose and M. E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **105**, 10743(1996).
- 9 R. Schork and H. Köpel, *J. Chem. Phys.* **115**, 7907(2001).
- 10 R. L. Hayes, E. Fattal, N. Govind, and E. A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 641(2001).
- 11 S. Zou and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **116**, 6667(2002).
- 12 S. Zou and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, (in press).
- 13 L. Halonen, M. S. Child, and S. Carter, *Mole. Phys.* **47**, 1097(1982).
- 14 M. J. Bramley, S. Carter, N. C. Handy, and I. M. Mills, *J. Mole. Spectrosc.* **157**, 301(1993).
- 15 G. Strey and I. M. Mills, *J. Mole. Spectrosc.* **59**, 103(1976).
- 16 A. B. McCoy and E. L. Sibert, *J. Chem. Phys.* **95**, 3476(1991).
- 17 M. J. Bramley and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **98**, 1378(1993).
- 18 J. A. Bentley, R. E. Wyatt, M. Menou, and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **97**, 4255(1992).
- 19 R. Prosimiti and S. C. Farantos, *J. Chem. Phys.* **103**, 3299(1995).
- 20 E. L. Sibert and A. B. McCoy, *J. Chem. Phys.* **105**, 469(1996).
- 21 L. Liu and J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.* **107**, 3402(1997).
- 22 R. Chen, G. Ma, and H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 567(2000).
- 23 R. Chen, G. Ma, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **114**, 4763(2001).
- 24 J. Echave and D. C. Clary, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 225(1992).
- 25 G. C. Corey and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **97**, 4115(1992).
- 26 E. M. Goldfield, *Comp. Phys. Commun.* **128**, 178(2000).
- 27 C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 255(1950).
- 28 J. K. Cullum and R. A. Willoughby, *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, (Birkhauser, Boston, 1985).
- 29 R. Chen and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **111**, 9944(1999).
- 30 R. Chen, H. Guo, L. Liu, and J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.* **109**, 7128(1998).
- 31 M. Herman, J. Lievin, J. VanderAuwera, and A. Campargue, *Adv. Chem. Phys.* **108**, 1(1999).
- 32 M. P. Jacobson and R. W. Field, *J. Phys. Chem.* **104**, 3073(2000).

<sup>33</sup> T. A. Holme and R. D. Levine, *Chem. Phys.* **131**, 169(1989).

## 第五章 高振动激发态的 SLP 方法研究:

### acetylene (HCCH)上的应用

#### 5.1 前言

用化学的方法为分子提供内能可以研究广泛而有趣动力学过程, 诸如异构化, 单分子离解以及最后的分子内振动能量的再分布(IVR)。实验上, 有两种主要的光谱方法可以为分子提供能量: 其一是泛频光谱, 可以在一个电子态内利用非谐偶极跃迁<sup>1,2</sup>; 另一种是所谓的 SEP 光谱(stimulated emission pump), 它以电子激发态作为中介介质<sup>3</sup>, 初始的 PUMP 光子将体系激发到电子激发态一条特定的振动能级, 然后 DUMP 光子将分子带回到基态电子态, 但是在更高的振动能级上, 两种方法在很多情形下互补。

SEP 光谱以及相关的 DF(dispersed fluorescence)技术已经应用于研究 HCCH( $\tilde{X}$ )  $\sim 28000 \text{ cm}^{-1}$  以下的高振转激发态<sup>4,9</sup>。研究表明分子内振动能量流动的途径因各种共振效应而开放, 其中包括 Fermi<sup>10</sup>, 和 Darling-Dennison<sup>11</sup> 共振, 它们在很高的能量下由于非谐耦合而非常普遍。而且他们还发现了新的近似振动量子数, 称之为 polyad 量子数<sup>12,13</sup>, 其可以用于更好地区分振动态, 并描述短时振动运动<sup>6,14</sup>。尽管大量的实验工作都集中于 acetylene-vinylidene 异构化过程(开始于  $15000 \text{ cm}^{-1}$  左右)<sup>15,16</sup>, 仍然有不少在异构化极限以下的振动光谱的数据<sup>14,17</sup>。Field 及其合作者<sup>18</sup>最近发现了  $8000-10000 \text{ cm}^{-1}$  左右的 acetylene 泛频光谱存在正则模到局域模的跃迁现象, 并为此做了理论探讨<sup>19,20</sup>。而此局域弯曲振动很可能对异构化有贡献。

对于象 acetylene 这样的多原子分子的高振动激发态的实验研究为理论研究带来挑战。对于一个给定的势能面, 振动光谱及其动力学可以用经典力学也可以用量子力学研究。但前者(或半经典)已经不适合研究 acetylene 的分子内振动动力学<sup>13,21-23</sup>, 因为它很难获得一些最重要的信息, 如振动光谱的量子化。另一方面, acetylene 的量子力学研究遇到的困难是如何将如此大的 Hamiltonian 矩阵对角化, 并得到本征值及相应的本征函数。多数类似的计算均采用降维处

理, 最常用的是平面模型, 并用变分法<sup>24-30</sup>或微扰法<sup>31,32</sup>处理。然而这一模型用于描述线性分子的振动是不够的, 因为它不能处理振动角动量<sup>27</sup>, 最近的研究已经显示其不足<sup>33</sup>。全维的量子力学计算还局限于较低的振动能级<sup>34,35</sup>, 因为很难对角化大的 Hamiltonian 矩阵。最近由 Zou 和 Bowman<sup>36</sup>做的全维计算达到了非常高的能量, 但他们的计算没有达到所谓的“光谱收敛”精度。

最近我们用一个精确的六维 Hamiltonian 计算了 acetylene 的 ZPE 能级以上 13000  $\text{cm}^{-1}$  的振动能级<sup>33</sup>, 这在很大程度上归结于 Lanczos 算法<sup>37</sup>的使用。作为基于 Krylov 子空间的求解本征问题递推方法的典型代表<sup>38</sup>, Lanczos 算法将 Hamiltonian 收缩为一个小的三对角矩阵, 从而能够容易地对角化。此递推方法的优点在于只有 Hamiltonian 矩阵对向量的作用需要考虑, 并且对于较低的能级以及分得很开的能级容易达到收敛。Hamiltonian 矩阵非常稀疏且高度结构化, 并且没有必要保存。相较于直接对角化的策略, 递推解法的“scaling law”更好, 且可以用于很大的体系。

当然只有本征值不足以理解振动动力学, 本征函数的信息也是必要的。在 acetylene 的 SEP/DF 研究中已清楚地表明了这一点。在 SEP/DF 实验中得到的光谱强度信息可以提供很多有用的东西, 如本征函数形状及节点结构。理论上, 如果本征函数已知, 得到这些信息则是直接的。但这种做法需要繁复的数值计算, 尤其对于递推算法。对于 HCCH 发散光谱的理论研究还局限于降维处理<sup>27,39</sup>。如果只对一些标量数值感兴趣, 如内积或跃迁幅度, 则可以避免计算本征函数。例如, 在 Lanczos 算法的基础上, Wyatt 及其合作者<sup>40</sup>发展了 RRG (recursive residual generation method), 可以进行这样的计算而不需要显性地构建本征函数。基于同样的想法, 但从另一个角度, 我们提出了更为有效的方法, 称为 SLP (single Lanczos propagation) 方法<sup>41</sup>, 可以在一次 Lanczos 递推内计算本征值和多个重叠积分。本章我们将给出一个 SLP 方法的改进形式, 从而得到 Lanczos 算法的一些有趣特点。

为证明其有效性, 改进 SLP 被用于 acetylene 体系, 计算多个共振散射光谱和指认高激发振动态。对于第一个目标,  $\tilde{A}$  电子态的本征函数由实验确定的力场得到<sup>42</sup>, 并作为目标函数。这些光谱可以为 HCCH 分子内各振动模式之间的耦合及最终能量再分布 (IVR) 的途径提供有用的信息。另外对于顺式和反式弯

曲泛频，使用人工构造的目标函数用于抓住其独特的性质，从而将其指认到  $13000 \text{ cm}^{-1}$ 。波函数解释了 HCCH 振动的一些重要的变化，如“local”和“counter rotation”弯曲运动模式的出现，正如以前由光谱 Hamiltonian 发现的一样<sup>17</sup>。

对于 HCCH 体系，已有几个全域的势能面。较早的由 Halonen, Child 和 Carter(HCC)<sup>43</sup> 所提出的多体展开势能面包括了 vinylidene 的平衡构型，从而被广泛用于研究 acetylene 和 vinylidene 的异构化动力学。但我们最近的全维计算的结果表明，HCC 势能面在 HCCH 势阱的弯曲频率大大高于实验值，从而使其研究异构化的适用性受到怀疑。另一个基于实验基频<sup>44</sup>上的拟合非谐力场，由 Bramley, Carter, Handy 和 Mills (BCHM)提出<sup>45</sup>。BCHM 势能面不足以研究异构化过程，但对 HCCH 的振动激发态却有很好的描述<sup>33 45</sup>。本文，我们的计算结果表明 BCHM 能够重复实验上观测到的弯曲振动上的正则模向局域模的跃迁，而 HCC 势能面则没有发现这一跃迁。

## 5.2 改进 SLP 方法

Lanczos 算法已在前面详细介绍，此处给出一个较简略地描述。由一个归一化的初始态  $|\psi_1\rangle$ ，Lanczos 算法可以递推地产生 Lanczos 态<sup>37</sup>：

$$|\psi_{k+1}\rangle = \beta_k^{-1}[(\hat{H} - \alpha_k)|\psi_k\rangle - \beta_{k-1}|\psi_{k-1}\rangle], \quad k \geq 1 \quad (1a)$$

$$\alpha_k = \langle \psi_k | \hat{H} \psi_k - \beta_{k-1} \psi_{k-1} \rangle, \quad (1b)$$

$$\beta_k = \left\langle (\hat{H} - \alpha_k) \psi_k - \beta_{k-1} \psi_{k-1} \left| (\hat{H} - \alpha_k) \psi_k - \beta_{k-1} \psi_{k-1} \right\rangle^{1/2}, \quad \beta_0 = 0, \quad (1c)$$

其中  $\hat{H}$  为系统 Hamiltonian，并且  $\alpha$  和  $\beta$  为三对角 Lanczos 矩阵的对角元及非对角元。将  $K \times K$  的 Lanczos 矩阵对角化得到本征值  $\{E_i^{(K)}\}$  和相应的 Lanczos 本征向量  $\{z_i^{(K)} = [z_{1i}^{(K)}, z_{2i}^{(K)}, \dots, z_{Ki}^{(K)}]^T\}$ ，而 Lanczos 本征态可由本征向量和 Lanczos 态构造出来： $|E_i^{(K)}\rangle = \sum_k z_{ki}^{(K)} |\psi_k\rangle$ 。Lanczos 本征对收敛判据由 Lanczos 本征向量的最后一个元素  $|z_{Ki}^{(K)}|$  决定<sup>46</sup>，如其很小则认为收敛，反之则未收敛。因

为 Lanczos 算法依靠反复的矩阵向量向量相乘, 在内存及 CPU 方面的 “scaling law” 是非常让人满意的, 尤其对于稀疏及高度结构化的 Hamiltonian, 本文我们只讨论实对称 Hamiltonian, 而推广到复数形式实非常直接的。

在精确的情形下,  $K$  步 Lanczos 递推产生  $K$  个正交归一的 Lanczos 态, 从而展开为 Krylov 子空间,  $K^{(K)} = \{|\psi_1\rangle, \hat{H}|\psi_1\rangle, \hat{H}^2|\psi_1\rangle, \dots, \hat{H}^{K-1}|\psi_1\rangle\}$ 。然而在有限的精度下, 其整体的正交归一性很快由于舍入误差而失去, 即使是线性无关也一样。其结果导致 Lanczos 算法无法产生 Krylov 子空间, 因为随着  $K$  增加, 一些已经存在的 Lanczos 态重复生成。此问题的显著特点是 “spurious” 本征值的出现, 而它也可以分为两种情形<sup>47</sup>: 那些已经收敛的本征值  $|E_i^{(K)}\rangle$  在其真正本征值  $|E_n\rangle$  周围形成簇, 以及那些随机出现的未收敛的能级。在真实本征值附近的收敛的拷贝  $|E_i^{(K)}\rangle$  中, 只有一个拷贝和初始的 Lanczos 态具有最大的重叠积分, 从而其 Lanczos 本征向量的第一个元素  $|z_{i1}^{(K)}|$  很大, 通常标记为 “principal” 拷贝<sup>47</sup>。我们以前的结果表明这个拷贝是由递推初始阶段产生的 Lanczos 态展开而得到的<sup>48</sup>。其它的收敛本征态则由后面产生的 Lanczos 态展开而得到, 从而  $|z_{i1}^{(K)}|$  极小。正是因为那些展开 “principal” 拷贝的 Lanczos 态的重复出现, 从而造成了 “spurious” 但却收敛的本征态的生成, 正如下面讨论的, 这一发现对于新方法的提出很重要。

Wyatt 及其合作者<sup>49,50</sup> 已经证明在不用得到本征函数  $|E_n\rangle$  的情况下, Lanczos 算法可以得到本征值以及本征态和给定态的重叠积分 ( $\langle E_n | \varphi_m \rangle$ ) 而进一步得到跃迁振幅, 如  $\langle \varphi_m | F(\hat{H}) | \varphi_m \rangle$ , 这就是所谓的 RRGm。这种方法能有效地处理很大的体系 ( $N \sim 10^6 - 10^8$ ), 因为在三项递推中只有很少的向量需要保存, 而 Hamiltonian 矩阵在递推过程中生成。RRGM 的缺点在于为了计算不同跃迁幅度矩阵时需要多次递推, 即使后来有所改进<sup>51</sup>。

最近 Guo 及其合作者提出了一种方法<sup>48,52,53</sup>, 可以用一次 Lanczos 递推从

而得到全部的跃迁振幅矩阵，这就是所谓的 SLP (single Lanczos propagation) 方法，其初态为任意选择的，并且在递推过程中，计算 Lanczos 态与给定态的重叠积分  $\langle \psi_k | \varphi_m \rangle$ 。接着 QL 方法用于对角化三对角矩阵并得到  $\langle E_n | \varphi_m \rangle$ ，但如果有多拷贝出现的情形时，则可以将其表示为数学平均值<sup>48</sup>：

$$\langle E_n | \varphi_m \rangle^2 = \sum_i \left| \sum_k z_{ki}^{(K)} \langle \psi_k | \varphi_m \rangle \right|^2 / N_n^{(K)} \quad (2)$$

这里  $i$  的加和遍及所有  $N_n^{(K)}$  收敛到  $E_n$  的本征对， $z_{ki}^{(K)}$  是  $K \times K$  三对角 Lanczos 矩阵的本征向量。 $\sum_k z_{ki}^{(K)} \langle \psi_k | \varphi_m \rangle$  则无需计算本征向量  $\{z_{ki}^{(K)}\}$  即可由改进 QL 方法<sup>52</sup> 直接有效地得到。SLP 方法在各种应用已经证明是有效而精确的<sup>41</sup>。

本文我们给出一个改进的 SLP 形式。这一新方法的前提是基于 Lanczos 算法的如下特性：Lanczos 态能够重复产生已生成 Lanczos 态的部分成份，从而导致“spurious”本征值出现。如果不保存所有的 Lanczos 态则很难解决这个问题，因此我们的策略是消除对于给定态 Lanczos 态重复部分的贡献，而不是消除 Lanczos 态本身。为此，我们在每一步递推的时候将给定态重新写为：

$$|\varphi_m^k\rangle = |\varphi_m^{k-1}\rangle - \langle \psi_{k-1} | \varphi_m^{k-1} \rangle |\psi_{k-1}\rangle, \quad (3)$$

其中  $|\varphi_m^1\rangle = |\varphi_m\rangle$ ，并计算  $\langle \psi_k | \varphi_m^k \rangle$  而不是  $\langle \psi_k | \varphi_m \rangle$ ，最终的跃迁幅度由加和形式给出：

$$\langle E_n | \varphi_m \rangle^2 = \sum_i \left| \sum_k z_{ki}^{(K)} \langle \psi_k | \varphi_m^k \rangle \right|^2, \quad (4)$$

这里  $i$  的加和遍及所有收敛到  $E_n$  的本征对。而由  $\langle \psi_k | \varphi_m^k \rangle$  计算  $\sum_k z_{ki}^{(K)} \langle \psi_k | \varphi_m^k \rangle$  的方法则与原来的 SLP 中由  $\langle \psi_k | \varphi_m \rangle$  计算  $\sum_k z_{ki}^{(K)} \langle \psi_k | \varphi_m \rangle$  的方法完全一致。

在理想没有舍入误差的条件下， $|\psi_k\rangle$  与已经生成的 Lanczos 态正交归一，则将只会会有一个收敛的拷贝 ( $N_n^{(K)} = 1$ ) 并且  $\langle \psi_k | \varphi_m^k \rangle = \langle \psi_k | \varphi_m \rangle$ 。在这种条

件下，改进 SLP 方法则完全与原有形式一致，但如果正交归一性失去的话，后面产生的 Lanczos 态将会对考虑过的重叠积分有所贡献，Eq.(3)正是防止此类贡献被重复计算。因此可以预计“principal”拷贝将在 Eq.(4)中起主要贡献，因为其主要为早期 Lanczos 态组成。对于那些已经收敛但却与初始 Lanczos 态的重叠积分极小的拷贝，它们的贡献应该很小。遗憾的是这一方法还没有严格地数学证明，我们的讨论完全是基于物理意义上的考虑，包括下面我们要显示的各种数值试验，将证明这个方法是精确的。

## 5.3 结果

### 5.3.1 计算细节

在上节中我们所讨论的改进 SLP 方法想要计算的中心为  $|\langle E_n | \varphi_m \rangle|^2$ ，其中  $|E_n\rangle$  和  $|\varphi_m\rangle$  分别是 HCCH 基态势能面的振动态和目标函数。如果此目标函数选为电子激发态( $\tilde{A}$ )的本征态与跃迁偶极矩的乘积，则这样的重叠积分就成为  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  的共振发射光谱。本文中使用的 SLP 方法曾用于计算 SO<sub>2</sub> 的发射光谱<sup>54</sup>。目标波函数也可以是其它形式以便于研究  $\tilde{X}$  电子态上本征函数的特殊性质，正如此前对于 H<sub>2</sub>O 的正则运动的研究<sup>55</sup>。由于只需一次 Lanczos 递推即可计算所有的重叠积分及本征值，因此是非常理想的。

计算所采用的六维 Hamiltonian 在双原子-双原子 Jacobi 坐标系中  $(r_0, r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, \phi)$  展开，并且将总角动量取为 0。这个坐标系的优点是能够很好地模拟分子振动内坐标的局域模振动，具体的离散化策略及宇称和双原子交换对称性的采用可以在我们以前的工作中找到<sup>56,57</sup>。简略地说，我们采用一个混合基和格点表象，其中径向坐标用 PODVR 格点<sup>58,59</sup>表示，而角度部分则为非耦合的球谐函数。这里计算中所用到的参数与我们最近关于 HCCH 振动能级计算<sup>33</sup>的工作完全一致。对于双原子 CH 部分分别有 6 个 PODVR 格点及 34 个球谐函数，而对于分子间距离( $r_0$ )则有 14 个 PODVR 格点，面外角度有 67



个格点，总共有  $1.1 \times 10^8$  个格点。25000 步递推才能确保收敛到  $13000 \text{ cm}^{-1}$ ，在这里我们只讨论全对称( $A_+$ 或 $\Sigma_g^+$ )的能级。

在这个能量区域内，有大约 700 条全对称的能级，要将它们全部指认是非常困难的。这里我们只集中于某些高激发弯曲振动能级的指认，这由两个方面的原因所致。其一，对于影响  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  共振发射光谱的某些高激发弯曲振动能级的作用已经用 DF/SEP 技术<sup>7,8</sup> 详细探讨过，因此可以进行直接的理论实验比较。第二，用光谱 Hamiltonian 发现的弯曲振动上存在正则模向局域模的跃迁现象<sup>17</sup>，也促使我们进行量子力学探索。因此我们设计了几个目标函数用以探测这些弯曲泛频能级，最终的指认由相应的波函数的形状决定。

在我们下面的讨论中，我们仍然使用传统的正则模指认来标记 acetylene ( $\tilde{X}$ ) 的振动，即  $(n_1, n_2, n_3, n_4^l, n_5^l)$ ，其中  $n_i$  分别代表对称 C-H 伸缩( $\nu_1$ )，C-C 伸缩( $\nu_2$ )，反对称 C-H 伸缩( $\nu_3$ )，顺式弯曲( $\nu_4$ )，反式弯曲( $\nu_5$ )。  $l_4, l_5$  是与两个弯曲正则模振动有关的振动角动量，并且  $|l_i| \leq n_i$  ( $i = 4, 5$ )，对于  $J=0$ ， $l_4$  和  $l_5$  数值相同符号相反。但这里的正则模指认对于高激发振动态是不够的，由于有多种非谱共振存在的缘故。另一种基于 polyad 量子数的指认更加合适<sup>6,12,14</sup>：

$$N_s = n_1 + n_2 + n_3$$

$$N_{res} = 5n_1 + 3n_2 + 5n_3 + n_4 + n_5$$

$$l = l_4 + l_5$$

分别代表总伸缩，共振及总振动角动量量子数。而一个特定的 polyad 则包含多个量子数，它们本质上是零阶基函数线性组合而成，这些 polyad 可以简化为  $[N_s, N_{res}]'$ 。

### 5.3.2 改进 SLP 方法的收敛性

在这个小节中，我们比较 SLP 的改进形式与原有形式的收敛性，这对于建

立新方法的有效性是非常重要的。为实现这一点，我们选择了 BCHM 势能面上靠近  $5076 \text{ cm}^{-1}$  的  $(0,0,0,8^0,0^0)$  能级，并计算其与电子激发态( $\tilde{A}$ )的基态振动能级( $0'$ )的重叠积分。表 1 的结果是用一个比上一节中稍小的基组计算得到，能量收敛到  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  以下。

**Table I. Comparison between the original and modified SLP**

K	$E_i (\text{cm}^{-1})$	$ z_{1i} $	$ z_{ki} $	Squared overlap (Modified SLP)	Squared overlap (SLP)
800	5076.4345653726	6.45E-02	6.18E-13	2.8386939772214E-03	2.8386939772226E-03
2000	5076.4345653714	6.76E-07	7.52E-11	3.11536591192211E-13	2.76453569438747E-03
	5076.4345653716	3.80E-05	9.84E-13	9.85979610344151E-10	2.90952152645969E-03
	5076.4345653720	6.45E-02	2.82E-17	2.83869299092517E-03	2.84202471046297E-03
total				2.8386939772163E-03	2.8386939771034E-03

表 1 中，两套数据分别是用 SLP 方法的原始和改进形式得到的。在  $K=800$  时，Lanczos 递推只得到单个收敛的本征值，由很小的 Lanczos 本征向量的最后一个元素  $|z_{ki}|$  可以看出。在这种情况下，两种形式的 SLP 方法得到完全相同的  $\langle E_i | \phi \rangle^2$ 。在  $K=2000$  时，有三个收敛的拷贝出现，其中只有具有大的 Lanczos 本征向量的第一个元素  $|z_{1i}|$ 。在改进 SLP 中，这一“principal”拷贝的  $\langle E_n | \phi \rangle^2$  最大，这是由 Eq. (4) 计算得到，并列于表的最后一行，另外两个拷贝的  $\langle E_n | \phi \rangle^2$  很小，因为那些因舍入误差而产生的 Lanczos 态的多余贡献已经从  $|\phi\rangle$  中消除。另外，在原始 SLP 中，三个收敛拷贝的重叠积分几乎一致，从而需要数学平均。尽管两种方法的过程不同，但给出了几乎相同的结果，从而保证了 SLP 方法的改进形式的有效性。当然我们必须确保计算中只包含了收敛的能级，那些不收敛的能级可能具有非 0 的重叠积分，如果考虑进来，将会带来大的误差。

### 5.3.3 共振发射光谱

现在我们考察  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  的发射光谱, 初始态取为 HCCH 的  $\tilde{A}$  电子态的基态 ( $0'$ ) 和第一顺式弯曲泛频 ( $2\nu_3$ ) 振动能级 (注意  $\tilde{A}$  态的正则模标记与  $\tilde{X}$  不同), 它们由很短的 Lanczos 递推得到。  $\tilde{A}$  态的势能面采用 Tobiason 等人从实验得到的力场<sup>42</sup>。由于没有跃迁偶极矩的信息, 这里采用 Condon 近似。

**Table II. Vibrational energy levels of HCCH on the BCHM PES ( $\text{cm}^{-1}$ )**

A+ ( $\Sigma_g^+$ )				A+ ( $\Sigma_g^+$ )		
Assign.	Ref. <sup>14</sup>	Ref. <sup>19</sup>	Theo. (this work)	Assign.	Ref. <sup>14</sup>	Theo. (this work)
0000 <sup>00</sup>	0.00	0.00	0.00	0100 <sup>00</sup>	1974.3	1974.27
0002 <sup>00</sup>	1230.8		1229.74	0102 <sup>00</sup>	3180.8	3180.84
0004 <sup>00</sup>	2487.0	2486.7	2486.41	0104 <sup>00</sup>	4415.6	4413.42
0006 <sup>00</sup>	3767.0		3769.18	0106 <sup>00</sup>	5676.4	5671.02
0008 <sup>00</sup>	5068.5		5076.40	0108 <sup>00</sup>	6958.7	6951.95
00010 <sup>00</sup>	6386.7	6382.2	6405.51	01010 <sup>00</sup>	8249.5	8253.89
00012 <sup>00</sup>	7734.0	7691.3	7749.08	01012 <sup>00</sup>	9577.9	9571.37
00014 <sup>00</sup>	9080.3	8975.3	9087.78			
00016 <sup>00</sup>			10422.13	0002 <sup>2-2</sup>	2648.2	2644.18
00018 <sup>00</sup>			11753.85	0004 <sup>2-2</sup>	3884.0	3882.53
				0006 <sup>2-2</sup>	5143.0	5151.22
0000 <sup>20</sup>	1449.0		1448.28	0008 <sup>2-2</sup>	6423.4	6447.25
0000 <sup>40</sup>	2879.9	2880.5	2881.08	00010 <sup>2-2</sup>	7757.2	7770.45
0000 <sup>60</sup>	4293.1		4299.69	00012 <sup>2-2</sup>		9198.08
0000 <sup>80</sup>	5689.5		5705.37			
0000 <sup>100</sup>	7071.6		7099.36	0200 <sup>00</sup>	3933.8	3936.27
0000 <sup>120</sup>	8449.8	8454.2	8483.08	0202 <sup>00</sup>	5115.0	5119.23
0000 <sup>140</sup>	9761.5	9838.6	9858.64	0204 <sup>00</sup>	6327.8	6327.58
0000 <sup>160</sup>		11255.7	11231.68	0206 <sup>00</sup>	7569.4	7560.40
0000 <sup>180</sup>			12624.71	0208 <sup>00</sup>	8834.5	8816.11

图 1 和图 2 是由 BCHM 势能面计算得到的  $13000\text{ cm}^{-1}$  以下两个发射光谱。一些重要的峰用正则模指认并在表 2 中列出, 这些计算的能级与实验值符合得相当好。因为  $\tilde{A}$  电子态的平衡构型是一个顺式弯曲的 HCCH ( $\theta_{\text{CCH}}^e = 122.48^\circ$ ), 所以这些发射光谱以顺式弯曲( $\nu_4$ )系列为主。此外, C-C 伸缩( $\nu_2$ )振动模式也有激发, 因为两个电子态的 C-C 键长也有较大的差别( $r_{\text{CC}}^e = 1.20$  vs.  $1.37\text{ \AA}$ )。C-H 振动模式是 Franck-Condon 跃迁禁阻的, 也与实验观测一致<sup>5-7</sup>。那些标记为  $(0,0,0, (n_4 - 2)^2, 2^{-2})$  的峰可以归结为 Darling-Dennison 及 *l*-型 doubling 的共同作用<sup>6</sup>。

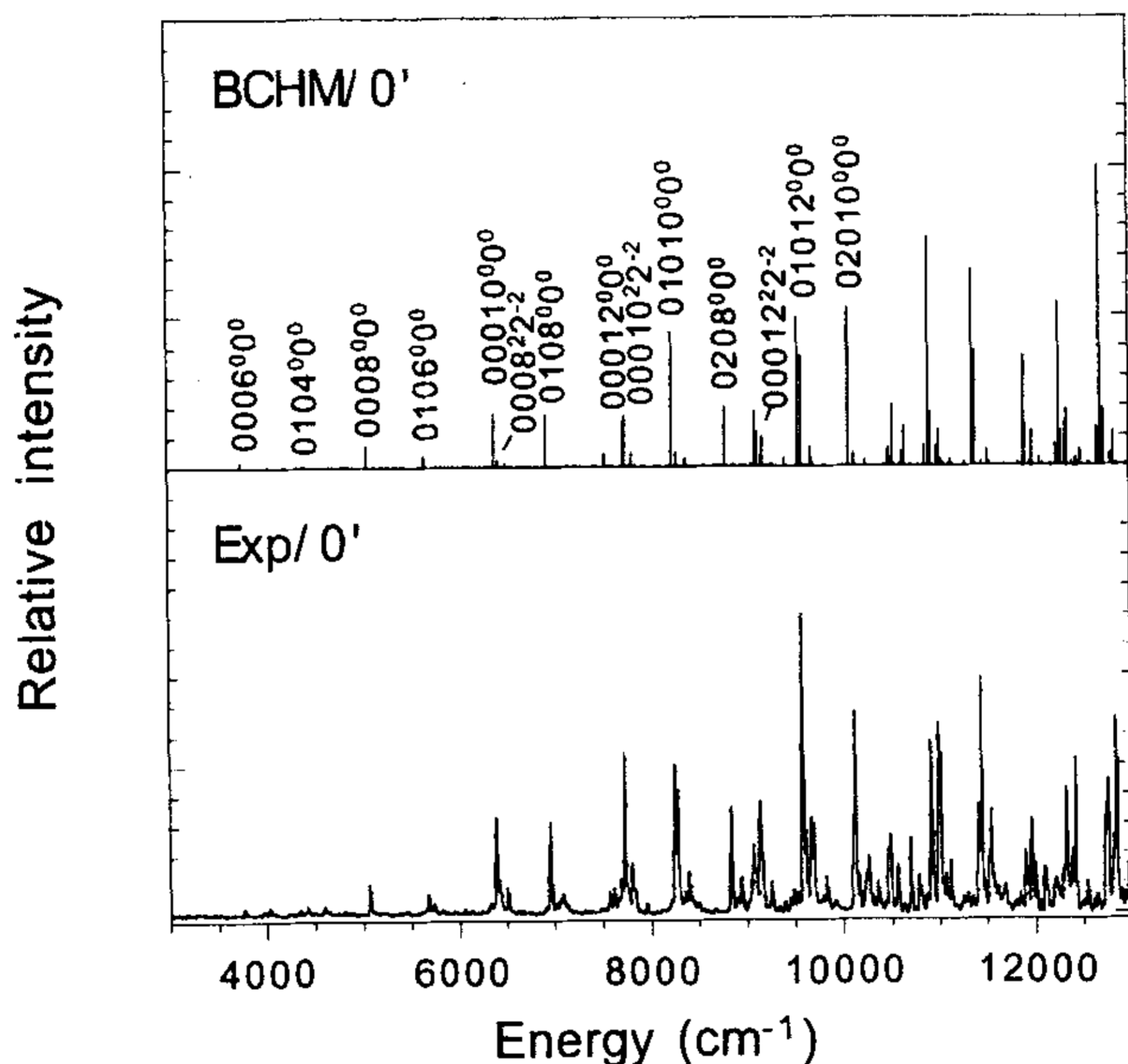


Figure 1. Comparison between the experimental and calculated resonance emission spectrum from the  $0'$  vibrational level of the excited  $\tilde{A}$  state using the BCHM PES.

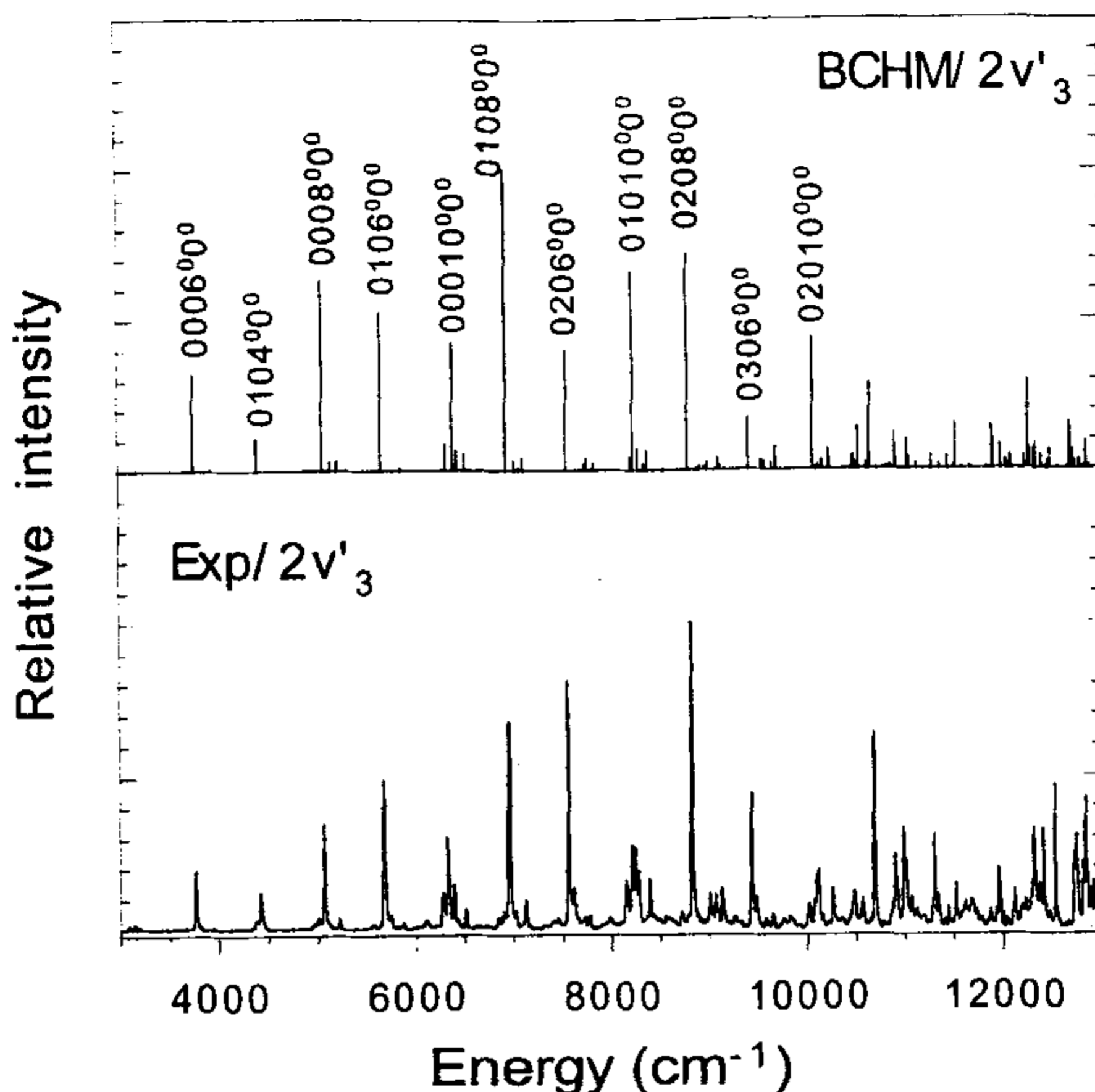


Figure 2. Comparison between experimental and calculated resonance emission spectrum from the  $2v'_3$  vibrational level of the excited  $\tilde{A}$  state using the BCHM PES.

理论计算的光谱与用 DF 技术观测的 acetylene 的光谱具有相似的“成块”光谱特征。理论与实验光谱在位置及强度上的相似性是令人惊讶的。在每一“块”中，都有数条光谱线，并随着 polyad 量子数增加而增加。在每一个 polyad 中，只有一条“bright”峰，而其它的态则来自于与“bright”态的非谐共振。例如，在  $[0, n_4]^0$  polyad 中，只有一个“bright”态为  $(0, 0, 0, n_4^0, 0^0)$ 。而对于  $[1, n_4 + 3]^0$  和  $[2, n_4 + 6]^0$  polyad 则分别为  $(0, 1, 0, n_4^0, 0^0)$  和  $(0, 2, 0, n_4^0, 0^0)$ 。这一光谱特征也与实验一致<sup>4-8</sup>。在能量较高时 ( $> 10000 \text{ cm}^{-1}$ )，理论与实验都证明 polyad

结构最终将消失，因为高阶非谐共振的缘故。

本文所计算的理论发射光谱将所有的内坐标精确并平等处理，这对于在整个分子振动空间中理解多维 IVR 途径是极为重要的。当然势能面的不精确性及缺少偶极矩使得与实验数据不可能有完美的吻合。因此，以下我们只考虑光谱的一般性特征。

首先我们讨论弯曲振动系列的强度特征。对于  $2\nu_3'$  发射光谱， $(0, n_2 (= 0, 1, 2), 0, n_4^0, 0^0)$  系列在  $n_4 = 8$  时最强，这与 Yamanouchi 等人<sup>5</sup>的实验一致。而这些弯曲系列几乎相同的光谱特征则反映了电子激发态波函数在顺式弯曲坐标上的节点。对于  $0'$  光谱，以  $(0, 0, 0, n_4^0, 0^0)$  和  $(0, 1, 0, n_4^0, 0^0)$  为主的光谱在  $n_4 = 10$  或  $12$  处最强，这与实验上  $n_4 = 12$  的观测一致<sup>7</sup>。有趣的是  $(0, 0, 0, n_4^0, 0^0)$  系列在  $n_4 = 14$  以上就消失了，尽管  $[0, 14]^0$  的 polyad 的强度仍然很强。正如下面所显示的，这一突然消失的现象是因为在弯曲振动模式上存在正则模向局域模的跃迁。

在  $0'$  光谱中，C-C 伸缩系列的强度特征也与实验一致。特别是  $(0, 1, 0, n_4^0, 0^0)$  系列大约为  $(0, 0, 0, n_4^0, 0^0)$  强度的两倍。另一方面，理论的  $2\nu_3'$  光谱在  $n_2 = 1$  时最强，而实验为  $n_2 = 2$ <sup>5, 8</sup>。这一偏差的原因目前还不清楚，其中一种可能性在 Condon 近似，因为忽略了跃迁偶极矩的影响。

对于 HCC 势能面，相同的发射光谱由图 3 给出。尽管 HCC 势能面过高估计了弯曲振动频率，其整体形状与图 1 和图 2 非常相似。例如  $(0, 1, 0, n_4^0, 0^0)$  和  $(0, 0, 0, n_4^0, 0^0)$  系列在相同的  $n_4$  处最强。但仔细研究发现，二者存在两个主要的区别。其一，图 3 的光谱总体上成簇出现的情况很少，表明 polyad 内部的耦合很弱，尤其  $(0, 0, 0, (n_4 - 2)^2, 2^{-2})$  峰没有出现。第二， $0'$  光谱的  $(0, 0, 0, n_4^0, 0^0)$  系列一直到很高的顺式弯曲泛频仍然有很强的峰。如下所述，这是因为 HCC 势

能面不存在 BCHM 势能面和实验观测到的正则模向局域模的跃迁现象，至少在目前考虑的能量范围内没有发生。图 3 的  $0'$  光谱与 Watson 的结果类似<sup>39</sup>，他使用了一个近似模型和 HCC 势能面。

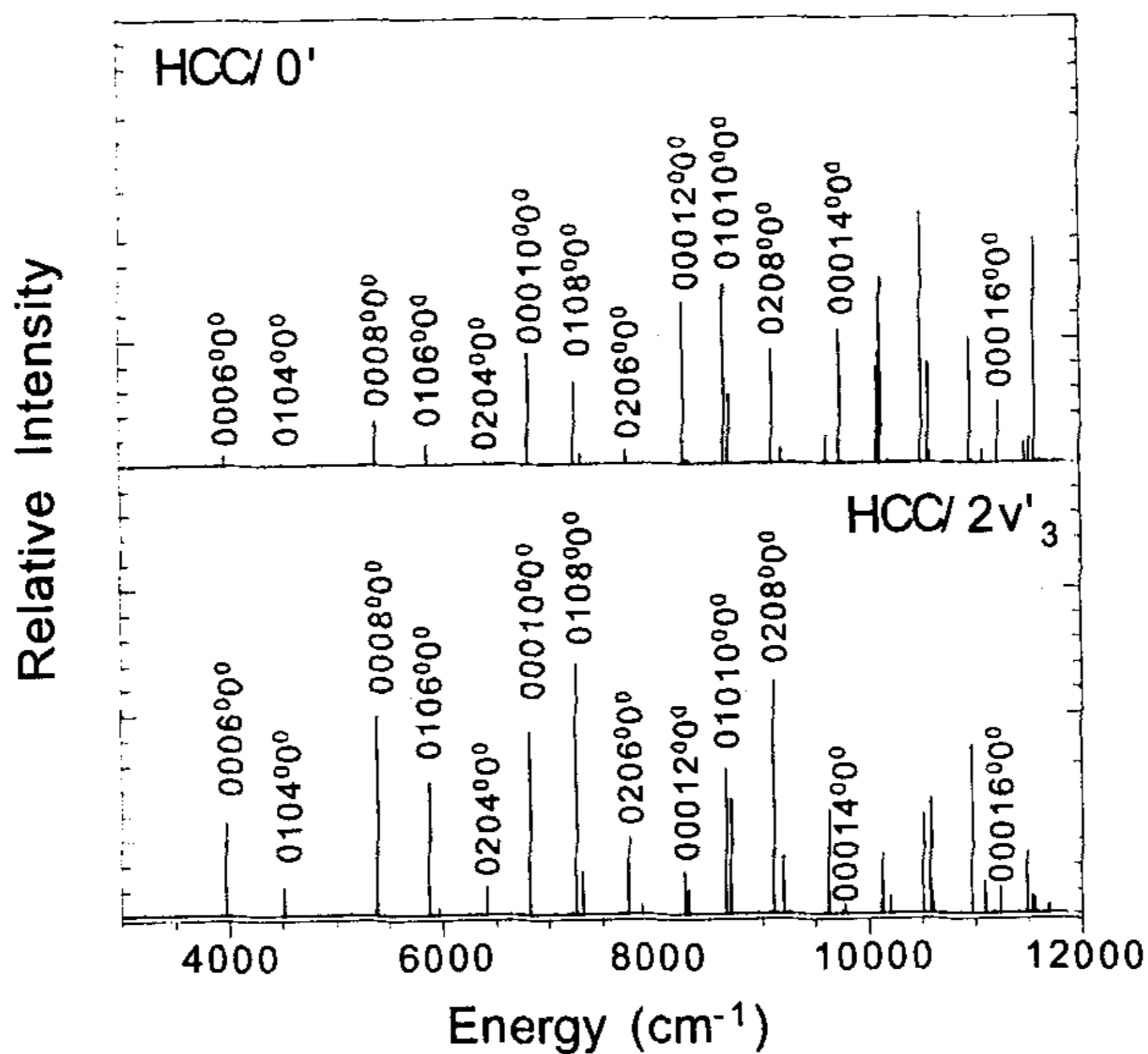


Figure 3. Calculated resonance emission spectra using the HCC PES. The upper and lower panels are spectra from the  $0'$  and  $2v_3'$  vibrational level of the excited  $\tilde{A}$  state, respectively.

#### 5.3.4 Normal-to-local mode transition

在这个小节中，我们主要讨论 acetylene 中纯弯曲泛频的指认。在前一个小节中，我们已经证明由顺式弯曲振动态  $2v_3'$  开始的发射光谱对于确认高激发弯曲振动态很有帮助，因为它们的强度很大。然而这些光谱不足以指认所有的纯弯曲振动泛频，特别是反式弯曲泛频的指认，它们与目标波函数的重叠积分很

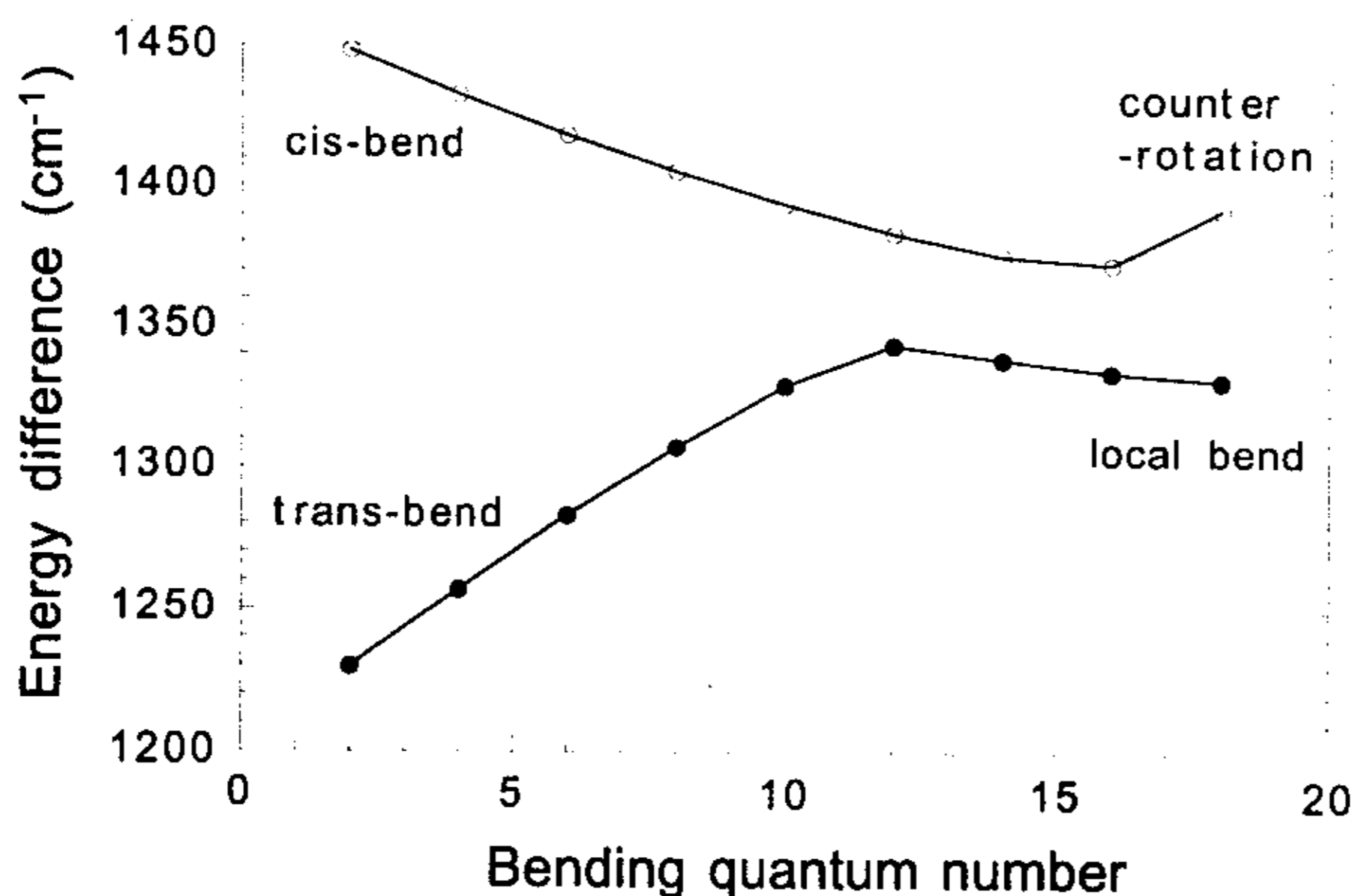


Figure 8. Energy differences between adjacent pure bending overtones on the BCHM PES.

加复杂。泛频能级列于表 2 并与实验比较，理论结果再一次很好地符合了实验上的分析<sup>19</sup>。

图 8 中，相邻的( $\Delta n = 2$ )的纯弯曲泛频的能量差按顺式和反式弯曲分别给出。在不太高的能量下，正则模范畴可以很好地描述振动，但两个弯曲模式的非谐性刚好相反，这一趋势在图 8 中对于小的弯曲量子数是非常清楚的。然而较低的曲线在 $n_4 = 12$ 处发生很大的变化，那里正则模开始向局域模转变。另一方面，图中上面的曲线在更大的量子数( $n_5 = 16$ )处发生变化。与图 7 中的波函数特征相符。其总体趋势与 Jacobson 等人的实验分析一致<sup>18</sup>，但是我们计算的跃迁在图 8 中更加平缓且发生在更大的弯曲量子数。

## 5.4 小结

本文我们提出了一个 SLP 方法的改进形式，并且将其应用于 acetylene 的



高振动激发态的研究。13000  $\text{cm}^{-1}$  以下的从  $\tilde{A}$  电子态开始的发射光谱也用此方法得到。与实验相比, 对于 BCHM 势能面, 其整体的一致性相当理想, HCC 势能面则较差。

另外我们设计了一些目标函数用以研究 acetylene 高激发弯曲振动态。我们发现对于 BCHM 势能面, 顺式弯曲自由度在  $n_4 \sim 12-16$  发生正则模向局域模的转变, 与实验观测吻合得非常好。相应的全维波函数非常清楚显示了这一转变过程。另一方面 HCC 势能面未能发现这一转变。对于反式弯曲自由度, 由正则模向所谓 “counter-rotation” 的转变也可以在 BCHM 势能面上观察到, 发生在  $n_5=16$  左右。这是第一次在理论上毫无疑问地用全维模型观察到这一现象。

由于 HCC 势能面不能很好地再现实验上的观测证明它不适合用于研究 acetylene-vinylidene 的异构化动力学, 而 BCHM 虽然可以在较低的能量范围内再现实验上的观测, 却没有包含 vinylidene 的信息, 因而也不能用于研究异构化动力学。因此优化现有的势能面或者构建新的从头算势能面, 对于更好地理解 acetylene 的振动光谱和异构化动力学非常有必要。这样的工作已经由 Ref. 36 中提到的 Stanton, 以及最近的 Zou 和 Bowman<sup>64</sup> 在进行。

**Reference:**

- <sup>1</sup> G. J. Scherer, K. K. Lehmann, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **78**, 2817(1983).
- <sup>2</sup> B. C. Smith and J. S. Winn, *J. Chem. Phys.* **89**, 4638(1988).
- <sup>3</sup> C. E. Hamilton, J. L. Kinsey, and R. W. Field, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **37**, 493(1986).
- <sup>4</sup> E. Abramson, R. W. Field, D. Imre, K. K. Innes, and J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.* **83**, 453(1985).
- <sup>5</sup> K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D. M. Jonas, J. K. Lundberg, G. W. Adamson, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **95**, 6330(1991).
- <sup>6</sup> D. M. Jonas, S. A. B. Solina, B. Rajaram, R. J. Silbey, R. W. Field, K.

- Yamanouchi, and S. Tschlya, *J. Chem. Phys.* **99**, 7350(1993).
- <sup>7</sup> S. A. B. Solina, J. P. O'Brien, R. W. Field, and W. F. Polik, *J. Phys. Chem.* **100**, 7797(1996).
- <sup>8</sup> J. P. O'Brien, M. P. Jacobson, J. J. Sokol, S. L. Coy, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **108**, 7100(1998).
- <sup>9</sup> M. P. Jacobson, J. P. O'Brien, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **109**, 3831(1998).
- <sup>10</sup> E. Fermi, *Z. Phys.* **71**, 250(1931).
- <sup>11</sup> B. T. Darling and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**, 1940(1940).
- <sup>12</sup> M. E. Kellman and G. Chen, *J. Chem. Phys.* **95**, 8671(1991).
- <sup>13</sup> T. A. Holme and R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **89**, 3379(1988).
- <sup>14</sup> M. Herman, J. Lievin, J. VanderAuwera, and A. Campargue, *Adv. Chem. Phys.* **108**, 1(1999).
- <sup>15</sup> T. Carrington, L. M. Hubbard, H. F. Schaefer, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **80**, 4347(1984).
- <sup>16</sup> J. F. Stanton and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **110**, 1831(1999).
- <sup>17</sup> M. P. Jacobson and R. W. Field, *J. Phys. Chem.* **104**, 3073(2000).
- <sup>18</sup> M. P. Jacobson, J. P. O'Brien, R. J. Silbey, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **109**, 121(1998).
- <sup>19</sup> M. P. Jacobson, R. J. Silbey, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **110**, 845(1999).
- <sup>20</sup> M. P. Jacobson, C. Jung, H. S. Taylor, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **111**, 600(1999).
- <sup>21</sup> R. Prosimiti and S. C. Farantos, *J. Chem. Phys.* **103**, 3299(1995).
- <sup>22</sup> J. Rose and M. E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **103**, 7255(1995).
- <sup>23</sup> J. P. Rose and M. E. Kellman, *J. Phys. Chem.* **A104**, 10471(2000).
- <sup>24</sup> S. Carter and N. C. Handy, *Comput. Phys. Comm.* **51**, 49(1988).
- <sup>25</sup> J. A. Bentley, R. E. Wyatt, M. Menou, and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **97**, 4255(1992).
- <sup>26</sup> E. L. Sibert and R. C. Mayrhofer, *J. Chem. Phys.* **99**, 937(1993).
- <sup>27</sup> A. B. McCoy and E. L. Sibert, *J. Chem. Phys.* **105**, 459(1996).

- <sup>28</sup> L. Liu and J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.* **107**, 3402(1997).
- <sup>29</sup> R. Chen, H. Guo, L. Liu, and J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.* **109**, 7128(1998).
- <sup>30</sup> S. Zou and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **116**, 6667(2002).
- <sup>31</sup> A. B. McCoy and E. L. Sibert, *J. Chem. Phys.* **95**, 3476(1991).
- <sup>32</sup> E. L. Sibert and A. B. McCoy, *J. Chem. Phys.* **105**, 469(1996).
- <sup>33</sup> D. Xu, G. Li, D. Xie, and H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 480(2002).
- <sup>34</sup> M. J. Bramley and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **98**, 1378(1993).
- <sup>35</sup> D. W. Schwenke, *J. Phys. Chem.* **100**, 2867(1996).
- <sup>36</sup> S. Zou and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **117**, 5507(2002).
- <sup>37</sup> C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 255(1950).
- <sup>38</sup> Y. Saad, *Numerical Methods for Large Eigenvalue Problems*, (Manchester University Press, Manchester, 1992).
- <sup>39</sup> J. K. G. Watson, *J. Mole. Spectrosc.* **207**, 276(2001).
- <sup>40</sup> R. E. Wyatt, *Adv. Chem. Phys.* **73**, 231(1989).
- <sup>41</sup> H. Guo, R. Chen, and D. Xie, *J. Theo. Comp. Chem.* **1**, 173(2002).
- <sup>42</sup> J. D. Tobiasson, U. A. L., E. L. Sibert, and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **99**, 5762(1993).
- <sup>43</sup> L. Halonen, M. S. Child, and S. Carter, *Mole. Phys.* **47**, 1097(1982).
- <sup>44</sup> G. Strey and I. M. Mills, *J. Mole. Spectrosc.* **59**, 103(1976).
- <sup>45</sup> M. J. Bramley, S. Carter, N. C. Handy, and I. M. Mills, *J. Mole. Spectrosc.* **157**, 301(1993).
- <sup>46</sup> C. C. Paige, *Linear Algebra and App.* **34**, 235(1980).
- <sup>47</sup> J. K. Cullum and R. A. Willoughby, *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, (Birkhauser, Boston, 1985).
- <sup>48</sup> R. Chen and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **111**, 9944(1999).
- <sup>49</sup> A. Nauts and R. E. Wyatt, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2238(1983).
- <sup>50</sup> R. E. Wyatt and D. S. Scott, in *Large Scale Eigenvalue Problems*, Vol.,, edited by J. Cullum and R. A. Willoughby (North Holland, Amsterdam, 1986), pp. 67.
- <sup>51</sup> N. Moiseyev, R. A. Friesner, and R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.* **85**, 331(1986).

- <sup>52</sup> R. Chen and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **114**, 1467(2001).
- <sup>53</sup> S. Li, G. Li, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **115**, 9637(2001).
- <sup>54</sup> D. Xie, H. Guo, O. Bludsky, and P. Nachtigall, *Chem. Phys. Lett.* **329**, 503(2000).
- <sup>55</sup> G. Li and H. Guo, *J. Mole. Spectrosc.* **210**, 90(2001).
- <sup>56</sup> R. Chen, G. Ma, and H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 567(2000).
- <sup>57</sup> R. Chen, G. Ma, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **114**, 4763(2001).
- <sup>58</sup> J. Echave and D. C. Clary, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 225(1992).
- <sup>59</sup> H. Wei and T. Carrington, *J. Chem. Phys.* **97**, 3029(1992).
- <sup>60</sup> J. P. Rose and M. E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **105**, 10743(1996).
- <sup>61</sup> R. T. Lawton and M. S. Child, *Mole. Phys.* **40**, 773(1980).
- <sup>62</sup> T. Sako and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 403(1997).
- <sup>63</sup> G. Ma and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **111**, 4032-4040(1999).
- <sup>64</sup> S. Zou and J. M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.*, (accepted).

## 致谢

本文是在谢代前教授和 Hua Guo 教授(University of New Mexico)的指导下完成, 在此表示衷心的感谢。

同时对于在论文工作中获得的鄢国森教授, 薛英教授的指导, 以及罗久里教授和田安民教授的关心表示衷心的感谢。对于卢语晖博士, Rongqing Chen 博士, Guohui Li 博士, Shenmin Li 博士和 Shiyong Lin 博士的帮助在此一并表示感谢。

另外, 还要感谢朱华博士, 徐开来, 李绛, 肖海燕, 吴勇和马晓华等各位同学的帮助。

最后感谢 NSF(CHE-0090945), 以及国家自然科学基金(20173036)提供的支持。

## 博士期间发表论文:

中文

1. 薛英, 徐定国, 谢代前, 鄢国森, 鸟嘌呤红外光谱的密度泛函理论研究—标度量子力学(SQM)力场处理 *高等学校化学学报* 21 (2000) 1293-1298
2. 徐定国, 卢语晖, 谢代前, 鄢国森, SO<sub>2</sub> 基态势能面和振转能级理论研究 *高等学校化学学报* 21 (2000) 1884-1887

英文:

3. Ying Xue, **Dingguo Xu**, Daiqian Xie, Guosen Yan, Density functional theory studies on tautomeric stability and infrared spectra of 2-chloroadenine, *Spectrochimica Acta Part A* 56 (2000) 1929-1938
4. Daiqian Xie, Yuhui Lu, **Dingguo Xu**, Guosen Yan, Theoretical studies on the potential energy surface and rovibrational states for the electronic ground state of carbonyl sulfide, *Chem. Phys.* 270 (2001) 415-428
5. **Dingguo Xu**, Daiqian Xie, Hua Guo, A new ab initio potential energy surface of HCN(<sup>1</sup>A<sup>''</sup>) and the predissociative resonances of HCN and DCN, *Chem. Phys. Letters.* 345 (2001) 517-524
6. **Dingguo Xu**, Daiqian Xie, Hua Guo, Theoretical study of predissociation dynamics of HCN/DCN in their first absorption bands, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 10626-10635
7. **Dingguo Xu**, Daiqian Xie, Hua Guo, Predissociation of HCN/DCN in two lowest-lying singlet excited states: Effect of Fermi resonances on spectra and dynamics, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 10174-10183

Presentaion

Oral presentation on the 225th ACS spring meeting (New Orleans)

“Calculation of resonance emission spectra using a single Lanczos

propagation method”

# 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

声明人：徐定国

2003-5-5