



**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: Abstrakt.

Klíčová slova: klíčová slova

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: Abstract.

Keywords: key words

Obsah

Úvod	2
1 Teorie	3
1.1 Popis problému	3
1.1.1 Vibrační hladiny	3
1.1.2 Molekulová symetrie	4
1.2 Metody	4
1.2.1 Báze	4
1.2.2 Hartree-Fock	5
1.2.3 Multikonfigurační-SCF	5
1.2.4 Konfigurační interakce	6
1.2.5 Metoda spřažených clusterů	6
1.2.6 Kvantová teorie na mříži	6
2 Výsledky	8
2.1 BeH	8
2.2 OH	9
Závěr	14
Seznam použité literatury	15
Seznam obrázků	16
Seznam tabulek	17
Seznam použitých zkratk	18

Úvod

Kvantová chemie je **!!!TODO!!!**

1. Teorie

1.1 Popis problému

Základní cíl kvantově chemických výpočtů je najít řešení stacionární 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 při zanedbání magnetických i relativistických efektů nabývá tvaru

$$\hat{\mathbf{H}} = -\sum_j \frac{1}{2M_j} \Delta_j - \sum_e \frac{1}{2m_e} \Delta_e - \sum_{j,e} \frac{Z_j}{R_{je}} + \sum_{j_1,j_2} \frac{Z_{j_1}Z_{j_2}}{R_{j_1j_2}} + \sum_{e_1,e_2} \frac{1}{R_{e_1e_2}}, \quad (1.2)$$

kde sčítání přes j znamená sčítání přes všechna jádra, e přes všechny elektrony a sčítání přes dvojici indexů odpovídá sčítání přes všechny dvojice různých částic daného typu. R_{ab} pak značí $|\vec{x}_a - \vec{x}_b|$, kde $\vec{x}_{a,b}$ jsou polohy jednotlivých částic.

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

Prvním je Born-Oppenheimerova aproximace, která vzhledem k řádově rozdílným hmotnostem jader a elektronů rozděluje pohyb jader a elektronů, čímž pádem $|\Psi\rangle$ závisí na souřadnicích jader jen parametricky, a nevystupují jako proměnné v řešené rovnici.

Další snahou je popis mnohaelektronové vlnové funkce $|\Psi\rangle := f(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N)$, kde \vec{x}_i jsou polohy jednotlivých elektronů, pomocí součinu jednoelektronových funkcí $|\Psi\rangle := \phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_N(\vec{x}_N)$. Pak ale narážíme na požadavek antisymetrie vlnové funkce vůči prohození libovolných 2 elektronů. Proto používáme vlnové funkce ve tvaru Slaterova determinantu

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

který vzhledem k matematickým vlastnostem determinantu antisymetrii zajistí. Dále musíme tuto funkci rozvinout do nějaké báze. Úplná báze prostoru, na kterém pracujeme, by byla nekonečná. Proto musíme najít takovou bázi, která umožňuje problém řešit s dostatečně přesně s konečným počtem prvků.¹

1.1.1 Vibrační hladiny

Pokud u dvouatomové molekuly známe pro každou vzdálenost jader energii celého systému, nechovají se ani jádra jako klasické částice, ale popisují se kvantově pomocí jedné částice, pohybující se v daném potenciálu. Je třeba ovšem pracovat v těžišťové soustavě, čímž této částici je nutné přiřadit redukovanou hmotnost

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \quad (1.4)$$

¹I když pořad platí: „Čím víc, tím líp.“

kde M_1, M_2 jsou hmotnosti jader. Poté řešíme jednočásticovou Schrödingerovu rovnici pro pohyb v daném potenciálu, jejímž řešením získáme energetické hladiny a jim odpovídající pravděpodobnostní rozložení mezijaderné vzdálenosti.

1.1.2 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 $C_{\infty h}$. Tato symetrie se projeví možností klasifikovat vlastní stavy pomocí symetrie vlnové funkce vůči rotaci kolem spojnice jader, což odpovídá přiřazení určité hodnoty průmětu momentu hybnosti do této osy. Používá se značení molekulových stavů

$$^{2S+1}\Lambda^{+/-}, \text{ kde } \Lambda \in \{\Sigma, \Pi, \Delta, \dots\} \quad (1.5)$$

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

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_{2h} , která má 4 ireducibilní reprezentace umožňující klasifikaci stavů, značené A_1, A_2, B_1, B_2 . Je tedy třeba před výpočtem hledaný stav molekuly vyjádřit v této reprezentaci.

1.2 Metody

1.2.1 Báze

Jako základ pro konstrukci řešení se v kvantové chemii berou orbitály vodíku podobných atomů, se středem na jednotlivých jádrech. Jejich lineární kombinací získáváme molekulové orbitály, kde optimalizací koeficientů této lineární kombinace se snažíme dosáhnout toho, aby získané orbitály byly vlastními stavy hamiltoniánu dané molekuly. Prvním krokem ovšem je napočítat skalární součiny mezi jednotlivými bázeovými vektory a maticí hamiltoniánu v dané bázi. To se ukazuje být výpočetně náročné, neboť je třeba numericky řešit velké množství integrálů. Proto se radiální část aproximuje lineární kombinací několika gaussovských funkcí, kde již velká část integrálů má analytické vyjádření, čímž se řádově snižuje doba výpočtu.

Bylo již vyvinuto nespočetné množství různých bází lišících se v přesnosti, výpočetní náročnosti i metodami, pro které jsou primárně určené. V našich výpočtech jsme používaly báze vyvíjené skupinou T. Dunninga²[1], které jsou určené 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 augmented báze³

²cc-pVXZ, $X \in \{D, T, Q, 5, \dots\}$

³aug-cc-pVXZ

1.2.2 Hartree-Fock

Hartree-Fockova metoda (HF), též nazývaná metoda self-konzistentního pole (SCF), je jedna z nejjednodušších ab-initio metod, spočívající v optimalizaci jedineho Slaterova determinantu. Dále uvažuje, že každý elektron se pohybuje ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů, které je stacionární. Definujeme pak Fockův operátor

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{F}}|\phi_{e_i}\rangle = & -\frac{1}{2m_e}\Delta|\phi_{e_i}\rangle - \sum_j \frac{Z_j}{R_{je_i}}|\phi_{e_i}\rangle + \sum_{e \neq e_i} |\phi_{e_i}\rangle \langle \phi_e | \frac{1}{R_{ee_i}} |\phi_e\rangle + \\ & + \sum_{e \neq e_i} \delta_{\sigma_e \sigma_{e_i}} |\phi_e\rangle \langle \phi_{e_i} | \frac{1}{R_{ee_i}} |\phi_e\rangle,\end{aligned}\tag{1.6}$$

pomocí nějž pak zavádíme soustavu nazývanou Hartree-Fockovy rovnice

$$\hat{\mathbf{F}}|\phi_{e_i}\rangle = \epsilon_i |\phi_{e_i}\rangle.\tag{1.7}$$

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 (1.7) budou dostatečně blízké těm použitým ke konstrukci příslušného Fockova operátoru.

Molekulové orbitály vystupující v Slaterově determinantu hledáme jako lineární kombinaci orbitalů atomových, kde variací koeficientů této kombinace hledáme řešení problému. Metoda je variační, což způsobuje, že energie získaná touto metodou je nutně vyšší než správné vlastní stavy zkoumaného hamiltoniánu.

Zatím jsme zanedbávali efekt elektronového spinu. Ten je nutný uvažovat především v případě, že není 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.

1.2.3 Multikonfigurační-SCF

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

$$|\Psi\rangle := \sum_i C_i |\Psi_i\rangle_{\text{SD}},\tag{1.8}$$

kde optimalizujeme zároveň jednotlivé determinanty spolu s koeficienty rozvoje C_i , podobným způsobem jako u HF metody. Obesně se tato metoda nazývá multikonfigurační self-konzistentní pole (MC-SCF). Tato metoda vychází z molekulových orbitalů získaných z HF metody, které používá jako prvotní odhad řešení pro optimalizaci. Pokud jako vstupní odhad použijeme všechny možné Slaterovy determinanty, které je možné vytvořit z určité množiny molekulových orbitalů, nazývá se tato metoda complete active space-SCF (CAS-SCF).

1.2.4 Konfigurační interakce

Metoda Konfigurační interakce (CI) vychází z toho, že molekulové orbitály získané z Hartree-Fockovy metody tvoří úplnou bázi daného prostoru. V této bázi se pak snažíme hledat řešení ve tvaru

$$|\Psi\rangle := \sum_i C_i |\Psi_i\rangle_{\text{SD}}, \quad (1.9)$$

Kde variujeme jen koeficienty rozvoje C_i .

Pokud použijeme všechny možné 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 vytvoříme z nich o funkce získané excitací elektronů do vyšších orbitalů, které používáme v rozvoji, získáme metodu multireferenční CI (MRCI). Je třeba ovšem specifikovat aktivní prostor, což je množina všech orbitalů, do kterých excitujeme. Určujeme jej zadáním počtu orbitalů pro jednotlivé symetrie. Tyto metody, stejně jako MC-SCF, jsou variační.

1.2.5 Metoda spřažených clusterů

Nevýhodou metody CI je, že není takzvaně size-konzistentní⁴. To znamená, že energie získaná touto metodou, pokud se použije na systém se dvěma neinteragujícími podsystémy není rovna součtu energií z každého podsystému získaných tou samou metodou.

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

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \hat{\mathbf{T}}_3 + \dots, \quad (1.10)$$

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

$$|\Psi\rangle := \exp(\hat{\mathbf{T}})|\Psi_{\text{HF}}\rangle \quad (1.11)$$

kde $|\Psi_{\text{HF}}\rangle$ je základní stav získaný Hartree-Fockovou metodou. Bohužel použít úplný excitační operátor je příliš náročné,⁵ používají se jen první dva členy, čímž získáme metodu CCSD, případně případně třetí započítáme perturbativně, čímž získáme metodu CCSD(T). Tyto metody ovšem už nejsou variační, takže mohou dát i nižší energii než je přesná hodnota.

1.2.6 Kvantová teorie na mříži

Kvantová teorie na mříži je velmi podobná metodě konečných prvků. Vlnovou funkci vyjádříme pomocí jejich hodnot v ekvidistantně rozmístěných bodech.

⁴Výjimku v tomto ohledu tvoří FCI, ale ta se nedá pro větší systémy použít

⁵Přece jen je to ekvivalentní FCI

Druhou derivaci aproximujeme pomocí hodnot v daných bodech

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}(x_i) \approx \frac{2\Psi(x_i) - \Psi(x_{i-1}) - \Psi(x_{i+1}))}{\Delta x^2}, \quad (1.12)$$

kde Δx je rozestup bodů. S touto aproximací můžeme přepsat Schrödingerovu rovnici jako maticový problém

$$-\frac{1}{2m\Delta x^2}\Psi(x_{i-1}) + \left(\frac{1}{m\Delta x^2} + V(x_i)\right)\Psi(x_i) - \frac{1}{2m\Delta x^2}\Psi(x_{i+1}) = E\Psi(x_i), \quad (1.13)$$

což je standardní problém vlastních čísel tridiagonální matice. Vlastní vektory jsou pak hodnoty vlnové funkce v daných bodech.

2. Výsledky

Zkoumali jsme dvojice molekul BeH/BeH^- a OH/OH^- , protože se jedná o molekuly, 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 používali program MOLPRO.[2, 3]. Pro určitý soubor mezijaderných vzdáleností¹ jsme napočítali energii základního stavu molekuly pro fixovaná jádra, u základního stavu, tak u aniontu. 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 vázané i úplně disociované² molekuly. Protože ale experimentální data nejsou určena minimem potenciální energie molekuly, ale základní vibrační hladinou, bylo třeba napočítat energetické hladiny dané molekuly. K tomu jsme použili metodu výpočtu na mříži. Vzhledem k počtu geometrií, pro které jsme prováděli kvantově-chemické výpočty, který byl nedostatečný pro další numerické výpočty³, jsme získané hodnoty proložili kubickým splinem, ze kterého jsme pak interpolovali hodnotu potenciálu v několika stovkách bodů. Poté jsme numericky získali energetické vibrační hladiny. Toto jsme opakovali pro různé kombinace báze, metoda (, aktivní prostor).

2.1 BeH

Základní stav BeH je $^2\Sigma^+$, BeH^- je pak $^1\Sigma^+$, a v asymptotě jdou ke stavům $\text{Be}(^2s) + \text{H}(^2s)$, anion jde pak k $\text{Be}(^2s) + \text{H}^-(^1s)$.

Vyšší stavy jsme neuvažovali, neboť mají jiné asymptotické chování. při disociaci aniontu pak záporný náboj zůstává na vodíku.⁴ Příklady křivek potenciální energie jsou vyobrazeny na obrázku 2.1 spolu se základními vibračními hladinami neutrální molekuly i aniontu. Křivky v tomto obrázku byly získány metodou FCI v bázi aug-cc-pVTZ.

Podobně jsme získali elektronovou afinitu molekuly v disociovaném i nedisociovaném stavu a disociační energie molekuly i jejího aniontu, které pak můžeme srovnat s hodnotami získanými pomocí experimentu. Výsledné hodnoty jsou v tabulce 2.4

Metodou CI je v tabulkách myšlena metoda MRCI, za níž je uveden použitý aktivní prostor, zapsaný počtem jednotlivých molekulových orbitalů v dané ireducibilní reprezentaci pro grupu C_{2h} v pořadí A_1, B_1, B_2, A_2 . Pro každou metodu je pak za lomítkem uvedena použitá báze.

Experimentální hodnotu disociační energie neutrální molekuly jsme získali z [4], její elektronovou afinitu pak z [5]. Elektronová afinita atomárního vodíku je pak známa velmi přesně, najít lze například v [6]. Disociační energie aniontu jsme v literatuře nenalezli, ale dané experimentální hodnoty jsou lineárně závislé, lze ji tedy dopočítat pomocí

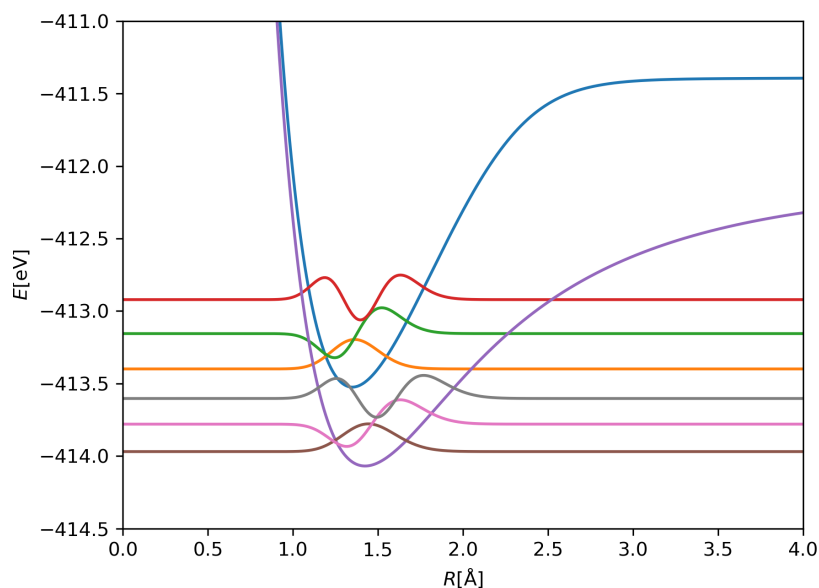
$$D(\text{AB}^-) = D(\text{AB}) + E_{ea}(\text{B}) - E_{ea}(\text{AB}), \quad (2.1)$$

¹cca 35 hodnot

²Ta odpovídá elektronové afinitě některého z prvků v molekule.

³a extrémní výpočetní náročnosti při případném výpočtu v dostatečném počtu geometrií

⁴Berylium má zápornou elektronovou afinitu.



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

za předpokladu, že náboj zůstává na atomu B. Takto získanou hodnotu uvádíme v tabulce v závorce.

Nejnižší získané vibrační hladiny jsou pak v tabulce 2.1. **!!!TODO!!!** přidat experimentální hodnoty (+ citace.)

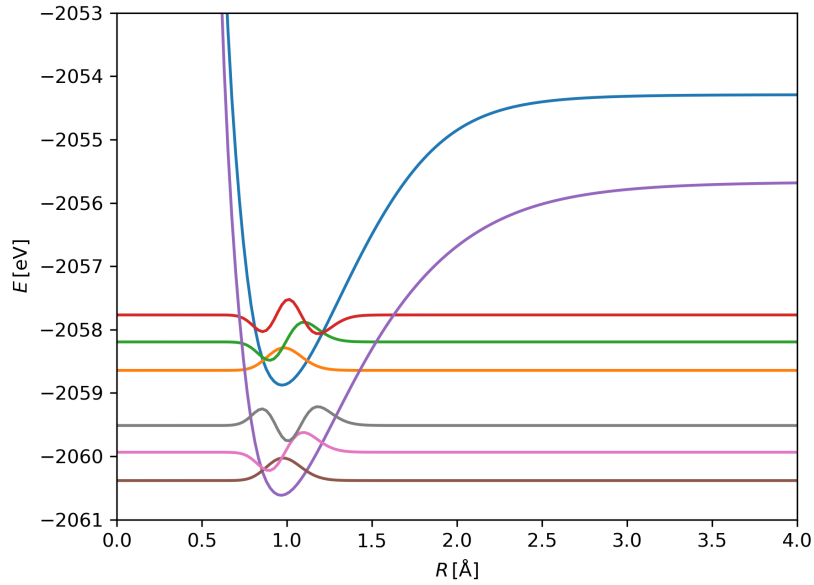
2.2 OH

Základní stav molekuly OH je $^2\Pi$ s asymptotou $O(^3p) + H(^2s)$. Další stavy jdoucí k této asymptotě jsou $^4\Pi, ^4\Sigma^-, ^2\Sigma^-$. Anion pak je v základním stavu **!!!TODO!!!**

Hodnotu disociační energie neutrální molekuly uvádí například [7], stejně jako elektronovou afinitu této molekuly i atomárního kyslíku.

Tabulka 2.1: Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly BeH

	Method	v_0 [eV]	v_1 [eV]	v_2 [eV]	v_3 [eV]
	FCI /aug-cc-pVDZ	0.1240	0.3648	0.5953	0.8152
	RCCSD(T) /aug-cc-pVDZ	0.1244	0.3661	0.5975	0.8186
	CI 5,1,1,0 /aug-cc-pVDZ	0.1240	0.3649	0.5954	0.8153
	CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.1240	0.3648	0.5953	0.8152
	FCI /aug-cc-pCVDZ	0.1245	0.3658	0.5966	0.8168
	RCCSD(T) /aug-cc-pCVDZ	0.1249	0.3670	0.5988	0.8201
	CI 5,1,1,0 /aug-cc-pCVDZ	0.1245	0.3658	0.5967	0.8169
	CI 6,2,2,0 /aug-cc-pCVDZ	0.1245	0.3658	0.5966	0.8168
	FCI /cc-pVTZ	0.1254	0.3688	0.6021	0.8252
	RCCSD(T) /cc-pVTZ	0.1257	0.3698	0.6039	0.8281
	CI 6,2,2,0 /cc-pVTZ	0.1254	0.3688	0.6021	0.8252
	FCI /aug-cc-pVTZ	0.1252	0.3682	0.6010	0.8234
	RCCSD(T) /aug-cc-pVTZ	0.1255	0.3692	0.6028	0.8263
	CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	0.1254	0.3691	0.6032	0.8275
	RCCSD(T) /aug-cc-pVQZ	0.1261	0.3713	0.6065	0.8314
	CI 5,1,1,0 /aug-cc-pVQZ	0.1258	0.3704	0.6047	0.8287
	CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	0.1258	0.3704	0.6047	0.8286
	CI 9,3,3,1 /aug-cc-pVQZ	0.1258	0.3704	0.6047	0.8286
	CI 5,1,1,0 /aug-cc-pV5Z	0.1259	0.3707	0.6052	0.8293
	CI 6,2,2,0 /aug-cc-pV5Z	0.1259	0.3707	0.6052	0.8293



Obrázek 2.2: Potenciálové křivky základního stavu a nejnižší vibrační hladiny molekul OH/OH⁻

Tabulka 2.2: Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly OH

Method	v_0 [eV]	v_1 [eV]	v_2 [eV]	v_3 [eV]
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVDZ	0.225	0.657	1.065	1.451
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.224	0.656	1.063	1.449
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.225	0.656	1.064	1.451
CI 8,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.224	0.656	1.063	1.449
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVTZ	0.227	0.665	1.081	1.474
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	0.227	0.664	1.078	1.469
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	0.227	0.664	1.079	1.473
CI 8,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	0.227	0.664	1.078	1.471
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVQZ	0.228	0.668	1.085	1.481
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	0.227	0.665	1.080	1.474
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	0.227	0.667	1.084	1.479
CI 8,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	0.227	0.666	1.083	1.477

Tabulka 2.3: Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly OH⁻

Method	v_0 [eV]	v_1 [eV]	v_2 [eV]	v_3 [eV]
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVDZ	0.228	0.662	1.069	1.449
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.221	0.647	1.047	1.426
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.224	0.655	1.059	1.440
CI 8,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.224	0.653	1.057	1.437
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVTZ	0.212	0.637	1.047	1.448
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	0.221	0.649	1.054	1.439
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	0.225	0.661	1.072	1.460
CI 8,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	0.225	0.660	1.070	1.457
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVQZ	0.212	0.637	1.052	1.455
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	0.224	0.657	1.066	1.450
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	0.225	0.663	1.077	1.467
CI 8,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	0.225	0.662	1.075	1.463

Tabulka 2.4: Některé získané měřitelné vlastnosti molekul BeH/BeH⁻

Method	$E_a(BeH)[\text{eV}]$	$E_a(H)[\text{eV}]$	$D_a(BeH)[\text{eV}]$	$D_a(BeH^-)[\text{eV}]$
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
RCCSD(T) /aug-cc-pVDZ	0.534	0.679	1.888	1.744
CI 5,1,1,0 /aug-cc-pVDZ	0.536	-0.325	1.892	2.753
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.542	0.678	1.893	1.756
FCI /aug-cc-pCVDZ	0.546	0.679	1.901	1.769
RCCSD(T) /aug-cc-pCVDZ	0.538	0.679	1.894	1.753
CI 5,1,1,0 /aug-cc-pCVDZ	0.540	0.603	1.898	1.835
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pCVDZ	0.528	0.670	1.899	1.756
FCI /cc-pVTZ	0.326	-0.091	1.990	2.407
RCCSD(T) /cc-pVTZ	0.320	-0.091	1.983	2.394
CI 6,2,2,0 /cc-pVTZ	0.325	-0.091	1.988	2.404
FCI /aug-cc-pVTZ	0.570	0.734	2.010	1.847
RCCSD(T) /aug-cc-pVTZ	0.562	0.734	2.003	1.832
CI 5,1,1,0 /aug-cc-pVTZ	0.561	0.732	2.007	1.837
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	0.569	0.732	2.006	1.844
RCCSD(T) /aug-cc-pVQZ	0.566	0.746	2.034	1.854
CI 5,1,1,0 /aug-cc-pVQZ	0.565	0.744	2.038	1.858
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	0.572	0.746	2.039	1.865
CI 9,3,3,1 /aug-cc-pVQZ	0.573	0.746	2.039	1.867
CI 5,1,1,0 /aug-cc-pV5Z	0.567	0.750	2.044	1.862
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pV5Z	0.575	0.752	2.046	1.869
CI 5,1,1,0 /CBE (exponential)	0.564	0.737	2.048	1.875
CI 6,2,2,0 /CBE (exponential)	0.572	0.747	2.048	1.873

Tabulka 2.5: Některé získané měřitelné vlastnosti molekul OH/OH⁻

Method	$E_a(OH)[\text{eV}]$	$E_a(O)[\text{eV}]$	$D_a(OH)[\text{eV}]$	$D_a(OH^-)[\text{eV}]$
Experimental:	1.82767	1.461	4.3914	5.120435
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVDZ	1.344	-1.637	4.054	7.035
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	1.559	1.084	4.090	4.565
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	1.609	1.182	4.104	4.531
CI 8,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	1.614	1.188	4.101	4.527
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVTZ	1.376	-1.517	4.234	7.127
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	1.629	1.158	4.269	4.739
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	1.687	1.303	4.306	4.690
CI 8,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	1.693	1.308	4.296	4.681
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVQZ	1.413	-1.480	4.292	7.185
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	1.674	1.218	4.332	4.789
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	1.733	1.362	4.369	4.740
CI 8,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	1.740	1.368	4.359	4.730
CI 4,1,1,0 /CBE (exponential)	1.450	-1.463	4.320	7.233
CI 4,2,2,0 /CBE (exponential)	1.711	1.270	4.366	4.807
CI 6,2,2,0 /CBE (exponential)	1.769	1.404	4.397	4.761
CI 8,2,2,0 /CBE (exponential)	1.776	1.411	4.388	4.753

Závěr

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. see.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] K. R. Lykke, K. K. Murray, and W. C. Lineberger. Threshold photodetachment of H⁻. *Phys. Rev. A*, 43:6104–6107, Jun 1991.
- [7] Crc handbook of chemistry and physics, 2009–2010, 90th ed. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35):12862–12862, 2009. PMID: 19658382.

Seznam obrázků

2.1	Potenciálové křivky základního stavu a nejnižší vibrační hladiny molekul BeH/BeH^-	9
2.2	Potenciálové křivky základního stavu a nejnižší vibrační hladiny molekul OH/OH^-	10

Seznam tabulek

2.1	Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly BeH	10
2.2	Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly OH	11
2.3	Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly OH ⁻	11
2.4	Některé získané měřitelné vlastnosti molekul BeH/BeH ⁻	12
2.5	Některé získané měřitelné vlastnosti molekul OH/OH ⁻	13

Seznam použitých zkratek