



**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 !!!TODO!!!	3
1.2 Metody	3
1.2.1 Báze	3
1.2.2 Hartree-Fock	4
1.2.3 Multireferenční-SCF	4
2 Výsledky	5
Závěr	10
Seznam použité literatury	11
Seznam obrázků	12
Seznam tabulek	13
Seznam použitých zkratk	14
A Přílohy	15
A.1 První příloha	15

Úvod

Kvantová chemie je **!!!TODO!!!**

1. Teorie

1.1 **!!!TODO!!!**

Základní cíl kvantově chemických výpočtů je najít řešení stacionární schrödingerovy rovnice

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

kde $|\Psi\rangle$ je mnohačasticová vlnová funkce a \hat{H} je hamiltonián popisující danou molekulu. Protože se jedná o dost složitý problém na numerické výpočty, je nutné zavést několik zjednodušení.

První 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 $|\Psi\rangle := f_1(\vec{x}_1)f_2(\vec{x}_2) \dots f_N(\vec{x}_N)$. Pak ale narážíme na požadavek antisymetrie vlnové funkce vůči prohození libovolných 2 elektronů. Proto používáme vlnové funkce ve tvaru Slaterova determinantu

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} f_1(\vec{x}_1) & f_2(\vec{x}_2) & \cdots & f_N(\vec{x}_1) \\ f_1(\vec{x}_2) & f_2(\vec{x}_2) & & f_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ f_1(\vec{x}_N) & f_2(\vec{x}_N) & \cdots & f_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.2)$$

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

!!!TODO!!!Symetrie ???

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 matici hamiltoniánu v dané bázi. To se ukázalo být výpočetně náročné, neboť je třeba numericky řešit velké množství integrálů. Proto se radiální část aproximuje lineární kombinací několika gausovských funkcí, kde již velká část integrálů má analytické vyjádření, čímž se řádově sníží čas výpočtu.

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

Bylo již vyvinuto nespočetné množství různýchází 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

1.2.2 Hartree-Fock

Hartree-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. Metoda postupuje iterativně, kdy se vyřeší pro každý elektron jednoelektronová Schrödingerova rovnice, kde se k potenciálu přidává výměnný člen, který je artefaktem požadavku antisymetrie vlnové funkce. Ze získaného jednoelektronového řešení pro všechny elektrony pak získáme novou elektronovou hustotu, kterou použijeme v další iteraci. Řešení pak získáme, pokud se nová elektronová hustota bude rovnat té staré.

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 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 Multireferenční-SCF

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

³aug-cc-pVXZ

2. Výsledky

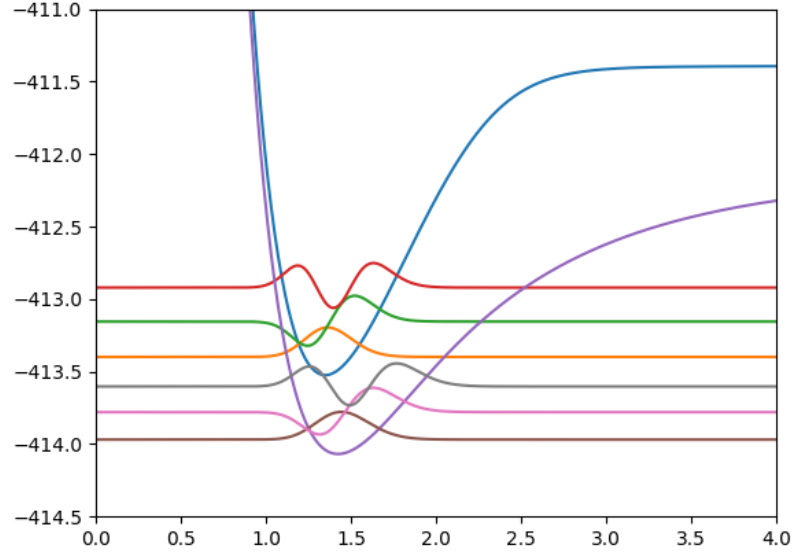
Zkoumali jsme molekuly BeH/BeH^- a OH/OH^- , protože se jedná o molekuly, které mají vázaný jak základní stav, tak anion, a zároveň se jedná o dostatečně malé systémy, aby bylo možné provádět výpočty přesnými metodami.

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 získaného potenciálu. 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 hladiny v daném potenciálové křivce pro částici o (redukované) hmotnosti $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, kde m_1, m_2 jsou hmotnosti jednotlivých jader. Získané vlastní stavy pak odpovídají vibračním stavům dané molekuly.

¹cca 35 hodnot

²Ta odpovídá elektronové afinitě některého z prvků v molekule.

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



Obrázek 2.1: Nejnižší vibrační hladiny molekul BeH/BeH⁻

Tabulka 2.1: BeH vibration states

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

Tabulka 2.2: OH vibration states

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	1.448
CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVDZ	0.224	0.656	1.064	1.450
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: OH- vibration states

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	0.654	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	0.636	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	1.051	1.455
CI 4,2,2,0 /aug-cc-pVQZ	0.224	0.657	1.065	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: BeH

Method	$E_a(BeH)[^{\circ}eV]$	$E_a(H)[^{\circ}eV]$	$D_a(BeH)[^{\circ}eV]$	$D_a(BeH^{-})[^{\circ}eV]$
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 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

Tabulka 2.5: OH

Method	$E_a(OH)[^{\circ}eV]$	$E_a(O)[^{\circ}eV]$	$D_a(OH)[^{\circ}eV]$	$D_a(OH^-)[^{\circ}eV]$
Experimental:	1.82767	1.461	4.3914	5.120435
CI 4,1,1,0 /aug-cc-pVDZ	1.345	-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

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.

Seznam obrázků

2.1	Nejnižší vibrační hladiny molekul BeH/BeH ⁻	6
-----	------------------------------------------------------------------	---

Seznam tabulek

2.1	BeH vibration states	6
2.2	OH vibration states	7
2.3	OH- vibration states	7
2.4	BeH	8
2.5	OH	9

Seznam použitých zkratek

A. Přílohy

A.1 První příloha