



**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 Molekulová symetrie	3
1.2 Metody	4
1.2.1 Hartreeho-Fockova metoda	4
1.2.2 Báze	4
1.2.3 Multikonfigurační-SCF	5
1.2.4 Konfigurační interakce	5
1.2.5 Metoda spřažených clusterů	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	12
2.2 OH	15
2.2.1 Referenční výpočty	15
2.2.2 Popis targetu	15
Závěr	20
Seznam použité literatury	21
Seznam obrázků	23
Seznam tabulek	24
Seznam použitých zkratk	25

Úvod

Jedna z numerických metod v kvantové teorii rozptylu je výpočet pomocí R-matic.

Ta je podobná metodám kvantové chemie a některé z nich př**!!!TODO!!!**

Pro R-maticové výpočty jsou důležité dva typy výpočtů. Primárně referenční výpočty, kterými je třeba získat disociační křivku jak neutrální molekuly, tak aniontu, co nejpřesnějším tvarem i relativní pozicí vůči sobě, které se pak používají pro kalibraci R-maticových výpočtů. Dále je třeba najít dobrý popis targetu, tedy metodu, která dobře popisuje i základní i excitované stavy dané molekuly. Ta se pak použije v R-maticových výpočtech, s bází rozšířenou o funkce popisující pohyb volného elektronu. Tyto tyto výpočty jsou výrazně náročnější, a proto je třeba, aby tato metoda byla sama nepříliš náročná a v relativně malé bázi dávala rozumně přesné výsledky v okolí rovnovážné geometrie.

1. Teorie

1.1 Popis problému

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 pro dvouatomovou molekulu při zanedbání magnetických i relativistických efektů nabývá tvaru

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

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

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 jader a elektronů 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.

Dále používáme vlnové funkce ve tvaru Slaterova determinantu

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

případně jejich lineární kombinace. 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 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 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_{2v} , 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 Hartreeho-Fockova metoda

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

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

pomocí nějž pak zavádíme soustavu nazývanou 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 bazových funkcí, kde variací koeficientů této kombinace hledáme řešení problému. To umožňuje přepsat Hartree-Fockovy rovnice (1.6) jako maticový problém, též nazývané Roothanovy rovnice. Metoda je variační, a tedy 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 obsazena 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 má obecně různé pro každou projekci.

1.2.2 Báze

Při řešení je nutné počítat skalární součiny mezi jednotlivými bazovými funkcemi a vyjádřit hamiltonián¹ v dané bázi. To se ukazuje být výpočetně náročné,

¹Respektive použité operátory (Fockův, ...)

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

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

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

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

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

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.

²cc-pVXZ, X ∈ {D,T,Q,5...}

³aug-cc-pVXZ

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

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

kde \hat{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

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

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 Vibrační hladiny

Pokud u dvouatomové molekuly známe pro každou vzdálenost jader energii celého systému, lze přejít do těžištové soustavy a řešit Schrödingerovu rovnici pro pohyb jader, přičemž hamiltonián nabývá tvaru⁶

$$\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R), \quad (1.11)$$

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

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \quad (1.12)$$

kde M_1, M_2 jsou hmotnosti jader. Tímto způsobem získáme pak vibrační hladiny daného systému.

Tento problém řešíme numericky, přičemž používáme metodu, která je velmi podobná metodě konečných diferencí. Vlnovou funkci vyjádříme pomocí jejích hodnot v ekvidistantně rozmístěných bodech. Druhou derivaci aproximujeme pomocí hodnot v daných bodech

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}(x_i) \approx \frac{\Psi(x_{i-1}) - 2\Psi(x_i) + \Psi(x_{i+1}))}{\Delta x^2}, \quad (1.13)$$

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

$$-\frac{1}{2m\Delta x^2}\Psi(x_{i-1}) + \left(\frac{1}{m\Delta x^2} + V(x_i)\right)\Psi(x_i) - \frac{1}{2m\Delta x^2}\Psi(x_{i+1}) = E\Psi(x_i), \quad (1.14)$$

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

⁵Přece jen je to ekvivalentní FCI

⁶Rotaci molekuly neuvažujeme.

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 balík výpočetně chemických 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 ale 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, a tedy 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.

Při hledání popisu targetu jsme nejprve získali křivky stavů neutrální molekuly jdoucí k několika nejnižším asymptotám pomocí přesnější metody ve velké bázi, kterou jsme použili jako referenční. Poté jsme tytéž stavy získali méně náročnou metodou, které jsme přeložili do grafu přes sebe. Křivky jsme vertikálně posunuli tak, aby byla totožná minima základního stavu u zkoumané metody a referenčního výpočtu. Poté jsme vizuálně vybrali metodu nejlépe aproximující referenční výpočet.

2.1 BeH

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

Asymptotické chování excitovaných stavů je v tabulce 2.1, kde je popsáno asymptotické chování pomocí atomových stavů, energie asymptoty, oproti té nejnižší a molekulové stavy, které se k dané asymptotě limitně blíží.

Při disociaci aniontu záporný náboj zůstává na vodíku, protože berylium má zápornou elektronovou afinitu.

2.1.1 Referenční výpočty

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

Tabulka 2.1: Asymptotické chování excitovaných stavů

asymptota	energie asympt.	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]	

srovnat s hodnotami získanými pomocí experimentu. Výsledné hodnoty jsou v tabulce 2.3

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_{2v} 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 [9], její elektronovou afinitu pak z [10]. Elektronová afinita atomárního vodíku je pak známa velmi přesně, najít lze například v [11]. Disociační energie aniontu jsme v literatuře nenalezli, ale dané experimentální hodnoty jsou lineárně závislé, lze ji dopočítat pomocí

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

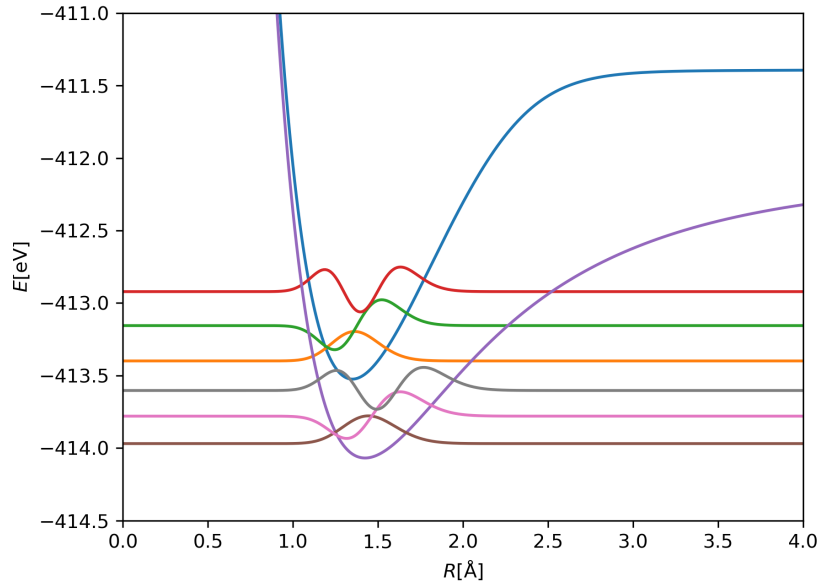
za předpokladu, že náboj zůstává na atomu B. Takto získanou hodnotu uvádíme v tabulce v závorce.

Nejnižší získané vibrační hladiny jsou pak v tabulce 2.2. Experimentální hodnoty jsou převzaty z [9].

Je vidět, že některé veličiny, především elektronová afinita se výrazně liší od experimentu. Konkrétně u experimentální hodnoty afinity je poměrně velká odchylka, navíc výpočty uvedené v [? 12], se s ostatními experimentálními hodnotami shodují, ale pro afinitu uvádí hodnotu 0.574 eV, která je dosti vzdálená experimentální hodnotě, ale je v dobré shodě s našimi výsledky. Proto lze K dosažení ostatních experimentálních hodnot ovšem museli použít výrazně větší bázi a metodu která je size konzistentní a provést korekci na Bohrovu-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. Vzhledem k tomu, že ve velikých bázích dosahujeme s docela dobrou přesností experimentální elektronové afinity i asymptoticky a v rovnovážné geometrii dosahujeme výše zmíněné hodnoty získané velmi přesnými výpočty. Lze předpokládat, že chyby v energii neutrální molekuly a aniontu se odečtou a jejich rozdíl bude dostatečně přesný. ??? Graf k tomu ???

Vibrační hladiny sice jsou blízko experimentálním hodnotám, ale nelze je použít pro rozlišení vhodnosti metody pro referenční výpočet, protože odchylka většiny metod se zdá být podobná. protože naše metoda jejich výpočtu, která



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

Tabulka 2.2: Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly BeH

Method	v_0 [eV]	v_1 [eV]	v_2 [eV]	v_3 [eV]
Exper.	0.000	0.246	0.483	0.710
FCI /aug-cc-pVDZ	0.0000	0.2417	0.4736	0.6955
RCCSD(T) /aug-cc-pVDZ	0.0000	0.2425	0.4754	0.6985
CI 5,1,1,0/aug-cc-pVDZ	0.0000	0.2417	0.4737	0.6956
CI 6,2,2,0/aug-cc-pVDZ	0.0000	0.2416	0.4736	0.6955
FCI /aug-cc-pCVDZ	0.0000	0.2421	0.4745	0.6966
RCCSD(T) /aug-cc-pCVDZ	0.0000	0.2430	0.4763	0.6996
CI 5,1,1,0/aug-cc-pCVDZ	0.0000	0.2422	0.4745	0.6967
CI 6,2,2,0/aug-cc-pCVDZ	0.0000	0.2421	0.4744	0.6966
FCI /cc-pVTZ	0.0000	0.2442	0.4791	0.7043
RCCSD(T) /cc-pVTZ	0.0000	0.2449	0.4806	0.7068
CI 6,2,2,0/cc-pVTZ	0.0000	0.2442	0.4791	0.7042
FCI /aug-cc-pVTZ	0.0000	0.2438	0.4781	0.7026
RCCSD(T) /aug-cc-pVTZ	0.0000	0.2445	0.4797	0.7053
RCCSD(T) /aug-cc-pVQZ	0.0000	0.2461	0.4828	0.7098
CI 5,1,1,0/aug-cc-pVQZ	0.0000	0.2454	0.4813	0.7073
CI 6,2,2,0/aug-cc-pVQZ	0.0000	0.2454	0.4812	0.7072
CI 9,3,3,1/aug-cc-pVQZ	0.0000	0.2454	0.4812	0.7072
CI 5,1,1,0/aug-cc-pV5Z	0.0000	0.2456	0.4817	0.7079
CI 6,2,2,0/aug-cc-pV5Z	0.0000	0.2456	0.4816	0.7078

Tabulka 2.3: 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

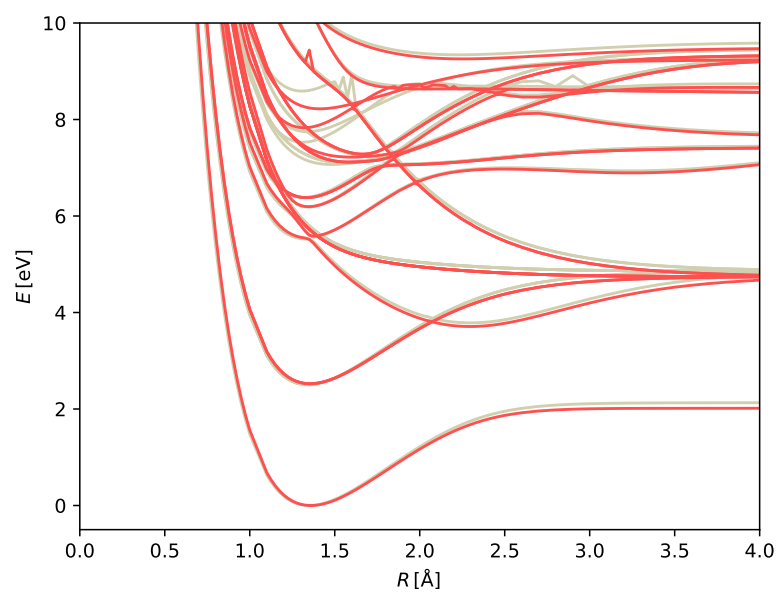
používá aproximaci prvního řádu druhé derivace ve Shrödingerově rovnici, není pro tento účel dost přesná, navíc, jak plyne z [13], je pro získání třeba vyšší použítá teorie. Nejlépe z těchto výpočtů sice vychází metoda CCSD(T), která ovšem špatně popisuje molekuly pro mezijaderné vzdálenosti v přechodu mezi rovnováhou a asymptotou. To je pro naši aplikaci podstatné a proto se tato metoda pro referenční výpočet příliš nehodí.

2.1.2 Popis targetu

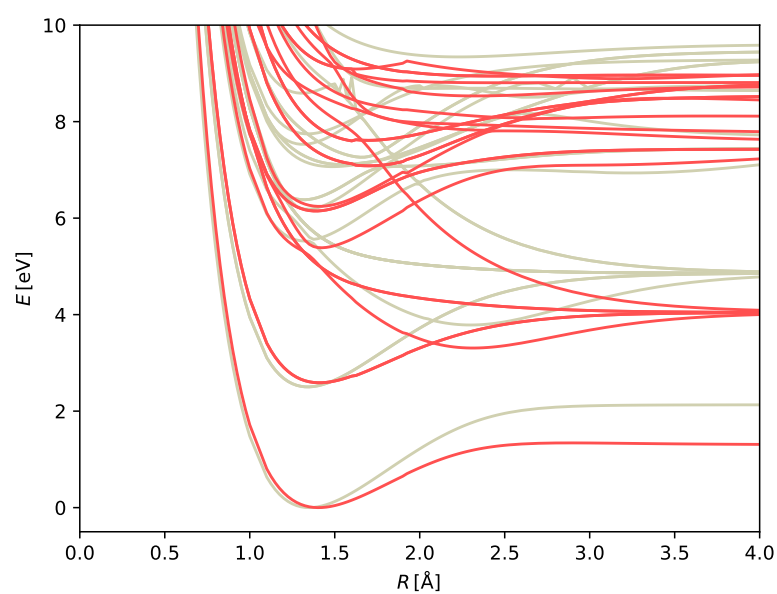
Ačkoliv lze pro takto malý systém použít metodu FCI se zamrznutým nejnižším molekulovým orbitalem, jak lze najít například v [14], jedná se o časově náročný výpočet. Proto jsme se pokusili najít metodu CAS-SCF s takovými parametry, aby dostatečně dobře reprodukovala hodnoty získané přesnějšími metodami, 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 2.2. 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 se nějaký vyšší, který jsme již neuvažovali, nezasahoval do již zvolených stavů. U metody FCI to nedělalo tak výrazné potíže s výjimkou některých zlomů a přeskokování ve vyšších excitovaných stavech, ale nepodařilo se nám kvůli tomu provést výpočet metodou MRCI, který by uvažoval tyto excitované stavy.

Zkusili jsme srovnat několik metod CAS-SCF v aug-cc-pVDZ bázi lišících se aktivním prostorem a zjistili, že v okolí rovnovážné vzdálenosti popisuje molekulu CAS-SCF s aktivním prostorem 6,2,2,0, které je zobrazeno na obrázku 2.3 spolu s referenčním FCI v aug-cc-pVTZ bázi na pozadí šedou barvou. Zmenšení, ale paradoxně i zvětšení aktivního prostoru vedlo k výraznému zhoršení chování křivek, jak je zřejmé z obrázků 2.4 a 2.5. Ve všech uvedených výpočtech jsme nechali zamrznutý nejspodnější orbital, ale jeho nezamrznutí téměř nemělo vliv na výsledek, což jsme zkoušeli u prvního zmíněného CAS-SCF výpočtu.

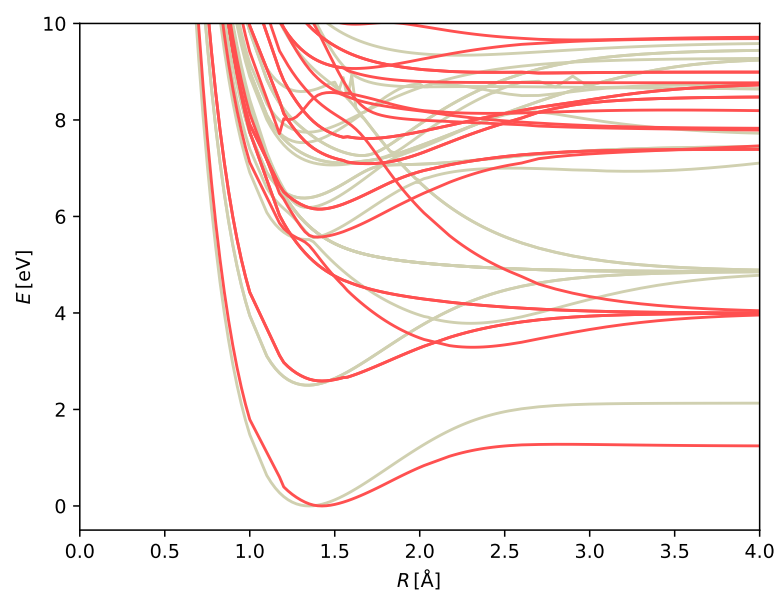
V okolí rovnovážné geometrie první zmíněná metoda CAS-SCF popisuje velmi dobře křivky získané metodou FCI pro stavy s energií do 6 eV nad základním stavem, kde začíná selhávat použitá báze. Pro větší mezijaderné vzdálenosti pak metoda nedává dobré výsledky, ale to je obecný problém CAS-SCF metod a v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



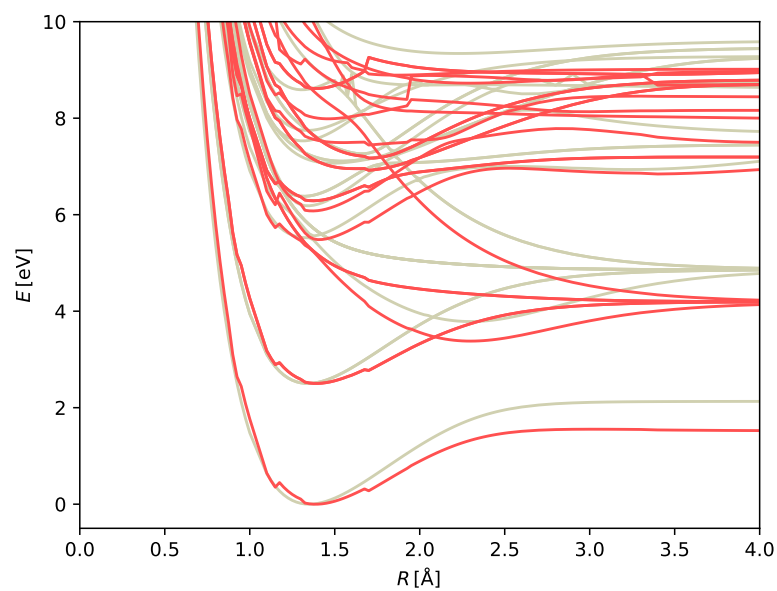
Obrázek 2.2: Srovnání metody FCI pro neutrální molekulu BeH v bázi aug-cc-pVDZ (červená) a referenčním FCI v bázi aug-cc-pVTZ (šedá)



Obrázek 2.3: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním FCI



Obrázek 2.4: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 5,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním FCI



Obrázek 2.5: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 8,3,3,0 v aug-cc-pVDZ 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 $^4\Pi, ^4\Sigma^-, ^2\Sigma^-$. Nejnižší asymptoty neutrální molekuly jsou pak v tabulce 2.4, v závorce je nejnižší asymptota, kterou jsme neuvažovali.

Anion 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 leží i asymptota $O(^3P) + H^-(^1S)$, ke které jdou stavy $^3\Sigma^-, ^3\Pi$.

2.2.1 Referenční výpočty

Hodnotu disociační energie neutrální molekuly uvádí například [15], stejně jako elektronovou afinitu této molekuly i atomárního kyslíku.

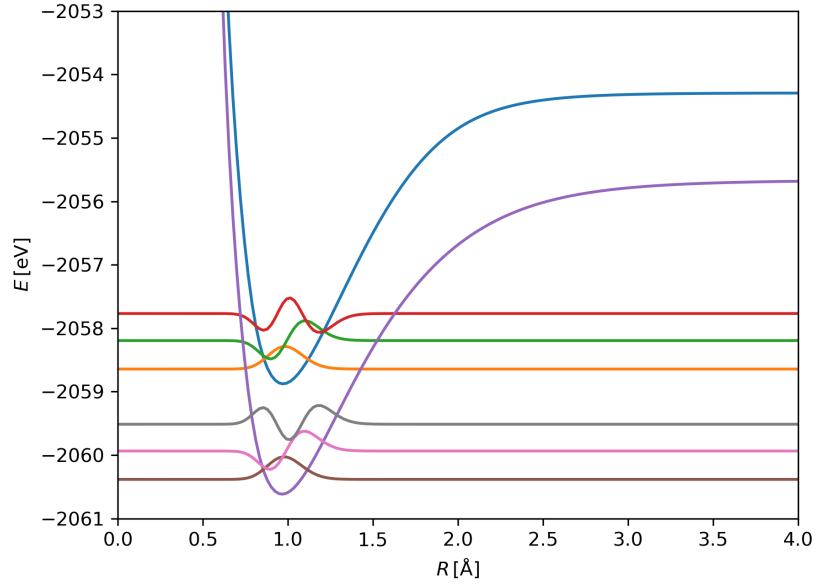
2.2.2 Popis targetu

Pro popis targetu jsme jednak provedli výpočet křivek pro srovnání metodou MRCI s aktivním prostorem pro vstupní CAS-SCF 8,2,2,0 a bází aug-cc-pVQZ. 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 2.7. 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 různých vah pro různé stavy. K odstranění nespojitosti vedlo nastavení hodnoty váhy 0.5 na na oba degenerované stavy základní křivky $^2\Pi$ a váhy 1.0 na nejnižší stav $^2\Sigma^+$. (Nejnižší vázaný excitovaný stav), s nulovou váhou na všech ostatních stavech.

V grafu 2.9 je pak výpočet s vahami jen na vázaných stavech 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.

Tabulka 2.4: Asymptotické chování nejnižších 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]	



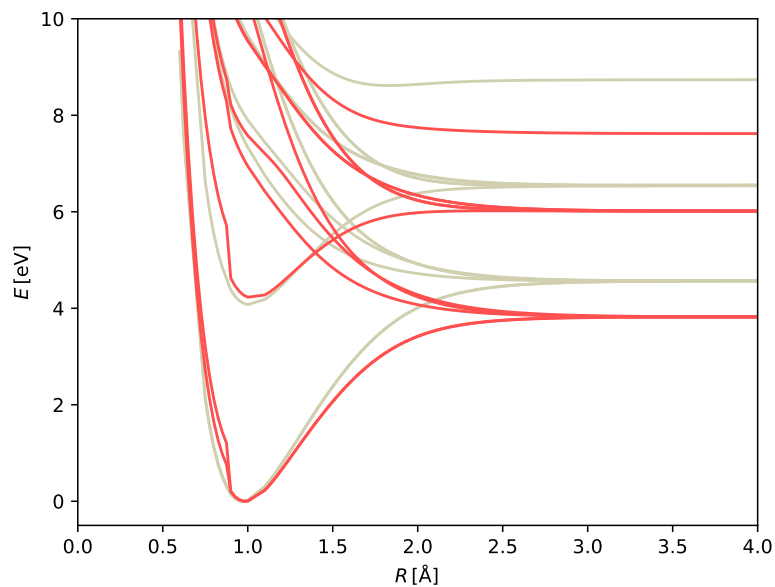
Obrázek 2.6: Potenciálové křivky základního stavu a nejnižší vibrační hladiny molekul OH/OH⁻

Tabulka 2.5: Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly OH

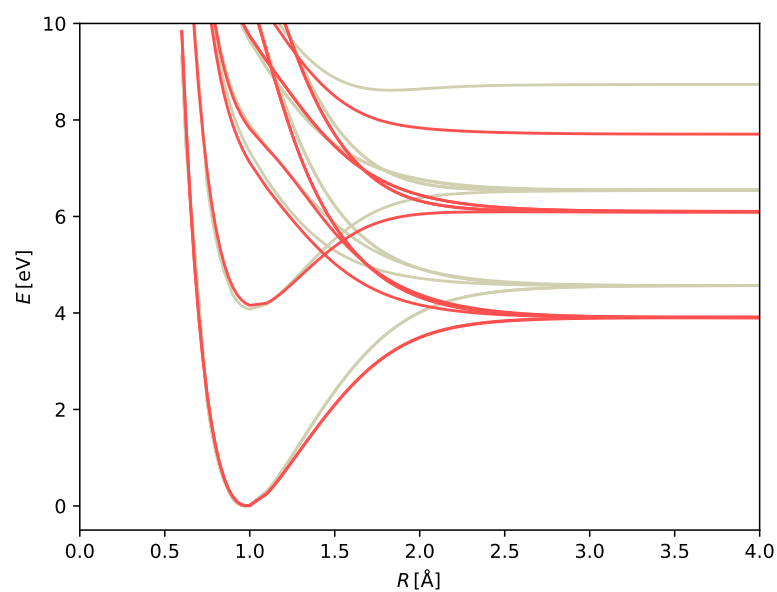
	Method	v_0 [eV]	v_1 [eV]	v_2 [eV]	v_3 [eV]
CI 4,1,1,0	/aug-cc-pVDZ	0.225	0.657	1.065	1.451
CI 4,2,2,0	/aug-cc-pVDZ	0.224	0.656	1.063	1.449
CI 6,2,2,0	/aug-cc-pVDZ	0.225	0.656	1.064	1.451
CI 8,2,2,0	/aug-cc-pVDZ	0.224	0.656	1.063	1.449
CI 4,1,1,0	/aug-cc-pVTZ	0.227	0.665	1.081	1.474
CI 4,2,2,0	/aug-cc-pVTZ	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 2.6: Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly OH^-

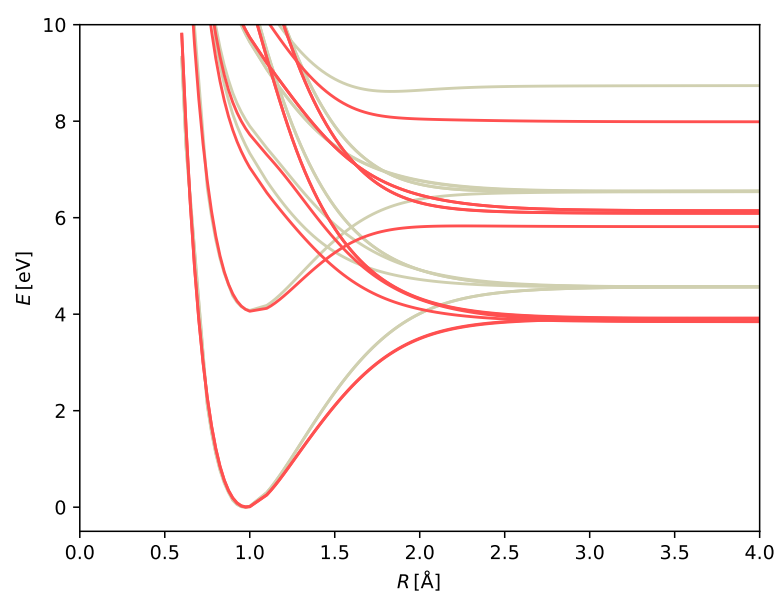
Method	v_0 [eV]	v_1 [eV]	v_2 [eV]	v_3 [eV]
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVDZ	0.228	0.662	1.069	1.449
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.221	0.647	1.047	1.426
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.224	0.655	1.059	1.440
CI 8,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.224	0.653	1.057	1.437
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVTZ	0.212	0.637	1.047	1.448
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVTZ	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



Obrázek 2.7: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním MRCI



Obrázek 2.8: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi a vahami jen na vázaných stavech s referenčním MRCI



Obrázek 2.9: Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 7,3,3,0 v aug-cc-pVDZ bázi a vahami jen na vázaných stavech s referenčním MRCI

Tabulka 2.7: 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.
- [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] 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.
- [13] Jacek Koput. The ab initio ground-state potential energy function of beryllium monohydride, BeH . *The Journal of Chemical Physics*, 135(24):244308, 2011.
- [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 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.

Seznam obrázků

2.1	Potenciálové křivky základního stavu a nejnižší vibrační hladiny molekul BeH/BeH ⁻	10
2.2	Srovnání metody FCI pro neutrální molekulu BeH v bázi aug-cc-pVDZ (červená) a referenčním FCI v bázi aug-cc-pVTZ (šedá) . .	13
2.3	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním FCI	13
2.4	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 5,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním FCI	14
2.5	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 8,3,3,0 v aug-cc-pVDZ bázi , s referenčním FCI	14
2.6	Potenciálové křivky základního stavu a nejnižší vibrační hladiny molekul OH/OH ⁻	16
2.7	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi s referenčním MRCI	17
2.8	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 6,2,2,0 v aug-cc-pVDZ bázi a vahami jen na vázaných stavech s referenčním MRCI	18
2.9	Srovnání CAS-SCF výpočtu s aktivním prostorem 7,3,3,0 v aug-cc-pVDZ bázi a vahami jen na vázaných stavech s referenčním MRCI	18

Seznam tabulek

2.1	Asymptotické chování excitovaných stavů	9
2.2	Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly BeH	10
2.3	Některé získané měřitelné vlastnosti molekul BeH/BeH ⁻	11
2.4	Asymptotické chování nejnižších stavů neutrální molekuly OH . .	15
2.5	Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly OH	16
2.6	Nejnižší čtyři vibrační hladiny molekuly OH ⁻	17
2.7	Některé získané měřitelné vlastnosti molekul OH/OH ⁻	19

Seznam použitých zkratek