



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Mikuláš Matoušek

Srážky elektronů s dvouatomovými molekulami

Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Karel Houfek, Ph.D.

Studijní program: fyzika

Studijní obor: obecná fyzika

Praha 2018

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Poděkování.

Název práce: Srážky elektronů s dvouatomovými molekulami

Autor: Mikuláš Matoušek

Ústav: Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Karel Houfek, Ph.D., Ústav teoretické fyziky

Abstrakt: Pro provedení v R-maticových výpočtech je třeba najít dobrý popis excitovaných stavů neutrální molekuly v okolí rovnovážné geometrie, provedené ab-initio metodou v relativně malé bázi. Dále pro nastavení některých parametrů těchto výpočtů je třeba mít referenční potenciálové křivky neutrální molekuly i aniontu, které jsou konzistentní s experimentálně získanými hodnotami. V této práci se zabýváme nalezením popisu excitovaných stavů i získáním referenčních křivek za účelem provedení R-maticových výpočtů pro molekuly BeH a OH. Pro obě zmíněné molekuly jsme našli referenční křivky použitelné v těchto výpočtech. Pro BeH navrhuje popis metodou SA-CASSCF v aktivním prostoru 6,2,2,0 a aug-cc-pVDZ bázi, pro OH pak SA-CASSCF v aktivním prostoru 6,2,2,0 nebo 7,3,3,0 a aug-cc-pVDZ bázi, kdy jsme navíc našli nastavení vah jednotlivých stavů výrazně zlepšující tvar křivek. R-maticové výpočty těchto datech se nám na z časových důvodů zatím nepovedlo provést.

Klíčová slova: srážky elektronů s molekulami; potenciální křivky

Title: Collisions of electrons with diatomic molecules

Author: Mikuláš Matoušek

Institute: Institute of theoretical physics

Supervisor: RNDr. Karel Houfek, Ph.D., Institute of theoretical physics

Abstract: For successfully carrying out R-matrix calculations, a good description of the excited states of the neutral molecule around the equilibrium is needed, obtained by an ab-initio method in a relatively small basis. It is also necessary to have potential curves of the neutral molecule and the anion that are consistent with the experimentally obtained values for the molecule and are used to set up the initial parameters of these calculations. In this work we are trying to find a description of the excited states and obtain reference curves in order to perform R-matrix calculations for two molecules, BeH and OH. For both of these molecules, we found the reference curves with enough accuracy to be used in R-matrix calculations. For BeH we propose a description of the excited states by the SA-CASSCF method with an active space of 6,2,2,0 and in the aug-cc-pVDZ basis. Similarly for OH a description by the SA-CASSCF method with an active space of 6,2,2,0 or 7,3,3,0 and an in an aug-cc-pVDZ basis should be used, where we have also found a setting of the weights of the states in the SA-CAS-SCF method significantly improving the shape of the curves. We have not yet been able to perform the R-matrix calculations because of insufficient time.

Keywords: electron-molecule collisions; potential energy curves

Obsah

Úvod	2
1 Teorie	3
1.1 Popis problému	3
1.1.1 Molekulová symetrie	3
1.2 Metody	4
1.2.1 Hartreeho-Fockova metoda	4
1.2.2 Multikonfigurační-SCF	5
1.2.3 Konfigurační interakce	5
1.2.4 Metoda spřažených clusterů	5
1.2.5 Báze	6
1.2.6 Vibrační hladiny	6
2 Výsledky	8
2.1 BeH	8
2.1.1 Referenční výpočty	8
2.1.2 Popis targetu	14
2.2 OH	17
2.2.1 Referenční výpočty	19
2.2.2 Popis targetu	20
Závěr	27
Seznam použité literatury	28
Seznam obrázků	30
Seznam tabulek	31

Úvod

Při srážce volného elektronu s dvouatomovou molekulou může dojít k rezonančnímu zachycení elektronu a přechodnému vzniku aniontu této molekuly. Ten pak následně může zanikat různými cestami, například se může elektron znovu odtrhnout, přičemž zanechá molekulu v excitovaném stavu, případně může dojít k zachycení elektronu jedním z atomů a disociaci molekuly, nazývaný disociační záchyt. Lze studovat i opačný proces, asociativní odtržení, kdy kombinací dvou atomů, z nichž některý nese záporný náboj, vznikne neutrální molekula a volný elektron.

K popisu zmíněných jevů je třeba znát potenciálové křivky neutrální molekuly i aniontu. Pro neutrální molekulu lze použít křivky získat kvantově chemickými výpočty. Pro anion lze kvantově chemické výpočty na určitém úseku potenciálové křivky použít, jen pokud energie křivky v dané oblasti je nižší než energie základního stavu neutrální molekuly. V opačném případě není nadbytečný elektron vázaný, ale přejde v rezonanci, což vede k selhání kvantově chemických metod.

V takových oblastech je třeba získat výsledky, které pak použijeme v jaderné dynamice, pomocí kvantové teorie rozptylu s použitím aproximace pevných jader. Jedna z metod vhodných pro tento účel je výpočet pomocí R-matic, což je metoda původně vyvinutá pro použití v jaderné fyzice, ale ukázala se být užitečná i v rozptylu na atomech a molekulách. Ta rozděluje prostor, na němž probíhá výpočet na dvě oblasti, vnitřní, kde se řeší celý problém s okrajovými podmínkami, a vnější, kde se uvažuje jen vlnová funkce volného elektronu, a v této oblasti se hledají taková řešení, která na rozhraní s vnitřní oblastí navazují. V R-maticových výpočtech se používá báze popisující kontinuum, která se ve vnitřní oblasti rozšíří o vlnové funkce popisující stavy neutrální molekuly.

V R-maticových výpočtech se používají některé výsledky kvantové chemie. Pro výpočty je třeba najít metodu a bázi dobře popisující základní i excitované stavy neutrální molekuly, v R-maticové teorii i dále v této práci obvykle nazývané target. Tato metoda musí být provedena v relativně malé bázi a musí dávat dostatečně přesné výsledky pro geometrie na kterých provádíme rozptylový výpočet, v našem případě se jedná o okolí rovnovážné vzdálenosti základního stavu neutrální molekuly. Dále je nutné nalézt potenciálové křivky základního stavu neutrální molekuly i aniontu, které jsou dostatečně přesné, aby je bylo možné použít jako referenční data pro nalezení vhodného nastavení vstupních parametrů u R-maticových výpočtů.

Tato práce se bude zabývat hledáním a srovnáním různých popisů na dvou konkrétních molekulách, BeH a OH, pro následné provedení R-maticových výpočtů.

1. Teorie

V teoretickém popisu metod budou použity přirozené jednotky, pro které platí

$$\hbar = m_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1.$$

1.1 Popis problému

V této práci se zabýváme elektronovými a vibračními stavy vybraných molekul. Stacionární stavy elektronů a jader jsou dány řešením bezčasové Schrödingerovy rovnice

$$\hat{\mathbf{H}}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1.1)$$

kde $|\Psi\rangle$ je mnohačasticová vlnová funkce a $\hat{\mathbf{H}}$ je hamiltonián popisující danou molekulu, který pro dvouatomovou molekulu při zanedbání relativistických efektů nabývá tvaru

$$\hat{\mathbf{H}} = -\sum_I \frac{1}{2M_I} \Delta_I - \sum_i \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\vec{X}_I - \vec{x}_i|} + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{X}_I - \vec{X}_J|} + \sum_{i,j:i < j} \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}, \quad (1.2)$$

kde velká písmena u veličin i indexů odpovídají jádrům, malé pak jednotlivým elektronům a \vec{x} jsou polohy.

Protože se jedná o dost složitý problém i pro numerické výpočty, je nutné zavést několik zjednodušení.

Prvním je Bornova-Oppenheimerova aproximace, která vzhledem k řádově rozdílným hmotnostem popisuje odděleně pohyb jader a elektronů, čímž pádem umožňuje vlnovou funkci systému zapsat ve formě $|\Psi\rangle \approx |\psi_{jad}\rangle |\psi_{el}\rangle$, přičemž $|\psi_{el}\rangle$ závisí na souřadnicích jader jen parametricky a jaderný pohyb je popsán čistě pomocí $|\psi_{jad}\rangle$. To nám zjednodušuje řešení problému, protože můžeme hledat pro pevné rozmístění jader $|\psi_{el}\rangle$ a v hamiltoniánu pak nemusíme uvažovat členy závislé jen na polohách jader.

Vlnové funkce popisující stavy elektronů uvažujeme ve tvaru Slaterova determinantu

$$\langle \vec{x} | \Psi \rangle_{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.3)$$

a jejich lineární kombinací. To vzhledem k matematickým vlastnostem determinantu zajistí úplnou antisymetrii vzhledem k prohození libovolných dvou elektronů, která je vyžadována Pauliho vylučovacím principem. ϕ_i pak značí jednoelektronové funkce, které též nazýváme molekulové orbitály.

1.1.1 Molekulová symetrie

Symetrie zkoumané molekuly se projeví invariancí jejího hamiltoniánu vůči některým operacím, která se pak určitým způsobem promítne do symetrie vlnové funkce. Molekuly, jimiž se zabýváme, jsou heteronukleární diatomika, které patří

do bodové grupy symetrie $C_{\infty v}$. Tato symetrie se projeví možností klasifikovat vlastní stavy pomocí ireducibilních reprezentací této grupy, které odpovídají určitým hodnotám průmětu celkového orbitálního momentu hybnosti do této osy. Používá se značení molekulových stavů

$$^{2S+1}\Lambda^{+/-}, \text{ kde } \Lambda \in \{\Sigma, \Pi, \Delta, \dots\} \quad (1.4)$$

a S je celkový spin molekuly. $+/-$ pak značí změnu znaménka při zrcadlení v rovině obsahující osu symetrie, kterou má význam uvažovat jen u Σ stavů.

Bohužel většina kvantově-chemických programů neumí pracovat s neabelovskými grupami, proto je třeba vzít největší abelovskou bodovou grupu do které molekula náleží. V tomto případě je to C_{2v} , která má 4 ireducibilní reprezentace umožňující klasifikaci stavů, značené A_1, B_1, B_2, A_2 . Při výpočtech pro určitý stav je tedy třeba předem zadat, do které z těchto reprezentací hledaný stav patří. Σ^+ stavy jsou reprezentovány funkcemi z A_1 , Σ^- funkcemi z A_2 . Π stavy jsou degenerovány, a lze je reprezentovat jednou funkcí z B_1 a jednou z B_2 . Podobně Δ stavům odpovídá po jedné funkci z A_1 a A_2 .

1.2 Metody

1.2.1 Hartreeho-Fockova metoda

Hartreeho-Fockova metoda (HF), též nazývaná metoda self-konzistentního pole (SCF), je jedna z nejjednodušších ab-initio metod, spočívající v optimalizaci jednoelektronových vlnových funkcí ϕ_i , takzvaných molekulových orbitalů, tvořících jediný Slaterův determinant. Dále uvažuje, že každý elektron se pohybuje ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů, které je stacionární. Definujeme Fockův operátor

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{F}}|\phi_i\rangle = & -\frac{1}{2}\Delta|\phi_i\rangle - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{X}_I - \vec{x}_i|}|\phi_i\rangle + \sum_{j \neq i} |\phi_i\rangle\langle\phi_j| \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}|\phi_j\rangle + \\ & + \sum_{j \neq i} \delta_{\sigma_i\sigma_j} |\phi_j\rangle\langle\phi_i| \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}|\phi_j\rangle, \end{aligned} \quad (1.5)$$

a hledané molekulové orbitály jsou řešením soustavy nazývané Hartreeho-Fockovy rovnice

$$\hat{\mathbf{F}}|\phi_{e_i}\rangle = \epsilon_i|\phi_{e_i}\rangle. \quad (1.6)$$

Metoda postupuje iterativně, kdy pro nějaký počáteční odhad jednoelektronových funkcí vytvoříme Fockův operátor, u něj najdeme vlastní stavy, které pak použijeme pro vytvoření Fockova operátoru do další iterace. Řešení pak získáme, pokud funkce získané řešením (1.6) budou dostatečně blízké těm použitým ke konstrukci příslušného Fockova operátoru.

Molekulové orbitály vystupující v Slaterově determinantu nejčastěji hledáme jako lineární kombinaci bázevých funkcí, kde variací koeficientů této kombinace hledáme řešení problému. To umožňuje přepsat Hartree-Fockovy rovnice (1.6) jako maticový problém, též nazývaný Roothanovy rovnice. Metoda je variační, a tedy energie získaná touto metodou je nutně vyšší než správné vlastní stavy zkoumaného hamiltoniánu.

Zatím jsme nediskutovali efekt elektronového spinu. Ten je nutný uvažovat především v případě, že není plně obsazená valenční vrstva. Pak je nutné mít jednu sadu orbitalů pro každou projekci spinu zvlášť. Získáme pak dvě různé metody nazývané restricted-Hartree-Fock (RHF), která uvažuje stejný tvar orbitalů pro obě projekce stejné, a unrestricted-Hartree-Fock (UHF), která je má obecně různé pro každou projekci.

1.2.2 Multikonfigurační-SCF

Pro mnoho molekul je popis pomocí jednoho Slaterova determinantu nedostupný. Jedna z možností, jak toto řešit, je hledat řešení jako lineární kombinaci několika determinantů

$$|\Psi\rangle = \sum_i C_i |\Psi_i\rangle_{\text{SD}}, \quad (1.7)$$

kde optimalizujeme zároveň jednotlivé molekulové orbitály spolu s koeficienty rozvoje C_i , podobným způsobem jako u HF metody. Obecně se tato metoda nazývá multikonfigurační self-konzistentní pole (MC-SCF). Tato metoda často vychází z molekulových orbitalů získaných z HF metody, které používá jako prvotní odhad řešení pro optimalizaci. Pokud v rozvoji (1.7) použijeme všechny Slaterovy determinanty, které je možné vytvořit z určité množiny molekulových orbitalů, nazývá se tato metoda complete active space-SCF (CAS-SCF). Pro výpočet excitovaných stavů se používá metoda state-averaged CAS-SCF (SA-CASSCF), která optimalizuje průměr všech hledaných stavů. Ve výchozím nastavení se všem stavům přisuzuje stejná váha, ale váhy stavů lze nastavit libovolně. V této práci budeme většinou metodu SA-CASSCF označovat jako CAS-SCF a pokud nebude řečeno jinak, budou použity stejné váhy na všech stavech.

1.2.3 Konfigurační interakce

Metoda konfigurační interakce (CI) uvažuje řešení ve tvaru

$$|\Psi\rangle = \sum_i C_i |\Psi_i\rangle_{\text{SD}}, \quad (1.8)$$

kde variujeme jen koeficienty rozvoje C_i , přičemž použité determinanty jsou vytvořené kombinováním molekulových orbitalů získaných jinou metodou.

Pokud použijeme všechny determinanty, které je možné získat v daném prostoru, získáváme metodu Full-CI (FCI). Touto metodou získáváme nejpřesnější řešení, za platnosti aproximací vyslovených v části 1.1, pro danou bázi. Tato metoda je ovšem výpočetně náročná.

Pokud použijeme funkci získanou metodou MC-SCF a uděláme rozvoj 1.8 s použitím všech Slaterových determinantů získaných excitací jednoho nebo dvou elektronů do některého z vyšších orbitalů, získáme metodu multireferenční CI (MRCI). Tyto metody, stejně jako MC-SCF, jsou variační.

1.2.4 Metoda spřažených clusterů

Nevýhodou metody CI je, že není takzvaně size-konzistentní¹. To znamená, že energie získaná touto metodou, pokud se použije na systém se dvěma neintera-

¹Výjimku v tomto ohledu tvoří FCI, ale ta se nedá pro větší systémy použít

gujícími podsystémy, není rovna součtu energií z každého podsystému získaných tou samou metodou.

Proto byla navržena metoda spřažených clusterů (CC), která zavádí excitační operátor

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \hat{\mathbf{T}}_3 + \dots, \quad (1.9)$$

kde $\hat{\mathbf{T}}_i$ je lineární kombinace všech takových operátorů, které excitují i elektronů z obsazených orbitalů do neobsazených. Koeficienty této lineární kombinace předem neznáme a řešení hledáme právě jejich optimalizací. Vlnovou funkci pak hledáme ve tvaru

$$|\Psi\rangle = \exp(\hat{\mathbf{T}})|\Psi_{\text{HF}}\rangle \quad (1.10)$$

kde $|\Psi_{\text{HF}}\rangle$ je základní stav získaný Hartreeho-Fockovou metodou. Protože použít úplný excitační operátor je příliš náročné – je to ekvivalentní FCI, používají se jen první dva členy, čímž získáme metodu CCSD, případně třetí započítáme perturbativně, čímž získáme metodu CCSD(T). Tato metoda ovšem už není variační, takže může dát i nižší energii než je přesná hodnota.

1.2.5 Báze

Řešení je třeba vyjádřit v nějaké bázi, Při řešení je nutné počítat skalární součiny mezi jednotlivými bázeovými funkcemi a vyjádřit hamiltonián, případně použité operátory Fockův, excitační v CCSD) v dané bázi. To se ukazuje být výpočetně náročné, neboť je třeba numericky řešit velké množství integrálů. Proto se používají gaussovske báze, kde již velká část integrálů má analytické vyjádření, čímž se řádově snižuje doba výpočtu.

Bylo již navrženo velké množství různýchází lišících se přesností, výpočetní náročností i metodami, pro které jsou primárně určeny. V našich výpočtech jsme používaly báze cc-pVXZ, $X \in \{D, T, Q, 5 \dots\}$ vyvíjené skupinou T. Dunninga [1], které jsou určeny pro výpočet post-Hartree-Fockovskými metodami a umožňují extrapolaci energie na limitu úplné báze. Pro popis vlnové funkce ve velkých vzdálenostech od jádra se pak přidávají takzvané difuzní funkce, čímž pak získáváme takzvané augmented báze aug-cc-pVXZ

Tyto báze umožňují ze dvou výpočtů stejnou metodou v různýcházích extrapolovat korelační energii na úplnou bázi pomocí vztahu

$$E_{\infty} = \frac{N^3 E_N - M^3 E_M}{N^3 - M^3}, \quad (1.11)$$

kde M, N označují čísla odpovídajícíázím ve kterých byla získána korelační energie.

1.2.6 Vibrační hladiny

Pokud u dvouatomové molekuly známe pro každou vzdálenost jader energii celého systému, lze přejít do těžiškové soustavy a řešit Schrödingerovu rovnici pro pohyb jader, přičemž hamiltonián pro vibrační pohyb jader má tvar

$$\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R), \quad (1.12)$$

kde $V(R)$ je energie získaná řešením elektronového problému a μ je redukovaná hmotnost, definovaná

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \quad (1.13)$$

kde M_1, M_2 jsou hmotnosti jader. Nalezením vlastních stavů hamiltoniánu získáme pak vibrační hladiny daného systému.

Tento problém řešíme numericky, k čemuž používáme Numerovovu metodu. Vlnovou funkci i potenciál vyjádříme jako pomocí jejich hodnot v ekvidistantně rozmístěných bodech. Zapišeme vyjádření Schrodingerovy rovnice v Numerově metodě pomocí maticového zápisu

$$\left(-\frac{1}{2\mu}\mathbb{A} + \mathbb{B}(\mathbb{V} - E\mathbb{I})\right)\Psi = 0 \quad (1.14)$$

kde \mathbb{I} je jednotková matice, \mathbb{V} je matice s hodnotami potenciálu v daných bodech na diagonále a matice \mathbb{A}, \mathbb{B} vypadají

$$\mathbb{A} = \frac{1}{\Delta x^2} \begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & \ddots & \vdots \\ 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 1 \\ 0 & \cdots & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix}$$

$$\mathbb{B} = \frac{1}{12} \begin{pmatrix} 10 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 10 & 1 & \ddots & \vdots \\ 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 1 \\ 0 & \cdots & 0 & 1 & 10 \end{pmatrix}$$

přičemž Δx je rozestup bodů. Pak jednoduchou úpravou získáme

$$\left(-\frac{1}{2\mu}\mathbb{A}\mathbb{B}^{-1} + \mathbb{V}\right)\vec{\Psi} = E\vec{\Psi} \quad (1.15)$$

což je standardní problém vlastních čísel matice. Jeho řešením získáme vlastní čísla, která jsou rovna energiím vlastních stavů systému a vlastní vektory, které jsou hodnoty vlnové funkce v daných bodech.

2. Výsledky

V této práci jsme studovali dvojice molekul BeH/BeH^- a OH/OH^- , protože se jedná o dvouatomové molekuly s relativně nízkým počtem elektronů, které mají vázaný jak základní stav, tak anion, a zároveň se jedná o dostatečně malé systémy, aby bylo možné provádět výpočty přesnými metodami.

Ke kvantově chemickým výpočtům jsme použili balík programů MOLPRO[2, 3]. CAS-SCF výpočty jsme prováděli pomocí programu MULTI [4, 5], MRCI výpočty pomocí programu CI [6] a FCI výpočty pomocí programu FCI [7, 8].

U referenčních výpočtů jsme pro několik desítek mezijaderných vzdáleností vypočítali energii základního stavu molekul pro fixovaná jádra. Ze znalosti těchto křivek jsme poté zjišťovali parametry molekul, které je možné nalézt experimentálně, což jsou disociační energie aniontu i neutrální molekuly a elektronové afinity molekuly ve vázaném stavu i asymptotickou elektronovou afinitu, která odpovídá elektronové afinitě některého z prvků v molekule. Protože experimentální data nejsou určena minimem potenciální energie molekuly, ale základní vibrační hladinou, bylo třeba získat vibrační energetické hladiny dané molekuly metodou uvedenou v části 1.2.6. Počet geometrií, pro které jsme prováděli kvantově-chemické výpočty byl nedostatečný pro další numerické výpočty. Proto jsme získané hodnoty proložili kubickým splinem, ze kterého jsme interpolovali hodnotu potenciálu v několika stovkách bodů. Poté jsme numericky získali energetické vibrační hladiny. Toto jsme opakovali pro různé volby báze a metody.

Při hledání popisu neutrální molekuly pro použití v R-maticových výpočtech jsme nejprve získali křivky stavů jdoucí k několika nejnižším asymptotám pomocí přesnější metody ve velké bázi, kterou jsme použili jako referenční. Poté jsme tytéž stavy získali metodou vhodnou pro R-maticový výpočet a srovnali. Křivky jsme vertikálně posunuli tak, aby byla totožná minima základního stavu u zkoumané metody a referenčního výpočtu.

2.1 BeH

Základní stav BeH je $^2\Sigma^+$ a asymptoticky pro velké mezijaderné vzdálenosti jde k atomovým stavům $\text{Be}(^1S) + \text{H}(^2S)$. Základní stav BeH^- je $^1\Sigma^+$, který jde asymptoticky k $\text{Be}(^1S) + \text{H}^-(^1S)$. Při disociaci aniontu záporný náboj zůstává na vodíku, protože berylium má zápornou elektronovou afinitu.

Asymptotické chování excitovaných stavů neutrální molekuly je v tabulce 2.1, kde je popsáno asymptotické chování pomocí atomových stavů, relativní energie asymptoty vůči nejnižší asymptotě a molekulové stavy jdoucí k dané asymptotě. V závorce je uvedena nejnižší asymptota, kterou jsme již ve výpočtech neuvažovali.

2.1.1 Referenční výpočty

Příklady křivek potenciální energie jsou vyobrazeny na obrázku 2.1 spolu s vlnovými funkcemi základních vibračních hladin neutrální molekuly i aniontu. Křivky v tomto obrázku byly získány metodou FCI v bázi aug-cc-pVTZ.

Pro srovnání s experimentem jsme provedli výpočty metodami FCI, CCSD(T) a MRCI jsme získali elektronovou afinitu molekuly v disociovaném i nedisociova-

Tabulka 2.1: Asymptotické chování stavů neutrální molekuly BeH pro velké mezijaderné vzdálenosti popsané atomovými stavy, energie vůči asymptotě základního stavu této molekuly a molekulové stavy jdoucí k této asymptotě.

asymptota	energie	molekulové stavy
Be(¹ S) + H(² S)	0.00	² Σ ⁺
Be(³ P) + H(² S)	2.725	² Σ ⁺ , ⁴ Σ ⁺ , ² Π, ⁴ Π
Be(¹ P) + H(² S)	5.277	² Σ ⁺ , ² Π
Be(³ S) + H(² S)	6.457	² Σ ⁺ , ⁴ Σ ⁺
Be(¹ S) + H(² S)	6.779	² Σ ⁺
Be(¹ D) + H(² S)	7.053	² Σ ⁺ , ² Π, ² Δ
[Be(³ P) + H(² S)]	[7.304]	

ném stavu a disociační energie molekuly i jejího aniontu. Získané hodnoty jsou v tabulce 2.2. Pro každou metodu je pak za lomítkem uvedena použitá báze. Zkratka CBE označuje extrapolaci na úplnou bázi, z níž písmeny udáváme, které dvě aug-cc-pVXZ báze jsme použili pro výpočet dané hodnoty. U metody MRCI je navíc uveden použitý aktivní prostor pro vstupní CAS-SCF výpočet, zapsaný počtem jednotlivých molekulových orbitalů v dané ireducibilní reprezentaci v grupě C_{2v} v pořadí A_1, B_1, B_2, A_2 .

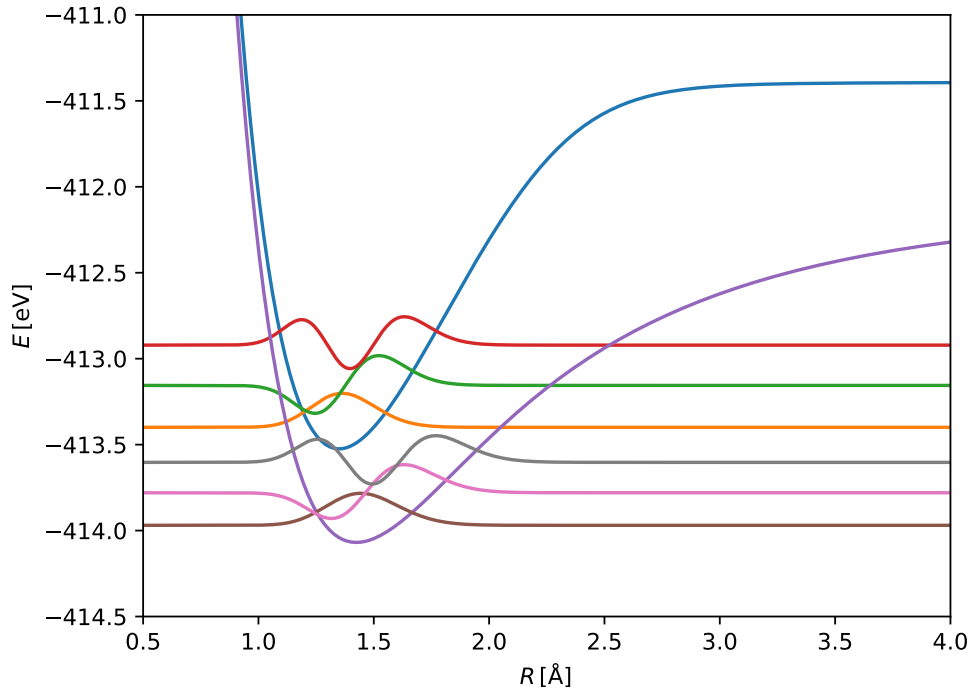
Experimentální hodnotu disociační energie molekuly BeH jsme získali z [9], její elektronovou afinitu pak z [10]. Elektronová afinita atomárního vodíku je známa velmi přesně, najít lze například v [11]. Disociační energie aniontu jsme v literatuře nenalezli, ale lze ji dopočítat pomocí

$$D_0(AB^-) = D_0(AB) + E_a(B) - E_a(AB), \quad (2.1)$$

za předpokladu, že náboj zůstává na atomu B. V tomto vzorci značí E_a elektronovou afinitu a D_0 disociační energii. Takto získanou hodnotu uvádíme v tabulce v závorce. Nejnížší získané vibrační hladiny jsou v tabulce 2.3. Experimentální hodnoty jsme převzali z [9].

Z tabulky 2.2 je vidět, že získaná asymptotická elektronová afinita závisí jen na použité bázi, a ve větší bázi se s metodou, případně aktivním prostorem vstupního CAS-SCF výpočtu pro MRCI mění jen nepatrně. Ostatní veličiny ovšem závisí i na velikosti báze, i na použité metodě, ale závislost na velikosti báze je o něco výraznější. Z výpočtu metodou FCI v cc-pTVZ bázi je vidět, že neaugmentované báze selhávají. To není překvapivé, je totiž všeobecně známo, že pro popis aniontů je třeba používat augmented báze.

Získaná elektronová afinita vodíku ve velkých bázích se blíží přesné hodnotě, ale jiné, především elektronová afinita, se výrazně liší od experimentu, navíc má evidentně tendenci konvergovat k jiné hodnotě, jak lze nahlédnout z extrapolací na úplnou bázi. Ovšem experiment udává poměrně velkou chybu měření (cca 14%), navíc výpočty uvedené v [12, 13] se s většinou experimentálních hodnot shodují, ale pro afinitu uvádí hodnotu 0.574 eV, která je dosti vzdálená experimentální hodnotě, ale je v dobré shodě s našimi výsledky. Proto je třeba brát tuto hodnotu s rezervou, což by pak automaticky znamenalo, že nebude důvěryhodná ani udaná hodnota disociační energie aniontu získaná pomocí (2.1). Nezanedbatelný je i rozdíl mezi našimi výpočty a experimentem v disociační energii



Obrázek 2.1: Potenciálové křivky základního stavu a nejnižší vibrační hladiny molekul BeH/BeH⁻

Tabulka 2.2: Srovnání elektronové afinity molekuly BeH, elektronové afinity vodíku a disociační energie BeH i BeH⁻ získaných více metodami v různých bázích s experimentem. Uváděné hodnoty jsou v elektronvoltech.

Method	$E_a(\text{BeH})$	$E_a(\text{H})$	$D_0(\text{BeH})$	$D_0(\text{BeH}^-)$
Experimental:	0.70 ± 0.1	0.754195	2.18 ± 0.02	(2.07)
FCI/aug-cc-pVDZ	0.542	0.679	1.895	1.759
FCI/aug-cc-pCVDZ	0.546	0.679	1.901	1.768
FCI/cc-pVTZ	0.326	-0.091	1.990	2.407
FCI/aug-cc-pVTZ	0.570	0.734	2.010	1.846
RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ	0.562	0.734	2.003	1.831
MRCI 5,1,1,0/aug-cc-pVTZ	0.562	0.732	2.007	1.837
MRCI 6,2,2,0/aug-cc-pVTZ	0.569	0.732	2.006	1.843
MRCI 5,1,1,0/aug-cc-pVQZ	0.565	0.744	2.037	1.858
MRCI 6,2,2,0/aug-cc-pVQZ	0.572	0.746	2.039	1.865
MRCI 9,3,3,1/aug-cc-pVQZ	0.574	0.746	2.039	1.866
MRCI 6,2,2,0/aug-cc-pV5Z	0.575	0.752	2.045	1.869
MRCI 6,2,2,0/CBE 5,Q	0.578	0.757	2.051	1.872
MRCI 6,2,2,0/CBE Q,T	0.576	0.752	2.051	1.875
FCI/CBE T,D	0.524	0.722	2.044	1.846

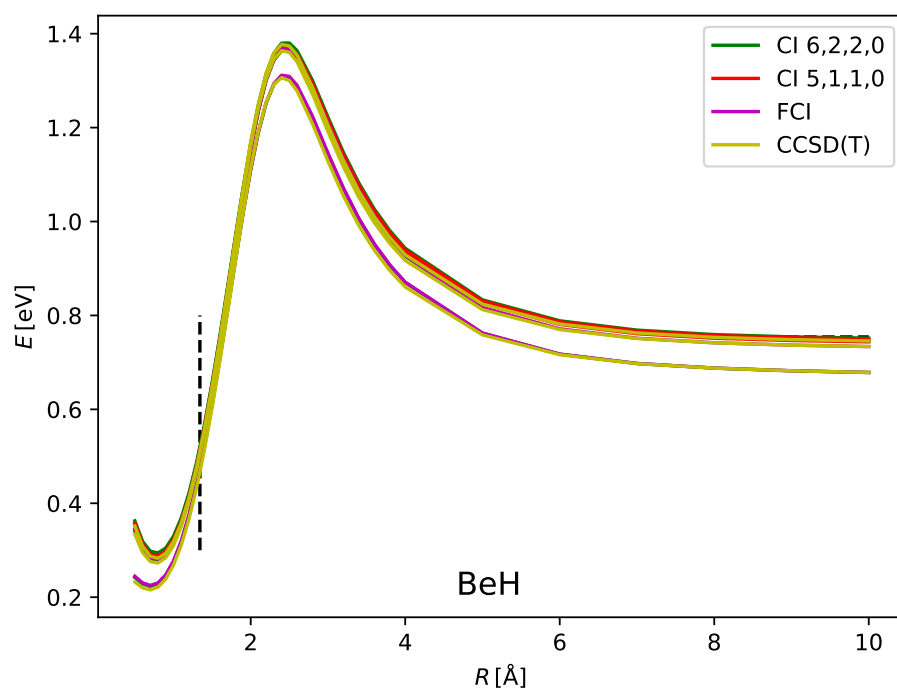
Tabulka 2.3: Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly BeH

Method	v_0 [eV]	v_1 [eV]	v_2 [eV]	v_3 [eV]
Exper.	0.0000	0.2463	0.4831	0.7103
FCI/aug-cc-pVDZ	0.0000	0.2418	0.4740	0.6962
FCI/aug-cc-pCVDZ	0.0000	0.2423	0.4748	0.6974
FCI/cc-pVTZ	0.0000	0.2444	0.4795	0.7050
FCI/aug-cc-pVTZ	0.0000	0.2439	0.4785	0.7034
RCCSD(T) /aug-cc-pVTZ	0.0000	0.2447	0.4801	0.7060
MRCI 5,1,1,0/aug-cc-pVTZ	0.0000	0.2440	0.4785	0.7034
MRCI 6,2,2,0/aug-cc-pVTZ	0.0000	0.2439	0.4785	0.7034
MRCI 6,2,2,0/aug-cc-pVTZ	0.0000	0.2439	0.4785	0.7034
MRCI 5,1,1,0/aug-cc-pVQZ	0.0000	0.2456	0.4817	0.7081
MRCI 6,2,2,0/aug-cc-pVQZ	0.0000	0.2455	0.4816	0.7080
MRCI 9,3,3,1/aug-cc-pVQZ	0.0000	0.2455	0.4816	0.7080
MRCI 6,2,2,0/aug-cc-pV5Z	0.0000	0.2458	0.4820	0.7086
MRCI 6,2,2,0/CBE 5,Q	0.0000	0.2459	0.4824	0.7094
MRCI 6,2,2,0/CBE Q,T	0.0000	0.2461	0.4828	0.7097
FCI/CBE T,D	0.0000	0.2447	0.4801	0.7058
RCCSD(T) /aug-cc-pVQZ	0.0000	0.2462	0.4832	0.7105

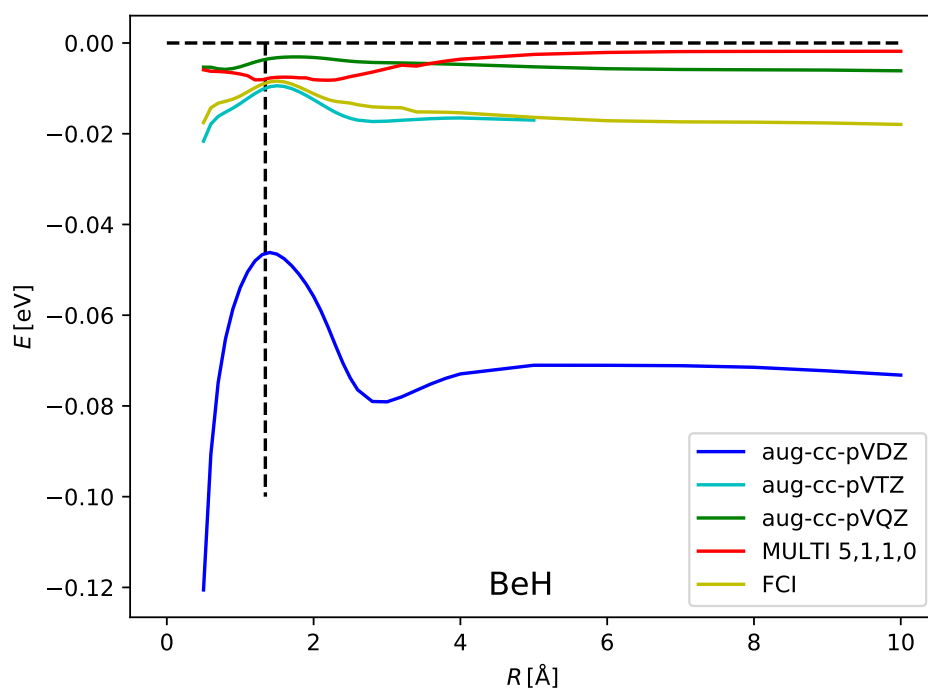
neutrální molekuly, ale u té se ve výše zmíněném článku [12] autorům podařilo dosáhnout hodnoty v rozmezí experimentální chyby. Museli ovšem použít větší bázi, metodu, která je size konzistentní a provést relativistickou korekci i korekci na Bornovu-Oppenheimerovu aproximaci.

Na druhou stranu, pro použití v R-maticových výpočtech je třeba, aby metoda dávala především pro všechny geometrie dostatečně přesný rozdíl energie neutrální molekuly a aniontu. Proto jsme odečetli energie potenciálových křivek neutrální molekuly BeH a jejího aniontu získaných několika metodami v různých bázích a získali křivky v grafu 2.2. V popisku je uvedena jen metoda, různé čáry stejné barvy odpovídají různým použitým bázím. Z něj je vidět, že relativní rozdíly mezi metodami i bázemi jsou nepatrné. Proto jsme vzali křivku získanou metodou MRCI s aktivním prostorem vstupního CAS-SCF 6,2,2,0 v aug-cc-pV5Z bázi, kterou jsme odečetli od ostatních křivek. Požili jsme jednak křivky získané stejnou metodou v několika menších bázích a pro srovnání MRCI s aktivním prostorem 5,1,1,0 ve stejné bázi jako referenční výpočet a FCI v aug-cc-pVTZ bázi. výsledky jsou v grafu 2.3. Z něj lze usuzovat, že pro dostatečně velkou bázi jsou rozdíly mezi metodami malé, a tedy je pro referenční výpočet třeba použít metodu MRCI v dostatečně velké bázi. Vzhledem k tomu, že v aug-cc-pVTZ bázi je křivka MRCI s aktivním prostorem 6,2,2,0 pro vstupní CAS-SCF výpočet velmi blízko FCI, lze očekávat, že je tento aktivní prostor rozumně zvolen. Proto se jako dobrý kandidát na referenční výpočty pro nastavení výpočtu R.matic jeví výpočet MRCI s aktivním prostorem vstupního CAS-SCF 6,2,2,0 v aug-cc-pV5Z, případně extrapolovaný na úplnou bázi.

Vibrační hladiny se blíží hodnotám z experimentu. Z tabulky 2.3 je vidět, že pro jejich přesnost je podstatněji použitá báze než samotná metoda, s výjimkou



Obrázek 2.2: Vertikální elektronová afinita pro různě mezijaderné vzdálenosti, vodorovná čárkovaná čára označuje správné asymptotické chování, svislá pak rovnovážnou vzdálenost neutrální molekuly. Jedné metodě v legendě odpovídá více čar v různých bázích.



Obrázek 2.3: Rozdíl křivek zobrazených v grafu 2.2. Jako referenční metodu jsme použili MRCI 6,2,2,0 v aug-cc-pV5Z bázi, kterou jsme odečetli od ostatních metod. Křivky v legendě označené názvem báze jsou získány pomocí MRCI 6,2,2,0 v dané bázi, FCI, je pak v aug-cc-pVTZ bázi a MRCI 5,1,1,0 je aug-cc-pV5Z bázi.

metody CCSD(T), která dává vyšší energie hladin než ostatní metody v dané bázi, protože má obecně tendenci zužovat potenciálovou jámu oproti přesnému tvaru.

Nejlépe z výpočtů vibračních hladin sice vychází metoda CCSD(T) v aug-cc-pVQZ bázi, která ovšem špatně popisuje molekuly pro mezijaderné vzdálenosti v přechodu mezi rovnováhou a asymptotou. To je pro naší aplikaci podstatné, a proto se tato metoda pro referenční výpočet příliš nehodí. Navíc shoda s experimentem je pravděpodobně způsobena náhodným vyrušením chyby způsobené metodou a chyby způsobené bází.

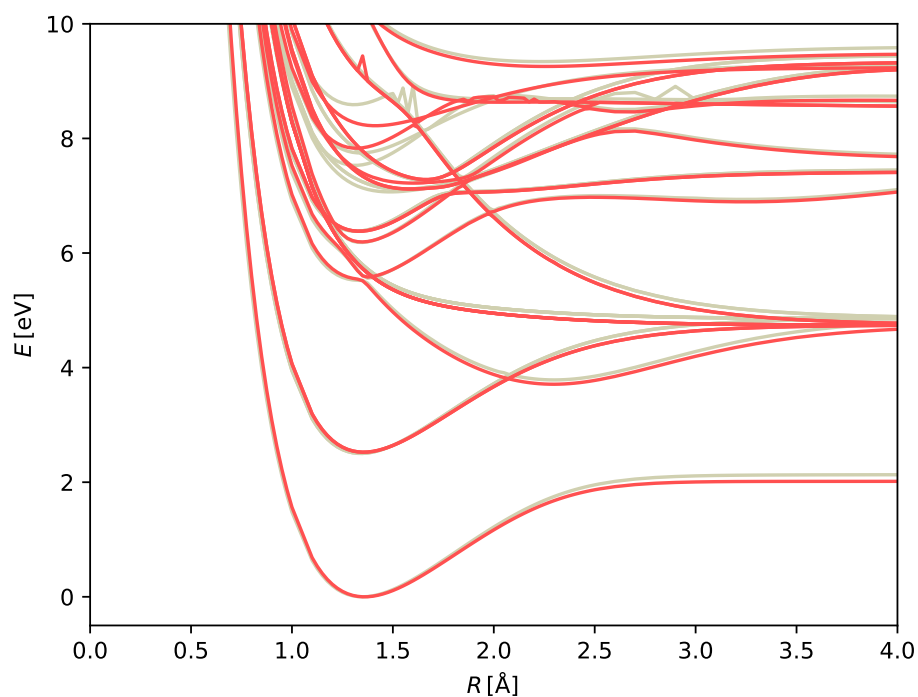
2.1.2 Popis targetu

Ačkoliv lze pro takto malý systém použít metodu FCI se zamrznutým nejnižším molekulovým orbitalem, jak lze najít například v [14], jedná se o časově náročný výpočet. Proto jsme se pokusili najít metodu CAS-SCF s takovými parametry, aby dostatečně dobře reprodukovala hodnoty získané přesnějšími metodami, protože by výrazně zkrátila R-maticový výpočet. Prvně jsme provedli výpočet metodou FCI s 1 zamrznutým orbitalem v bázi aug-cc-pVTZ, který jsme použili jako referenční. Tentýž výpočet jsme provedli i s bází aug-cc-pVDZ, přičemž srovnání je na obrázku 2.4. Z něj vidíme, že od stavů s rozdílem od základního stavu vyšším než cca 6 eV selhává popis pomocí aug-cc-pVDZ báze, a tedy přesnost metod nad touto úrovní nemá smysl uvažovat, neboť větší báze již nelze v R-maticových výpočtech použít kvůli výpočetní náročnosti. Je vidět, že i metoda FCI se na některých místech chová špatně, především kvůli velkému množství blízkých stavů, přičemž se nám nedařilo zvolit počet stavů tak, aby nějaký vyšší, který jsme již neuvažovali, nezasahoval do již zvolených stavů. U metody FCI to nedělalo tak výrazné potíže s výjimkou některých zlomů a přeskakování ve vyšších excitovaných stavech, ale nepodařilo se nám kvůli tomu provést výpočet metodou MRCI, který by uvažoval takovéto množství excitovaných stavů.

Zkusili jsme srovnat několik metod CAS-SCF v aug-cc-pVDZ bázi lišících se aktivním prostorem a zjistili, že v okolí rovnovážné vzdálenosti dobře popisuje molekulu CAS-SCF v této bázi s aktivním prostorem 6,2,2,0, které je zobrazeno na obrázku 2.5 spolu s referenčním FCI v aug-cc-pVTZ bázi na pozadí šedou barvou. Zvětšení aktivního prostoru vedlo k zhoršení konvergence metody, čímž vzniklo v křivkách velké množství nespojitostí. To by teoreticky bylo možné odstranit nalezením vhodných vah pro jednotlivé stavy, ale popis by pravděpodobně nebyl o tolik lepší. Bez zadaných vah je výpočet s aktivním prostorem 8,3,3,0 na obrázku 2.6. Dobrá konvergence aktivního prostoru 6,2,2,0 je dána tím, že se jedná o úplný valenční prostor této molekuly - tedy prostor molekulových orbitalů, které vzniknou kombinací atomových orbitalů uzavřených a valenčních slupek obou atomů.

Ve všech výpočtech jsme nechali zamrznutý nejnižší molekulový orbital, ale jeho nezamrznutí téměř nemělo vliv na výsledek, což jsme pozorovali u zmíněného CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0.

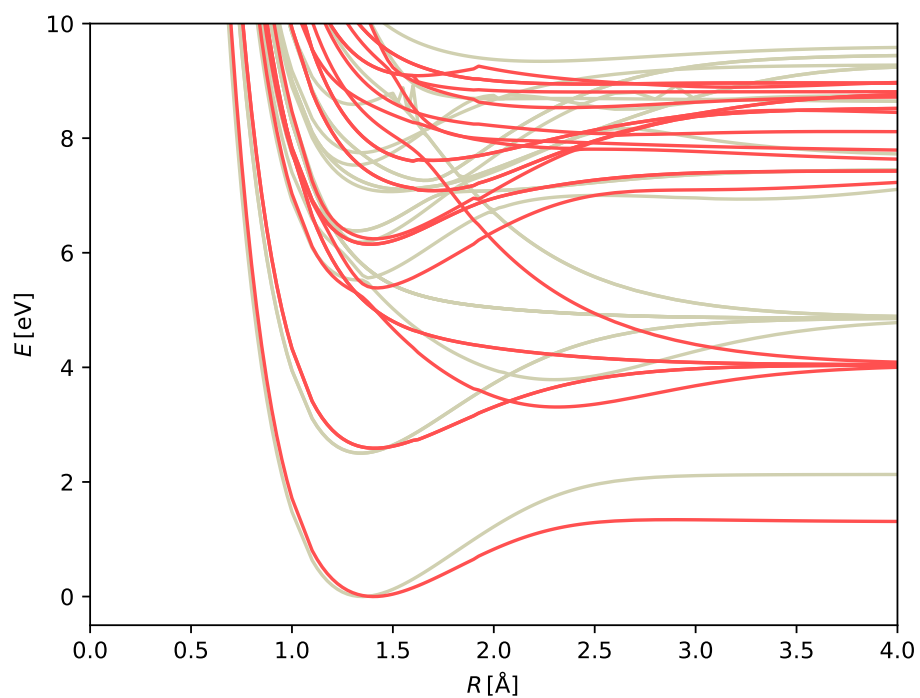
V okolí rovnovážné geometrie první zmíněná metoda CAS-SCF popisuje velmi dobře křivky získané metodou FCI pro stavy s energií do 6 eV nad základním stavem, kde začíná selhávat použitá báze. Pro větší mezijaderné vzdálenosti pak metoda nedává dobré výsledky, ale to je obecný problém CAS-SCF metod a v



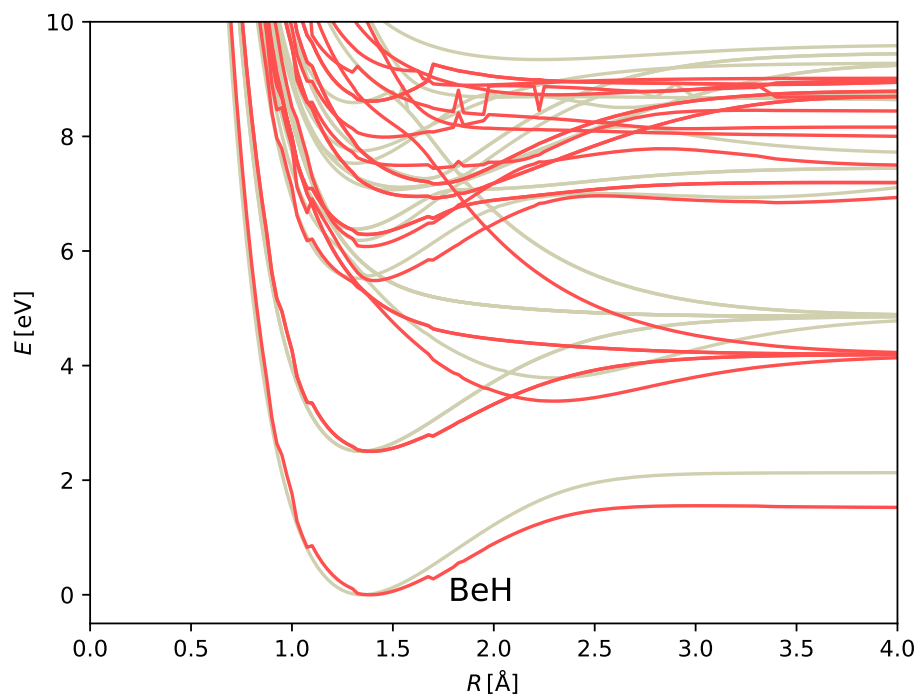
Obrázek 2.4: Srovnání metody FCI pro neutrální molekulu BeH v bázi aug-cc-pVDZ (červená) a referenčním FCI v bázi aug-cc-pVTZ (šedá)

R-maticových výpočtech nedělá tento jev až tak velké potíže.

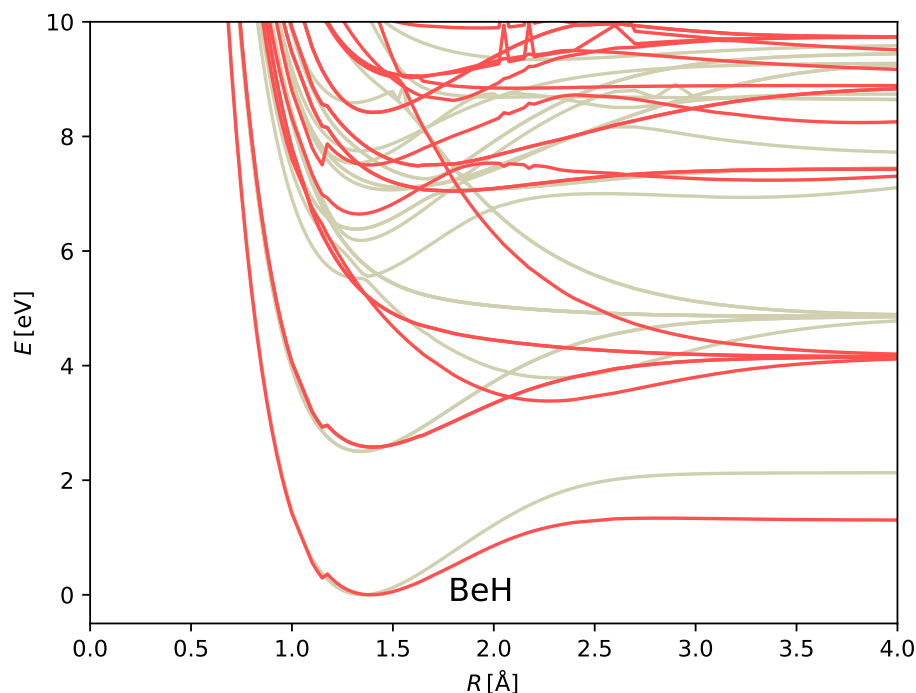
Pro srovnání jsme provedli CAS-SCF výpočet s aktivním prostorem 6,2,2,0 v cc-pVTZ bázi, který popisuje molekulu mnohem hůř a je v grafu 2.7. Je tedy pravděpodobné, že pro tuto molekulu je nutné použít augmented bázi.



Obrázek 2.5: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním FCI



Obrázek 2.6: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 8,3,3,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním FCI



Obrázek 2.7: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v cc-pVTZ bázi s referenčním FCI

2.2 OH

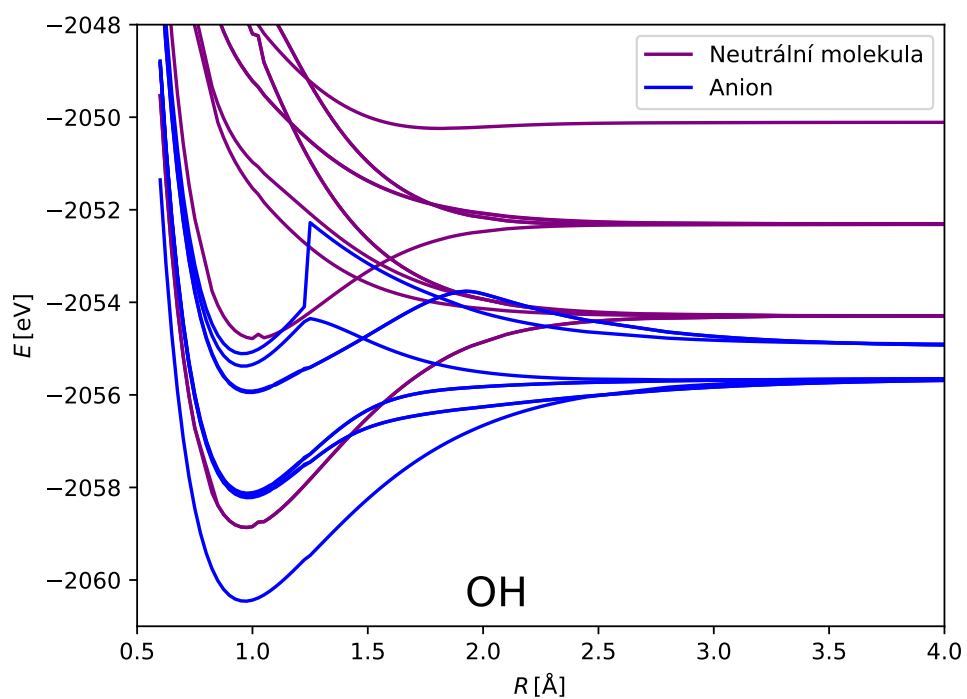
Základní stav molekuly OH je $^2\Pi$ s asymptotou $O(^3P) + H(^2S)$. Další stavy jdoucí k této asymptotě jsou $^4\Pi, ^4\Sigma^-, ^2\Sigma^-$. Nejnížší tři asymptoty neutrální molekuly jsou pak v tabulce 2.4, v závorce je první asymptota, kterou jsme neuvažovali.

Anion O^- je v základním stavu $^1\Sigma^+$ s asymptotou $O^-(^2P) + H(^2S)$. K této asymptotě jdou ještě stavy $^3\Sigma^+, ^1\Pi, ^3\Pi$. Pod asymptotou základního stavu neutrální molekuly leží i asymptota $O(^3P) + H^-(^1S)$, ke které jdou stavy $^3\Sigma^-, ^3\Pi$.

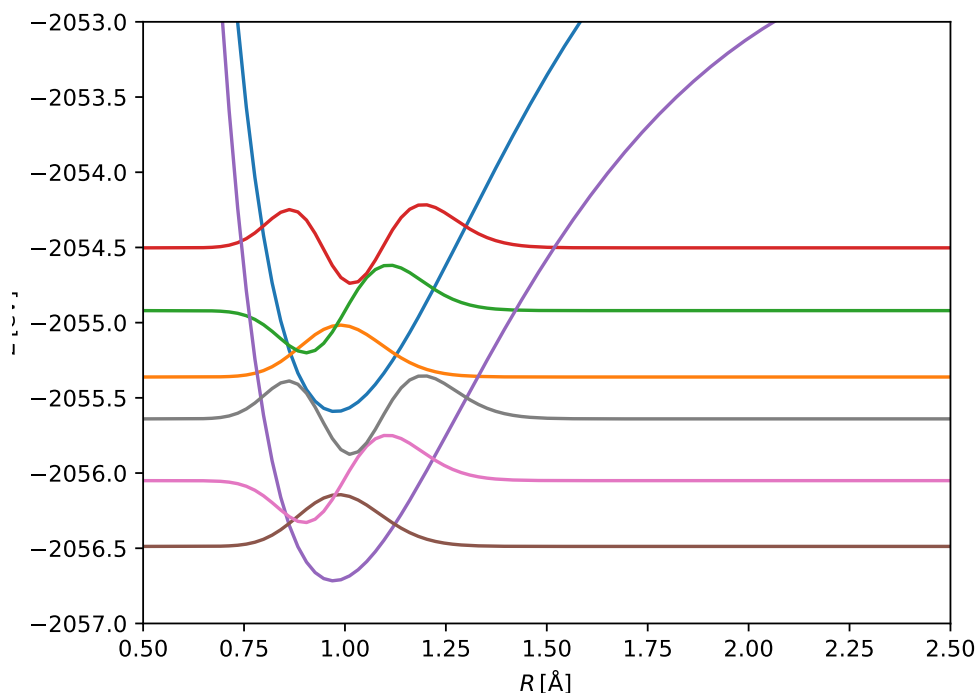
Ukázka křivek pro všechny uvažované stavy neutrální molekuly i aniontu jsou vyobrazeny v grafu 2.8. Křivky byly získány metodou MRCI s aktivním prostorem pro vstupní CAS-SCF výpočet 8,2,2,0 v aug-cc-pVQZ bázi.

Tabulka 2.4: Asymptotické chování nejnížších stavů neutrální molekuly OH

asymptota	energie asympt.	molekulové stavy
$O(^3P) + H(^2S)$	0.000	$^2\Sigma^-, ^4\Sigma^-, ^2\Pi, ^4\Pi$
$O(^1D) + H(^2S)$	1.967	$^2\Sigma^+, ^2\Pi, ^2\Delta$
$O(^1S) + H(^2S)$	4.190	$^2\Sigma^+$
$[O(^5S) + H(^2S)]$	[9.146]	



Obrázek 2.8: Potenciálové křivky stavů neutrální molekuly OH jdoucích ke 3 nejnižším asymptotám a aniontu OH^- . U křivek aniontu v místech, kde zasahují nad křivku základního stavu neutrální molekuly již elektron není vázaný, a tedy získaná křivka v této oblasti již je nefyzikální.



Obrázek 2.9: Potenciálové křivky základního stavu a nejnižší vibrační hladiny molekul OH/OH⁻

2.2.1 Referenční výpočty

Pro různé metody jsme získali křivky základního stavu neutrální molekuly i aniontu. Jiné křivky aniontu ani nejvyšší asymptoty neutrální molekuly jsme neuvažovali, protože nejsou vázané a jedinou jejich veličinou srovnatelnou s experimentem je jejich asymptotické chování. To se pak navíc dá nastavit posunutím křivky a běžně se to při použití křivek v R-maticových výpočtech provádí. Z nich jsme získali disociační energii aniontu i neutrální molekuly, i rovnovážnou a asymptotickou elektronovou afinitu neutrální molekuly. Získané hodnoty, spolu s experimentálními daty jsou v tabulce 2.5. Hodnotu disociační energie neutrální molekuly uvádí například [15], stejně jako elektronovou afinitu této molekuly i atomárního kyslíku. Disociační energii aniontu jsme získali stejně jako u molekuly BeH pomocí 2.1.

Je vidět, že všechny zmíněné veličiny se se zvětšující bází přibližují experimentálním hodnotám. Při extrapolaci na úplnou bázi metody MRCI s aktivním prostorem 6,2,2,0 dokážeme dosáhnout experimentální hodnoty disociační energie neutrální molekuly i očekávané disociační energie aniontu. Elektronové afinity molekuly ani asymptoty nedokážeme dosáhnout ani při extrapolaci na úplnou bázi, ale jejich rozdíl je téměř totožný. Tedy vertikální posunutím křivek tak, aby disociační energie molekuly odpovídala experimentu, dokážeme získat téměř přesnou hodnotu asymptotické energie.

V grafu 2.10 je pak rozdíl potenciálových křivek neutrální molekuly OH a aniontu, získaných metodami MRCI 6,2,2,0 a MRCI 8,2,2,0 v různých bázích. Z něj je vidět, že asymptotické chování se blíží přesnému jen velmi pomalu se

Tabulka 2.5: Srovnání elektronové afinity molekuly OH, elektronové afinity vodíku a disociační energie OH i OH⁻ získaných několika metodami v různých bázích s experimentem. Uváděné hodnoty jsou v eV. Poslední řádek odpovídá křivkám posunutým tak, aby elektronová afinita molekuly odpovídala experimentu.

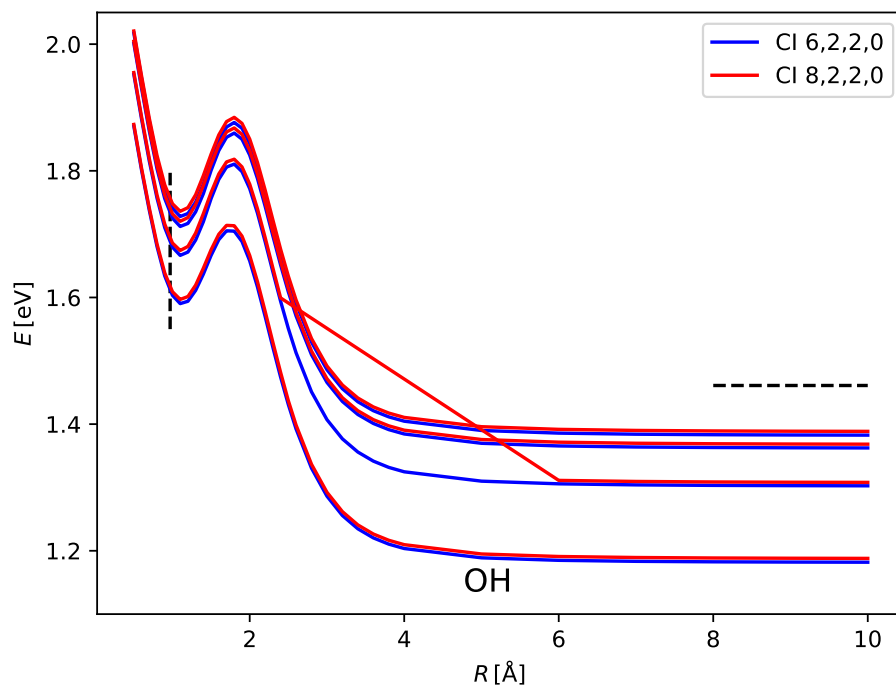
Method	$E_a(\text{OH})$	$E_a(\text{O})$	$D_0(\text{OH})$	$D_0(\text{OH}^-)$
Experimental:	1.828	1.461	4.391	(4.758)
MRCI 8,2,2,0/aug-cc-pVDZ	1.614	1.188	4.100	4.526
MRCI 4,1,1,0/aug-cc-pVTZ	1.376	-1.517	4.233	7.126
MRCI 4,2,2,0/aug-cc-pVTZ	1.629	1.158	4.268	4.739
MRCI 6,2,2,0/aug-cc-pVTZ	1.687	1.303	4.305	4.689
MRCI 8,2,2,0/aug-cc-pVTZ	1.693	1.308	4.295	4.680
MRCI 8,2,2,0/aug-cc-pVQZ	1.740	1.368	4.358	4.729
MRCI 8,2,2,0/aug-cc-pV5Z	1.756	1.389	4.373	4.740
MRCI 8,2,2,0/CBE 5,Q	1.774	1.405	4.385	4.753
MRCI 6,2,2,0/CBE 5,Q	1.767	1.399	4.395	4.763
MRCI 8,2,2,0/CBE 5,Q	1.828	1.454	4.385	4.753

zvětšující se bázi a téměř vůbec s větším aktivním prostorem CAS-SCF výpočtu. V grafu 2.11 jsou pak relativní rozdíly křivek v grafu 2.2 vůči křivce získané pomocí MRCI 8,2,2,0 v aug-cc-pV5Z bázi. Z tohoto grafu je vidět, že pro zvětšující bázi se křivky získané stejnou metodou mění čím dál víc ě lineárně. Proto je možno očekávat, že pokud posuneme křivky aby byla správná elektronová afinita vázaného stavu i asymptoty, rozdíl ve všech bodech bude blízko přesné hodnoty. Navíc i rozdíly mezi MRCI 6,2,2,0 a MRCI 8,2,2,0 ve stejné bázi jsou ve všech bodech křivek do cca 0.015 eV.

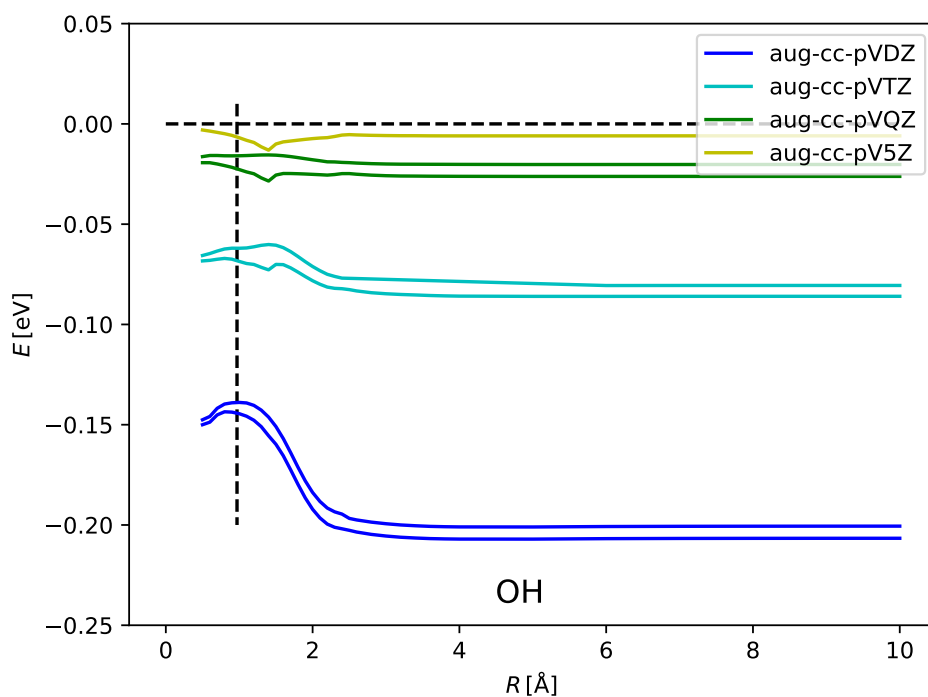
Vibrační energetické hladiny pro křivky neutrální molekuly, získané různými metodami jsou v tabulce 2.6. Experimentální hodnoty jsou převzaté z [16]. Je vidět, že metoda CI 8,2,2,0 v aug-cc-pV5Z bázi dává hodnoty téměř shodné s experimentálními, ale CI 6,2,2,0 ve stejné bázi, nebo extrapolace těchto metod nedává příliš velkou odchylku. Proto považujeme za vhodnou metodu pro referenční výpočty MRCI s aktivním prostorem pro vstupní CAS-SCF 8,2,2,0 v aug-cc-pV5Z, nebo lépe extrapolované na úplnou bázi, kde se shodují disociační energie. Je třeba ale posunout křivky tak, aby se shodovala elektronová afinita molekuly s experimentem.

2.2.2 Popis targetu

Výpočet pomocí R-maticových výpočtů byl na molekule OH proveden a je popsán v [17]. Zde pro popis targetu použili FCI v omezené množině stavů (CAS-CI), tato metoda je podobná metodě CAS-SCF, ale neprobíhá zde optimalizace jednotlivých molekulových orbitalů. Aktivní prostor by odpovídal prostoru 4,2,2,0. Výpočty navíc prováděli v bázi slaterovského typu, které se dosti liší od gaussovských, které jsme používali my. Navíc uvažovali jen jeden excitovaný stav targetu.



Obrázek 2.10: Rozdíl potenciální křivky neutrální molekuly a aniontu získaných metodami MRCI 6,2,2,0 a MRCI 8,2,2,0 v bázích aug-cc-pVXZ, $x \in \{D, T, Q, 5\}$. vodorovnou přerušovanou čarou je vyznačeno správné asymptotické chování, svislou rovnovážná mezijaderná vzdálenost neutrální molekuly.



Obrázek 2.11: **!!!TODO!!!**

Tabulka 2.6: Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly OH získané pomocí MRCI s různými aktivními prostory vstupního CASSCF a různých bázích.

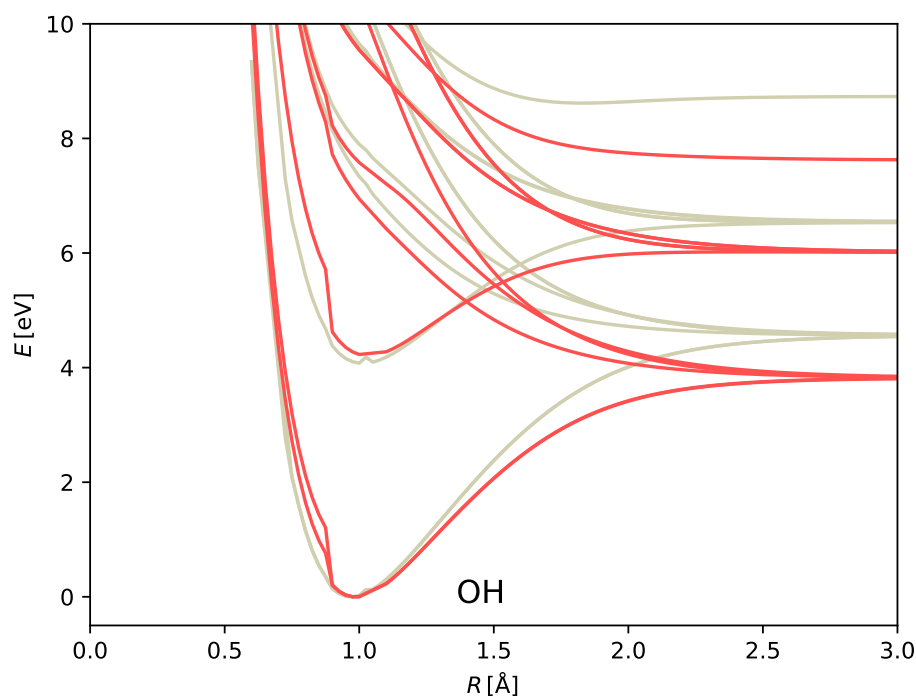
Method	v_0 [eV]	v_1 [eV]	v_2 [eV]	v_3 [eV]
Exper.	0.000	0.4437	0.8667	1.2696
MRCI 8,2,2,0/aug-cc-pVDZ	0.0000	0.4351	0.8489	1.2418
MRCI 4,1,1,0/aug-cc-pVTZ	0.0000	0.4421	0.8636	1.2646
MRCI 4,2,2,0/aug-cc-pVTZ	0.0000	0.4408	0.8608	1.2593
MRCI 6,2,2,0/aug-cc-pVTZ	0.0000	0.4415	0.8627	1.2638
MRCI 8,2,2,0/aug-cc-pVTZ	0.0000	0.4410	0.8616	1.2620
MRCI 6,2,2,0/aug-cc-pVQZ	0.0000	0.4437	0.8669	1.2698
MRCI 8,2,2,0/aug-cc-pVQZ	0.0000	0.4431	0.8657	1.2679
MRCI 6,2,2,0/aug-cc-pV5Z	0.0000	0.4442	0.8678	1.2712
MRCI 8,2,2,0/aug-cc-pV5Z	0.0000	0.4436	0.8666	1.2693
MRCI 8,2,2,0/CBE 5,Q	0.0000	0.4422	0.8617	1.2587
MRCI 6,2,2,0/CBE 5,Q	0.0000	0.4445	0.8685	1.2723

Nejprve jsme provedli výpočet křivek pro srovnání metodou MRCI s aktivním prostorem pro vstupní CAS-SCF 6,2,2,0 a bází aug-cc-pVQZ. Ten v jednom bodě okolo rovnováhy dává špatnou hodnotu, jak je patrné z grafů, ale to není pro srovnání s našimi výpočty podstatné. Poté jsme hledali CAS-SCF s vhodným aktivním prostorem.

Ukázalo se, stejně jako pro molekulu BeH, že z metod použitelných v rozptylových výpočtech dobře popisuje tuto molekulu CAS-SCF v bázi aug-cc-pVDZ s aktivním prostorem 6,2,2,0. Křivky získané touto metodou, spolu s referenčními křivkami v pozadí jsou v grafu 2.12. Na rozdíl od výpočtu touto metodou pro molekulu BeH je zde vidět nefyzikální nespojitost pro mezijadernou vzdálenost kolem 0.9Å. Tu jsme se pokusili odstranit nastavením vhodných vah v metodě SA-CASSCF pro různé stavy. K odstranění nespojitosti vedlo nastavení hodnoty váhy 0.25 na na oba degenerované stavy základní křivky $^2\Pi$, váhy 1.0 na nejnižší stav $^2\Sigma^+$ (Nejnižší vázaný excitovaný stav), 0.5 na nejnižší stav $^2\Sigma^-$ (váha na tomto stavu se ukázala být zásadní pro spojitost křivek) a nulovou váhou na všech ostatních stavech. Toto uspořádání vah zajistilo spojitost pro všechny námi použité volby aktivního prostoru.

V grafu 2.14 je pak výpočet pomocí CAS-SCF s vahami podobně jako u předchozího zmíněného výpočtu a aktivním prostorem 7,3,3,0. Ten vykazuje nepatrně lepší výsledky pro zmíněný první excitovaný stav, ale za cenu většího aktivního prostoru a tím pádem i větší výpočetní náročnosti. Ale u tohoto výpočtu se výrazně rozchází asymptotická energie pro stavy jdoucí k prostřední asymptotě, která by správně měla být degenerovaná. To značí, že aktivní prostor je nevyvážený, protože popisuje některé stavy molekuly lépe než jiné. Ale asymptotické chování není při popisu targetu příliš podstatné.

Pro srovnání s výše zmíněným článkem jsme provedli CAS-SCF výpočet s aktivním prostorem 4,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi. Opět jsme museli použít výše zmíněné váhy. Výsledek je v grafu 2.15. Výsledky se zdají být silně neuspokojivé, je špatně popsán i základní stav, který má zjevně jinou rovnovážnou vzdálenost

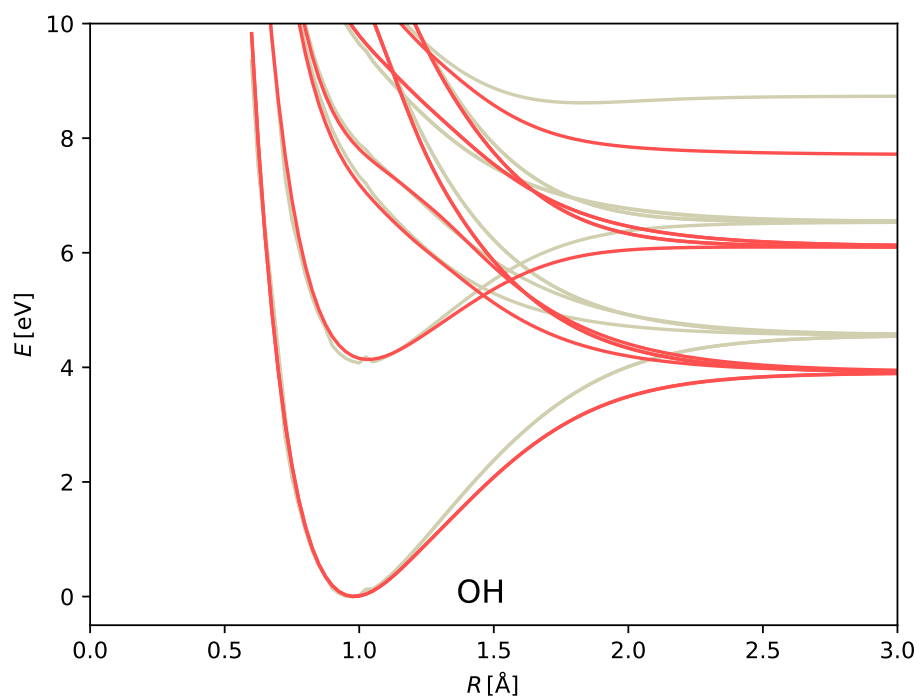


Obrázek 2.12: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním MRCI

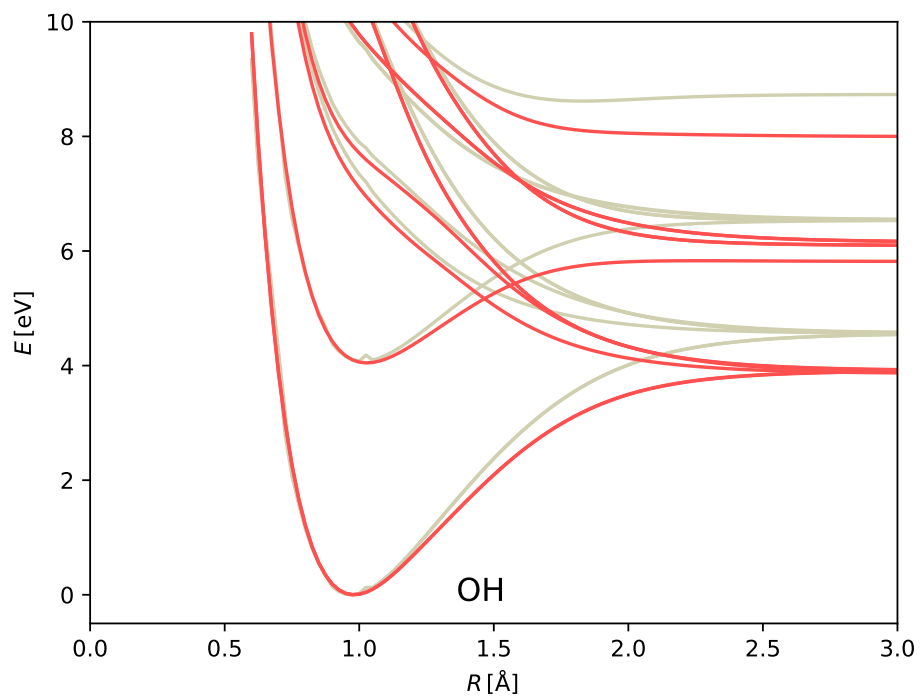
oproti referenčnímu výpočtu. Na druhou stranu z toho nelze dělat nějaké závěry kvůli lehce odlišné metodě, a úplně jiné použité bázi.

Nakonec jsme provedli výpočet pomocí CAS-SCF s aktivním prostorem 6,2,2,0 v bázích cc-pVDZ a cc-pVTZ, které jsou v grafu 2.16. Z grafu je vidět, že mezi popisem v těchto dvou bázích je relativně malý rozdíl. Zároveň ale výpočet stejnou metodou v bázi aug-cc-pVDZ dává o něco lepší výsledky.

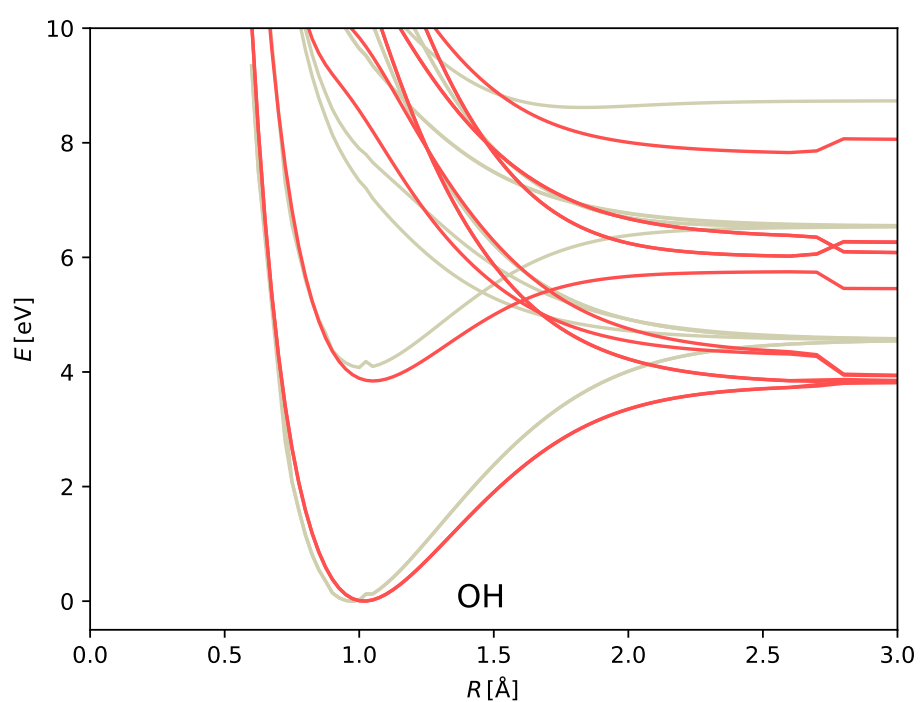
Proto za vhodný popis targetu lze považovat SA-CAS-SCF v aug-cc-pVDZ s aktivním prostorem 6,2,2,0 nebo 7,3,3,0 s výše popsány vahami jednotlivých stavů



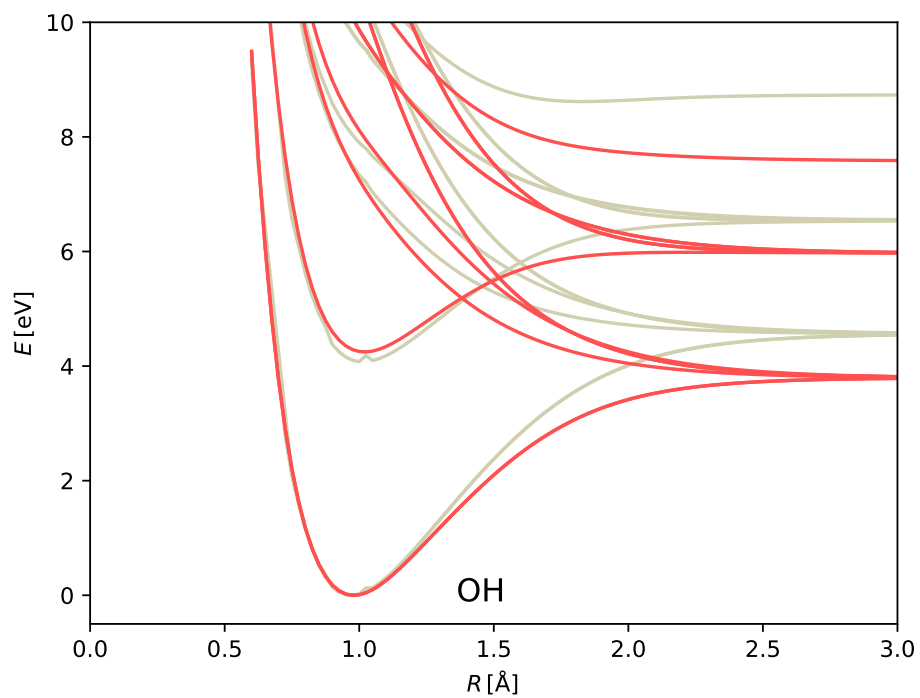
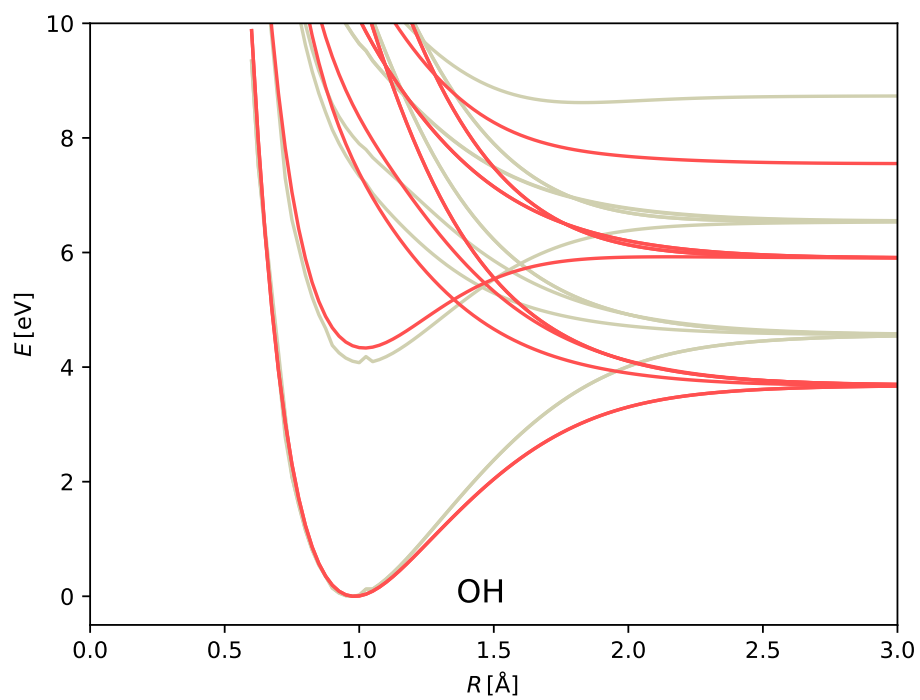
Obrázek 2.13: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi a upravenými vahami s referenčním MRCI



Obrázek 2.14: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 7,3,3,0 v aug-cc-pVDZ bázi a upravenými vahami s referenčním MRCI



Obrázek 2.15: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 4,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi a upravenými vahami s referenčním MRCI



Obrázek 2.16: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v cc-pVDZ bázi (nahore) a v cc-pVTZ bázi (dole) s referenčním MRCI

Závěr

Pro dvě molekuly, BeH a OH, jsme získali křivky excitovaných stavů molekuly pro použití v R-maticových výpočtech i referenční křivky pro nastavení parametrů těchto výpočtů. Pro molekulu BeH jsme při referenčních výpočtech metodou MRCI získali křivky dostatečně přesné pro nastavení R-maticových výpočtů. Pro popis excitovaných stavů neutrální molekuly BeH pro R-maticové výpočty pak navrhuje použít metodu CAS-SCF s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi. Pro popis excitovaných stavů molekuly BeH je dle našich zjištění nutné používat augmented báze.

Pro molekulu OH jsme metodou MRCI v aug-cc-pV5Z získali křivky konzistentní s experimentálními daty, které lze použít pro nastavení R-maticových výpočtů. Zároveň jsme našli vhodný popis excitovaných stavů pomocí metod CAS-SCF s aktivními prostory 6,2,2,0 a 7,3,3,0 v aug-cc-pVDZ, spolu s vhodným nalezením vah jednotlivých stavů vylepšující konverenci stavů, které navrhuje pro použití v R-maticových výpočtech. Augmentované báze se ukázaly být lepší v popisu excitovaných stavů této molekuly, ačkoliv rozdíl nebyl tak zásadní jako u molekuly BeH.

Na těchto výsledcích budou dále prováděny R-maticové výpočty, které nebyly z časových důvodů zahrnuty již do této práce.

Seznam použité literatury

- [1] Thom H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2):1007–1023, 1989.
- [2] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, and M. Schütz. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. *WIREs Comput Mol Sci*, 2:242–253, 2012.
- [3] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O’Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang. Molpro, version 2012.1, a package of ab initio programs, 2012.
- [4] H.-J. Werner and Peter J. Knowles. A second order MCSCF method with optimum convergence. *J. Chem. Phys.*, 82:5053, 1985.
- [5] Peter J. Knowles and H.-J. Werner. An efficient second order MCSCF method for long configuration expansions. *Chem. Phys. Letters*, 115:259–267, 1985.
- [6] Peter J. Knowles and H.-J. Werner. Internally contracted multiconfiguration reference configuration interaction calculations for excited states. *Theor. Chim. Acta*, 84:95–103, 1992.
- [7] Peter J. Knowles and Nicholas C Handy. A new determinant-based full configuration interaction method. *Chem. Phys. Letters*, 111:315–321, 1984.
- [8] Peter J. Knowles and Nicholas C Handy. A determinant based full configuration interaction program. *Computer Physics Communications*, 54:75–83, 1989.
- [9] Robert J. Le Roy, Dominique R.T. Appadoo, Reginald Colin, and Peter F. Bernath. On the $X2\Sigma^+$, $A2\Pi$, and $C2\Sigma^+$ states of BeH, BeD, and BeT. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 236(2):178 – 188, 2006.
- [10] Rackwitz R., Feldmann D., and Kaiser H. et al. Photodetachment bei einigen zweiatomigen negativen hydridionen: BeH⁻, MgH⁻, CaH⁻, ZnH⁻, PH⁻, AsH⁻ / Photodetachment of some diatomic negative hydride ions BeH⁻, MgH⁻, CaH⁻, ZnH⁻, PH⁻, AsH⁻. *Zeitschrift für Naturforschung*, 32(6):594–599, 1977.
- [11] K. R. Lykke, K. K. Murray, and W. C. Lineberger. Threshold photodetachment of H⁻. *Phys. Rev. A*, 43:6104–6107, Jun 1991.

- [12] Jacek Koput. The ab initio ground-state potential energy function of beryllium monohydride, BeH. *The Journal of Chemical Physics*, 135(24):244308, 2011.
- [13] Koput Jacek. Ab initio ground-state potential energy functions of beryllium monohydride ions: BeH⁺ and BeH⁻. *The Journal of Chemical Physics*, 139(10):104309, 2013.
- [14] Daniel Darby-Lewis, Zdeněk Mašín, and Jonathan Tennyson. R-matrix calculations of electron impact electronic excitation of BeH. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50(17):175201, 2017.
- [15] D. R. Lide and et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2009–2010, 90th ed. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35):12862–12862, 2009. PMID: 19658382.
- [16] Meghan E. Dunn, George C. Shields, Kaito Takahashi, Rex T. Skodje, and Veronica Vaida. Experimental and theoretical study of the oh vibrational spectra and overtone chemistry of gas-phase vinylacetic acid. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(41):10226–10235, 2008. PMID: 18798603.
- [17] Xiushan Chen and Lesley A Morgan. Low-energy electron scattering from the x ²Π state of the OH molecule. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 30(16):3709, 1997.

Seznam obrázků

2.1	Potenciálové křivky základního stavu a nejnižší vibrační hladiny molekul BeH/BeH^-	10
2.2	Vertikální elektronová afinita pro různě mezijaderné vzdálenosti, vodorovná čárkovaná čára označuje správné asymptotické chování, svislá pak rovnovážnou vzdálenost neutrální molekuly. Jedné metodě v legendě odpovídá více čar v různých bázích.	12
2.3	Rozdíl křivek zobrazených v grafu 2.2. Jako referenční metodu jsme použili MRCI 6,2,2,0 v aug-cc-pV5Z bázi, kterou jsme odečetli od ostatních metod. Křivky v legendě označené názvem báze jsou získány pomocí MRCI 6,2,2,0 v dané bázi, FCI, je pak v aug-cc-pVTZ bázi a MRCI 5,1,1,0 je aug-cc-pV5Z bázi.	13
2.4	Srovnání metody FCI pro neutrální molekulu BeH v bázi aug-cc-pVDZ (červená) a referenčním FCI v bázi aug-cc-pVTZ (šedá) . .	15
2.5	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním FCI	16
2.6	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 8,3,3,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním FCI	16
2.7	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v cc-pVTZ bázi s referenčním FCI	17
2.8	Potenciálové křivky stavů neutrální molekuly OH jdoucích ke 3 nejnižším asymptotám a aniontu OH^- . U křivek aniontu v místech, kde zasahují nad křivku základního stavu neutrální molekuly již elektron není vázaný, a tedy získaná křivka v této oblasti již je nefyzikální.	18
2.9	Potenciálové křivky základního stavu a nejnižší vibrační hladiny molekul OH/OH^-	19
2.10	Rozdíl potenciální křivky neutrální molekuly a aniontu získaných metodami MRCI 6,2,2,0 a MRCI 8,2,2,0 v bázích aug-cc-pVXZ, $x \in \{\text{D}, \text{T}, \text{Q}, 5\}$. vodorovnou přerušovanou čarou je vyznačeno správné asymptotické chování, svislou rovnovážná mezijaderná vzdálenost neutrální molekuly.	21
2.11	!!!TODO!!!	21
2.12	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním MRCI	23
2.13	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi a upravenými vahami s referenčním MRCI	24
2.14	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 7,3,3,0 v aug-cc-pVDZ bázi a upravenými vahami s referenčním MRCI	24
2.15	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 4,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi a upravenými vahami s referenčním MRCI	25
2.16	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v cc-pVDZ bázi (nahore) a v cc-pVTZ bázi (dole) s referenčním MRCI	26

Seznam tabulek

2.1	Asymptotické chování stavů neutrální molekuly BeH pro velké mezijaderné vzdálenosti popsané atomovými stavy, energie vůči asymptotě základního stavu této molekuly a molekulové stavy jdoucí k této asymptotě.	9
2.2	Srovnání elektronové afinity molekuly BeH,elektronové afinity vodíku a disociační energie BeH i BeH ⁻ získaných více metodami v různých bázích s experimentem. Uváděné hodnoty jsou v elektronvoltech.	10
2.3	Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly BeH	11
2.4	Asymptotické chování nejnižších stavů neutrální molekuly OH . .	17
2.5	Srovnání elektronové afinity molekuly OH,elektronové afinity vodíku a disociační energie OH i OH ⁻ získaných několika metodami v různých bázích s experimentem. Uváděné hodnoty jsou v elektronvoltech. Poslední řádek odpovídá křivkám posunutým tak, aby elektronová afinita molekuly odpovídala experimentu.	20
2.6	Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly OH získané pomocí MRCI s různými aktivními prostory vstupního CASSCF a různých bázích.	22