



**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 | 3 |
| 1.2 Metody | 3 |
| 1.2.1 Hartree-Fock | 3 |
| 2 Výsledky | 4 |
| Závěr | 8 |
| Seznam použité literatury | 9 |
| Seznam obrázků | 10 |
| Seznam tabulek | 11 |
| Seznam použitých zkratek | 12 |
| A Přílohy | 13 |
| A.1 První příloha | 13 |

Úvod

Kvantová chemie je **!!!TODO!!!**

1. Teorie

1.1

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 daný systém. 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 je popis mnohaelektronové vlnové funkce $|\Psi\rangle := f(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_i \dots \vec{x}_N)$, kde \vec{x}_i jsou polohy jednotlivých elektronů, pomocí součinu jednoelektronových funkcí $|\Psi\rangle := f_1(\vec{x}_1)f_2(\vec{x}_2) \dots f_i(\vec{x}_i) \dots f_N(\vec{x}_N)$. Toto ale naráží na problém

1.2 Metody

1.2.1 Hartree-Fock

Hartree-Fockova metoda (HF), též nazývaná metoda self-konzistentního pole, je jedna z nejjednodušších ab-initio metod, spočívající v optimalizaci jediného Slaterova determinantu.

2. Výsledky

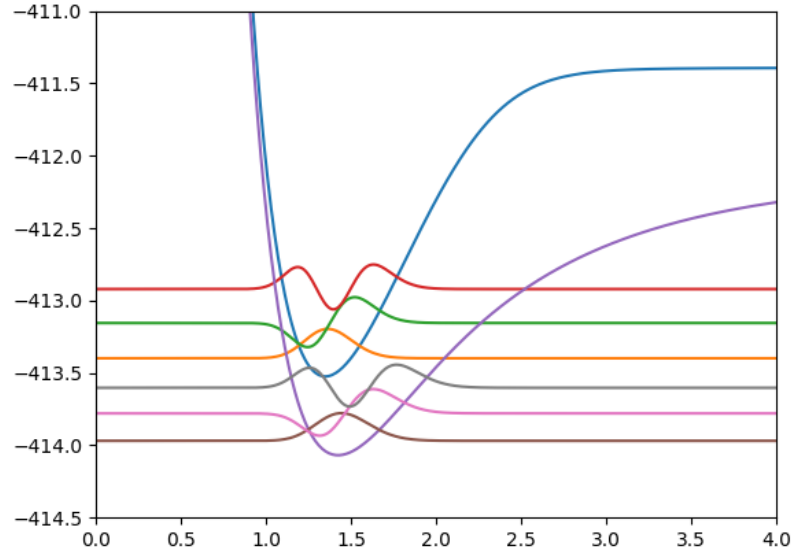
Zkoumali jsme molekuly BeH/BeH^- a OH/OH^- , protože se jedná o molekuly, které mají vázaný jak základní stav, tak anion, a zároveň se jedná o dostatečně malé systémy, aby bylo možné provádět výpočty přesnými metodami.

Ke kvantově chemickým výpočtům jsme používali program MOLPRO.[1][2]. 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

| Method | $E_a(BeH)[^{\circ}eV]$ | $E_a(H)[^{\circ}eV]$ | $D_a(BeH)[^{\circ}eV]$ | $D_a(BeH^-)$ |
|--------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|--------------|
| Experimental: | 0.70 ± 0.1 | 0.754195 | 2.18 ± 0.02 | |
| FCI /aug-cc-pVDZ | 0.542 | 0.679 | 1.895 | |
| RCCSD(T) /aug-cc-pVDZ | 0.534 | 0.679 | 1.888 | |
| CI 5,1,1,0 /aug-cc-pVDZ | 0.536 | -0.325 | 1.892 | |
| CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVDZ | 0.542 | 0.678 | 1.893 | |
| FCI /aug-cc-pCVDZ | 0.546 | 0.679 | 1.901 | |
| RCCSD(T) /aug-cc-pCVDZ | 0.538 | 0.679 | 1.894 | |
| CI 5,1,1,0 /aug-cc-pCVDZ | 0.540 | 0.603 | 1.898 | |
| CI 6,2,2,0 /aug-cc-pCVDZ | 0.528 | 0.670 | 1.899 | |
| FCI /cc-pVTZ | 0.326 | -0.091 | 1.990 | |
| RCCSD(T) /cc-pVTZ | 0.320 | -0.091 | 1.983 | |
| CI 6,2,2,0 /cc-pVTZ | 0.325 | -0.091 | 1.988 | |
| FCI /aug-cc-pVTZ | 0.570 | 0.734 | 2.010 | |
| RCCSD(T) /aug-cc-pVTZ | 0.562 | 0.734 | 2.003 | |
| CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVTZ | 0.569 | 0.732 | 2.006 | |
| RCCSD(T) /aug-cc-pVQZ | 0.566 | 0.746 | 2.034 | |
| CI 5,1,1,0 /aug-cc-pVQZ | 0.565 | 0.744 | 2.038 | |
| CI 6,2,2,0 /aug-cc-pVQZ | 0.572 | 0.746 | 2.039 | |
| CI 9,3,3,1 /aug-cc-pVQZ | 0.573 | 0.746 | 2.039 | |
| CI 5,1,1,0 /aug-cc-pV5Z | 0.567 | 0.750 | 2.044 | |
| CI 6,2,2,0 /aug-cc-pV5Z | 0.575 | 0.752 | 2.046 | |

Tabulka 2.2: 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 2.3: OH

| Method | $E_a(OH)$ ["eV"] | $E_a(O)$ ["eV"] | $D_a(OH)$ ["eV"] | $D_a(OH^-)$ ["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 |

Tabulka 2.4: 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 2.5: 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 |

Závěr

Seznam použité literatury

- [1] 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.
- [2] 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 ⁻ | 5 |
|-----|--|---|

Seznam tabulek

| | | |
|-----|--------------------------------|---|
| 2.1 | BeH | 5 |
| 2.2 | BeH vibration states | 6 |
| 2.3 | OH | 6 |
| 2.4 | OH vibration states | 7 |
| 2.5 | OH- vibration states | 7 |

Seznam použitých zkratek

A. Přílohy

A.1 První příloha