

Algorytm określania symetrii cząsteczek

Witold Piskorz



21 września 2007

O czym to będzie:

Po co komu wyznaczanie symetrii?

Algorytm wyznaczania symetrii

Algorytmy operacji elementarnych

Podziękowania

O czym to będzie:

- 1 Po co komu wyznaczanie symetrii?
- 2 Algorytm wyznaczania symetrii
- 3 Algorytmy operacji elementarnych

Własności symetrii hamiltonianu:

- ⇒ zmniejszenie złożoności obliczeń i wymagań pamięciowych,
- ⇒ utrzymanie tożsamościowych (wynikających z symetrii) relacji,
- ⇒ ułatwienie interpretacji obliczeń.

Jakie informacje będą nam potrzebne?

- grupa punktowa,
- współrzędne po symetryzacji,
- transformacja z orientacji wejściowej (współrzędne podane przez użytkownika) do standardowej (wyznaczonej przez program).

Ustawienie wstępne

- Jeśli liczba atomów ≤ 1 , to obliczenia atomowe (K_h).
- Wyznacz środek masy i umieść go w OXYZ.
- Wyznacz główne osie tensora momentu bezwładności.

Wartości własne momentu bezwładności

- 3 równe: bąk sferyczny,
- 2 równe:
 - wszystkie niezerowe: bąk symetryczny,
 - przynajmniej jedna zerowa: cząsteczka liniowa,
- 3 różne wartości własne: bąk asymetryczny.

Cząsteczka liniowa

- Ustaw oś odpowiadającą momentowi $\equiv 0$ równoległe do osi Z,
- Jeśli cząsteczka i jej odbicie względem płaszczyzny OZ (czyli XY) są takie same, to $D_{\infty h}$, wpp $C_{\infty v}$.

Bąk asymetryczny

- Zorientuj osie momentu bezwładności zgodnie z osiami OXYZ,
- Sprawdź, które osie są osiami dwukrotnymi (mogą być 3, 1, lub brak),

Bąk asymetryczny (3 osie dwukrotne)

Jeśli wszystkie osie X, Y i Z są osiami dwukrotnymi, to D_2 lub D_{2h}

- jeśli oprócz osi C_2 jest dodatkowo środek inwersji, a „ C_2 ” oraz „i” generują płaszczyznę symetrii prostopadłą do OZ, to jest D_{2h} ,
- wpp jest D_2 .

Błąk asymetryczny (1 oś dwukrotna)

Jeśli jest 1 oś dwukrotna (pokrywająca się z OX, OY lub OZ), to ustaw ją \parallel do OZ. Może być C_{2h} , C_{2v} lub C_2

- jeśli jest płaszczyzna symetrii, to C_{2h}
- wpp, jeśli jest płaszczyzna \parallel osi Z, to grupa C_{2v} ,
 - wpp. grupa C_2 .

Błąk asymetryczny (brak osi dwukrotnych)

Jeśli nie ma osi dwukrotnych, to C_s , C_i lub C_1 .

- jeśli jest płaszczyzna symetrii, to jest C_s , a płaszczyzna symetrii ma być płaszczyzną XY .
- jeśli jest środek inwersji, to grupa C_i ,
- wpp. grupa C_1 .

Bąk sferyczny

Trójkrotna degeneracja \Leftrightarrow bąk sferyczny.

- Możliwe są grupy: kubiczne T , T_d , T_h , O , O_h , I lub I_h , oraz D_{2d} , D_{2h} lub D_2 . Może się zdarzyć, że bąk jest sferyczny przypadkowo.
 - Jeśli są 3 prostopadłe 2-krotne osie, to grupy: D_{2d} , D_{2h} lub D_2 ,
 - wpp przypadek najtrudniejszy (omówiony przy okazji bąka symetrycznego).

Bąk sferyczny: Ustalenie orientacji standardowej

- 1 Znajdź oś główną,
- 2 ustaw cząsteczkę tak, aby oś główna była \parallel OZ,
- 3 znajdź główną płaszczyznę, czyli płaszczyznę symetrii zawierającą oś główną,
- 4 obróć cząsteczkę, aby główna płaszczyzna była płaszczyzną XZ (czyli OY),

Bąk sferyczny: Pozostałe elementy symetrii

- po pierwsze znajdź osie C_2 ,
- znajdź płaszczyzny (korzystając z wygenerowanych par)
 - sprawdź, czy płaszczyzna zawiera OXYZ (tanie)
 - jeśli tak, to sprawdź, czy jest to płaszczyzna symetrii
- teraz sprawdź osie $C_6, \dots, C_3, S_6(= C_{-6}), \dots, S_2(= C_{-2} = i)$,

Bąk symetryczny

- 1 Dwie wartości własne momentu ładunku są równe i różne od trzeciej (bąk symetryczny): może być dowolna grupa aksjalna, czyli każda oprócz kubicznych.
- 2 Z wyjątkiem rzadkich przypadków, jedyną osią jest oś o krotności ≥ 3 (pokrywająca się z niezdegenerowaną osią tensora momentu bezwładności).

Bąk symetryczny: orientacja osi głównej

- 1 Ustaw niezdegenerowaną oś \parallel OZ (główna oś),
- 2 określ jej krotkość, czyli dla $n \in (8, 7, 6, 5, 4, 3, 2)$ rób:
 - jeśli geometria obrócona o $2\pi/n$ jest równoważna danej, to dopisz oś C_n do zbioru osi,
 - jeśli geometria obrócona o $2\pi/2n$ i odbita w płaszczyźnie \perp do osi jest równoważna danej, to dopisz oś S_{2n} do zbioru osi,
 - jeśli geometria obrócona o $2\pi/n$ i odbita w płaszczyźnie \perp do osi jest równoważna danej, to dopisz oś S_n do zbioru osi.

Bąk symetryczny: orientacja pozostałych elementów symetrii

- 1 Poszukaj ewentualnej osi $C_2 \perp OZ$ (bierzemy pierwszą znaną).
- 2 Jeśli jest, to zorientuj ją \parallel osi OX . Orientacja standardowa jest osiągnięta.
 - pozostaje znaleźć pozostałe osie C_2 wraz z S_4 oraz płaszczyzny (σ_v lub/i σ_h) i środek inwersji.
- 3 wpp, poszukaj σ_v .
 - Jeśli istnieje, to ustaw ją w płaszczyźnie XZ .
 - wpp, poszukaj σ_h . Jeśli istnieje, to ustaw ją w płaszczyźnie XY .

Bąk symetryczny: określanie pozostałych elementów symetrii

- 1 Teraz cząsteczka znajduje się w orientacji standardowej (zarówno przy obecności jak i nieobecności osi C_2). Jeszcze raz wyznacz osie C_2 i płaszczyzny.
- 2 Jeśli cząsteczka jest płaska, to dodaj płaszczyznę symetrii do zbioru,
- 3 Sprawdź istnienie środka symetrii.

Wyznaczenie grupy punktowej i symetryzacja

- 1 Mając wyznaczone elementy symetrii przegląda się tablicę zawierającą elementy symetrii każdej grupy
 - jeśli któraś grupa pasuje, to BINGO!
 - wpp, znajdź grupę, która ma najwięcej elementów spośród znalezionych; wypisz ostrzeżenie, gdyż możliwe, że po niewielkiej zmianie kryterium ε zostanie znaleziona wyższa grupa symetrii. Zmiana kryterium należy do użytkownika.

Symetryzacja

- 1 Stwórz listę flag odpowiadającą liście atomów, a następnie dla każdego atomu rób:
 - Sprawdź, czy po zastosowaniu kolejno wszystkich znalezionych elementów symetrii któryś inny atom jest do niego równoważny.
 - jeśli tak, to ustaw flagę odpowiadającą temu równoważnemu atomowi.
- 2 Teraz atomy, dla których flaga nie została ustawiona, są nierównoważne przez symetrię.

Symetryzacja

- 1 Weź listę nierównoważnych atomów oraz listę dokładnych elementów symetrii.
- 2 Dla każdego atomu rób:
 - dla każdego elementu symetrii zastosuj ten element do współrzędnych atomu.
 - jeśli nie ma atomu o takich (nowych) współrzędnych, to dodaj ten atom (współrzędne).
- 3 Teraz lista zawiera symetryzowane współrzędne atomów.

Czynności końcowe

Ponieważ każda operacja symetrii jest rejestrowana, to można łatwo wyznaczyć macierz transformacji z orientacji wejściowej do orientacji standardowej.

Algorytm znajdowania osi C_2 i płaszczyzn symetrii

- 1 Dla $i = 1, \dots, \text{liczba_atomów}$ rób:
 - Dla $j = i + 1, \dots, \text{liczba_atomów}$ rób:
 - weź atom i -ty i j -ty. Znajdź \vec{v} środek odcinka ij . Jeśli odległość \vec{v} od OXYZ (czyli $|\vec{v}|$) jest $> \epsilon$, to znormalizuj \vec{v} . wpp $\vec{v} = \vec{i}$, znormalizuj \vec{v} .
 - obróć współrzędne wokół \vec{v} o kąt π . Jeśli współrzędne się pokrywają, to dodaj oś C_2 do zbioru,
 - obróć współrzędne wokół \vec{v} o kąt $\pi/2$ oraz odbij w płaszczyźnie \perp do \vec{v} . Jeśli współrzędne się pokrywają, to dodaj oś S_4 do zbioru.
 - Płaszczyzny P : dla $\vec{n} \perp P$, $\vec{v} \in P$ równanie płaszczyzny $P = (n_1, n_2, n_3)$: $D = -\vec{n} \cdot \vec{v}$. $|D| < \epsilon \Leftrightarrow P \ni \text{OXYZ}$.
 - Jeśli płaszczyzna jest płaszczyzną symetrii, to dopisz ją do puli.
 - Dla $k = j + 1, \dots, \text{liczba_atomów}$ weź atom i, j, k i zastosuj algorytm znajdowania osi C_n i S_n ($n > 2$) (następna plansza).
- 2 Sprawdź występowanie środka symetrii.

Algorytm znajdowania osi C_n i S_n ($n > 2$)

- 1 Sprawdź, czy trójka jest współliniowa. Jeśli tak, to weź następną, wpp:
 - oblicz współczynniki płaszczyzny zawierającej tę trójkę, a stąd wektor normalny, przechodzący przez OXYZ. Sprawdź, czy to jest oś C_n lub S_n . Jeśli znaleziono oś, to dopisz ją do zbioru.

Algorytm obrotu względem dowolnej osi o dowolny kąt

- 1 unormuj oś
- 2 oblicz kwaternion:
($\cos(\text{kąt}/2)$, $\sin(\text{kąt}/2) \cdot \text{oś}[1]$, $\sin(\text{kąt}/2) \cdot \text{oś}[2]$, $\sin(\text{kąt}/2) \cdot \text{oś}[3]$)
- 3 znormalizuj kwaternion
- 4 $W = \text{kwaternion}[0]$; $X = \text{kwaternion}[1]$; $Y = \text{kwaternion}[2]$;
 $Z = \text{kwaternion}[3]$

macierz obrotu: $\text{mat} =$

$$\begin{pmatrix} 1 - 2(Y^2 + Z^2) & 2(XY - ZW) & 2(XZ + YW) \\ 2(XY + ZW) & 1 - 2(X^2 + Z^2) & 2(YZ - XW) \\ 2(XZ - YW) & 2(YZ + XW) & 1 - 2(X^2 + Y^2) \end{pmatrix}$$

O czym to będzie:
Po co komu wyznaczanie symetrii?
Algorytm wyznaczania symetrii
Algorytmy operacji elementarnych
Podziękowania

Dziękuję za uwagę. . .



. . . i zapraszam do dyskusji.