

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE  
FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE

EVIDENČNÉ ČÍSLO: FCHPT-5415-44239

VIZUALIZÁCIA ELEKTRÓNOVEJ HUSTOTY

BAKALÁRSKA PRÁCA

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE  
FAKULTA CHEMICKÉJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE

VIZUALIZÁCIA ELEKTRÓNOVEJ HUSTOTY

BAKALÁRSKA PRÁCA

FCHPT-5415-44239

Študijný program: automatizácia, informatizácia a manažment v chémii a potravinárstve

Číslo študijného odboru: 2621

Názov študijného odboru: 5.2.14 automatizácia, 5.2.52 priemyselné inžinierstvo

Školiace pracovisko: Oddelenie matematiky

Vedúci záverečnej práce/školiťel': Ing. Marián Gall, PhD.



## ZADANIE BAKALÁRSKEJ PRÁCE

Študent: **Tomáš Miklovič**  
ID študenta: 44239  
Študijný program: automatizácia, informatizácia a manažment v chémii a potravinárstve  
Kombinácia študijných odborov: 5.2.14 automatizácia, 5.2.52 priemyselné inžinierstvo  
Vedúci práce: Ing. Marián Gall, PhD.

Názov práce: **Vizualizácia elektrónovej hustoty**

Špecifikácia zadania:

Cieľom tejto práce je vytvoriť počítačový program na výpočet a vizualizáciu rezov elektrónových hustôt v rôznych molekulách. Elektrónová hustota v molekulách bude reprezentovaná priestorovým 3D gridom hodnôt elektrónových hustôt získaných výpočtom v kvantovo-chemických programoch (Gaussian, Crystal, VASP).

Riešenie zadania práce od: 18. 02. 2013

Dátum odovzdania práce: 25. 05. 2013

  
**Tomáš Miklovič**  
študent

  
doc. RNDr. Vladimír Baláž, CSc.  
vedúci pracoviska



  
prof. Ing. Miroslav Fikar, DrSc.  
garant študijného programu

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce Ing. Mariánovi Gallovi, PhD. za pomoc, cenné rady a pripomienky, ktoré mi poskytol pri vypracovaní projektu bakalárskej práce.

## Abstrakt

Cieľom tejto práce je vytvoriť platformovo nezávislý staticky kompilovaný (t.j. rýchly) počítačový program na výpočet a vizualizáciu rezu elektrónových hustôt v kryštáli. Elektrónová hustota v kryštáli bude reprezentovaná priestorovým 3D gridom hodnôt elektrónových hustôt získaných výpočtom v kvantovo-chemických programoch Gaussian [8], Crystal [6] a VASP [7]. Najnovšou časťou práce je pridanie načítavania a spracovávanía vlnových funkcií, pomocou ktorých program počíta nielen elektrónové hustoty, ale napríklad aj laplacián ako súčet druhých parciálnych derivácií elektrónovej hustoty.

## **Abstract**

The short term goal of this project is to create a platform independent, statically compiled computer program for computation and visualization of a cross section of the charge densities in a crystallographic cell. The electron charge density in the crystal is represented as a 3D grid (3D table) of values computed by one of the quantum chemistry programs Gaussian [8], Crystal [6] or VASP [7]. The newest part of the project is the addition of wavefunction support. Wavefunctions can be used to calculate not only the electron charge density, but also to calculate the laplacian as a sum of second partial derivatives of electron charge density.

# Obsah

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Úvod.....</b>                                                  | <b>8</b>  |
| <b>1 TEORETICKÁ ČASŤ.....</b>                                     | <b>9</b>  |
| 1.1 Kryštalografická bunka.....                                   | 9         |
| 1.2 Vlnové funkcie.....                                           | 11        |
| 1.3 Gaussove funkcie.....                                         | 12        |
| 1.3.1 Získavanie báz GTO.....                                     | 12        |
| 1.3.2 Označovanie báz GTO.....                                    | 14        |
| <b>2 PRAKTICKÁ ČASŤ.....</b>                                      | <b>17</b> |
| 2.1 Načítanie súborov.....                                        | 17        |
| 2.2 3D Vizualizácia.....                                          | 22        |
| 2.3 2D Vizualizácia.....                                          | 24        |
| 2.3.1 Určenie roviny rezu.....                                    | 25        |
| 2.3.2 Spôsob konverzie z 3D do 2D.....                            | 26        |
| 2.3.3 Výpočet elektrónových hustôt na rovine rezu z 3D gridu..... | 27        |
| 2.3.4 Výpočet hodnôt na rovine rezu z GTO.....                    | 28        |
| 2.3.5 Zobrazenie roviny rezu.....                                 | 29        |
| 2.3.6 Tvorba vektorového .svg obrázka.....                        | 30        |
| <b>3 Záver.....</b>                                               | <b>34</b> |
| <b>Zoznam použitej literatúry.....</b>                            | <b>35</b> |

## Zoznam obrázkov

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| Obr. 1 Znázornenie primitívnej bunky [2].....                   | 11 |
| Obr. 2 Ukážka 3D vizualizácie elektrónovej hustoty.....         | 22 |
| Obr. 3 2D zobrazovacie rozhranie.....                           | 31 |
| Obr. 4 Zobrazenie rezu molekulou vody, s mierkou v Bohroch..... | 31 |
| Obr. 5 Ukážka laplaciánu na molekule vody.....                  | 32 |
| Obr. 6 Ukážka laplaciánu zložitejšom komplexe.....              | 33 |



---

## Úvod

Kryštalografia, zaoberajúca sa štúdiom kryštálov všetkých látok, bola doménou mineralógov až do roku 1912, keď Max von Laue s doktorandmi Friedrichom a Knippingom objavili difrakciu röntgenových lúčov na kryštáloch [1]. Tým položili základy novej vedy – röntgenovej štruktúrnej analýzy. RTG štruktúrna analýza je metódou určovania vzájomných polôh atómov v kryštáli, pomocou röntgenového lúča, ktorý po prechode kryštálom sa vďaka difrakciám rozptýli do rôznych smerov v rôznej intenzite. Z uhl'ov a intenzít týchto difraktovaných lúčov počítač na základe vhodného matematického modelu vytvorí 3D grid (3D tabuľku) elektrónových hustôt v kryštáli. Z tohto 3D gridu sa ďalším spracovaním údajov dajú určiť napr. vzájomné polohy atómových jadier, alebo aj druhy väzieb medzi nimi. Pokročilejšou metódou reprezentácie elektrónových hustôt sú Gaussove funkcie, ktoré umožňujú výpočet elektrónovej hustoty v ľubovoľnom bode priestoru presnejšie ako z 3D gridu a dokonca umožňujú výpočet laplaciánu ako súčtu druhých parciálnych derivácií elektrónovej hustoty v danom bode.

Použité nástroje zahŕňajú:

g++ (v. 4.6.3) ako kompilátor jazyka C++ na samotnú kompiláciu programu,

OpenGL = „Open Graphics Library“ (v. 4.2) ako 3D zobrazovacia knižnica,

Qt (v. 5.0.2) ako platformovo nezávislý framework pre vývojárov používajúcich C++ na vytváranie GUI (Graphical User Interface), t.j. užívateľského rozhrania.

---

# 1 TEORETICKÁ ČASŤ

## 1.1 Kryštalografická bunka

Každý kryštál je vytvorený pravidelným trojrozmerným translačným opakovaním určitého štruktúrneho motívu. Tento motív sa skladá z jedného alebo viacerých atómov, iónov alebo molekúl. Toto periodické usporiadanie nazývame štruktúra kryštálu.[1]

Pravidelné opakovanie je charakterizované systémom bodov, ktorý nazývame kryštálová mriežka. Kryštálová mriežka je konvolúciou motívu a kryštálovej mriežky, t.j. pravidelným opakovaním motívu v pozíciách bodov kryštálovej mriežky. Kryštálová mriežka je nekonečná množina bodov, ktorá môže byť generovaná z jedného štartovacieho bodu použitím nekonečného počtu translácií vyjadrených pomocou troch základných vektorov, ktoré charakterizujú mriežku. Tieto tri nekoplanárne základné vektory sa obyčajne označujú  $\mathbf{t}_1$ ,  $\mathbf{t}_2$ ,  $\mathbf{t}_3$  alebo  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Body, ktoré vytvárajú mriežku sa nazývajú uzlové alebo mriežkové body, a ich polohové vektory sú dané rovnicou: [1]

$$\mathbf{t}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (1)$$

kde  $m$ ,  $n$ ,  $p$  je množina celých čísel. Polohový vektor ľubovoľného bodu v kryštáli je daný rovnicou:

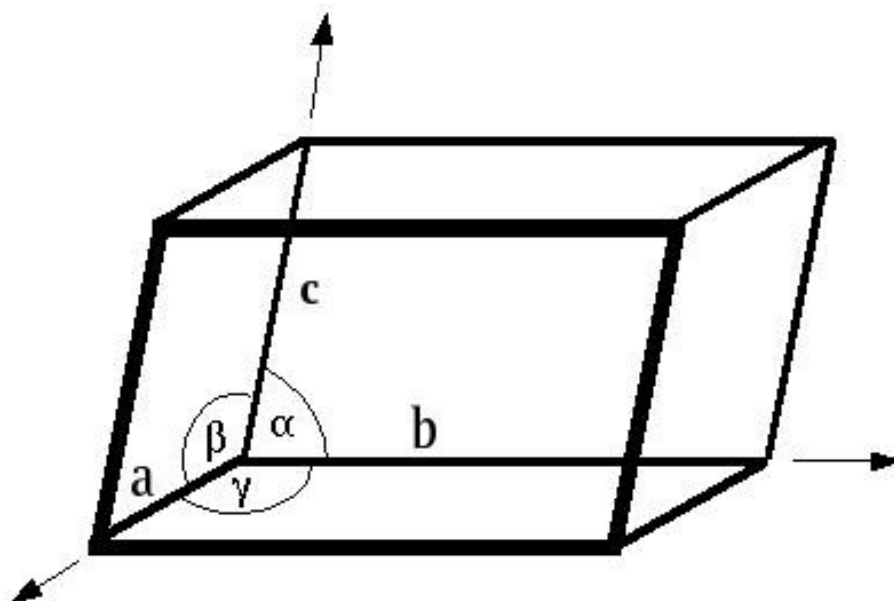
$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad (2)$$

kde  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sú reálne čísla, ktoré nazývame frakčné súradnice.

Kryštálovú štruktúru si môžeme vytvoriť aj poskladaním z trojrozmerných rovnobežníkov. Hrany tohto rovnobežníka sú dané základnými vektormi  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Tento rovnobežník sa nazýva základná bunka. Bunka s najmenším možným objemom sa nazýva primitívna bunka a obsahuje jeden uzlový bod. Bunka, ktorá obsahuje viac uzlových bodov sa nazýva centrovaná bunka. Objem centrovanej bunky je celočíselným násobkom objemu primitívnej bunky. Okrem trojice vektorov  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  je základná bunka jednoznačne určená dĺžkami týchto vektorov a uhlami medzi nimi. Dostávame množinu parametrov  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ktorú nazývame mriežkové parametre. Uhol  $\alpha$  je uhlom medzi vektormi  $\mathbf{b}$  a  $\mathbf{c}$  atď. Na výber základnej bunky je v kryštalografii zavedený rad konvencií. Triklinickú bunku konvenčne vyberáme tak, aby všetky uhly boli v intervale  $60^\circ - 90^\circ$  alebo  $90^\circ - 120^\circ$  (všetky uhly tupé alebo všetky ostré) a  $a < b < c$ . [1]

---

Obr. 1 Znázornenie primitívnej bunky [2]



## 1.2 Vlnové funkcie

Stav mikročastice v kvantovej mechanike nie je možné opísať jej polohou a hybnosťou ako v klasickej fyzike, ale vlnovou funkciou. Vlnová funkcia voľnej častice má formálne vlastnosti klasickej vlny, preto dostala názov vlnová funkcia. Predstavuje funkciu súradníc a času, napr. pre jednu časticu  $\psi(x, y, z, t)$ . Častici priradzuje amplitúdu pravdepodobnosti, pričom pravdepodobnosť, toho že sa častica nachádza v čase  $t$ , v bode  $x, y, z$  je úmerná výrazu  $|\psi(x, y, z, t)|^2$ . Vlnová funkcia je vo všeobecnosti komplexná funkcia, preto sa musí uvažovať druhá mocnina absolútnej hodnoty. V klasickej fyzike predstavuje vlnová funkcia experimentálne merateľnú veličinu, ale v kvantovej fyzike amplitúda vlnovej funkcie  $\psi(x, y, z, t)$  nepredstavuje žiadnu merateľnú veličinu. S realitou súvisí iba  $|\psi(x, y, z, t)|^2$ . Ak môže určitý jav nastať dvoma navzájom sa vylučujúcimi cestami, potom amplitúda pravdepodobnosti javu je súčtom jednotlivých amplitúd pravdepodobnosti  $\psi = \psi_1 + \psi_2$ . Tento princíp nazývame princíp superpozície pre amplitúdy pravdepodobnosti.

Ak má častica vlnové vlastnosti, potom druhá mocnina vlnovej funkcie vyjadrujúcej stav častice je možné spojiť s pravdepodobnosťou výskytu častice v danom mieste. Toto spojenie vyústilo do pravdepodobnostnej interpretácie vlnovej funkcie [3].

### 1.3 Gaussove funkcie

Gaussove funkcie (GTO, angl. Gaussian Type Orbital) na rozdiel od funkcií vodíkového typu (napr. Slaterove), sú jednoduchšie integrovateľné, čo je dôvodom ich použitia vo výpočtových programoch.

Vyjadrením GTO v karteziánskej súradnicovej sústave je:

$$\chi^{GTO} = \left[ \left( \frac{\pi}{2\alpha} \right) \frac{(2i-1)!! (2j-1)!! (2k-1)!!}{2^{2(i+j+k)} \alpha^{(i+j+k)}} \right]^{-1/2} x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (3)$$

kde  $\alpha$  je orbitálny exponent,  $r$  je veľkosť polohového vektora,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sú súradnice polohového vektora, typ orbitálu vyjadrujú kladné celé čísla  $i$ ,  $j$ ,  $k$ . Ich uhlová závislosť je určená mocninami karteziánskych súradníc. Napr.  $i = j = k = 0$  zodpovedá funkciám typu  $s$ ,  $i = 1, j = k = 0$  zasa zodpovedá funkciám typu  $p_x$  a  $i = 1, j = 1, k = 0$  zodpovedá funkciám typu  $d_{xy}$ . [3]

GTO v porovnaní so Slaterovými funkciami majú niektoré špecifické vlastnosti:

Správanie sa GTO je nefyzikálne v tesnom okolí jadra a pre veľké vzdialenosti od jadra. V asymptotickej oblasti ( $r \rightarrow \infty$ ) je pokles GTO funkcie príliš prudký. Tento problém sa dá minimalizovať tak, že do rozvoja orbitálov sa berie väčší počet GTF funkcií (primitívnych funkcií GTO), ako v prípade STO.

$$\chi_{\mu}^{GTO} = x^i y^j z^k \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} d_{\lambda\mu}^{GTO} e^{-\alpha_{\lambda}^{GTO} r^2} \quad (4)$$

kde  $M$  je počet primitívnych funkcií. [3]

Integrály obsahujúce GTO sa dajú vypočítať oveľa rýchlejšie a efektívnejšie. Viacentrové integrály možno tiež jednoduchými úpravami transformovať na integrály jedno- a dvojcentrové. [3]

#### 1.3.1 Získavanie báz GTO

Báza funkcií GTO sa zvyčajne získava podľa jednej z troch alternatív:

1. Atómové orbitály  $\chi_{\mu}^{GTO}$  sa vyjadria v tvare rozvoja (4) Pri výpočtoch atómov sú predmetom optimalizácie rozvojové koeficienty primitívnych funkcií  $d_{\lambda\mu}^{GTO}$  (lineárne parametre) a orbitálne exponenty  $\alpha_{\lambda}^{GTO}$  (nelineárne parametre).

Optimalizácia týchto parametrov sa môže uskutočniť vzhľadom na energiu atómu alebo aj iné vlastnosti, napr. elektrické polarizovateľnosti. Získaná hodnota energie atómu sa zvyčajne testuje na splnenie viriálovej teóremy. Pre sústavy s otvorenými elektrónovými hladinami sa používa výhradne verzia Hartreeho-Fockovej metódy s obmedzením (ROHF). Získané funkcie  $\chi_\mu$  sa použijú ďalej ako báza pre výpočty molekulových orbitálov v rozšírenej alebo nekondenzovanej báze GTO. Na nájdenie GTO boli navrhnuté rôzne postupy. V jednom z nich sa orbitálne exponenty  $\alpha_\lambda^{GTO}$  určujú geometrickým radom

$$\alpha_\lambda^{GTO} = \beta \omega^\lambda \quad (5)$$

kde  $\lambda = 1, 2, \dots, M''$ , pričom  $M''$  je počet požadovaných primitívnych Gaussových funkcií. Týmto sa pre daný typ funkcie (s, p, d, ...) optimalizujú iba dva parametre  $\beta$  a  $\omega$ . Takto získané bázy sa nazývajú vyrovnané bázy (angl. Even-tempered Basis Sets).

Iný trochu komplikovanejší postup hľadania orbitálnych exponentov  $\alpha_\lambda^{GTO}$  bol vypracovaný Huzinagom a spolupracovníkmi, ktorí použili výraz:

$$\alpha_\lambda^{GTO} = \beta \omega^{\lambda-1} \left[ 1 + \gamma \left( \frac{\lambda-1}{M''} \right)^\delta \right] \quad (6)$$

kde  $\lambda = 1, 2, \dots, M''$ , pričom  $M''$  je počet požadovaných primitívnych Gaussových funkcií. Týmto sa pre daný typ funkcie optimalizujú až 4 parametre  $\beta$ ,  $\omega$ ,  $\gamma$  a  $\delta$ . Bázy získané takýmto postupom, sa nazývajú optimálne nastavené bázy (angl. Well-tempered Basis Sets) a boli zostavené pre atómy od vodíka až po radón.

2. Nekondenzované bázy atómových orbitálov získané predošlou alternatívou majú jednu nevýhodu – napriek použitiu gaussovských funkcií dochádza k obrovskému nárastu výpočtového času, keď rozvoj obsahujú veľké množstvo členov. Isté riešenie možno nájsť v obmedzení rozvojov funkcií. Toto sa robí na základe SCF výpočtov pre atómy, čo umožní vytvoriť skupinu kondenzovaných Gaussových funkcií (CGTO, angl. Contracted Gaussian-type Orbitals). Pod týmto pojmom sa rozumie obmedzenie pôvodného rozvoja každého atómového orbitálu na fixovanú kombináciu dominantných primitívnych funkcií s najväčšími exponentmi. Rozvojové koeficienty  $c_{\lambda\mu}^{GTO}$  vnútri každej CGTO sa do molekuly prenášajú nezmenené. Predmetom ďalšieho výpočtu molekulových orbitálov sú LCAO koeficienty  $c_{i\mu}$ . Počet variačných

parametrov sa výrazne znižuje, rovnako ako počet dvojelektrónových integrálov potrebných v každej iterácii SCF procedúry. Na kvalitu výsledku to má však minimálny vplyv. Kontrakcia bázy sa zvykne označovať v hranatých zátvorkách, napr. (7 s 3 p)  $\rightarrow$  [4 s 2 p] (7 s funkcií sa zmenší na 4 s funkcie a 3 p na 2 p). Ak každá primitívna funkcia prispieva iba do jedného orbitálu, ide o segmentovú bázu CGTO. Pri kontrakcii sa často používajú dve empirické pravidlá:

a) Primitívne funkcie zasahujúce do valenčnej oblasti (zvyčajne najdifúznejšie členy orbitálov s, p, d, t.j. s najmenšími exponentmi) sa nechávajú nekontrahované.

b) Primitívna funkcia dávajúca významnejší príspevok do rozličných atómových orbitálov s podstatne odlišnými váhami vzhľadom na iné primitívne funkcie sa necháva nekontrahovaná. Vo všeobecnej kontrakčnej schéme môže určitá primitívna funkcia prispievať do viacerých CGTO.

3. STO sa simulujú v tvare rozvoja cez niekoľko GTO, čo sa označuje ako STO-nG báza:

$$\chi_{\mu}^{STO} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M''} d_{\lambda,\mu} r^{n-1} x^i y^j z^k e^{-\alpha_{\lambda} r^2} \quad (7)$$

Koeficienty rozvoja  $d_{\lambda,\mu}$  sa vyhľadávajú metódou najmenších štvorcov a do molekuly sa prenášajú ako konštanty. Počet členov rozvoja sa pohybuje od 3 do 6. Niekedy sa valenčné orbitály podrobujú dekontrakcií, t.j. najdifúznejšia primitívna funkcia (s najmenším koeficientom) sa nechá nekontrahovaná 34.

### 1.3.2 Označovanie báz GTO

V súčasnej dobe je k dispozícii široká paleta báz GTO. Sú dostupné v mnohých databázach na webových stránkach alebo priamo v knižniciach kvantovo-chemických programov. Na použitie Gaussových funkcií je založený aj program Gaussian [8]. Tieto široké možnosti však komplikujú situáciu s označovaním báz.

Ak sú Slaterove funkcie nahradené Gaussovými funkciami, používa sa vo výpočtovej praxi značenie STO-nG. Týmto sa naznačuje, že každá Slaterova funkcia STO je rozvinutá do n Gaussových funkcií. Každú zo Slaterových funkcií je možné aproximovať niekoľkými Gaussovými funkciami, pričom niekoľko týchto funkcií s takmer rovnakými exponentmi možno zlúčiť do jednej. Napríklad, pre bázu STO-3G je

---

každý atómový orbitál minimálnej bázy nahradený kontrakciou troch Gaussových funkcií. Podobne STO-4-31G naznačuje, že 4 GTO pre vnútorné a valenčné funkcie sú lineárnou kombináciou dvoch STO, kde jedna je rozvinutá do 3 GTO a druhá je tvorená iba jedným GTO.

Pri ab initio výpočtoch molekúl sa spravidla pridávajú aj tzv. difúzne, polarizačné alebo väzbové funkcie. Ich použitie si tiež vynucuje skutočnosť, že funkcie GTO nedostatočne opisujú situáciu v blízkosti jadra, resp. veľmi ďaleko od neho. Nemajú priamu väzbu na atómy, svojou prítomnosťou zlepšujú kvalitu výpočtu z pohľadu geometrie, alebo iných fyzikálnych veličín.

Difúzne funkcie (angl. Diffusion Functions) sú také, ktorých hlavné kvantové číslo je väčšie, ako pre obsadené atómové orbitály v základnom stave atómu. Napríklad difúznou funkciou pre atóm medi je atómový orbitál 4p. Poloha maxima radiálnej časti difúznej funkcie často presahuje kovalentný polomer atómu. Hodnota exponentu takýchto funkcií býva veľmi malá. Napr. pri atóme vodíka je to  $0,18 \text{ bohr}^{-2}$  (2s). Bázy s difúznymi funkciami sa štandardne označujú znakom „+“, napr. 6-31+G. Difúzne funkcie sú potrebné na charakterizovanie slabých medzimolekulových interakcií, alebo pri výpočtoch optimálnych geometrií katiónov alebo aniónov.

Polarizačné funkcie (angl. Polarisation Functions) zodpovedajú takým primitívnym funkciám, ktorých vedľajšie kvantové číslo  $l$  je väčšie, ako pre obsadené atómové orbitály v základnom stave atómu. Napríklad polarizačné funkcie pre atóm vodíka sú 2p, 3p, 3d. Polarizačné i difúzne funkcie v prípade HF (Haartre-Fock) výpočtov nemenia hodnotu energie voľného atómu, preto nemôžu byť určované z výpočtov atómu. Významne však ovplyvňujú kvalitu výpočtu pre molekuly. Preto sa hodnoty exponentov väčšinou stanovujú z optimalizácie vlastností daného typu molekúl, napríklad na hodnotu polarizovateľnosti. Hodnota exponentu polarizačnej funkcie je niekoľkonásobne väčšia ako pri difúzných funkciách. Napríklad pre atóm vodíka je  $1,8 \text{ bohr}^{-2}$  (2p). Pridávanie polarizačných funkcií sa v praxi označuje hviezdíčkou, napr. STO-3G\*, 3-21G\*, alebo so zátvorkami 6-31G(d, p). Polarizačné funkcie významne zlepšujú kvalitu ab initio výpočtov optimálnych geometrií molekúl, najmä uhly natočenia medzi aromatickými fragmentmi.

Väzbové funkcie (BF, angl. Bond Functions) nie sú centrovane na atómových jadrách, ale napríklad v strede chemickej väzby, alebo medzi interagujúcimi atómami (He...He, Hg...Hg) či molekulami (H<sub>2</sub>...H<sub>2</sub>). Zlepšujú výsledky pre molekulové

---

charakteristiky rovnovážnych geometrií, alebo slabých Van der Waalsových komplexov. Na druhej strane však môžu byť zdrojom problémov pri výpočtoch disociačných energií väzby, alebo parciálnych nábojov na atómoch. V odbornej literatúre sa zvyknú nazývať aj ako centrovo-väzbové funkcie (angl. Mid-bond Functions).

Pri veľmi presných výpočtoch elektrických vlastností malých molekúl našli svoje uplatnenie korelačne konzistentné bázy kontrahovaných GTO funkcií (angl. Correlation Consistent Basis Sets). Tieto bázy boli pôvodne navrhnuté Dunningom tak, aby bolo možné so zväčšujúcou sa bázou extrapolovať študované veličiny na kompletnú bázu. Pre prvé dve periódy prvkov majú tvar cc-pVnZ, kde cc-p znamená korelačne konzistentné – polarizované, V – valenčné a nZ znamená zeta bázu, pričom n = D (double), T (triple), Q (quadruple), 5 (kvintuple), ... atď. Aj tento typ báz môže byť rozšírený o difúzne funkcie (angl. Augmented), čo sa ďalej označuje skratkou „aug“, napr. aug-cc-pVnZ.

Výber bázy atómových orbitálov predstavuje v kvantovo-chemických výpočtoch kritický krok, ktorý určuje kvalitu i cenu (výpočtovú náročnosť) výpočtu. Zdlhavosť výpočtu je spôsobená výpočtom integrálov a samotnou manipuláciou s dvojelektrónovými integrálmi, ktorých počet enormne narastá s veľkosťou bázy. Pri výbere bázy je potrebné nájsť správny kompromis medzi kvalitou výpočtu a časovou náročnosťou. Ako kritérium kvality výpočtu možno voliť splnenie viriálovej teóremy, porovnanie rozdielu vypočítanej HF energie vzhľadom na HF limitu alebo priame porovnanie vypočítanej fyzikálnej veličiny s experimentálnou hodnotou. Veľmi často sa voľba bázy realizuje na základe osobných skúseností vzhľadom na študovanú vlastnosť [3].



---

## 2 PRAKTICKÁ ČASŤ

### 2.1 Načítanie súborov

Na zobrazenie bunky treba načítať:

- v prípade že sa jedná o súbory z programu CRYSTAL: 2 súbory, gridový súbor s koncovkou .dat a výstupný súbor z programu CRYSTAL s koncovkou .outp,
- pri gridových súboroch z programov VASP alebo Gaussian je potrebné načítať, len jeden súbor, a to pre VASP súbor typu CHGCAR s koncovkou .bonding, alebo .diff a pre Gaussian s koncovkou .cube,
- pri súboroch obsahujúcich údaje o Gaussových funkciách vo formáte „AIM Wavefunction File“ [4] s koncovkou .wfn (jednoduchšia verzia .wfx súborov) je postačujúce načítať tiež len jeden súbor.

Okrem nich program používa aj 2 textové konfiguračné súbory s názvami „config\_el.txt“ s údajmi na vyfarbovanie atómov pri ich zobrazovaní a „primitive\_types.txt“ s údajmi o geometrickej orientácii jednotlivých typov primitívnych funkcií GTO.

Formát konfiguračného súboru „config\_el.txt“:

1. riadok obsahuje celé číslo vyjadrujúce počet atómov, ktoré program rozpoznáva, ak nejaký atóm nerozpozna zobrazí sa zelenou farbou.

Zvyšok súboru obsahuje riadky vo formáte (bez zátvoriek):

(protónové číslo) (značka) (tri celé čísla v rozsahu 0 – 255 oddelené medzerou predstavujúce RGB farebné zložky 24-bitovej reprezentácie farby)

Formát konfiguračného súboru „primitive\_types.txt“:

1. riadok obsahuje celé číslo vyjadrujúce počet typov primitívnych funkcií, ktoré program rozpoznáva, zoznam je prebratý zo zdroja [4].

Zvyšok súboru obsahuje riadky vo formáte (bez zátvoriek):

(poradové číslo typu primitívnej funkcie) (označenie primitívnej funkcie napr. S, PX, PY, DXX, FYXZ)

---

Formát gridového súboru pre program CRYSTAL (.dat):

1. riadok: tri celé čísla oddelené medzerou predstavujúce počty gridových bodov v primitívnej bunke pozdĺž vektorov a, b, c.
2. riadok: tri reálne čísla predstavujúce polohu začiatku kartézskej sústavy súradníc vzhľadom na roh bunky, z ktorého vychádzajú vektory a, b, c. (v jednotkách Bohr)
- 3., 4. a 5. riadok obsahujú zložky vektorov a, b, c v kartézskych súradniciach, vydelené počtami gridových bodov pozdĺž nich. (v jednotkách Bohr)
6. riadok obsahuje slová „Charge density“, ale prakticky môže obsahovať čokoľvek a programu to nebude prekážať.

Zvyšok súboru tvoria zápisy elektrónovej hustoty v podobe reálnych čísel a v jednotkách ( $e \cdot \text{bohr}^{-3}$ ).

Všetky údaje v jednotkách Bohr program prepočíta na jednotku Ångström ( $10^{-10} m$ ), podľa prevodového vzťahu (hodnota) \* (0.52917720858). A elektrónové hustoty zasa prepočíta podľa vzťahu (hodnota) \* (0.52917720858)<sup>3</sup>.

Vzor začiatku gridového súboru:

```
100 100 100
  0.000000    0.000000    0.000000
  0.095441    0.000000    0.000000
  0.000000    0.095441    0.000000
  0.000000    0.000000    0.095441
Charge density
  2.907182083593E+02    6.861214064373E+01    1.600574511625E+01
4.268220052277E+00  1.626217919268E+00
  1.015337426545E+00    8.399096691091E-01    7.379743339170E-01
6.465618446858E-01  5.632234052918E-01
  4.927736860710E-01    4.372388736881E-01    3.958350506165E-01
3.664851326525E-01  3.469043745682E-01
  3.355893736066E-01    3.334462947340E-01    3.442590082916E-01
3.679792415927E-01  3.873698127161E-01
```

Výstupný súbor z CRYSTALu (.outp):

Z neho program načítava iba údaje o pozícií atómov v bunke. Ako záchytný bod slúžia slová „LATTICE PARAMETERS“, nasledujú 3 ľubovoľné riadky, riadok obsahujúci reťazec „ATOMS PER CELL“ celé číslo (ktoré načíta ako počet

---

atómov) a reťazec „COULOMB“. Ďalších 8 ľubovoľných riadkov a nasledujú údaje o atónoch vo formáte (bez zátvoriek):

(celé číslo) (protónové číslo) (značka) (celé číslo) (3 reálne čísla obsahujúce kartézské súradnice atómu v jednotkách Ångström vzhľadom na roh bunky z ktorého vychádzajú vektory a, b, c)

Samotné polohy atómov v súbore CRYSTALu [6] sa nemusia nachádzať priamo v primitívnej bunke ich polohy program upraví nasledovným algoritmom:

1. Najprv prevedie polohové vektory atómov z kartézskych súradníc na frakčné (tri reálne čísla predstavujúce násobky vektorov a, b, c) riešením sústavy lineárnych rovníc:

$$a_n f_1 + b_n f_2 + c_n f_3 = k_n \quad \text{pre } n=1,2,3 \quad (8)$$

, kde a, b, c sú základné vektory v kartézskej sústave súradníc, k je polohový vektor atómu v kartézskej sústave súradníc a f je polohový vektor atómu v parciálnych súradniciach.

2. Frakčné súradnice upraví podľa algoritmu frakčné – nadol zaokrúhlené frakčné súradnice, čím sa dostane do priestoru primitívnej bunky s frakčnými súradnicami v intervale  $<0; 1$ ).
3. Frakčné súradnice spätne prevedie na kartézske podľa vzorca:

$$k_n = a_n f_1 + b_n f_2 + c_n f_3 \quad \text{pre } n=1,2,3 \quad (9)$$

---

Vzor použitej časti výstupného súboru (.outp) z CRYSTALu:

LATTICE PARAMETERS (BOHR AND DEGREES) - PRIMITIVE CELL

| A       | B       | C       | ALPHA   | BETA    | GAMMA   | VOLUME    |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| 9.44863 | 9.44863 | 9.44863 | 90.0000 | 90.0000 | 90.0000 | 843.54182 |

\*\*\*\*\*

|                          |    |                            |               |
|--------------------------|----|----------------------------|---------------|
| N. OF ATOMS PER CELL     | 3  | COULOMB OVERLAP TOL        | (T1) 10** -6  |
| NUMBER OF SHELLS         | 10 | COULOMB PENETRATION TOL    | (T2) 10** -6  |
| NUMBER OF AO             | 24 | EXCHANGE OVERLAP TOL       | (T3) 10** -6  |
| N. OF ELECTRONS PER CELL | 10 | EXCHANGE PSEUDO OVP (F(G)) | (T4) 10** -6  |
| CORE ELECTRONS PER CELL  | 2  | EXCHANGE PSEUDO OVP (P(G)) | (T5) 10** -12 |
| N. OF SYMMETRY OPERATORS | 1  | POLE ORDER IN MONO ZONE    | 4             |

\*\*\*\*\*

| ATOM | N.AT. | SHELL | X(A) | Y(A)   | Z(A)  | EXAD  | N.ELECT.  |       |
|------|-------|-------|------|--------|-------|-------|-----------|-------|
| 1    | 1     | H     | 3    | 1.000  | 0.000 | 0.000 | 1.100E+00 | 0.683 |
| 2    | 1     | H     | 3    | -0.259 | 0.965 | 0.000 | 1.100E+00 | 0.683 |
| 3    | 8     | O     | 4    | 0.000  | 0.000 | 0.000 | 8.000E-01 | 8.634 |

\*\*\*\*\*

Formáty ostatných gridových súborov sa odlišujú len v detailoch a údaje o atómových jadrách sú uvedené už v nich, ale popíšeme si ešte podrobne formát .wfn súborov:

Formát Wavefunction File (.wfn):

1. riadok: názov, alebo akákoľvek jednoriadková poznámka k obsahu súboru,
2. riadok: počet molekulových orbitálov, počet primitívnych funkcií, počet centier primitívnych funkcií v molekule,  
od 3. riadku: na každý riadok pripadá názov centra, poradové číslo centra, poloha v karteziánskej sústave v Bohroch, náboj centra,  
po popise centier: priradenia primitívnych funkcií k centráam pomocou poradových čísel centier, po maximálne 20 v každom riadku  
po priradeniach funkcií k centráam: priradenia typov primitívnych funkcií, pomocou číslovania typov z konfiguračného súboru „primitive\_types.txt“, uvádzané po maximálne 20 v každom riadku  
po priradeniach typov funkcií: nasledujú exponenty primitívnych funkcií uvádzané po piatich na riadok vo formáte reálnych čísel používanom v jazyku FORTRAN,  
po exponentoch: riadok popisujúci molekulový orbitál: jeho poradové číslo, obsadenosť elektrónmi, orbitálovú energiu,  
po popise molekulového orbitálu: rozvojové koeficienty primitívnych funkcií na danom molekulovom orbitále uvádzané po 5 na riadok vo formáte reálnych čísel používanom v jazyku FORTRAN,  
až do konca súboru nasledujú popisy jednotlivých molekulových orbitálov a ich rozvojových koeficientov.

---

Vzor časti Wavefunction File (.wfn):

H2O

GAUSSIAN 5 MOL ORBITALS 21 PRIMITIVES 3 NUCLEI

H 1 (CENTRE 1) 1.88972613 0.00000000 0.00000000 CHARGE = 1.0

H 2 (CENTRE 2) 0.00000000 1.88972613 0.00000000 CHARGE = 1.0

O 3 (CENTRE 3) 0.00000000 0.00000000 0.00000000 CHARGE = 8.0

CENTRE ASSIGNMENTS 1 1 1 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3

CENTRE ASSIGNMENTS 3

TYPE ASSIGNMENTS 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 3 3 3 4 4

TYPE ASSIGNMENTS 4

EXPONENTS 0.3425251D+01 0.6239137D+00 0.1688554D+00 0.3425251D+01 0.6239137D+00

EXPONENTS 0.1688554D+00 0.1307093D+03 0.2380887D+02 0.6443608D+01 0.5033151D+01

EXPONENTS 0.1169596D+01 0.3803890D+00 0.5033151D+01 0.1169596D+01 0.3803890D+00

EXPONENTS 0.5033151D+01 0.1169596D+01 0.3803890D+00 0.5033151D+01 0.1169596D+01

EXPONENTS 0.3803890D+00

MO 1 MO 0.0 OCC NO = 2.0000000 ORB. ENERGY = 0.000000

0.13964639D+00 0.13505991D+00 0.42092275D-01 -0.57089520D-01 -0.55214498D-01

-0.17207947D-01 0.15633323D+00 0.15119869D+00 0.47122029D-01 -0.89143745D-01

0.11923696D+00 0.89989913D-01 0.84532879D+00 0.53156543D+00 0.84208894D-01

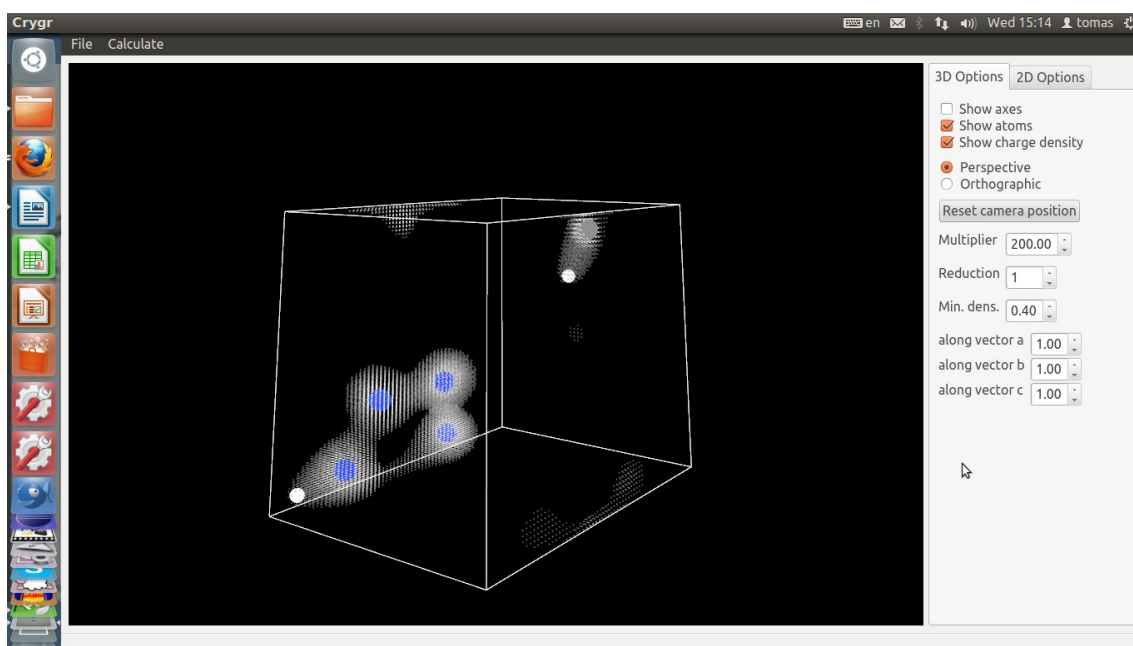
-0.32809410D+00 -0.20631438D+00 -0.32683664D-01 0.47598108D-01 0.29930967D-01

0.47415681D-02

## 2.2 3D Vizualizácia

Program automaticky v 3D zobrazení zobrazuje hrany primitívnej bunky, pričom táto bunka je centrovaná na jej priestorový stred (t.j. roh z ktorého vychádzajú základné vektory + (súčet základných vektorov) / 2), polohové vektory rohov bunky sú počítané sčítavaním vektorov a, b, c. V prípade, že načítaný súbor nebol gridovým súborom, ale obsahoval Gaussove funkcie, tak pri väčšom počte primitívnych funkcií a molekulových orbitálov nevykresľuje elektrónové hustoty z dôvodu dlhého trvania výpočtu hustôt. Voliteľné možnosti v 3D zobrazení sú:

**Obr. 2 Ukážka 3D vizualizácie elektrónovej hustoty**



- spôsob zobrazenia perspektívne (viac vzdialené objekty sú menšie) alebo ortograficky (objekty si zachovávajú svoju veľkosť na obrazovke nezávisle od zdanlivej vzdialenosti)
- zobrazenie súradnicových osí XYZ, pričom X-ová os je červená, Y-ová os je zelená a Z-ová os je modrá
- zobrazenie atómov v bunke, atómy znázorní guľôčkami rôznych polomerov (podľa protónového čísla) s farbami podľa nastavenia z konfiguračného súboru „config\_el.txt“
- zobrazenie elektrónových hustôt s nasledujúcimi ďalšími nastaveniami:

- 
- zosilnenie hustoty (Multiplier), predstavuje číslo, ktorým bude prenasobený podiel elektrónovej hustoty v každom bode daný vzťahom 
$$\frac{(\text{el\_hustota\_v\_danom\_bode} - \text{minimálna\_hustota\_v\_bunke})}{(\text{maximálna\_hustota\_v\_bunke} - \text{minimálna\_hustota\_v\_bunke})}$$
, pričom všetky hodnoty väčšie ako 1 zarovná na 1.
  - minimálna hustota na vykreslenie (Min. dens.), vykreslí len body, ktorých zosilnení vyššie uvedený podiel hustoty je väčší ako nastavená hodnota
  - reálne číslo, označujúce, koľko násobok bunky pozdĺž jednotlivých vektorov bude vykresľovať elektrónové hustoty v 3D zobrazení
  - redukcia, je celé číslo  $\geq 0$ , označujúce, koľko gridových bodov v každom smere bude program pri vykresľovaní vynechávať (t.j. nebude ich zobrazovať, teda urýchli zobrazovanie)

---

## **2.3 2D Vizualizácia**

Kliknutím ľavým tlačidlom myši na guľôčku reprezentujúcu atóm je možné ho označiť (guľôčka sa stane mierne priesvitnou a modrou). Kliknutím ľavým tlačidlom myši do priestoru mimo atómov je možné „odznačiť“ všetky označené atómy.



---

### 2.3.1 Určenie roviny rezu

Keď sú označené práve 3 atómy je možné z hlavného menu zvoliť možnosť „Calculate“ -> „Cross section with a plane defined by 3 atoms“. Čím sa spustí samotné určenie roviny rezu a výpočet elektrónových hustôt.

Vypočíta normálu roviny z 3 zadaných bodov (A, B, C) podľa vzorca:

$$n = (B - A) \times (C - A) \quad (10)$$

kde  $n$  je vektor normály na rovinu. Ešte dopočíta  $d$  pre všeobecný tvar rovnice roviny:

$$n_1 x + n_2 y + n_3 z + d = 0 \quad (11)$$

podľa vzorca:

$$d = -n \cdot p \quad (12)$$

kde  $n$  je vektor normály na rovinu a  $p$  je (kartézsky) polohový vektor prvého označeného atómu, pričom prvý označený atóm sa stáva nulovým bodom 2D sústavy súradníc.

Program ďalej určí 2 na seba navzájom kolmé jednotkové vektory ležiace v rovine rezu, ktoré budú slúžiť na určovanie polohy v 2D rovine. Prvý vektor bude jednotkovým vektorom spojnice nulového bodu s druhým atómom (ktorý je z trojice označených najvzdialenejší od prvého) a druhý vektor vytvorí ako jednotkový vektor z vektorového súčinu prvého vektora a normály roviny.

Program si tiež zapamätá, ktoré 2 osi kartézskej sústavy súradníc (z osí XYZ) sa v danej rovine menia najviac a bude ich neskôr používať pri určovaní polohy na rovine. Pričom interne vlastne zisťuje, v ktorej osi sa menia polohy bodov z obrysu najmenej a zapamätá si zvyšné 2.

---

### 2.3.2 Spôsob konverzie z 3D do 2D

Konverzia súradníc z 3D do 2D prebieha nasledovne:

1. od 3D vektora  $v$ , najprv odpočíta 3D polohu nulového bodu roviny
2. vypočíta reálne číslo  $r$ , podľa vzorca:

$$r = (j1_1 \cdot j2_2) - (j2_1 \cdot j1_2) \quad (13)$$

kde  $j1$  je prvý jednotkový vektor,  $j2$  je druhý jednotkový vektor (oba sú trojzložkové) a ich dolné indexy označujú index jednej z 2 osí, ktoré sa v danej rovine menia najviac

3. určí 2D súradnice podľa vzorca:

$$coord_1 = \frac{(v_1 \cdot j2_2) - (j2_1 \cdot v_2)}{r} \quad (14)$$

$$coord_2 = \frac{(v_2 \cdot j1_1) - (j1_2 \cdot v_1)}{r} \quad (15)$$

kde  $coord$  s dolným indexom sú zložky 2D vektora.

Konverziu súradníc z 2D do 3D program nepoužíva.

---

### 2.3.3 Výpočet elektrónových hustôt na rovine rezu z 3D gridu

Program bude postupne zisťovať elektrónové hustoty v ohraničenom štvorci so stranou dĺžky dvojnásobku priestorovej diagonály primitívnej bunky na danej rovine, pričom ako počiatočný bod slúži nulový bod roviny.

1. Určí 2 na seba kolmé 3D „krokové“ vektory ležiace v rovine rezu, udávajúce v vektorový posun k najbližšiemu bodu v riadku alebo stĺpci štvorca počítaných elektrónové hustoty v závislosti od použitého rozlíšenia podľa vzorca:

$$krok_n = \frac{2l \cdot j_n}{rozlisenie_n} \quad pre n=1,2 \quad (16)$$

kde  $l$  je dĺžka priestorovej diagonály bunky,  $j_n$  je  $n$ -tý jednotkový vektor roviny a  $rozlisenie$  je použité rozlíšenie v danom smere

2. Od nulového bodu roviny postupne iteruje cez všetky body počítaného pravouhlého rovnobežníka a v každom bode vypočíta elektrónovú hustotu. Pomocou vytvorenej 3D interpolačnej funkcie, ktorá vypočíta elektrónovú hustotu v akomkoľvek bode priestoru z daných kartézskych súradníc, priestorovou interpoláciou medzi 8 gridovými bodmi obklopujúcimi bod priestoru v „minibunke“, ktorá má objem rovný (dĺžka vektora  $a$  / počet gridových bodov pozdĺž neho) \* (dĺžka  $b$  / počet gridových bodov pozdĺž neho) \* (dĺžka  $c$  / počet gridových bodov pozdĺž neho). Program paralelne počíta hodnoty v toľkých riadkoch bodov, koľko fyzických jadier má procesor počítača, na ktorom je spustený. Interpolačná funkcia postupuje podľa nasledovného algoritmu:

1. preberie trojzložkový vektor v kartézskych súradniciach v
2. prevedie ho na frakčné súradnice, ktoré podobne ako pri načítaní polôh atómov upraví, tak aby ležali v primitívnej bunke, ale zapamätá si aj pôvodné frakčné súradnice
3. vypočíta polohu (v počtoch minibuniiek) jedného z rohov minibunky, v ktorej daný bod leží, pričom roh volí, tak aby priestor v danej minibunke mal voči nemu len kladné kartézske súradnice
4. určí polohu gridového bodu v opačnom priestorovom rohu danej minibunky

5. určí polohu bodu voči prvému zvolenému rohu minibunky, nazveme ich „vnútro-minibunkové frakčné súradnice“, zložky tohto vektora sú potom koeficientami pre interpolácie pozdĺž vektorov minibunky
6. na záver už len postupne interpoluje v smere základných vektorov, 4 interpolácie v smere vektora a, 2 interpolácie v smere vektora b a jedna interpolácia v smere vektora c

### 2.3.4 Výpočet hodnôt na rovine rezu z GTO

Prvý krok je zhodný s výpočtom z 3D gridu, teda program si určí krokové vektory a začne po nich krokovat', po celej rovine. Tiež je proces výpočtu jednotlivých bodov paralelizovaný a program naraz počíta toľko riadkov bodov, koľko má počítať fyzických jadier procesora.

Postup výpočtu elektrónovej hustoty v ľubovoľnom bode priestoru:

1. Pre všetky primitívne funkcie vypočíta hodnoty  $\chi$  podľa vzorca:

$$\chi_{\mu}^{GTO} = x^i y^j z^k e^{-\alpha_{\mu}^{GTO}(x^2+y^2+z^2)} \quad (17)$$

kde x, y, z sú relatívne karteziánske súradnice voči centru danej primitívnej funkcie a  $\alpha$  je exponent funkcie.

2. Pre všetky molekulové orbitály vypočíta  $\psi$  podľa vzorca:

$$\psi^{GTO} = \sum_{i=1}^{i=P} d_i^{GTO} \chi_i^{GTO} \quad (18)$$

kde P je počet primitívnych funkcií a d je rozvojový koeficient danej primitívnej funkcie pre daný molekulový orbitál.

3. Zároveň s predchádzajúcim krokom po dopočítaní daného  $\psi$  ho pripočíta k celkovému  $\rho$  (elektrónovej hustote) podľa vzorca:

$$\rho = \sum_{i=1}^{i=M} o_i \psi_i^2 \quad (19)$$

kde M je počet molekulových orbitálov a o je obsadenosť orbitálu.

Postup výpočtu laplaciánu elektrónovej hustoty v ľubovoľnom bode priestoru:

1. Pre všetky primitívne funkcie vypočíta všetky prvé parciálne derivácie  $\chi$  podľa x, y, z a druhé derivácie podľa xx, yy, zz, lebo len tieto potrebuje program pre určenie prvkov na diagonále Hessovej matice.

- 
2. Pre všetky molekulové orbitály vypočíta  $\psi$  a koeficienty  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$ ,  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$  analogicky ako  $\psi$ , teda sčítaním súčinov príslušných derivácií  $\chi$  a rozvojových koeficientov za celé molekulové orbitály.
  3. Zároveň s predchádzajúcim krokom po dopočítaní daného  $\psi$  a koeficientov  $g$  pripočítava k celkovej sume prvkov Hessovej matice na diagonále podľa vzorca:

$$H_s = \sum_{i=1}^{i=M} [(2 o_i \psi_i g_{xx_i} + 2 o_i g_{x_i}^2) + (2 o_i \psi_i g_{yy_i} + 2 o_i g_{y_i}^2) + (2 o_i \psi_i g_{zz_i} + 2 o_i g_{z_i}^2)] \quad (20)$$

kde  $M$  je počet molekulových orbitálov a  $o$  je obsadenosť orbitálu.

Pre určenie a overenie správneho výpočtu laplaciánu boli použité vzorce z programu [5].

### 2.3.5 Zobrazenie roviny rezu

Voliteľné možnosti:

- Resolution: rozlíšenie v počtoch bodov v danom priestore, predvolené je 50 x 50, čím väčšie rozlíšenie, tým dlhšie trvá výpočet, resp. zobrazovanie pri pohybe obrazom
- Size: rozmery pravouhlého rovnobežníka v jednotkách použitých v načítanom gridovom alebo .wfn súbore
- Contour lines: koľko vrstevníc sa má zobraziť pri vrstevnicovom vykresľovaní, 0 znamená bez vrstevníc zobrazí všetky body
- Multiplier: pracuje na podobnom princípe ako v 3D zobrazení
- GS: grayscale, ak je políčko označené vykresľuje čiernobielo, ak nie vykresľuje farebne
- Laplacian: ak je políčko označené a načítaný je .wfn súbor, tak počíta hodnoty laplaciánov v danej rovine
- invert png colors: použije biele pozadie v ukladanom .png súbore
- Save image: exportuje aktuálnu podobu rezu do .png súboru ako rastrový obrázok (zložený z pixelov), alebo .svg súboru ako vektorový obrázok, pričom sa riadi nasledovnými nastaveniami
- Min: hodnota najnižšej iso-čiary, vykreslenej pri ukladaní do .svg súboru
- Max: hodnota najvyššej iso-čiary, vykreslenej pri ukladaní do .svg súboru

- 
- Step: hodnota kroku v aritmetickom rade predstavujúcom hodnoty jednotlivých vykreslených iso-čiar v .svg súbore
  - Numbering: po koľkých iso-čiarach bude pripisovať k čiare aj číselnú hodnotu, ak je hodnota = 0, tak v obrázku nevypisuje hodnoty iso-čiar
  - Max. atom distance: maximálna vzdialenosť atómov od roviny, pri ktorej ich ešte zaznačí do .svg obrázka

### 2.3.6 Tvorba vektorového .svg obrázka

Tvorba rastrového obrázka je jednoduchá, je to len priame uloženie 2D gridu, pričom body s najvyššími hodnotami majú červenú farbu a body s najnižšími hodnotami modrú farbu.

Pri tvorbe vektorového obrázka, ale vypočítaný 2D grid prehľadáva pre jednotlivé hodnoty iso-čiar po riadkoch, pričom ak hodnota nasledujúceho bodu prekročí hľadanú hodnotu zaznačí bod iso-čiaru. Na záver pospája body príslušnej iso-čiaru pomocou algoritmu na vyhľadávanie uzavretých iso-čiar [9].

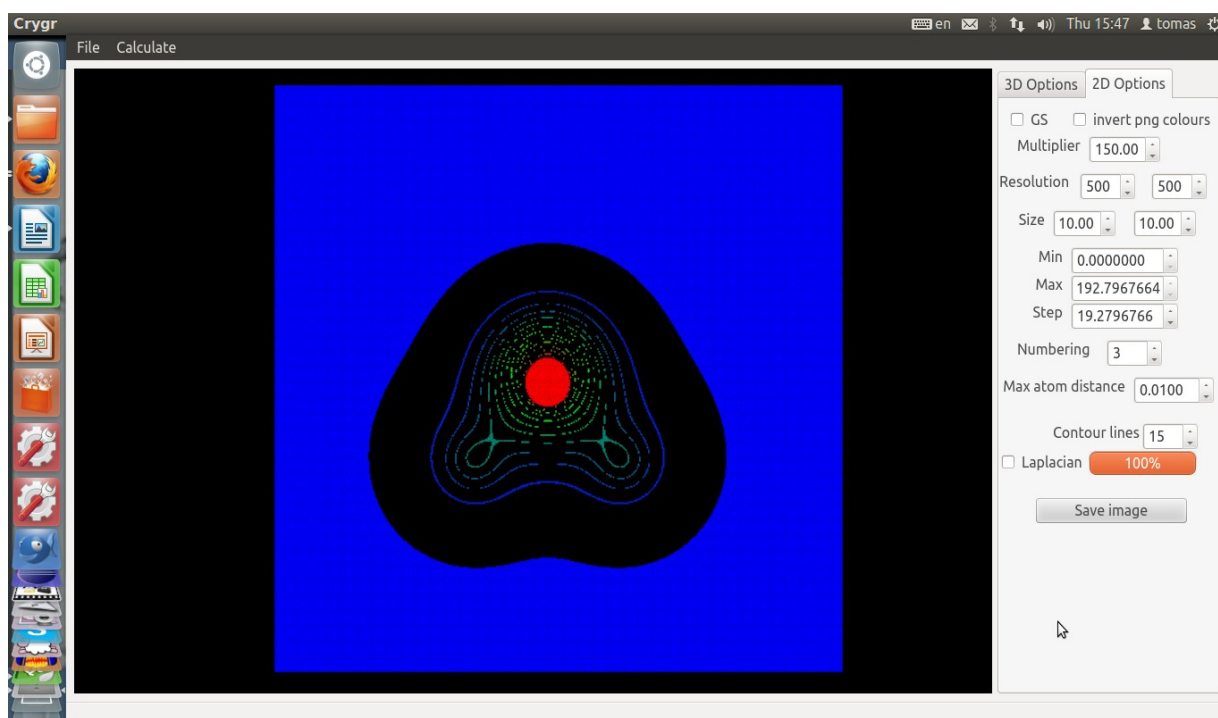
V prípade laplaciánu je pôvodný spôsob výpočtu hodnôt jednotlivých iso-čiar nahradený radom hodnôt používaným pre vykresľovanie laplaciánov, podľa vzorca:

$$\begin{aligned} a &= \{1, 2, 4, 8\} \\ b &= \{0, 1, 2, 3\} \\ \pm a \cdot 10^{\pm b} e \text{ \AA}^{-5} \end{aligned} \quad (21)$$

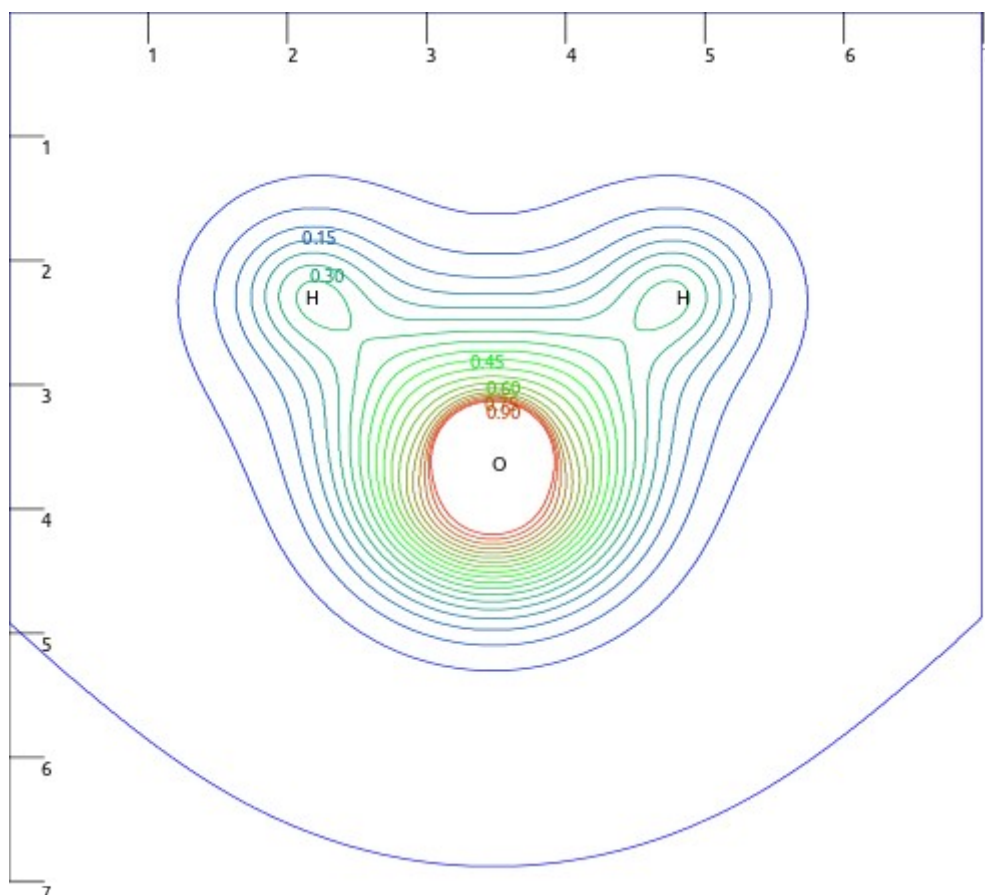
pre všetky možné kombinácie a a b, pričom  $e \text{ \AA}^{-5}$  je jednotkou vypočítaného laplaciánu.

Použité vyfarbovanie pri laplaciáne sa tiež líši od vyfarbovania obrazu elektrónových hustôt a to tým, že kladné hodnoty sú červené a záporné hodnoty sú modré, pričom nie je použitý žiaden farebný prechod.

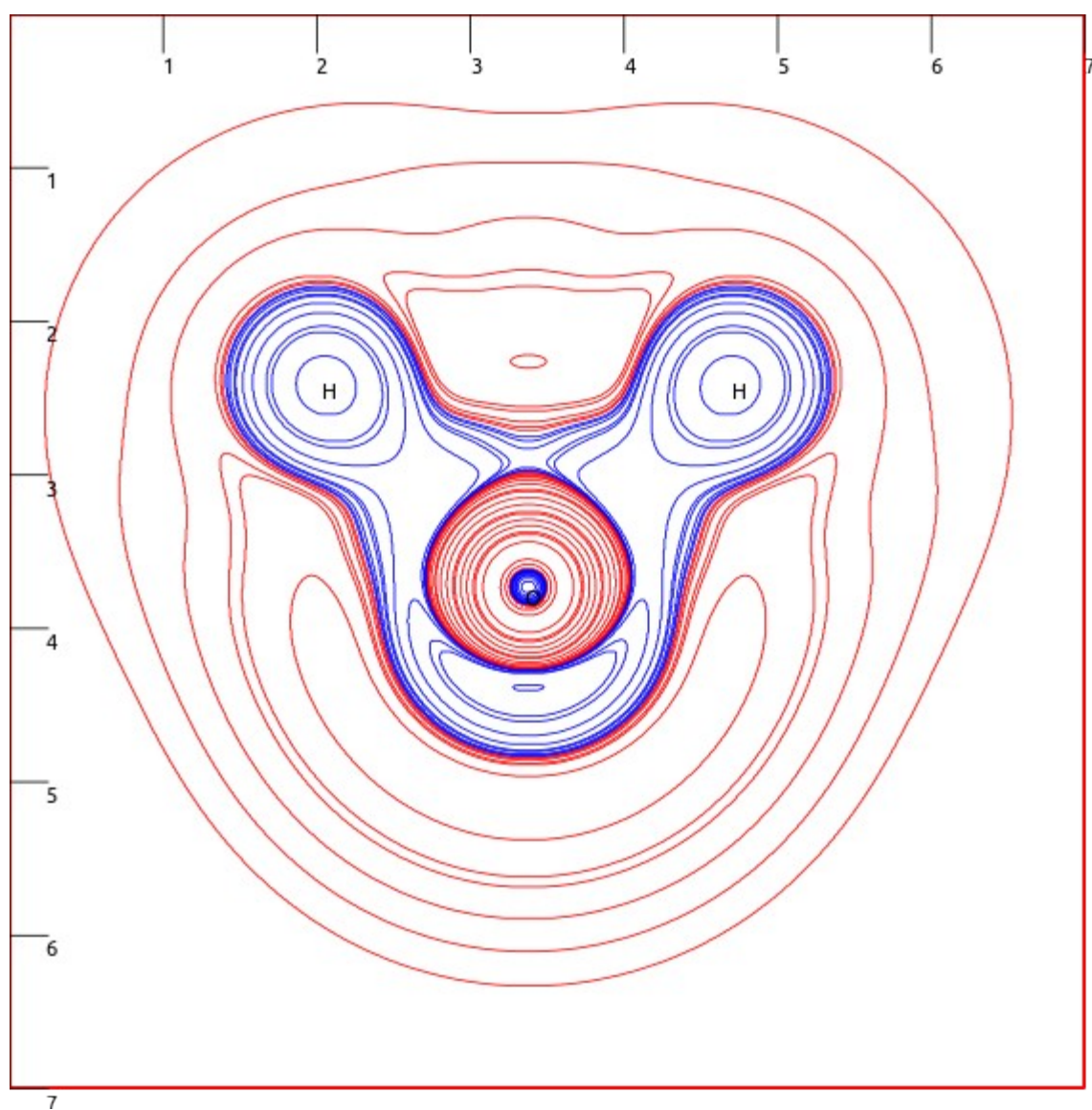
Obr. 3 2D zobrazovanie rozhranie



Obr. 4 Zobrazenie rezu molekulou vody, s mierkou v Bohroch

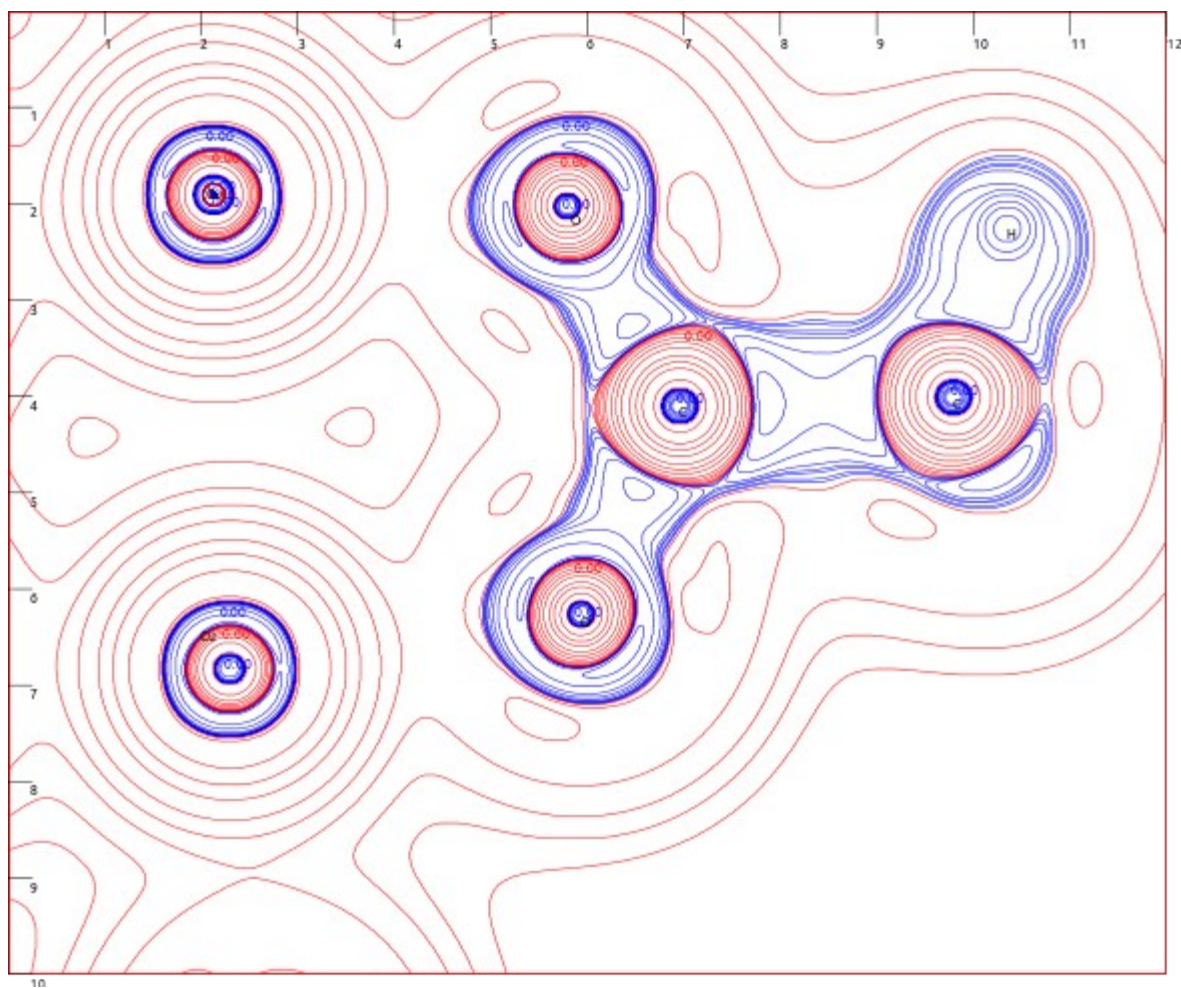


Obr. 5 Ukážka laplaciánu na molekule vody





Obr. 6 Ukážka laplaciánu zložitejšom komplexe



---

### 3 Záver

Táto práca je len čiastkovým produktom pri tvorbe väčšieho projektu, ktorého hlavnou úlohou je porovnávanie teoreticky počítaných modelov kryštálov s nameranými údajmi a ich možná korekcia, lebo merania sa uskutočňujú pri teplotách okolo 100K, ale teoretické modely kryštálov počítané na základe zákonov časticovej fyziky sú určované pre teplotu 0K, ktorú je v praxi nemožné dosiahnuť. Pričom najväčšie rozdiely v elektrónovej štruktúre modelu a reálneho kryštálu sú spôsobené práve tepelným pohybom atómov. Toto porovnávanie bude slúžiť na zdokonaľovanie výpočtu teoretických modelov, čím sa teoreticky počítané modely budú môcť ešte viac priblížiť k realite.

---

## Zoznam použitej literatúry

- [1] František Pavelčík, Ľubomír Kuchta: *Difrakčné metódy*, Polygrafické stredisko UK, Bratislava, 1995.
- [2] X-ray Data Collection Course Phil Jeffrey, Feb 2006, v0.6  
<http://xray0.princeton.edu/~phil/Facility/Guides/XrayDataCollection.html>
- [3] V. Lukeš, V. Laurinc, M. Ilčin, E. Klein: POČÍTAČOVÉ MODELOVANIE MOLEKÚL Metódy počítačovej chémie, Nakladateľstvo STU, Bratislava, 2011
- [4] Format specification for AIM Extended Wavefunction Files (.wfx files)  
<http://aim.tkgristmill.com/wfxformat.html>, Todd A. Keith, 2010
- [5] <http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac/download/download.htm>, program AIMPAC, súbor proaimv.src, 21. 5. 2013
- [6] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, and M. Llunell, CRYSTAL06 User's Manual (University of Torino, Torino, 2006).
- [7] VASP: G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. Phys. Rev. B, 47:558, 1993. G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. Phys. Rev. B, 49:14251, 1994. G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Comput. Mat. Sci., 6:15, 1996. G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Phys. Rev. B, 54:11169, 1996.
- [8] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [9] B.R. Schlei: A new computational framework for 2D shape-enclosing contours. Image and Vision Computing 27:637--647, 2009.