

FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ

TECHNOLÓGIE

Evidenčné číslo: FCHPT-5415-61881

SIMULÁCIA EPR PARAMETROV POUŽITÍM AB-INITIO PRÍSTUPOV

BAKALÁRSKA PRÁCA

2014

Bc. Lucia Rišpanová

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKÉJ A POTRAVINÁRSKEJ
TECHNOLÓGIE**

**SIMULÁCIA EPR PARAMETROV POUŽITÍM AB-INITIO
PRÍSTUPOV**

BAKALÁRSKA PRÁCA

FCHPT-5415-61881

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

Číslo študijného odboru: 2621

Názov študijného odboru: 5.2.14 automatizácia, 5.2.52 priemyslené inžinierstvo

Školiace pracovisko: Oddelenie chemickej fyziky

Vedúci záverečnej práce/školiteľ: Ing. Lukáš Bučinský, PhD.

Bratislava 2014

Bc. Lucia Rišpanová



ZADANIE BAKALÁRSKEJ PRÁCE

Evidenčné číslo: FCHPT-5415-61881
ID študenta: 61881
Autorka práce: Bc. Lucia Rišpanová (61881)
Študijný program: automatizácia, informatizácia a manažment v chémii a potravinárstve
Študijné odbory: 5.2.14 automatizácia, 5.2.52 priemyselné inžinierstvo
Vedúci práce: Ing. Lukáš Bučinský, PhD.
Miesto vypracovania: OCHF FCHPT STU

Názov témy: **Simulácia EPR parametrov použitím ab-initio prístupov**

Rozsah práce: 30 strán

Špecifikácia zadania:

Téma bakalárskej práce je zameraná na výpočty EPR parametrov prístupmi kvantovej chémie. Téma v sebe zahŕňa ako používanie štandardných kvantovo chemických balíkov, tak možnosť rozširovať už existujúce programy o nové moduly súvisiace s výpočtami EPR parametrov. Zároveň sa študent oboznámi s ďalšími spôsobmi výpočtov spektroskopicko-štruktúrnych vlastností modelových organických a anorganických zlúčenín (UV-VIS, IČ a NMR spektrá).

Zoznam odbornej literatúry:

1. BOČA, R. -- BISKUPIČ, S. *Kvantová teória chemickej väzby a chemickej štruktúry*. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2011. 341 s. ISBN 978-80-227-3505-6.
2. LUKEŠ, V. -- ILČIN, M. -- LAURINC, V. -- KLEIN, E. *Počítačové modelovanie molekúl – Metódy počítačovej chémie*. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2011. 291 s. ISBN 978-80-227-3456-1.

Dátum zadania bakalárskej práce: **17. 02. 2014**

Termín odovzdania bakalárskej práce: **24. 05. 2014**

Bc. Lucia Rišpanová
študentka

prof. Ing. Vladimír Lukeš, DrSc.
vedúci pracoviska

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

Ďakujem vedúcemu mojej bakalárkej práce,
Ing. Lukášovi Bučinskému, PhD.
za odborné vedenie, pripomienky,
trpezlivosť a poskytnutú
literatúru.

Abstrakt

Bc. Lucia Rišpanová; Simulácia EPR parametrov použitím *ab-initio* prístupov; Slovenská technická univerzita v Bratislave; Fakulta chemickej a potravinárskej technológie; Oddelenie chemickej fyziky; Bakalárska práca, 35 strán

Cieľom tejto práce je naštudovať si teóriu potrebnú na výpočet EPR parametrov prístupmi kvantovej chémie a aplikovať ju na výpočet daných parametrov jednoduchej molekuly v dostupných programovacích balíkoch. Ďalej opisuje spôsoby výpočtu spektroskopicko-štruktúrnych vlastností molekúl, pomocou ktorých je možné bližšie určiť elektrónovú štruktúru molekuly. Práca zahŕňa potrebné teoretické poznatky z nerelativistickej kvantovej chémie, základné postupy riešenia Schrödingerovej rovnice, aproximácie na hľadanie vlnovej funkcie a z relativistickej kvantovej mechaniky, kde je definovaná najmä vlnová funkcia častíc z relativistického hľadiska. Tieto teoretické poznatky sú aplikované v praktickej časti na operátor hyperjemnej interakcie a sú určené štruktúrne a spektroskopické vlastnosti organickej molekuly dichlórindofenolu.

Kľúčové slová: vlnová funkcia; EPR; spektroskopia; operátor hyperjemnej interakcie

Abstract

Bc. Lucia Rišpanová; Simulation of the EPR parameters using *ab-initio* approaches ; Slovak University of Technology in Bratislava; Faculty of Chemical and Food Technology; Department of Chemical Physics; Bachelor work, 35 pages,

The aim of this thesis is to study theory needed to calculate the EPR parameters by quantum chemistry approaches and to calculate properties of simple molecules in available programming packages. Furthermore, methods of calculating spectroscopic-structural properties of molecules are described, which determine the electronic structure of a molecule. This thesis accounts for the necessary theoretical knowledge of non-relativistic quantum chemistry, basic procedures for solving the Schrödinger equation, approximations to find the wave function and relativistic quantum mechanics. These theoretical findings are applied in the practical part on the hyperfine coupling tensor. In addition, the structural and spectroscopic properties of the organic molecule dichlorindophenol are determined.

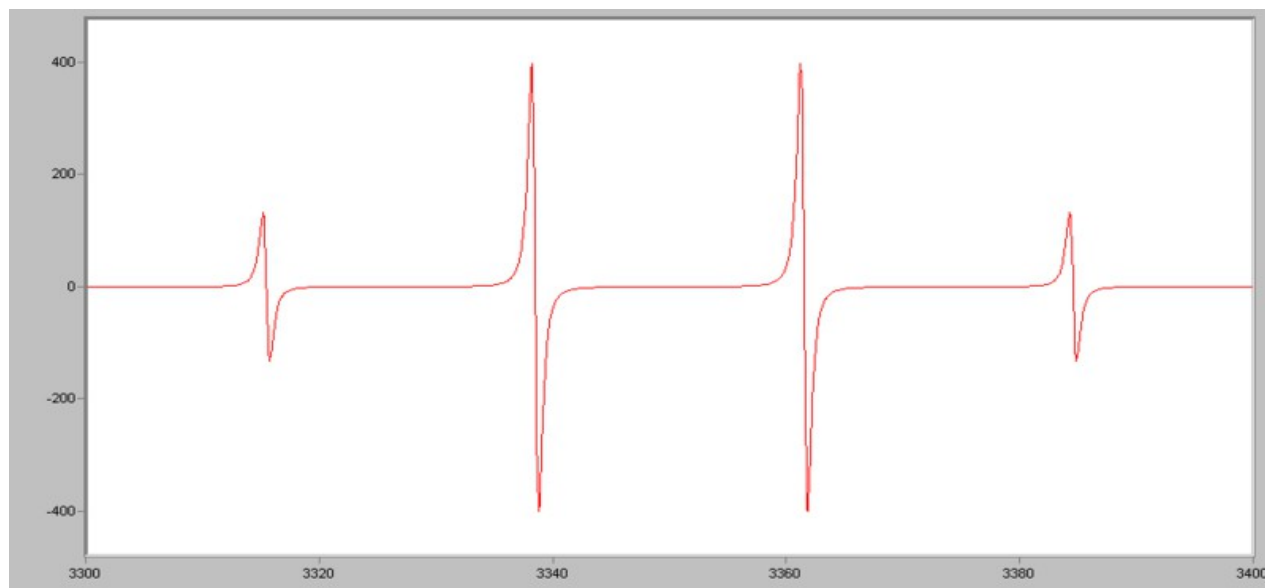
Key words: wave function; EPR; spectroscopy; hyperfine coupling tensor

Obsah

Úvod	1
Zoznam skratiek	3
1. Nerelativistická kvantová mechanika	4
1.1 Schrödingerová rovnica	4
1.2 Vlnová funkcia	4
1.3 Molekulový hamiltonián	5
1.4 Hartree-Fockové rovnice	7
1.5 MO-LCAO	9
1.6. DFT	11
1.7 Mullikenova populačná analýza	13
1.8 Metóda AIM	14
1.9 Vibračné prechody	15
1.10 Elektrónové prechody	16
2. Relativistická kvantová mechanika	18
2.1 Diracov hamiltonián	18
2.2 DKH	19
2.3 IOTC	21
2.4 Operátor hyperjemnej interakcie	23
3. Praktická časť	24
3.1 Implementácia FW0 transformácie na operátor hyperjemnej interakcie	24
3.2 Teoretická, EPR a UV-VIS štúdia dichlórindifenolu	26
Záver	33
Zoznam použitej literatúry	34

Úvod

Latinský termín *ab-initio* znamená „od počiatku“. Výpočty tohto typu vychádzajú priamo z teoretických princípov, bez použitia empirických dát. Aproximácie používané v *ab-initio* metódach sú vedú k zjednodušeniu vlnovej funkcie a k nájdeniu aproximatívneho riešenia diferenciálnych rovníc v konečnej báze funkcií. Najbežnejším typom *ab-initio* výpočtov je metóda Hatreehoho-Focka (HF), ktorá zanedbáva okamžitú Coulombickú elektrónovú repulziu vo výpočte, teda nezahrňuje vzájomnú elektrónovú koreláciu. Väčšina *ab-initio* výpočtov začína výpočtom HF metódou, ktorú nasledujú tzv. post HF metódy, ktoré v rôznej miere zavádzajú korekciu pre explicitnú elektrónovú koreláciu. K post HF metódam patrí napríklad Moller-Plessetová poruchová teória, Generalized Valence Bond, multikonfiguračná metóda selfkonzistentného poľa, metóda konfiguračnej interakcie a metóda spriahnutých klastrov [1]. *Ab-initio* výpočty poskytujú veľmi dobré výsledky, avšak majú vysokú náročnosť na výpočtovú techniku, ako počet a výkon procesorov, veľkosť operačnej pamäte a veľkosť pevného disku, čo sú limitujúce faktory. Tými najlepšimi *ab-initio* metódami je možné v súčasnej dobe počítať systémy vo veľkosti rádovo v desiatkach atómov.



Obr. 1 Simulované EPR spektrum CH₃ radikálu.

EPR (z angl. Electron Paramagnetic Resonance) je forma spektroskopie na štúdium molekúl

alebo atómov, pričom podmienkou pre získanie EPR spektra je existencia nespárovaného elektrónu. Medzi látky, ktoré obsahujú nespárené elektróny patria voľné elektróny a koordinačné zlúčeniny, ktoré obsahujú prechodné prvky s neúplne obsadenými d-orbitálmi. EPR spektrometre merajú absorbciu elektromagnetického žiarenia. Bežné spektrometre používajú hodnotu indukcie magnetického poľa okolo $B_0 = 0,34 \text{ T}$. Jadrá atómov v molekule alebo komplexe zvyčajne majú svoje vlastné jemné magnetické momenty. Výskyt týchto magnetických momentov môže vyvolať magnetické pole, ktoré je dostatočne intenzívne aby ovplyvnilo energiu nespárovaného elektrónu. Takáto interakcia medzi elektrónom a jadrom vytvára hyperjemnú štruktúru v EPR spektre, tzv. hyperjemnú interakciu (viď Obr.1). V radikály CH_3 tri vodíky rozštiepia signál podľa vzorca $2NI+1$, kde N je počet ekvivalentných jadier a I je spin. Spin jadra vodíka je $\frac{1}{2}$, a z toho vyplýva: $2NI+1=2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 4$. Intenzita štiepenia sa dá určiť podľa Pascalovho trojuholníka, v tomto prípade podľa tretieho riadku, teda 1:3:3:1.

Bakalárska práca je rozdelená na tri hlavné kapitoly. Prvá časť sa zaoberá úvodom do nerelativistickej kvantovej mechaniky, definuje základné pojmy a problém hľadania vlnovej funkcie elektrónov v molekule. Opisuje metódu Hartreeho-Focka a možnosti riešenia HF rovníc. Je tu zavedená teória funkcionálu hustoty a rôzne možnosti určenia výmenno-korelačného funkcionálu. Ďalej sú v tejto časti opísané metódy, pomocou ktorých sa dá určiť štruktúra molekuly a jej spektroskopické vlastnosti.

V druhej časti práce je definovaný relativistický vzťah pre Diracov hamiltonián a štvorkomponentný tvar vlnovej funkcie voľnej častice. Ďalšie dve podkapitoly sú venované dvom kvázirelativistickým metódam, metóde DKH a IOTC, pomocou ktorých sa dajú oddeliť komponenty S a L štvorkomponentnej vlnovej funkcie. V tretej podkapitole je opísaný štvorkomponentný operátor hyperjemnej interakcie.

Posledná, praktická, časť je zameraná na implementáciu teoretických poznatkov prezentovaných v prvých dvoch kapitolách. V prvej podkapitole je opísaná FW0 transformácia štvorkomponentného operátora hyperjemnej interakcie a jej implementácia do programového balíka Tonto. V druhej podkapitole sú študované spektroskopické vlastnosti molekuly dichlórindofenolu, jeho elektrónová štruktúra, nerelativistický výpočet hyperjemnej interakcie (Fermiho kontaktný člen A_F) v dvoch rozpúšťadlách, metanole a DMSO, vypočítané hodnoty sú porovnané s dostupnými experimentálne získanými hodnotami.

Zoznam skratiek a označení

AIM	Atoms in Molecule (eng.), atómy v molekule
BCP	Bond Critical Point (eng.), kritický väzbový bod
CIS	Configuration Interaction Singles (eng.), metóda konfiguračnej interakcie pre jednoelektrónové excitácie
DFT	Density Functional Theory (eng.), teória funkcionálu hustoty
DKH	Douglass-Kroll-Hess
DMSO	Dimetylsulfoxid
EPR	Electron Paramagnetic Resonance (eng.), elektrónová paramagnetická rezonancia
FW0	Foldy-Wouthuysenová nultá transformácia
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
IOTC	Infinite Order Two Component (eng.), dvojkomponentná metóda nekonečného rádu
KG	Klein-Gordon
KS	Kohn-Sham
L a S	Large (eng.) a Small (eng), veľký a malý komponent
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals (eng.), lineárna kombinácia atómových orbitálov
LDA	Local-Density Approximation (eng.), priblíženie lokálnej hustoty
MO	Molekulové orbitály
PCE	Picture Change Error (eng.), chyba zmeny vyobrazenia vlnovej funkcie
PCM	Polarizable Continuum Model (eng.), polarizovateľný spojitý model
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules (eng.), kvantová teória AIM
ROHF	Restricted Open-Shell Hartree-Fock (eng.), HF metóda s obmedzením pre otvorené systémy
SCRf	Sel-Consistent Reaction Field (eng.), samosúhlasné reakčné pole
TD DFT	Time Dependent Density Functional Theory (eng.), časovo závislá teória funkcionálu hustoty
TD HF	Time Dependent Hartree Fock (eng.), časovo závislá metóda HF
UHF	Unrestricted Hartree-Fock (eng), neobmedzená metóda HF
UV	Ultraviolet (eng.), ultrafialový
VIS	Visible (eng.), viditeľný

1. NERELATIVISTICKÁ KVANTOVÁ MECHANIKA

1.1 Schrödingerova rovnica

Schrödingerova rovnica je pohybová rovnica nerelativistickej kvantovej teórie [1,2]. Popisuje časový a priestorový vývoj vlnovej funkcie:

$$\hat{H}\Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi, \quad (1.1.1)$$

kde $\hat{H}$ je hamiltonián systému, $\Psi(\mathbf{r},t)$ je vlnová funkcia (viď nasledujúcu kapitolu) a $\hbar$ je Placková konštanta vydelená 2π .

Schrödingerova rovnica umožňuje separovať priestorové súradnice častice od času, čo vedie k statickej reformulácii:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (1.1.2)$$

Hamiltonián systému (pre jeden elektrón v externom potenciáli) sa dá vyjadriť ako súčet operátora kinetickej energie ($\hat{T}$) a operátora potenciálnej energie ($\hat{V}$) interakcie medzi časticami:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V}. \quad (1.1.3)$$

Kinetická energia hamiltoniánu vyplýva z klasického vzťahu:

$$T = \frac{p^2}{2m}, \quad (1.1.4)$$

kde p je hybnosť a m je hmotnosť častice. Z Eulerovej-Lagrangeovej rovnice v spojení s Hamiltonovým variačným princípom môžeme vyjadriť operátor hybnosti:

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right), \quad (1.1.5)$$

ktorý vedie k výrazu pre operátor kinetickej energie vo vzťahu (1.1.3).

1.2 Vlnová funkcia

Vlnová funkcia opisuje stav fyzikálneho systému [1,2,3]. Je to funkcia súradníc všetkých častíc systému a času:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \quad (1.2.1)$$

Vlnová funkcia musí byť jednoznačná, spojitá a konečná, všetky jej prvé derivácie musia byť spojité, až na konečný počet bodov nespojitosti a musí byť kvadraticky integrovateľná.

Výraz

$$dP = \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) d(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \quad (1.2.3)$$

je úmerný pravdepodobnosti, že sa všetky častice systému nachádzajú v okolí bodov $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$.

Ak považujeme elektróny za navzájom nezávislé častice, potom sa viacelektrónová vlnová funkcia dá vyjadriť ako súčin jednočasticových vlnových funkcií λ , pričom na nerelativistickej úrovni je treba vziať do úvahy vlastný vnútorný moment hybnosti elektrónu, spin σ :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = F(\lambda_1(\vec{r}_1, \sigma_1) \lambda_2(\vec{r}_2, \sigma_2) \dots \lambda_N(\vec{r}_N, \sigma_N)). \quad (1.2.4)$$

Jednočasticová vlnová funkcia λ (spinorbitál) je súčin funkcie závislej od priestorových súradníc, orbitálu $\varphi_i(\vec{r})$, a spinovej funkcie elektrónu $\xi(\sigma)$: $\lambda(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) \xi(\sigma)$. I-tý elektrón sa môže nachádzať v stave α alebo β a j-ty spinorbitál má potom tvar $\lambda_j(\vec{r}_i) = \varphi_j(\vec{r}_i) \alpha(\sigma_i)$ alebo $\lambda_j(\vec{r}_i) = \varphi_j(\vec{r}_i) \beta(\sigma_i)$, pričom $\alpha = (1 \ 0)^T$ a $\beta = (0 \ 1)^T$.

Vlnová funkcia sústavy častíc s poločíselným spinom, teda elektrónu (ako aj protónu a neutrónu) musí byť antisymetrická, teda znamienko vlnovej funkcie sa pri vzájomnej výmene častíc mení na opačné:

$$\Psi_{\text{asym}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = -\Psi_{\text{asym}}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \sigma_2, \sigma_1). \quad (1.2.5)$$

Viacelektrónová vlnová funkcia sa v najjednoduchšom priblížení zapisuje vo forme jedného Slaterovho determinantu, ktorý spĺňa podmienku antisymetricnosti, teda pri vzájomnej výmene dvoch riadkov alebo stĺpcov sa mení znamienko determinantu:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \lambda_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \lambda_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \lambda_N(\vec{r}_1, \sigma_1) \\ \lambda_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \lambda_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \lambda_N(\vec{r}_2, \sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda_1(\vec{r}_N, \sigma_N) & \lambda_2(\vec{r}_N, \sigma_N) & \dots & \lambda_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (1.2.6)$$

kde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ je normovacia konštanta a N je počet častíc.

1.3 Molekulový Hamiltonián

Máme molekulu, ktorá má N_{jad} jadier s atómovými číslami Z_A a N elektrónov. Celková mechanická energia molekuly E_{tot} je súčet kinetických energií jadier $E_{\text{kin,jad}}$, kinetických energií elektrónov $E_{\text{kin,e}}$, potenciálnej energie priťahovania jadier a elektrónov $E_{\text{pot,jad-e}}$, potenciálnej

energie repulzie elektrónov $E_{\text{pot},e-e}$ a potenciálnej energie repulzie jadier $E_{\text{pot},\text{jad-jad}}$ [1,2,3] :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin},\text{jad}} + E_{\text{kin},e} + E_{\text{pot},\text{jad}-e} + E_{\text{pot},e-e} + E_{\text{pot},\text{jad-jad}} \quad (1.3.1)$$

Celkový hamiltonov operátor pre stacionárny stav molekuly má tvar:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_{\text{jad}} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,\text{jad}} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\text{jad-jad}}, \quad (1.3.2)$$

kde:

$$\hat{T}_{\text{jad}} = -\frac{\hbar}{2} \sum_{A=1}^{N_{\text{jad}}} \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 = \sum_{A=1}^{N_{\text{jad}}} \hat{T}_{\text{jad}}(A) \quad (1.3.3)$$

je operátor kinetickej energie jadier a m_A je hmotnosť A-teho jadra,

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 = \sum_{i=1}^N \hat{T}_e(i) \quad (1.3.4)$$

je operátor kinetickej energie elektrónov, kde m_e je hmotnosť elektrónu, $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg,

$$\hat{V}_{e-\text{jad}} = \sum_{A=1}^{N_j} \sum_{i=1}^N \frac{e^2 Z_A}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_A|} = \sum_{A=1}^{N_j} \sum_{i=1}^N \hat{V}_{e-\text{jad}}(i, A) \quad (1.3.5)$$

je operátor potenciálnej energie elektrónov v elektrickom poli jadier, kde e je elementárny elektrický náboj, $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C, ϵ_0 je permitivita vákua, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Fm⁻¹, $\vec{r}_i$ je poloha i-teho elektrónu a $\vec{R}_A$ je poloha A-teho jadra,

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \hat{V}_{e-e}(i, j) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \hat{V}_{e-e}(i, j) \quad (1.3.6)$$

je operátor coulombickej repulzie elektrónov,

$$\hat{V}_{\text{jad-jad}} = \sum_{A=1}^{N_j} \sum_{B=A+1}^{N_j} \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi \epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \sum_{A=1}^{N_j} \sum_{B=A+1}^{N_j} \hat{V}_{\text{jad-jad}}(A, B) = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{N_j} \sum_{B=1, A \neq B}^{N_j} \hat{V}_{\text{jad-jad}}(A, B) \quad (1.3.7)$$

je operátor coulombickej repulzie jadier.

Dosadením molekulového hamiltoniánu do Schrödingerovej rovnice

$$\hat{H}_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}} = E_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}} \quad (1.3.8)$$

je možné formálne vypočítať ľubovoľné energetické hladiny E_t a im prislúchajúce vlnové funkcie Ψ_t bez ohľadu na to, či sa jedná o energie, ktorých zdroj pôvodu je prevažne v pohyboch jadier alebo v pohyboch elektrónov. Priame riešenie tohto problému v súčasnej dobe nie je možné uskutočniť (okrem systémov s jedným elektrónom H, He⁺ alebo H₂⁺). Problém by sa zjednodušil po oddelení pohybov jadier od pohybov elektrónov. Keďže pohyby elektrónov sú rádovo 10² až 10³ krát rýchlejšie ako vibračné pohyby jadier a 10⁴ krát rýchlejšie ako rotačné pohyby molekuly, môžeme predpokladať, že pri zmene polohy jadier nedôjde k zmene elektrónového stavu molekuly, teda elektróny okamžite sledujú pohyby

jadier. Pomocou tohto predpokladu môžeme pohyby jadier separovať od pohybov elektrónov. Zjednodušený molekulový hamiltonián, ktorý popisuje pohyby elektrónov v poli konštantných súradníc jadier sa dá vyjadriť výrazom:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-jad} + \hat{V}_{e-e}, \quad (1.3.9)$$

a úplný hamiltonián má tvar:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H} + \hat{H}_{jad}, \text{ kde } \hat{H}_{jad} = \hat{T}_{jad} + \hat{V}_{jad-jad}. \quad (1.3.9)$$

Úplná vlnová funkcia molekuly Ψ_{tot} sa dá vyjadriť v tvare súčinu:

$$\Psi_{tot} = \Psi \Psi_{jad}, \quad (1.3.10)$$

kde Ψ je vlastná funkcia elektrónového operátora $\hat{H}$, ktorá obsahuje súradnice jadier ako parametre a Ψ_{jad} je funkcia súradníc jadier a môže sa rozložiť na dve rovnice:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tot} \Psi_{tot} &= E_{tot} \Psi_{tot} \\ (\hat{H}_{jad} + E) \Psi_{jad} &= E_{tot} \Psi_{jad}. \end{aligned} \quad (1.3.11)$$

Prvá z týchto rovníc popisuje pohyby elektrónov pri zvolených fixných súradniciach jadier. Druhá popisuje pohyby jadier. V uvedenej Bornovej-Oppenheimerovej aproximácii výraz pre celkovú energiu molekuly E_{tot} neobsahuje členy vyjadrujúce okamžitú interakciu medzi pohybmi elektrónov a pohybmi jadier [1,2,3].

1.4 Hartree-Fockové rovnice

Po separácii pohybu elektrónov a jadier sa hľadanie vlnovej funkcie elektrónov v molekule redukuje na riešenie Schrodingerovej rovnice s pevnými polohami jadier. Celková vlnová funkcia je funkcia súradníc každého elektrónu a súradnice jadier sa berú ako parametre. V najjednoduchšom prípade je elektrónový stav systému vyjadrený jedným Slaterovým determinantom. Predpokladáme, že jedoelektrónové spinorbitály tvoriace Slaterov determinant sú ortonormálne, teda platí [1]:

$$S_{ij}^{(\lambda)} = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda_i^* \lambda_j d\tau = \langle \lambda_i | \lambda_j \rangle = \delta_{ij} = S_{ji}^{(\lambda)} = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda_j^* \lambda_i d\tau = \langle \lambda_j | \lambda_i \rangle = \delta_{ji}. \quad (1.4.1)$$

Pri formulácii HF rovníc budeme vychádzať z výrazu pre elektrónový hamiltonián:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^{N_{jad}} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.4.2)$$

ktorý možno vyjadriť v tvare súčtu jedoelektrónových a dvojelektrónových operátorov:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N \hat{V}_{e-e}(i, j). \quad (1.4.3)$$

Člen elektrostatickej repulzie jadier sa pripočítava až na koniec z dôvodu nehybných súradníc

jadier [1,2,3]. Jednoelektrónový operátor $\hat{h}(i)$ obsahuje kinetický člen a jednoelektrónový coulombický člen priťahovania jadier elektrónmi:

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_{\text{jad}}} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (1.4.4)$$

Z dôvodu výskytu dvojčasticového člena pre vzájomnú repulziu elektrónov $\hat{V}_{e-e}(i, j)$ nie je Schrödingerová rovnica riešiteľná analyticky (v prípade dvoch a viacerých elektrónov). V HF metóde sa neskôr súčet dvojelektrónových operátorov „nahradí“ súčtom jednoelektrónových efektívnych operátorov $\hat{V}_{\text{ef}}(i)$ pre každý elektrón:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N \hat{V}_{e-e}(i, j) = \hat{V}_{\text{ef}}(i) \quad (1.4.5)$$

Týmto predpokladáme, že každý elektrón sa pohybuje v efektívnom elektrickom poli ostatných elektrónov a jadier. Po aplikácii variačného počtu dostávame explicitné rovnice pre efektívny elektrónový potenciál a ak predpokladáme ortonormalitu spinorbitálov dostávame výraz pre elektrónovú energiu [1,2]:

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii}^{(\lambda)} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij}^{(\lambda)} - K_{ij}^{(\lambda)}) = \sum_{i=1}^N \langle \lambda_i | \hat{h} | \lambda_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle \lambda_i \lambda_j | \lambda_i \lambda_j \rangle - \langle \lambda_i \lambda_j | \lambda_j \lambda_i \rangle) \quad (1.4.6)$$

kde

$$J_{ij}^{(\lambda)} = \langle \lambda_i \lambda_j | \lambda_i \lambda_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{(\sigma_1)} \int_{(\sigma_2)} \lambda_i^*(\vec{r}_1) \lambda_j^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \lambda_i(\vec{r}_1) \lambda_j(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 d\sigma_1 d\sigma_2 \quad (1.4.7)$$

$$K_{ij}^{(\lambda)} = \langle \lambda_i \lambda_j | \lambda_j \lambda_i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{(\sigma_1)} \int_{(\sigma_2)} \lambda_i^*(\vec{r}_1) \lambda_j^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \lambda_j(\vec{r}_1) \lambda_i(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 d\sigma_1 d\sigma_2 \quad (1.4.8)$$

Coulombický integrál $J_{ij}^{(\lambda)}$ a výmenný integrál $K_{ij}^{(\lambda)}$ sa rovnajú v prípade rovnosti indexov $i=j$. Coulombický člen $J_{ij}^{(\lambda)}$ predstavuje energiu elektrostatického odpudzovania dvojíc elektrónov a $K_{ij}^{(\lambda)}$ vyjadruje výmenné integrály (antisymetrickosť vlnovej funkcie).

Pri odvodení HF rovníc využívame podmienku pre extrém elektrónovej energie danej rovnicou (1.4.6). Súčasne musí byť splnená podmienka ortonormality molekulových orbitálov (1.4.1). Pri variácii energie s okrajovými podmienkami aplikujeme metódu Lagrangeových multiplikátorov. Hľadáme optimálne jednoelektrónové spinorbitály, ktoré vyplynú z extrému

pre funkcionál energie $\mathfrak{F}$, teda spinorbitály, pre ktoré je variácia funkcionálu rovná nule [1,2]

$$\delta \mathfrak{F} = \delta E_e - \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ji} \delta \langle \lambda_i | \lambda_j \rangle = 0, \quad (1.4.9)$$

kde

$$\delta E_e = \sum_{i=1}^N \delta \langle \lambda_i | \hat{h} | \lambda_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N (\delta \langle \lambda_i \lambda_j | \lambda_i \lambda_j \rangle - \delta \langle \lambda_i \lambda_j | \lambda_j \lambda_i \rangle) \quad (1.4.10)$$

a $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^*$ je hermitovská matica Lagrangeových multiplikátorov.

Po postupnej variácii všetkých výrazov (spinorbitálov) a ich sumácií dostávame výraz:

$$\{\hat{h}(\vec{r}_1, \sigma_1) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(\vec{r}_1, \sigma_1) - \hat{K}_j(\vec{r}_1, \sigma_1)]\} \lambda_i(\vec{r}_1, \sigma_1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji} \lambda_j(\vec{r}_1, \sigma_1) \quad i=1, \dots, N, \quad (1.4.11)$$

kde $\hat{J}_j$ a $\hat{K}_j$ je efektívny coulombický a výmenný operátor.

Pre túto rovnicu možno zaviesť vzťah pre jedoelektrónový Fockov operátor:

$$\hat{F}(\vec{r}_1) = \hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(\vec{r}_1) - \hat{K}_j(\vec{r}_1)]. \quad (1.4.12)$$

Podmienku extrémumu funkcionálu energie spĺňajú molekulové orbitály, pre ktoré platí:

$$\hat{F}(\vec{r}_1) \lambda_i(\vec{r}_1, \sigma_1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji} \lambda_j(\vec{r}_1, \sigma_1) \quad i=1, \dots, N. \quad (1.4.13)$$

Tento vzťah predstavuje sústavu N algebraických rovníc, pričom počet Lagrangeových multiplikátorov ε_{ji} je N^2 , teda všetky multiplikátory nie sú jednoznačne určené. Tento problém sa dá vyriešiť použitím unitárnej transformácie spinorbitálov $\{\lambda_i\}$ maticou $\mathbf{U}$, ktorou sa diagonalizuje pôvodná matica multiplikátorov:

$$\lambda_i' = \sum_{k=1}^N \lambda_k U_{ki}. \quad (1.4.14)$$

Potom sa dá rovnica (1.4.13) transformovať nasledovne:

$$\hat{F}'(\vec{r}_1) \lambda_i'(\vec{r}_1, \sigma_1) = \varepsilon_i' \lambda_i'(\vec{r}_1, \sigma_1) \quad i=1, \dots, N \quad (1.4.15)$$

a matica $\varepsilon' = \mathbf{U}^\dagger \varepsilon \mathbf{U}$ je diagonálna.

Rovnica (1.4.15) je vyjadrením Hartreeho-Fockových rovníc a nový Fockov operátor $\hat{F}'$ vytvorený transformáciou orbitálov je ekvivalentný predchádzajúcemu operátoru $\hat{F}$ [1].

1.5 MO-LCAO

Predpokladajme, že na každom atóme máme určitý súbor atómových orbitálov χ_μ , ktorých analytický tvar poznáme, a to angulárnu časť z analytického riešenia atómu vodíka a

tvár radiálnej časti sa dá vyjadriť pomocou gaussovských funkcií ($\exp(-\alpha r^2)$) alebo slaterovských funkcií ($\exp(-\alpha r)$) s rôznymi exponentami α [1,2]. Potom môžeme priestorovú časť jedoelektrónovej funkcie v molekule, teda molekulový orbitál Ψ_k , vyjadriť v tvare lineárnej kombinácie atómových orbitálov. Ide o rozvoj vlnovej funkcie do bázy iných funkcií v tom istom vektorovom priestore

$$\Psi_k = \sum_{\mu=1}^M \chi_{\mu} C_{\mu k} \quad k=1, \dots, N \quad (1.5.1)$$

Pre maticový zápis je potrebné určiť stĺpcovú alebo riadkovú konvenciu:

$$\Psi = \chi C \quad (1.5.2)$$

Rozmer matice rozvojových koeficientov je $N \times N$, kde N je rozmer použitej bázy funkcií. Použitie rozvoja s konečným počtom básových funkcií umožňuje získať presné riešenie iba asymptoticky, a to v limite $M \rightarrow \infty$, ktorá sa nazýva HF limita. V praxi sa využíva báza atómových funkcií konečného rozmeru. Báza atómových orbitálov gaussovho alebo slaterovho typu vo všeobecnosti nie je ortonormálna, medzi atómovými orbitálmi sú nenulové prekryvové integrály

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle, \quad (1.5.3)$$

tvoriace prekryvovú maticu $S = \{S_{\mu\nu}\}$. V rámci HF rovníc predpokladáme, že molekulové orbitály sú ortonormálne, teda:

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (1.5.4)$$

a maticový zápis ortonormality má tvar:

$$C^+ S C = I \quad (1.5.5)$$

Pri metóde MO-LCAO sa vlastné riešenie HF rovníc redukuje na nájdenie optimálnych rozvojových koeficientov $\{C_{\mu k}\}$, ktoré minimalizujú energiu molekuly.

Prístupy založené na HF rovniciach v MO-LCAO prístupe, v ktorých sa neuvažujú žiadne zjednodušenie, sa radia medzi metódy *ab-initio*. Pri *ab-initio* výpočtoch sa používajú len základné fyzikálne konštanty, do výpočtu nevstupujú žiadne empirické parametre.

Výpočet koeficientov LCAO pre systémy s uzavretými elektrónovými hladinami, teda pre systémy s párnym počtom elektrónov, je podobný metóde HF. Pomocou celkovej energie vyjadrenej cez LCAO rozvoj sa dajú odvodiť Roothanove rovnice (pre stručnosť sa neudáva kompletne odvodenie) v nasledovnom tvare [2]:

$$\sum_{\nu=1}^M F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \sum_{\nu=1}^M S_{\mu\nu} \sum_{j=1}^n C_{\nu j} \epsilon_{ji} \quad i=1, n; \quad \mu=1, M \quad (1.5.6)$$

a maticový zápis týchto rovníc má tvar:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (1.5.7)$$

kde $\boldsymbol{\varepsilon}$ je matica lagrangeových multiplikátorov. Ako pri HF rovniciach, aj v tomto prípade je možné nájsť unitárnu maticu, ktorá transformuje molekulové orbitály tak, že v priestore nových atómových orbitálov bude matica lagrangeových multiplikátorov $\boldsymbol{\varepsilon}$ diagonálna a jej diagonálne prvky reprezentujú orbitálne energie. Tento pseudocharakteristický problém s prekryvovou maticou $\mathbf{S}$ sa dá previesť na charakteristický problém. Ak je matica $\mathbf{S}$ nesingulárna, je možné k nej nájsť matice $\mathbf{S}^{1/2}$ a $\mathbf{S}^{-1/2}$ a uskutočniť nasledujúce operácie:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad \mathbf{FC} = \mathbf{S}^{1/2}\mathbf{S}^{1/2}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{FC} = \mathbf{S}^{1/2}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{FS}^{-1/2}\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{C} = \mathbf{S}^{1/2}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \Rightarrow \tilde{\mathbf{F}}\tilde{\mathbf{C}} = \tilde{\mathbf{C}}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.5.8)$$

teda vznikol bežný charakteristický problém.

V prípade systémov s otvorenými hladinami existujú dva prístupy. V prvom prístupe sú elektróny rozdelené na dva súbory, na spárené a nespárené elektróny, pričom spárené elektróny obsadzujú rovnaké priestorové molekulové orbitály ako v prípade systémov s uzavretými hladinami. Táto metóda sa nazýva HF metóda s obmedzením pre systémy s otvorenými elektrónovými hladinami, ROHF. Druhá metóda sa nazýva HF metóda bez obmedzenia, UHF, a v tomto prístupe elektróny s rôznymi spinmi, teda α a β elektróny obsadzujú rôzne priestorové orbitály. Podobným spôsobom ako pre systémy s uzavretými hladinami, je možné odvodiť spriahnuté maticové rovnice, ktoré sa ale pre stručnosť neodvádzajú a ktorých riešením sú optimálne priestorové molekulové orbitály pre obidva spiny a pre ich orbitálne energie [2]:

$$\mathbf{F}^{\alpha}\mathbf{C}^{\alpha} = \mathbf{SC}^{\alpha}\boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha} \quad \mathbf{F}^{\beta}\mathbf{C}^{\beta} = \mathbf{SC}^{\beta}\boldsymbol{\varepsilon}^{\beta}. \quad (1.5.9)$$

1.6 DFT

Metóda DFT je založená na tom, že všetky vlastnosti základného stavu kvantovaného systému je možné získať z elektrónovej hustoty[2]:

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2, \quad (1.6.1)$$

teda nie je potrebné poznať komplexnú vlnovú funkciu systému. Elektrónová hustota základného stavu $\rho(\mathbf{r})$ minimalizuje Kohnov-Shamov potenciál, ktorý je formálne analogický s Hartree-Fockovou energiou (1.4.6):

$$E_{\text{KS}}[\rho] = 2 \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (1.6.2)$$

kde $E_{\text{xc}}[\rho]$ je výmenno-korelačný funkcionál. Pokiaľ je presne známy výmenno-korelačný

funkcionál, KS rovnice poskytujú exaktnú elektrónovú hustotu.

Pokiaľ máme N-elektrónový systém, môžeme ho popísať hamiltoniánom:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (1.6.3)$$

kde $\hat{T}$ je operátor kinetickej energie, $\hat{V}_{ee}$ je operátor medzielektrónovej interakcie a $\hat{V}_{ext}$ je externý potenciál.

P. Hohenberg a W. Kohn sformulovali dve teorémy, ktoré sú základ metódy funkcionálu hustoty. Prvá teoréma ukazuje, že externý potenciál $\hat{V}_{ext}$ je až na elementárnu aditívnu konštantu jednoznačne definovaný elektrónovou hustotou. Pomocou tejto teorémy sa dá definovať univerzálny funkcionál elektrónovej hustoty v tvare:

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{NC}[\rho], \quad (1.6.4)$$

kde $E_{NC}[\rho]$ je neklasická medzielektrónová interakcia, $J[\rho]$ je klasická coulombická energia a $T[\rho]$ je kinetická energia. Druhá teoréma hovorí, že pre skúšobnú hustotu $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, ktorá spĺňa podmienky $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ a $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, kde N je počet elektrónov, vždy platí $E_0 \leq E_V(\tilde{\rho})$, kde E_V je energia funkcionálu hustoty v externom potenciáli V . Variačný princíp $E_0 = \min_{\tilde{\rho}} \{E_V[\tilde{\rho}]\}$ platí iba pre V -reprezentovateľné elektrónové hustoty, teda pre elektrónové hustoty so zodpovedajúcim potenciálom. Pomocou HK teorém je teda možné vypočítať elektrónovú hustotu základného stavu systému N neinteragujúcich elektrónov.

Pokiaľ máme N interagujúcich elektrónov v externom potenciáli $\hat{V}_0$, popísaných hamiltoniánom $\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s$, dá sa funkcionál energie vyjadriť v tvare [2]:

$$E_{V_0} = T_s[\rho] + \int \hat{V}_0(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1.6.5)$$

kde výmenno-korelačný potenciál má tvar:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_{NC}[\rho]. \quad (1.6.6)$$

Zodpovedajúci potenciál $V_{xc}[\rho](\mathbf{r})$ sa vyjadruje ako derivácia funkcionálu (1.6.6). Ak je optimálna elektrónová hustota neinteragujúcich častíc ρ_0 V -reprezentovateľná, môžeme pomocou nej definovať potenciál $\hat{V}_s$ a z neho sa dá odvodiť definícia KS potenciálu:

$$\hat{V}_s(\mathbf{r}) = \hat{V}_0(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho_0](\mathbf{r}). \quad (1.6.7)$$

V rámci LDA sa výmenno-korelačný funkcionál aproximuje vzťahom:

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon[\rho] d\mathbf{r}, \quad (1.6.8)$$

kde $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = f(\rho(\mathbf{r}))$ je funkcia elektrónovej hustoty a LDA potenciál má potom tvar:

$$\hat{V}_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.6.9)$$

LDA približenie ukazuje, že hustota energie v každom bode priestoru sa rovná lokálnej hustote homogénneho elektrónového plynu.

V praxi sa využívajú približenia, ktoré idú za rámec LDA. V nich sa predpokladá, že E_{XC} môže v danom bode závisieť od hustoty, ako aj od gradientu hustoty. Medzi gradientove korekcie patrí výmenný funkcionál typu Becke, korelačné funkcionály Perdewa a korelačný funkcionál typu LYP a pod.[2]

V dnešnej dobe sú však najčastejšie využívané tzv. hybridné funkcionály, ako B3LYP a PBE0 funkcionál. Pričom hybridné funkcionály obsahujú určitú váhu výmennej interakcie z HF rovníc. B3LYP funkcionál je zložený z piatich funkcionálov a má tvar:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LDA}, \quad (1.6.10)$$

kde E_X^{LDA} je výmenný funkcionál v rámci LDA, E_X^{HF} je výmenný funkcionál HF, E_X^{B88} je Beckeho výmenný funkcionál, E_C^{LYP} je korelačný funkcionál typu LYP a E_C^{LDA} je korelačný funkcionál LDA [2]. Hodnoty parametrov a, b, c predstavujú ich percentuálne zastúpenie v celkovom funkcionáli, sú optimalizované aby minimalizovali štatistickú chybu zvolenej sady molekúl a majú hodnoty: a = 0,20; b = 0,72 a c = 0,81. PBE0 funkcionál má nasledovný tvar:

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + 0,25(E_X^{HF} - E_X^{PBE}), \quad (1.6.11)$$

kde E_{XC}^{PBE} je výmenno-korelačný funkcionál Perdewa a E_X^{PBE} je výmenný funkcionál Perdewa, pričom tento funkcionál obsahuje zvolený parameter 0,25, ktorý nebol fitovaný na žiadne experimentálne údaje [2].

1.7 Mullikenova populačná analýza

Výsledok MO-LCAO výpočtov je matica koeficientov LCAO, ktorá transformuje bázu atómových orbitálov na kanonické ortonormálne molekulové orbitály. R. Mulliken navrhol kvantitatívnu populačnú analýzu s nasledovnými členmi [2,3]:

čistá orbitálna populácia: $n_{i_A} = P_{i_A i_A}$

čistá atómová populácia: $n_A = \sum_{i_A} n_{i_A}$

čistý atómový náboj: $q'_A = Z_A - n_A$

medziorbitálová prekryvová populácia: $n_{i_A j_B} = 2P_{i_A j_B} S_{i_A j_B}$

medziatómová prekryvová populácia: $n_{AB} = \sum_{i_A} \sum_{j_B} n_{i_A j_B}$

hrubá orbitálna populácia: $N_{i_A} = n_{i_A} + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \sum_{j_B} n_{i_A j_B} = P_{i_A i_A} + \sum_{B \neq A} \sum_{j_B} P_{i_A j_B} S_{i_A j_B}$

hrubá atómová populácia: $N_A = \sum_{i_A} N_{i_A}$

hrubý atómový náboj: $q_A = Z_A - N_A$, (1.7.1)

kde S_{ij} sú prvky prekryvovej matice a P_{ij} je matica väzbových poriadkov, kde súčet prebieha cez obsadené molekulové orbitály:

$$P_{ij} = 2 \sum_v^{OCC} C_{vi} C_{vj}, \quad (1.7.2)$$

v prípade systémov s otvorenými hladinami sa definuje osobitne pre α a β spiny:

$$P_{ij}^\alpha = 2 \sum_v^{OCC(\alpha)} C_{vi}^\alpha C_{vj}^\alpha, P_{ij}^\beta = 2 \sum_v^{OCC(\beta)} C_{vi}^\beta C_{vj}^\beta. \quad (1.7.3)$$

Nedostatok Mullikenovej populačnej analýzy je v tom, že niekedy sú orbitálne populácie väčšie ako 2, alebo sa vyskytujú záporné prekryvové populácie. Kritický bod je definícia hrubej orbitálnej populácie, kde sa prekryvová populácia prisudzuje obidvom centráram rovnakým dielom. V tomto prípade sa na kvantitatívnu analýzu využívajú alternatívne populačné analýzy, založené na iných kritériách delenia molekulového priestoru na atómové oblasti [2,3].

1.8 Metóda AIM

Pri metóde AIM sa molekula rozčlení na jednotlivé atómy, pričom je založená na numerickej analýze elektrónovej hustoty.

Táto metóda na HF a DFT úrovniach výpočtu vychádza z jednoelektrónovej matice hustoty[4]:

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \int d\tau \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2', \dots, \mathbf{x}_N'), \quad (1.8.1)$$

ktorá zachováva informáciu o súradniciach elektrónu z priamej aj konjugovanej vlnovej funkcie. Funkcia sa dá separovať na prirodzené orbitály, pričom obsadzovacie čísla λ_i nadobúdajú hodnoty v intervale (0,1):

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i^N \lambda_i \eta_i^*(\mathbf{r}) \eta_i(\mathbf{r}'). \quad (1.8.2)$$

Nábojová hustota je definovaná ako diagonálny element jednoelektrónovej matice hustoty:

$$\rho(\mathbf{r}) = \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \sum_i^N \lambda_i |\eta_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.8.3)$$

V priestore, na mieste kde je gradient nábojovej hustoty nulový, vykazuje nábojová hustota kritické body, teda minimá, maximá alebo sedlové body. Pričom pre hranicu medzi dvoma atómami platí, že je daná nulovým tokom gradientu hustoty plochou. Hessián nábojovej

hustoty ρ , teda matica druhých derivácií, je reálna symetrická matica, po diagonalizácii má rozmer 3×3 a dáva tri reálne vlastné hodnoty, ktoré môžu byť kladné, záporné alebo nulové.

Všetky kritické body nábojovej hustoty je možné klasifikovať párom (ω, σ) , kde ω vyjadruje rád kritického bodu, teda počet nenulových vlastných hodnôt hessiánu a σ označuje signatúru kritického bodu, teda súčet znamienok vlastných hodnôt.

Pre kritické body hodnoty 3 sú štyri možnosti kritických párov (ω, σ) :

$(-3, 3)$ - všetky zakrivenia sú záporné a nábojová hustota ρ má lokálne maximum na $\mathbf{r}$.

$(3, -1)$ - dve zakrivenia sú záporné a ρ má maximum na $\mathbf{r}$ v rovine definovanej dvoma hlavnými poloosami a súčasne má ρ minimum pozdĺž tretej osi kolmej na rovinu,

$(3, +1)$ - dve zakrivenia sú kladné a ρ vykazuje minimum na $\mathbf{r}$ v rovine definovanej dvoma poloosami, a zároveň má ρ maximum na tretej poloosi kolmej na rovinu,

$(3, +3)$ - všetky zakrivenia sú kladné a ρ má lokálne maximum na $\mathbf{r}$ [4].

1.9 Vibračné prechody

Pri skúmaní dvojatómovej molekuly sa dá jej vibračné správanie aproximovať harmonickým oscilátorom. Energia harmonického oscilátora je v tvare [5]:

$$E_n = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n + \frac{1}{2}\right) = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu, \quad (1.9.1)$$

kde n je nula alebo celé kladné číslo a výraz $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ má význam frekvencie ν . Z toho je

zrejmé, že vibrujúca molekula nadobúda energiu $\frac{1}{2} h \nu$, $\frac{3}{2} h \nu$, $\frac{5}{2} h \nu, \dots$. Dovoľené prechody medzi stavmi sú len tie, ktorých kvantové číslo sa líši o 1, teda vzdialenosť hladín energie, medzi ktorými môže nastať prechod, je konštantná. Základná veličina pre výpočet intenzity prechodu je tranzitný moment. Pri vibrácii molekuly sa mení dipólový moment μ dvojatómovej molekuly, ktorý sa dá vyjadriť pomocou Taylorového rozvoja:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 q, \quad (1.9.2)$$

kde μ_0 predstavuje permanentný dipólový moment a q je koordináta, podľa ktorej nastáva vibrácia. Potom sa pravdepodobnosť excitácie zo stavu i do stavu j dá vyjadriť v tvare:

$$Q_{i \rightarrow j} = \int \Psi_i^* \left[\mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 q \right] \Psi_j dq = \int \Psi_i^* \mu_0 \Psi_j dq + \int \Psi_i^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 q \Psi_j dq. \quad (1.9.3)$$

Keďže μ_0 je konštanta a Ψ_i a Ψ_j sú ortogonálne, je nutnou podmienkou dovoľenosti prechodu nenulová zmena dipólového momentu. V prípade, že vibrácie v reálnych molekulách sú

skutočne harmonické, každému charakteristickému vibračnému pohybu prislúcha práve jeden pás spektra. V skutočnosti sa vedľa týchto fundamentálnych pásov vyskytujú ďalšie pásy s menšou intezitou a vyššou frekvenciou, tzv. vyššie harmonické prechody. Teda sú dovolené aj niektoré prechody, v ktorých nie je zmena vibračného kvantového čísla rovná ± 1 .

Frekvenciu fundamentálnych a vyšších harmonických vibrácií pre dvojatómovú molekulu je možné vypočítať zo vzťahu pre vlastné hodnoty:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) hc \omega_r - \left(n + \frac{1}{2}\right) hc \omega_r X + E', \quad (1.9.4)$$

kde ω_r predstavuje rovnovážnu frekvenciu dvojatómovej molekuly, X je konštanta anharmonicity a E' je energia vyšších členov.

V prípade molekuly, ktorá obsahuje N atómov sa fundamentálne frekvencie $\tilde{\nu}$ počítajú podľa vzťahu:

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2, \quad (1.9.5)$$

kde λ sa získa z rovnice:

$$\begin{vmatrix} \sum G_{1i} F_{i1} - \lambda & \sum G_{1i} F_{i2} & \cdots & \sum G_{1i} F_{in} \\ \sum G_{2i} F_{i1} & \sum G_{2i} F_{i2} - \lambda & \cdots & \sum G_{2i} F_{in} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum G_{ni} F_{i1} & \sum G_{ni} F_{i2} & \cdots & \sum G_{ni} F_{in} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (1.9.6)$$

Sumácie sa týkajú vnútorných indexov, F_{ij} a G_{ij} sú elementy matice potenciálnej a kinetickej energie $\mathbf{F}$ a $\mathbf{G}$ jadrových pohybov:

$$\mathbf{F} = \mathbf{U} \mathbf{f} \mathbf{U}^T \quad \mathbf{G} = \mathbf{U} \mathbf{g} \mathbf{U}^T, \quad (1.9.7)$$

kde $\mathbf{U}$ je matica koeficientov symetrických koordinát, $\mathbf{U}^T$ je trasponovaná matica $\mathbf{U}$, $\mathbf{f}$ je matica silových konštánt a $\mathbf{g}$ je matica, ktorej elementy zahŕňajú kinetickú energiu. Matica $\mathbf{U}$ je unitárna, teda vyčíslenie elementov matíc $\mathbf{F}$ a $\mathbf{G}$ nie je obtiažne. Diagonálne elementy matice $\mathbf{f}$ sú silové konštanty väzieb a uhlov v molekule a nediagonálne sú tzv. interakčné konštanty [5].

1.10 Elektrónové prechody

Prechody medzi rôznymi elektrónovými stavmi v molekule vedú k absorpcii alebo emisii žiarenia v infračervenej, viditeľnej alebo ultrafialovej oblasti elektromagnetického spektra. Elektrónové prechody sú poväčšine sprevádzané prechodmi medzi rôznymi vibračnými a rotačnými stavmi molekúl. Rozdiel medzi energetickými hladinami rôznych elektrónových stavov je väčší ako medzi vibračnými hladinami a rotačnými stavmi, elektrónový prechod z jedného elektrónového stavu do druhého je sprevádzaný prechodmi

medzi týmito stavmi, preto sú elektrónové spektrá zložené z veľkého množstva čiar a vytvárajú jeden široký elektrónový pás.

O teoretickej dovoľnosti prechodu rozhoduje hodnota tranzitného momentu $Q_{i \rightarrow j}$ [5]:

$$Q_{i \rightarrow j} = \int \Psi_{i \rightarrow j}^* \mu \Psi_0 d\tau, \quad (1.9.8)$$

kde $\Psi_{i \rightarrow j}$ a Ψ_0 je vlnová funkcia excitovaného a základného stavu a μ je dipólový moment.

Smer tranzitného momentu predstavuje smer polarizácie elektrónového prechodu $i \rightarrow j$. Pre porovnanie teórie s experimentom sa zavádza sila oscilátora, ktorá je priamo úmerná štvorcu tranzitného momentu:

$$f_{i \rightarrow j} = 1,085 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu} \left(\frac{|Q_{i \rightarrow j}|}{e} \right)^2, \quad (1.9.9)$$

kde $\tilde{\nu}$ je frekvencia absorpčného maxima v cm^{-1} a výraz Q/e je v nm.

Pri excitácii zo základného do excitovaného elektrónového stavu môžu nastať štyri možnosti. Prvá možnosť je, že sa elektrónový prechod uskutoční do vyššieho elektrónového stabilného stavu. Pri elektrónovom prechode do vyššieho nestabilného stavu môže dôjsť k disociácii molekuly. K vibračnej disociácii molekuly môže dôjsť pri prechode do stabilného elektrónového stavu, ale veľmi vysokého vibračného stavu. Štvrtá možnosť je, že elektrónový prechod spôsobí ionizáciu molekuly.

Proces excitácie sa dá popísať viacerými spôsobmi, okrem iných, je možné použiť metódy TD HF, CIS alebo TD DFT [6]. Metóda CIS je najzákladnejšia dostupná metóda, elektrónovú excitáciu považuje za lineárnu kombináciu jednotlivých excitovaných determinantov s minimálnou energiou. Táto metóda nepočíta s elektrónovou koreláciou, teda pri výpočtoch môže kvalitatívne zlyhať. Metóda TD HF vníma elektrónovú excitáciu ako poruchu. Je odvodená z metódy lineárnej odozvy. Kombinuje metódu CIS s nediagonálnymi členmi HF vlnovej funkcie. Táto metóda je presnejšia a na výpočet vhodnejšia ako metóda CIS. Metóda TD DFT sa namiesto HF vlnovej funkcie odvoláva na metódu DFT, pričom zahŕňa elektrónovú koreláciu v rámci výmenno-korelačného člena (E_{xc}).

2. RELATIVISTICKÁ KVANTOVÁ MECHANIKA

2.1 Diracov Hamiltonián

V nerelativistickej teórii má kinetická energia tvar [7] :

$$T = \frac{p^2}{2m} . \quad (2.1.1)$$

V špeciálnej teórii relativity je energia voľnej častice, ktorá pozostáva z kinetickej a pokojovej energie, daná vzťahom:

$$T^2 = m_0^2 c^4 + c^2 p^2 , \quad (2.1.2)$$

kde c je rýchlosť svetla, p je hybnosť častice a m_0 je pokojová hmotnosť častice. Ak do tohto výrazu dosadíme výraz pre operátor hybnosti, získame:

$$T^2 = m_0^2 c^4 - c^2 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) . \quad (2.1.3)$$

Použitie tohto výrazu v Schrödingerovej rovnici nie je úplne jednoznačné. Napr., Klein a Gordon (KG) umocnili celú Schrödingerovú rovnicu na druhú:

$$\hat{T}^2 \Psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi . \quad (2.1.4)$$

Vo formulácii KG hamiltoniánu sa zistili početné nedostatky, v prípade častíc s poločíselným spinom.

P. A. M. Dirac vyjadril relativistický hamiltonián v linearizovanom tvare:

$$\hat{T} = c.(\boldsymbol{\beta} mc + \boldsymbol{\alpha}_x p_x + \boldsymbol{\alpha}_y p_y + \boldsymbol{\alpha}_z p_z) = c.(\boldsymbol{\beta} mc + \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{p}) . \quad (2.1.5)$$

$\boldsymbol{\alpha}$ a $\boldsymbol{\beta}$ sú matice rozmeru 4×4 a sú zvolené tak, aby po umocnení výrazu (2.1.5) ostala v platnosti rovnica (2.1.2), čiže:

$$\hat{T}^2 = m^2 c^2 + c^2 \hat{p}^2 = (c.(\boldsymbol{\beta} mc + \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{p}))^2 = c^2.(\boldsymbol{\beta} mc + \boldsymbol{\alpha}_x p_x + \boldsymbol{\alpha}_y p_y + \boldsymbol{\alpha}_z p_z)^2 . \quad (2.1.6)$$

Po dosadení hamiltoniánu v tvare (2.1.5) do Schrödingerovej rovnice, získame Diracovú rovnicu pre voľnú časticu:

$$c.(\boldsymbol{\beta} mc + \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{p}) \Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi . \quad (2.1.7)$$

Riešenie Ψ tejto rovnice sú štvorkomponentné vektory:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \text{ a } \Psi^* = (\Psi_1^* \quad \Psi_2^* \quad \Psi_3^* \quad \Psi_4^*) , \quad (2.1.8)$$

kde Ψ_i , $i=1,2,3,4$ sú skalárne funkcie a vlastné hodnoty z riešenia vlnovej funkcie majú tvar:

$$E = \pm c \sqrt{(m^2 c^2 + p^2)} = \pm E_p . \quad (2.1.9)$$

V prípade, že riešenie patrí do kladnej energetickej časti, dva zo štyroch komponentov vlnovej funkcie oveľa viac prispievajú k elektrónovej hustote a vlnovej funkcií a zvyšné dva komponenty sú viacmenej zanedbateľné. To sa dá vyjadriť pomocou L a S komponentov:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_S \end{pmatrix} , \quad (2.1.10)$$

pričom medzi L a S komponentmi pre voľný elektrón je vzťah:

$$\Psi_S = \frac{1}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \Psi_L . \quad (2.1.11)$$

Diracov hamiltonián presne definuje relativistický operátor kinetickej energie voľnej častice. V Diracovom-Coulombovom hamiltoniáne (DCH) sa predpokladá platnosť Coulombovho zákona pre opis interakcie nabitých častíc:

$$V_{xy} = \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{q_x q_y e^2}{r_{xy}} , \quad (2.1.12)$$

kde q_x, q_y je celočíselný náboj častice. Viacelektrónový DCH sa dá zapísať ako suma jedno a dvojelektrónových operátorov:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_D(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \hat{g}(i, j) , \quad (2.1.13)$$

kde $\hat{g}(i, j)$ predstavuje interakciu medzi elektrónmi. Jedno elektrónový operátor má tvar [7]:

$$\hat{H}_D(i) = (\boldsymbol{\beta} mc^2 + c \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \hat{\mathbf{p}}_i - mc^2 \mathbf{1}) + V_{iA}(r_{iA}) . \quad (2.1.14)$$

2.2 DKH

Skalárny DKH hamiltonián je známa kvázirelativistická aproximácia DCH [4]. Pri DKH prístupe sa DCH delí na párny (označenie E, z angl. even) a nepárny (označenie O, z angl. odd) blok, pričom párne matice E nespájajú maticové elementy L a S a komutujú s maticou β a nepárne matice O spájajú maticové elementy L a S a antikomutujú s maticou β . Hlavný princíp DKH hamiltoniánu spočíva v blokovej diagonalizácii Diracovho-Coulombovho hamiltoniánu tým, že sa nepárne bloky zrušia, oddelia sa L a S komponenty, postupnosťou unitárnych transformácií:

$$\hat{H}^{DKH} = U \hat{H}_D U^+ = \dots U_2 U_1 U_0 \hat{H}_D U_0^+ U_1^+ U_2^+ \dots = \begin{pmatrix} h_+ & 0 \\ 0 & h_- \end{pmatrix} , \quad (2.2.1)$$

kde

$$U = \dots U_2 U_1 U_0 . \quad (2.2.2)$$

U_0 je tzv. Foldyho-Wouthuysenová transformácia voľnej častice (FW0), ktorá úplne rozdeľuje len DCH voľnej častice:

$$U_0 = A_p(1 + \beta R_p) \quad \text{a} \quad U_0^+ = A_p(1 + R_p \beta), \quad (2.2.3)$$

kde

$$A_p = \sqrt{\frac{E_p + mc^2}{2E_p}}, \quad R_p = \frac{c \alpha \cdot \hat{p}}{E_p + mc^2} = \alpha \cdot \hat{p}, \quad E_p = c \sqrt{p^2 + m^2 c^2}. \quad (2.2.4)$$

U_0 sa dá zapísať aj pomocou dvoch matíc sigma:

$$U_0 = A_p \begin{pmatrix} 1 & \sigma \cdot \hat{p} \\ -\sigma \cdot \hat{p} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.2.5)$$

Transformovaný Diracov-Coulombov hamiltonián $\hat{H}_1$ pomocou FW0 (2.3.3) má tvar:

$$\hat{H}_1 = U_0 \hat{H}_D U_0^+ = E_0 + E_1 + O_1, \quad (2.2.6)$$

kde

$$E_0 = \beta E_p - mc^2, \quad E_1 = A_p V A_p + A_p R_p V R_p A_p, \quad O_1 = A_p \beta [R_p, V] A_p. \quad (2.2.7)$$

Operátor $\hat{H}_1$ vyjadrený pomocou sigma matíc:

$$\hat{H}_1 = \begin{pmatrix} E_p - mc^2 + A_p V A_p + A_p \sigma \cdot \hat{p} V \sigma \cdot \hat{p} A_p & A_p [\sigma \cdot \hat{p}, V] A_p \\ -A_p [\sigma \cdot \hat{p}, V] A_p & -E_p - mc^2 + A_p V A_p + A_p \sigma \cdot \hat{p} V \sigma \cdot \hat{p} A_p \end{pmatrix}. \quad (2.2.8)$$

Po FW0 transformácií sa aplikuje prvá DK transformácia:

$$\hat{H}_2 = U_1 \hat{H}_1 U_1^+ = U_1 (E_0 + E_1 + O_1) U_1^+, \quad (2.2.9)$$

kde $U_1 = f(W_1)$ a W_1 je nepárny a antihermitovský maticový operátor: $W_1^+ = -W_1$.

Unitárne matice môžu byť vyjadrené pomocou rôznych parametrizácií, napríklad pomocou odmocniny, exponenciálnej funkcie a ďalších, všeobecný tvar je nasledovný:

$$U_i = a_{i,0} 1 + a_{i,1} W_i + a_{i,2} W_i^2 + \dots, \quad (2.2.10)$$

pričom musí byť splnená podmienka: $U_i U_i^+ = U_i^+ U_i = 1$ a koeficienty majú tvar:

$$a_{i,0} = \pm 1, \quad a_{i,2} = \frac{1}{2} a_{i,0} a_{i,1}^2, \quad a_{i,4} = a_{i,0} (a_{i,1} a_{i,3} - \frac{1}{8} a_{i,1}^4), \dots, \quad (2.2.11)$$

Originálna formulácia DK transformácie je $U_1 = \sqrt{(1 + W_1^2)} + W_1$. Odmocnina $\sqrt{(1 + W_1^2)}$ sa dá rozviesť pomocou Taylorovho radu a potom U_1 a U_1^+ majú nasledovný tvar:

$$U_1 = 1 + W_1 + \frac{1}{2} W_1^2 + \dots \quad \text{a} \quad U_1^+ = 1 - W_1 + \frac{1}{2} W_1^2 + \dots \quad (2.2.12)$$

Hamiltonián druhého rádu je v tvare:

$$\begin{aligned}\hat{H}_2 &= U_1 \hat{H}_1 U_1^\dagger = (1 + W_1 + \frac{1}{2} W_1^2 + \dots)(E_0 + E_1 + O_1)(1 - W_1 + \frac{1}{2} W_1^2 + \dots) = \\ &= E_0 + E_1 + O_1 + [W_1, \beta E_p] + [W_1, E_1] + [W_1, O_1] - W_1 \beta E_p W_1 + \frac{1}{2} W_1^2 \beta E_p + \frac{1}{2} \beta E_p W_1^2\end{aligned}\quad (2.2.13).$$

Základným princípom DK transformácie je odstránenie nepárnych členov O_i aplikovaním DK transformácie i -tého rádu. V prípade prvej DK transformácie sa člen O_1 vynuluje nájdením vhodného tvaru maticového operátora W_1 , ktorý sa získa riešením operátorovej rovnice:

$$O_1 + [W_1, \beta E_p] = 0 \quad \text{alebo} \quad [\beta E_p, W_1] = O_1. \quad (2.2.15)$$

Operátor W_1 je potrebný na výpočet posledných štyroch členov vo výraze (2.2.13). Douglas a Kroll definovali tvar operátora W_1 nasledovne [5]:

$$W_1 = W_1(i, j) = \beta \frac{O_1(i, j)}{E_{p,i} + E_{p,i}}. \quad (2.2.16)$$

2.3 IOTC

Pomocou IOTC hamiltoniánu sa dajú exaktne oddeliť L a S komponenty DCH [8]. Podstata IOTC prístupu je podobná ako v prípade DK transformácie, teda bloková diagonalizácia Diracovho-Coulombovho hamiltoniánu. V prvom kroku sa používa FW0 transformácia U_0 , potom nasleduje druhá transformácia maticou U_1 , ktorá je v podstate exaktná Foldy-Wouthuysenová transformácia:

$$U_1 = \begin{pmatrix} (1 + R^+ R)^{\frac{-1}{2}} & (1 + R^+ R)^{\frac{-1}{2}} R^+ \\ -(1 + R R^+)^{\frac{-1}{2}} R & (1 + R R^+)^{\frac{-1}{2}} \end{pmatrix}. \quad (2.3.1)$$

Nájdenie matice R , ktorá vynuluje nediagonálne elementy transformovaného DCH pomocou FW0 vedie k IOTC hamiltoniánu, kde je matica R obsiahnutá v bloku h_+ :

$$H^{\text{IOTC}} = U_1^\dagger U_0^\dagger \hat{H}_D U_0 U_1 = \begin{pmatrix} h_+ & 0 \\ 0 & h_- \end{pmatrix}. \quad (2.3.2)$$

Prvý krok IOTC prístupu navrhnutý Baryszovou a Sadlejom je FW0 transformácia. Baryszová a Sadlej zaviedli nasledovnú notáciu pre U_0 :

$$U_0 = \begin{pmatrix} A & \alpha AB \\ \alpha AB & -A \end{pmatrix}, \quad (2.3.3)$$

kde

$$A_p = A, \quad \sigma \cdot \hat{p} = \alpha B = \alpha b \sigma \cdot \hat{p} = \alpha \frac{1}{e_p + 1} \sigma \cdot \hat{p}, \quad E_p = c^2 e_p, \quad (2.3.4)$$

c je rýchlosť svetla a $\alpha = \frac{1}{c}$.

DCH hamiltonián transformovaný pomocou FW0, s použitím U_0 má tvar:

$$\hat{H}_1 = \begin{pmatrix} T_p + A(V + \alpha^2 BVB)A & \alpha A[V, B]A \\ \alpha A[B, V]A & -T_p - 2\alpha^{-2} + A(V + \alpha^2 BVB)A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.3.5)$$

Baryszová a Sadlej predstavili nasledujúcu notáciu pre maticu U_1 :

$$U_1 = \begin{pmatrix} \Omega_+ & R_- \Omega_- \\ R_+ \Omega_+ & \Omega_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_+ & -R_+^+ \Omega_- \\ R_+ \Omega_+ & \Omega_- \end{pmatrix}, \quad (2.3.6)$$

kde $R_- = -R_+^+$. Normalizačné faktory majú tvar:

$$\Omega_+ = (1 + R_+^+ R_+)^{-\frac{1}{2}}, \quad \Omega_- = -(1 + R_-^+ R_-)^{-\frac{1}{2}} = -(1 + R_+^+ R_+)^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.3.8)$$

Potom štyri komponenty IOTC hamiltoniánu sú:

$$\begin{aligned} H_{\text{IOTC}}(1,1) &= \Omega_+ H_{11} \Omega_+ + \Omega_+ R_+^+ H_{21} \Omega_+ + \Omega_+ H_{12} R_+ \Omega_+ + \Omega_+ R_+^+ H_{22} R_+ \Omega_+ = h_+ \\ H_{\text{IOTC}}(1,2) &= -\Omega_+ H_{11} R_+^+ \Omega_- - \Omega_+ R_+^+ H_{21} R_+^+ \Omega_- + \Omega_+ H_{12} \Omega_- + \Omega_+ R_+^+ H_{22} \Omega_- = 0 \\ H_{\text{IOTC}}(2,1) &= -\Omega_- R_+ H_{11} \Omega_+ + \Omega_- H_{21} \Omega_+ - \Omega_- R_+ H_{12} R_+ \Omega_+ + \Omega_- H_{22} R_+ \Omega_+ = 0 \\ H_{\text{IOTC}}(2,2) &= \Omega_- R_+ H_{11} R_+^+ \Omega_- - \Omega_- H_{21} R_+^+ \Omega_- - \Omega_- R_+ H_{12} \Omega_- + \Omega_- H_{22} \Omega_- = h_- \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

Aby bol hamiltonián blokovo diagonálny, musia byť elementy $H_{\text{IOTC}}(2,1)$ a $H_{\text{IOTC}}(1,2)$ rovné nule. Na nájdenie R_+ , ktoré sa bude odteraz označovať R , treba vyriešiť maticovú rovnicu[9]:

$$\{\mathbf{H}_1\}_{22} R = -\{\mathbf{H}_1\}_{21} + R \{\mathbf{H}_1\}_{11} + R \{\mathbf{H}_1\}_{12} R, \quad (2.3.10)$$

ktorá sa dá pomocou vzťahov (2.3.4) a (2.3.5) zapísať nasledovne:

$$\begin{aligned} 2R + \alpha^2 T_p R + \alpha^2 R T_p &= e_p R + R e_p = \\ &= \alpha^3 A[B, V]A + \alpha^2 [AVA, R] + \alpha^4 [ABVAB, R] + \alpha^3 R[B, AVA]R. \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

Táto reprezentácia obsahuje integrály pV a Vp , teda je vhodné použiť substitúciu:

$$Y = p^{-1} \sigma \cdot \hat{p} R \text{ alebo } R = \sigma \cdot \hat{p} p^{-1} Y. \quad (2.3.13)$$

Po zavedení substitúcie a ďalších úpravách, sa pomocou matice Y , ktorú je potrebné nájsť numericky podľa modifikovanej rovnice (2.3.11), dá vyjadriť IOTC hamiltonián h_+ :

$$\begin{aligned} h_+ &= \Omega_+ [T_p + AVA + \alpha^3 Ab \sigma \cdot \hat{p} Vb \sigma \cdot \hat{p} A + \alpha Y^+ pAbVA - \alpha Y^+ p^{-1} A \sigma \cdot \hat{p} V \sigma \cdot \hat{p} Ab - \\ &\quad - \alpha AVpbAY - \alpha Ab \sigma \cdot \hat{p} V \sigma \cdot \hat{p} p^{-1} AY + Y_+^+ T_p Y_+ - Y_+^+ 2\alpha^{-2} Y_+ + \\ &\quad + Y^+ A p^{-1} \sigma \cdot \hat{p} V \sigma \cdot \hat{p} p^{-1} AY + Y^+ \alpha^2 p^{-1} \sigma \cdot \hat{p} Ab \sigma \cdot \hat{p} Vb \sigma \cdot \hat{p} A p^{-1} \sigma \cdot \hat{p} Y_+] \Omega_+. \end{aligned} \quad (2.3.15)$$

2.4 Operátor hyperjemnej interakcie

Operátor hyperjemnej interakcie je nepárny, a na štvorkomponentnej úrovni vyzerá nasledovne [10]:

$$\hat{A} = \frac{-2}{c} g_N \cdot \langle S \rangle^{-1} \cdot \vec{\mu}_N \cdot \begin{pmatrix} 0 & \frac{\vec{\sigma} \times \vec{r}_N}{r_N^3} \\ \frac{\vec{\sigma} \times \vec{r}_N}{r_N^3} & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.4.1)$$

kde $\vec{\mu}_N$ je jadrový magneton, g_N je jadrový g-faktor, $\vec{r}_N = \vec{r} - \vec{R}_N$, R_N je pozícia jadra, c je rýchlosť svetla a $\vec{\sigma}$ je vektor zložený z Pauliho matíc.

Aby sa získal zhodný tvar operátora hyperjemnej interakcie $\hat{A}$ s DKH/IOTC vlnovou funkciou, ako je tomu v prípade DCH vlnovej funkcie, je potrebné na daný operátor aplikovať DKH/IOTC transformáciu. Pri IOTC prístupe, s použitím tzv. PCE korekcie, bude operátor $\hat{A}$ v tvare:

$$\hat{A}_{\text{IOTC}} = U_1^\dagger U_0^\dagger \hat{A} U_0 U_1 \quad (2.4.2)$$

Alternatívne je možné použiť namiesto aplikovania DKH/IOTC transformácie na štvorkomponentný operátor $\hat{A}$ spätnú transformáciu samotnej vlnovej funkcie:

$$\langle \Psi_0 | \hat{A} | \Psi_0 \rangle = \langle (U_1 U_0)^{-1} \tilde{\Psi}_0 | \hat{A} | (U_0 U_1)^{-1} \tilde{\Psi}_0 \rangle, \quad (2.4.3)$$

kde $\tilde{\Psi}_0$ je neexcitovaná vlnová funkcia získaná zo skalárneho relativistického DKH/IOTC hamiltoniánu, U_0 je Foldy-Wouthuysenová transformácia (2.2.7) a U_1 je DKH alebo IOTC transformácia.

Na nerelativistickej úrovni je možné operátor hyperjemnej interakcie aproximovať Fermiho kontaktným členom, ktorý má nasledovný tvar [11]:

$$A_{\text{ISO}}(N) = \frac{4}{3} \beta_e \beta_N g_e g_N \langle S_Z \rangle^{-1} \langle \Psi | \delta(r_N) S_Z | \Psi \rangle, \quad (2.4.4)$$

kde β_e je Bohrov magneton, β_N je jadrový magneton, g_e je elektrónový g-faktor, g_N je jadrový g-faktor, $\langle S_Z \rangle^{-1}$ označuje očakávanú hodnotu z-zložky celkového elektrónového spinu, hodnota integrálu $\langle \Psi | \delta(r_N) S_Z | \Psi \rangle$ udáva spinovú hustotu na jadre.

3. PRAKTICKÁ ČASŤ

3.1 Implementácia FW0 tranformácie na operátor hyperjemnej interakcie

Transformácia FW0 má tvar [10]:

$$U_0 = Q \begin{pmatrix} E_p + c^2 & c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ -c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & E_p + c^2 \end{pmatrix} \text{ a } U_0^{-1} = \begin{pmatrix} E_p + c^2 & -c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & E_p + c^2 \end{pmatrix} Q, \quad (3.1.1)$$

kde

$$E_p = \sqrt{c^2(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2 + c^4}, \quad \vec{p} = -i \vec{\nabla}, \quad Q = \frac{1}{\sqrt{2E_p(E_p + c^2)}}. \quad (3.1.2)$$

Prvá transformácia „jadra“ hyperjemného operátora (2.4.1) maticou U_0 :

$$\begin{aligned} Q \begin{pmatrix} E_p + c^2 & c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ -c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & E_p + c^2 \end{pmatrix} \vec{\mu}_N \begin{pmatrix} 0 & \frac{\vec{\sigma} \times \vec{r}_N}{r_N^3} \\ \frac{\vec{\sigma} \times \vec{r}_N}{r_N^3} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p + c^2 & -c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & E_p + c^2 \end{pmatrix} Q = \\ = Q \begin{pmatrix} A_1 & A_2 \\ A_3 & A_4 \end{pmatrix} Q = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

Prvý člen A_{11} , ktorý nás zaujíma má tvar :

$$Q((c \vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\mu}_N \cdot (\frac{\vec{\sigma} \times \vec{r}_N}{r_N^3})(E_p + c^2) + (E_p + c^2) \vec{\mu}_N \cdot (\frac{\vec{\sigma} \times \vec{r}_N}{r_N^3})(c \vec{\sigma} \cdot \vec{p})) Q, \quad (3.1.4)$$

pre skrátenie:

$$\tilde{r} = \frac{\vec{r}}{r_N^3}. \quad (3.1.5)$$

Roznásobenie vektorového člena:

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\mu} \cdot (\vec{\sigma} \times \tilde{r}) = \\ = (\sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z)(\mu_x(\sigma_y \tilde{r}_z - \sigma_z \tilde{r}_y) + \mu_y(\sigma_z \tilde{r}_x - \sigma_x \tilde{r}_z) + \mu_z(\sigma_x \tilde{r}_y - \sigma_y \tilde{r}_x)) = \\ = \sigma_x p_x \mu_x \sigma_y \tilde{r}_z - \sigma_x p_x \mu_x \sigma_z \tilde{r}_y + \sigma_x p_x \mu_y \sigma_z \tilde{r}_x - \sigma_x p_x \mu_y \sigma_x \tilde{r}_z + \sigma_x p_x \mu_z \sigma_x \tilde{r}_y - \sigma_x p_x \mu_z \sigma_y \tilde{r}_x + \dots \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

Pre Pauliho matice platí:

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} \cdot \mathbf{I} + i \varepsilon_{ijk} \sigma_k, \quad (3.1.7)$$

kde ε_{ijk} je Levi-Civita symbol, δ_{ij} je Kroneckerová delta a $\mathbf{I}$ je jednotková matica.

S použitím vzťahu (3.1.7) sa dá člen (3.1.6) upraviť nasledovne:

$$\begin{aligned}
& i \sigma_x ((-\mu_x)(p_y \tilde{r}_y + p_z \tilde{r}_z) + \mu_y(p_y \tilde{r}_x) + \mu_z(p_z \tilde{r}_x)) + \\
& + i \sigma_y ((\mu_y)(p_x \tilde{r}_x + p_z \tilde{r}_z) + (-\mu_x)(p_x \tilde{r}_y) + (-\mu_z)(p_z \tilde{r}_y)) + \\
& + i \sigma_z ((-\mu_z)(p_x \tilde{r}_x + p_y \tilde{r}_y) + \mu_x(p_x \tilde{r}_z) + \mu_y(p_y \tilde{r}_z)) + \\
& + \mu_x(p_y \tilde{r}_z - p_z \tilde{r}_y) + \mu_y(p_z \tilde{r}_x - p_x \tilde{r}_z) + \mu_z(p_x \tilde{r}_y - p_y \tilde{r}_x)
\end{aligned} \quad (3.1.8)$$

Podobne ako člen na ľavej strane súčtu sa dá upraviť aj člen na pravej strane. Na obidvoch stranách výrazu sa nachádzajú členy, ktoré nie sú vynásobené jednou z Pauliho matic. Pre tieto členy platí nasledujúca rovnosť:

$$p_y \tilde{r}_z = \frac{\vartheta \left(\frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \right)}{\vartheta_y} = z \left(\frac{-3}{2} \right) (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{-5}{2}} 2y = y \left(\frac{-3}{2} \right) (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{-5}{2}} 2z = p_z \tilde{r}_y \quad (3.1.9)$$

S použitím rovnosti (3.1.9) sa tieto členy vykrátia a dostávame konečný výraz pre vektorové členy:

$$\begin{aligned}
& (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\mu} \cdot (\vec{\sigma} \times \vec{r}) + \vec{\mu} \cdot (\vec{\sigma} \times \vec{r}) (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) = \\
& = i \sigma_x ((-\mu_x)(p_y \tilde{r}_y + p_z \tilde{r}_z) + \mu_y(p_y \tilde{r}_x) + \mu_z(p_z \tilde{r}_x) + \mu_x(\tilde{r}_y p_y + \tilde{r}_z p_z) + (-\mu_y)(\tilde{r}_x p_y) + (-\mu_z)(\tilde{r}_x p_z)) + \\
& + i \sigma_y (\mu_y(p_x \tilde{r}_x + p_z \tilde{r}_z) + \mu_x(p_x \tilde{r}_y) + \mu_z(p_z \tilde{r}_y) + (-\mu_y)(\tilde{r}_x p_x + \tilde{r}_z p_z) + \mu_x(\tilde{r}_y p_x) + \mu_z(\tilde{r}_y p_z)) + \\
& + i \sigma_z ((-\mu_z)(p_x \tilde{r}_x + p_y \tilde{r}_y) + \mu_x(p_x \tilde{r}_z) + \mu_y(p_y \tilde{r}_z) + \mu_z(\tilde{r}_x p_x + \tilde{r}_y p_y) + (-\mu_x)(\tilde{r}_z p_x) + (-\mu_y)(\tilde{r}_z p_y)) .
\end{aligned} \quad (3.1.10)$$

Úprava výrazu (3.1.4) na tvar (3.1.10) je možná len v prípade, že je možné vhodne umiestniť prefaktor hybnosti. V tomto prípade bol člen $E_p + c^2$ z výrazu (3.1.4) vyňatý pred zátvorku a po roznásobení s Q (3.1.2) vznikol výraz R :

$$R = \sqrt{\frac{E_p + c^2}{2 E_p}}, \quad (3.1.11)$$

čím sa osamostatnili vektorové členy na pravej a ľavej strane výrazu (3.1.4). Inou možnosťou je ponechať výraz (3.1.4) v nezmenenom tvare a vyčísliť obidva jeho členy samostatne.

Výsledky boli následne implementované do programu Tonto v nasledovnom poradí:

1. Pre implementáciu je potrebné použiť a vypočítať integrály, respektíve maticovú reprezentáciu $\mathbf{X}_g$ v primitívnej báze gaussovských funkcií operátorov $\frac{\vec{r}}{r^3} \cdot \vec{p}$ a $\vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r^3}$, ktoré sa získavajú deriváciami zľava a zprava integrálov $\frac{\vec{r}}{r^3}$, nachádzajúcich sa vo výraze (3.1.4). Toto prebehlo v rutinách `make_primitive_pX_integrals` a `make_primitive_Xp_integrals`,

ktoré odkazujú na routiny v súbore gaussian2.foo make_normalised_hfc_px_ints a make_normalised_hfc_xp_ints, kde prebiehajú tieto derivácie.

2. Routina make_hfc_DK0_PCE_off použije maticovú reprezentáciu integrálov $p\mathbf{X}_g$ a $\mathbf{X}_gp$ (bod 1) na získanie jednotlivých členov tenzoru hyperjemnej interakcie v (3.1.10) podľa indexov sigma matic a kvantovania jadrového magnetónu do osí x,y,z. [5].

K tomu je potrebné transformovať maticu $\mathbf{X}_g$ do matice $\mathbf{X}_p$ v priestore hybnosti. V primitívnej báze sa zostaví prekryvová matica $\mathbf{S}$ a je potrebné nájsť maticu $\mathbf{Y}$, pre ktorú platí: $\mathbf{YSY}=\mathbf{1}$, kde $\mathbf{Y}^+=\mathbf{Y}$. Pomocou matice $\mathbf{Y}$ sa matica kinetickej energie $\mathbf{T}$ transformuje z primitívnej bázy do ortonormálnej a následne bude diagonalizovaná maticou $\mathbf{U}$. Potom sa báza priestoru hybnosti $\{i\}$ dá vyjadriť ako $\{i\} = \{\phi\}\mathbf{YU}$. Matica $\mathbf{X}_g$ bude mať v priestore hybnosti tvar:

$\mathbf{X}_p=(\mathbf{YU})^+\mathbf{X}_g(\mathbf{YU})$. Matica $\mathbf{X}_p$ sa použije pri konštrukcii prvého člena maticovej reprezentácie $\mathbf{X}_A$ podľa (3.1.4). Spätná transformácia do primitívnej bázy sa uskutoční použitím matice $\mathbf{YSU} : \mathbf{X}=(\mathbf{YSU})\mathbf{X}_p(\mathbf{YSU})^+$. V samotnej implementácii je ešte nutné maticu $\mathbf{X}$ transformovať z minimálneho primitívneho AO priestoru do reálneho primitívneho AO priestoru a zaviesť kontrakciu do pôvodnej gaussovskej bázy.

3. Routina make_1c_PCEc_hfc volá rutinu z bodu 2. Tu sa vytvárajú matice $\mathbf{Y}$, $\mathbf{U}$, $\mathbf{T}$ a $\mathbf{S}$, ako aj prefaktory (3.1.2), potrebné na vyčíslenie jednotlivých príspevkov v rámci priestoru momentu hybnosti.

4. Nakoniec je potrebné nájsť strednú hodnotu daného operátora, samotnú konštantu hyperjemnej interakcie A vyriešením stopy matic $\mathbf{C}^+\mathbf{XC}$ jednotlivých členov tenzora A_F , kde $\mathbf{C}$ je matica rozvojových koeficientov obsadených orbitálov. V routine put_uhf_hfc sa riešia iba systémy, v rámci UHF metódy Tu sa vytvára matica rozmeru 3x3 podľa roznásobeného člena (3.1.10)

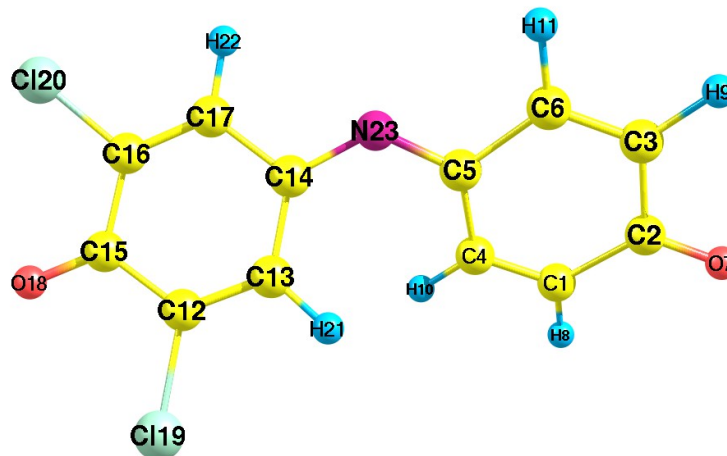
Implementácia do programu Tonto prebehla iba na jednokomponentnej úrovni. Ukázala sa však ako problematická, z dôvodu nesymetricity A_F a výskytu komplexných čísel. Pre lepšie vyčíslenie je vhodné rozšíriť implementáciu na dvojkomponentnú GCHF (general komplex HF) úroveň. Keďže samotný operátor A_F je nesymetrický, je možné použiť spriemernenie.

3.2 Teoretická, EPR a UV-VIS štúdia dichlórindofenolu

Dichlorindofenol je chemická zlúčenina, ktorá sa využíva ako redoxné farbivo. Oxidovaná forma DCIP je modrého zafarbenia s maximálnou absorpciou pri vlnovej dĺžke 600 nm, redukovaná forma je bezfarebná.

Pri skúmaní tejto molekuly boli študované štyri redoxné formy a to deprotonizovaná

forma, teda anión (DCIP^-), radikálový anión ($\text{DCIP}^{\bullet-}$), radikál ($\text{DCIP}^\bullet$) a dianión (DCIP^{2-}). Na nasledujúcom obrázku je štruktúra deprotonizovanej formy DCIP, spolu s číslovaním atómov:



Obr. 2: molekula DCIP^- , číslovanie atómov konštantné v celom texte

Všetky výpočty boli uskutočnené pomocou výpočtového balíku Gaussian03 [12]. Počas výpočtu bola optimalizovaná geometria pre každú formu, a následne uskutočnená vibračná analýza, pričom boli vylúčené tranzitné stavy. Výpočty boli uskutočnené pomocou metódy DFT, B3LYP [13-15], bola použitá báza 6-31g* [16-17]. Všetky výpočty pre všetky štruktúry boli uskutočnené vo vákuu a v dvoch rozpúšťadlách, v metanole a DMSO, pričom ako model rozpúšťadla bol použitý SCRF-PCM [18]. Výpočet elektrónových prechodov (UV/VIS) bol uskutočnený pomocou metódy TD DFT [19] pre 30 najnižších stavov. Fermiho kontaktné interakcie boli počítané klasickým nerelativistickým prístupom, pričom sú priamo úmerné spinovej hustote na jadre. Pre väzbové kritické body (BCP) bola uskutočnená AIM analýza.

V tabuľkách 1, 2 sú uvedené Fermiho kontaktné členy pre štruktúry s nespáreným elektrónom, teda $\text{DCIP}^{\bullet-}$ a $\text{DCIP}^\bullet$, vypočítané pomocou B3LYP/6-31g*/SCRF-PCM metódy, pričom ako rozpúšťadlo boli použité SCRF-PCM modely metanolu a DMSO. Pre štruktúru $\text{DCIP}^{\bullet-}$ boli k dispozícii aj experimentálne namerané údaje [20], vid' tab. 1. V tomto prípade pri porovnaní vypočítaných hodnôt s nameranými nastala dobrá zhoda. Pre atóm dusíka sa vypočítaná a nameraná hodnota veľmi nelíšila pri oboch rozpúšťadlách, pre vodíky H10, H11, H21 a H22 boli namerané a vypočítané hodnoty blízke pre obidve použité rozpúšťadlá, hodnoty pre atómy vodíka H8 a H9 boli od seba viac odchýlené, ako pre ostatné atómy v

molekule, čo môže byť spôsobené relatívne malými hodnotami Fermiho kontaktných členov, spriemerovaním daných hodnôt v rámci experimentu (ekvivalencia vodíkov), alebo voľbou výpočtovej metódy, či zanedbanou dynamikou systému.

Pre štruktúru DCIP[•] bol experiment a jeho interpretácia problematická (signál by napríklad mohol pochádzať z produktov následných reakcií DCIP[•]). Experimentálne hodnoty konštant hyperjemnej interakcie pre jednotlivé atómy, ktoré sú momentálne k dispozícii nesúhlasia s vypočítanými hodnotami Fermiho kontaktných členov, odchýlky nie sú ďalej diskutované. (Rovnako odchýlky mohli byť spôsobené zlyhaním výpočtovej metódy.)

Tab. 1 Fermiho kontaktné členy [gauss] pre DCIP^{•-}, rozpúšťadlo: metanol (dmso)

atóm	Vypočítané hodnoty	Experimentálne hodnoty
H8	-0,73 (-0,87)	-0,35 (-0,16)
H9	-0,32 (-0,22)	-0,35 (-0,16)
H10	-2,67 (-2,69)	-2,58 (-2,83)
H11	-2,58 (-2,54)	-2,37 (-2,63)
H21	-2,75 (-2,95)	-2,58 (-2,83)
H22	-2,51 (-2,61)	-2,37 (-2,63)
N23	8,59 (8,42)	7,88 (7,43)

Tab. 2 Fermiho kontaktné členy [gauss] pre DCIP[•], rozpúšťadlo: metanol (dmso)

atóm	Vypočítané hodnoty
H8	-3,10 (-3,10)
H9	-3,34 (-3,33)
H10	1,70 (1,71)
H11	1,8 (1,8)
H21	1,95 (1,95)
H22	1,95 (1,95)
N23	2,59 (2,62)

V nasledujúcich tabuľkách sú pre každú štruktúru uvedené vypočítané UV-VIS spektrá (TD DFT prechody), pri ktorých sila oscilátora, ktorá je úmerná absorpcii, prekročila hodnotu 0,08. Pre základnú deprotonizovanú formu DCIP⁻ rozpustenú v metanole bolo k dispozícii aj experimentálne namerané UV-VIS spektrum, ktoré je spolu s vypočítanými prechodmi zobrazené na obrázku č.3. Hodnoty vypočítaných elektrónových prechodov kopírujú tvar nameraných spektier DCIP⁻, odchýlky sú spôsobené predovšetkým bázou použitou pri

výpočte. V prípade, keď bola na výpočet použitá báza 6-311++g**, bola odchýlka vypočítaných hodnôt od nameraných menšia [21].

Tab. 3.: UV/VIS spektrá (TD DFT prechody) pre DCIP^{•-}, rozpúšťadlo: metanol (DMSO)

λ [nm]	f
697,93 (705,52)	0,2551 (0,2750)
350,55 (352,30)	0,4717 (0,4949)
323,97 (324,27)	0,0859 (0,0834)
304,20 (304,78)	0,1106 (0,0941)

Tab. 4: UV/VIS spektrá (TD DFT prechody) pre DCIP[•], rozpúšťadlo: metanol (DMSO)

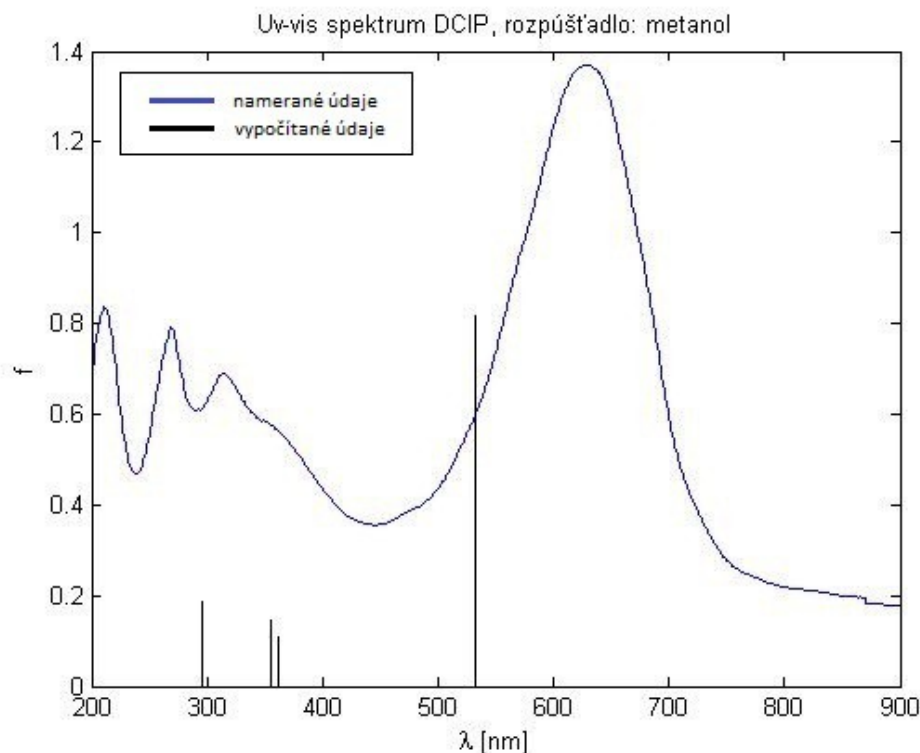
λ [nm]	f
493,77 (498,09)	0,4096 (0,4305)
385,09 (385,54)	0,0823 (0,0819)
332,34 (332,80)	0,1252 (0,1598)
329,16 (329,45)	0,0962 (0,0739)
306,16 (306,57)	0,0925 (0,0999)
289,22 (289,82)	0,1582 (0,1624)

Tab. 4: UV/VIS spektrá (TD DFT prechody) pre DCIP⁻, rozpúšťadlo: metanol (DMSO)

λ [nm]	f
531,71 (542,73)	0,8162 (0,8689)
361,16 (361,75)	0,1072 (0,1317)
355,60 (356,17)	0,1467 (0,1202)
296,03 (296,87)	0,1847 (0,1932)

Tab. 5: UV/VIS spektrá (TD DFT prechody) pre DCIP²⁻, rozpúšťadlo: metanol (DMSO)

λ [nm]	f
335,61 (335,62)	0,1605 (0,0786)
330,21 (329,64)	0,4152 (0,2849)
322,50 (322,31)	0,3286 (0,4490)
319,38 (319,22)	0,1185 (0,1525)



Obr.3: Porovnanie nameraných a experimentálne získaných údajov UV/VIS spektrier DCIP⁻

V tabuľke 6 sú uvedené hodnoty elipticity v QTAIM kritickom bode väzieb medzi jednotlivými atómami vo všetkých štruktúrach, pričom boli vynechané väzby medzi vodíkmi a uhlíkmi. Elipticity sú porovnané s elipticitami etánu (0), eténu (0,376) a benzénu (0,208), vypočítanými pomocou B3LYP/6-31g*. Na obrázku č. 4 je zakreslené rozloženie elipticit väzieb na štruktúre DCIP⁻ a formálna predstava dvoch rezonančných štruktúr DCIP⁻. Elipticity pre niektoré väzby, najmä pre väzbu medzi uhlíkmi C4 a C5, C15 a C16, C16 a C17, medzi uhlíkom a kyslíkom O7 a C2 a uhlíkom a dusíkom C5 a N23, sa výrazne menia s pridaním alebo odobraním elektrónu. Detailnejšiemu zobrazeniu elektrónovej štruktúry všetkých študovaných foriem DCIP sa pre stručnosť nezaobráame, aj keď zmeny elipticity väzieb indikujú výrazné zmeny formálnej elektrónovej štruktúry jednotlivých foriem. V prípade štruktúry DCIP⁻ na obrázku č.4 je možné identifikovať silu π interakcie, teda aj delokalizáciu, pre jednotlivé väzby, pričom niektoré väzby majú vyššiu elipticitu, ako je elipticita v benzéne. Pri určení štruktúry nenastala zhoda medzi získanou a predpokladanou elektrónovou štruktúrou DCIP⁻, teda výpočtom určená forma nezodpovedá formálnej predstave jedného chinónového a jedného aromatického kruhu v štruktúre DCIP⁻. V prvom aj druhom kruhu sú dve väzby s vysokou elipticitou, jej hodnota je blízka elipticite väzby medzi uhlíkmi v eténe. V prvom kruhu majú ostatné väzby menšiu hodnotu elipticity ako v benzéne,

táto hodnota je medzi hodnotami eliticity jednoduchej a delokalizovanej väzby. Druhý kruh je štruktúrou väzieb viac podobný benzénovému kruhu. Dusík naviazaný medzi kruhmi vykazuje hodnoty blízke k π väzbe, na rozdiel od kyslíkov, ktorých väzby majú nízku hodnotu elipticity, blízku elipticite etánu.

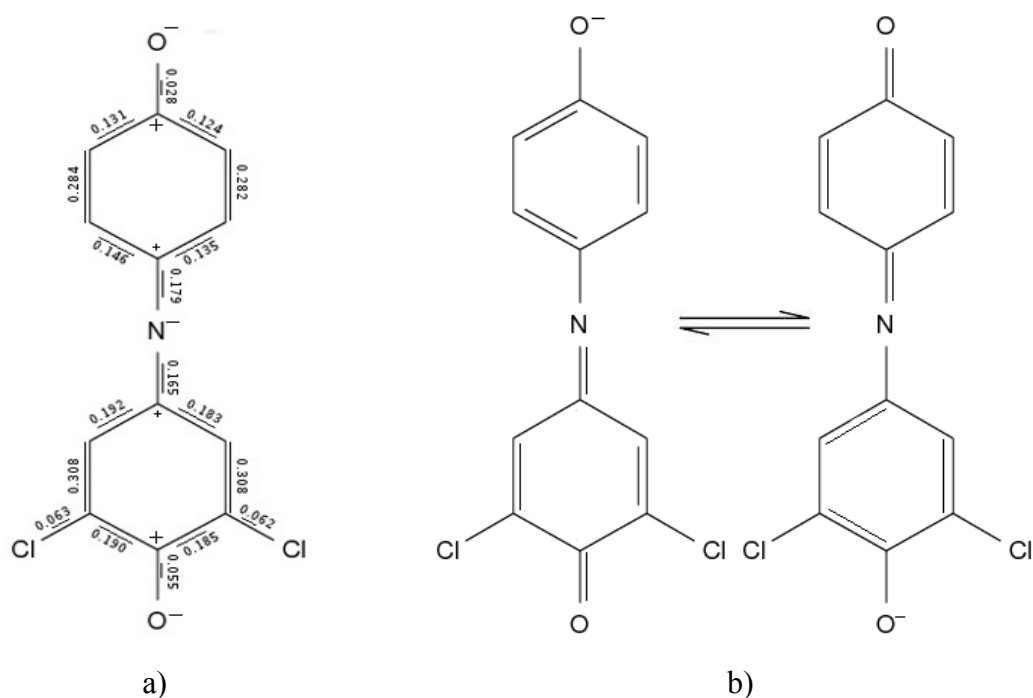
V tabuľke č. 7 sú uvedené náboje na jednotlivých atónoch všetkých študovaných foriem DCIP a v prípade DCIP[•] a DCIP^{•-} sú uvedené aj spinové hustoty na atónoch, vypočítané pomocou metódy QTAIM, pričom sú vynechané náboje na vodíkoch. Počas redoxných dejov sa náboje na jednotlivých atónoch DCIP štruktúr výrazne nemenia. Náboje na atónoch kyslíka a dusíka sú pre všetky formy prakticky rovné -1, pričom náboje na uhlíkoch priamo viazaných na tieto atómy sú okolo 1 a v prípade dusíka, na ktorý sú viazané dva uhlíky, je súčet nábojov týchto uhlíkov približne rovný 1. Približné rozloženie formálneho náboja základnej deprotonizovanej formy DCIP⁻ na základe QTAIM analýzy spolu s formálnou predstavou DCIP⁻ je znázornené na obrázku č. 4.

Tab. 6.: Vypočítané hodnoty elipticity väzieb všetkých študovaných foriem

väzba	DCIP [•]	DCIP ⁻	DCIP ^{•-}	DCIP ²⁻
C2 C1	0,096	0,124	0,182	0,229
C2 C3	0,100	0,131	0,179	0,224
C1 C4	0,279	0,282	0,267	0,257
C4 C5	0,107	0,135	0,030	0,228
C6 C5	0,112	0,146	0,184	0,264
C3 C6	0,281	0,284	0,273	0,030
O7 C2	0,162	0,028	0,190	0,023
C5 N23	0,010	0,179	0,017	0,031
C13 14	0,150	0,183	0,215	0,300
C13 C13	0,300	0,308	0,297	0,079
Cl19 C12	0,051	0,062	0,072	0,108
N23 C14	0,143	0,165	0,238	0,284
C12 C15	0,144	0,185	0,233	0,274
C15 C16	0,304	0,190	0,303	0,314
C17 C16	0,089	0,308	0,123	0,150
C14 C17	0,151	0,192	0,221	0,223
C16 Cl20	0,051	0,063	0,071	0,077
C15 O18	0,066	0,055	0,057	0,065

Tab. 7.: Vypočítané náboje na jednotlivých atómov (elektrónové hustoty)

atóm	DCIP [•]	DCIP ⁻	DCIP ^{•-}	DCIP ²⁻
C1	-0,044 (0,111)	-0,077	-0,116 (0,031)	-0,154
C2	0,988 (-0,005)	0,948	0,859 (0,074)	0,791
C3	-0,049 (0,102)	-0,083	-0,118 (0,013)	-0,154
C4	-0,044 (-0,054)	-0,066	-0,096 (0,082)	-0,126
C5	0,653 (0,143)	0,602	0,495 (0,004)	0,389
C6	-0,028 (-0,055)	-0,054	-0,087 (0,079)	-0,123
O7	-1,148 (0,137)	-1,223	-1,287 (0,147)	-1,360
C12	0,038 (0,151)	-0,013	-0,054 (-0,004)	-0,091
C13	0,007 (-0,061)	-0,018	-0,044 (0,080)	-0,084
C14	0,590 (0,195)	0,544	0,463 (-0,037)	0,476
C15	1,052 (0,016)	1,021	0,964 (0,051)	0,903
C16	0,033 (0,134)	-0,018	-0,054 (-0,011)	-0,089
C17	0,022 (-0,059)	-0,007	-0,037 (0,075)	-0,075
O18	-1,141 (0,205)	-1,239	-1,291 (0,078)	-1,332
Cl19	-0,168 (0,027)	-0,249	-0,304 (-0,001)	-0,354
Cl20	-0,172 (0,024)	-0,253	-0,302 (-0,002)	-0,347
N23	-1,283 (-0,013)	-1,280	-1,218 (0,342)	-1,256



Obr. 4. a) elipticita a rozloženie náboja na molekule DCIP⁻, b) rezonančná štruktúra formálnej predstavy štruktúry DCIP⁻

Záver

V práci bolo cieľom využiť teoretické poznatky, prezentované v prvých dvoch kapitolách na dva prípady.

V prvom prípade išlo o aplikáciu FW0 transformácie na operátor hyperjemnej interakcie a následnú implementáciu do dostupných programových balíkov, v tomto prípade do balíka Tonto. Po transformácii (3.1.1) operátora (2.1.4) bol prvý maticový člen upravený do vhodného tvaru (3.1.10), pričom bol prefaktor hybnosti vyňatý pred výraz (3.1.10). Výsledky boli následne implementované do programu Tonto na UHF úrovni. Táto implementácia sa zatiaľ ukazuje ako problematická. Problémom bolo aj to, že tenzor A_F je nesymetrický a pri výpočte sa vyskytovali komplexné čísla. Teda pri tejto implementácii sa nepodarilo dosiahnuť uspokojivé výsledky, porovnateľné s referenčnými hodnotami.

V duhej časti práce bola skúmaná elektrónová štruktúra a spektroskopické vlastnosti dichlórindofenolu. Boli zoptimalizované geometrie rôznych foriem molekuly DCIP. Pomocou B3LYP/6-31g*/SCRF-PCM metódy boli vypočítané Fermiho kontaktné členy na jednotlivých atónoch pre štruktúry DCIP[•] a DCIP^{•-} pre rozpúšťadlá metanol a DMSO. V prípade DCIP^{•-} boli vypočítané údaje porovnané s experimentálnymi hodnotami pre obidve rozpúšťadlá. Metódou TD DFT boli určené UV-VIS spektrá (TD prechody) pre všetky štruktúry, spektrá pre štruktúru DCIP⁻ boli porovnané s experimentálne zistenými hodnotami. V týchto dvoch prípadoch boli dosiahnuté dobré zhody vypočítaných hodnôt s experimentálne nameranými. Na základe QTAIM metódy bola analyzovaná elektrónová štruktúra, určené spinové hustoty na jednotlivých atónoch vo všetkých štruktúrach a vypočítané elipticity v kritických bodoch jednotlivých väzieb. Pri určení štruktúry nenastala zhoda medzi získanou a predpokladanou elektrónovou štruktúrou DCIP⁻, teda výpočtom určená forma nezodpovedá formálnej predstave jedného chinónového a jedného aromatického kruhu v štruktúre DCIP⁻.

Zoznam použitej literatúry

- [1] Lukeš, V.; Laurinc, V.; Ilčin, M.; Klein, E., *Počítačové modelovanie molekúl, metódy počítačovej chémie*, Bratislava, STU, 2009
- [2] Biskupič, S.; Boča, R., *Kvantová teória chemickej väzby a chemickej štruktúry*, Bratislava, STU, 2011
- [3] Pelikán, P.; Lapčík, L.; Zmeškal O.; Krčma F., *Fyzikální chemie, struktura hmoty*, Brno, VUT, 2000
- [4] Bader, R. *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford, Clarendon press, 1994
- [5] Polák, R.; Záhradník R., *Kvantová chemie*, Bratislava, Praha, Alfa, STNL, 1985,
- [6] Goings, J., *Computing Absorption Spectra*, citované 5.5.2014, Dostupné na internete: <http://joshuagoings.wordpress.com/2014/01/01/computing-absorption-spectra/>
- [7] Wolf. A.; Reiher M.; Bernd A.H., *The Generalized Douglass-Kroll Transformation*, Journal of Chemical Physics, vyd.117, str. 9215-9226, 2002
- [8] Barysz M.; Sadlej A. J., *Infinite Order Two Component Theory for Relativistic Quantum Chemistry*, Journal of Chemical Physics, vyd. 116, str.2697-2704, 2001
- [9] Barysz M.; Sadlej A.J., *Two Component Methods of Relativistic Quantum Chemistry: From the Douglas-Kroll Approximation to the Exact Two-Component Formalism*, Journal of Molecule Structure (Theochem), vyd. 573, str 181-200, 2001
- [10] Malkin, I.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G.; Kaupp M., *Scalar Relativistic Calculations of Hyperfine Coupling Tensors Using the Douglass-Kroll-Hess Method*, Journal of Chemical Physic, vyd. 396, str. 268-276, 2004
- [11] Kaupp, M.; Buhl, M.; Malkin V. G., *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, Weinheim, Wiley-VCH, 2004
- [12] Frisch M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; a kol., *Gaussian 03, Revision, Inc.*, Wallingford CT, 2004.
- [13] Becke A. D., *Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange*, Journal of Chemical Physics, vyd. 98, str. 5648-5652, 1993
- [14] Lee C.; Yang W.; Parr R. G., *Development of the Colle-Salvetti Conelation Energy Formula into a Functional of the Electron Density*, Physical Review B, vyd. 37, str. 785-789, 1998

- [15] Vosko S. H.; Wilk L.; Nusair M., *Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis*, Canadian Journal of Physics, vyd. 58, str. 1200-1211, 1980
- [16] Stephens P. J.; Devlin F. J.; Chabalowski C. F.; Frisch M. J., *Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields*, Journal of Physical Chemistry, vyd. 98, str. 11623-11627, 1994
- [17] Francel M. M.; Petro W. J.; Hehrec W. J.; a kol., *Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements*, Journal of Chemical Physics, vyd. 77, str. 3654-3665, 1982
- [18] Cossi M.; Scalmani G.; Rega N.; Barone V., *New Developments in the Polarizable Continuum Model for Quantum Mechanical and Classical Calculations on Molecules in Solution*, Journal of Chemical Physics, vyd. 117, str. 43-54, 2002
- [19] Stratmann R. E.; Scuseria G. E.; Frisch M. J., *An Efficient Implementation of Time-Dependent Density Functional Theory for the Calculation of Excitation Energies of Large Molecules*, Journal of Chemical Physics, vyd. 109, str. 8218-8224, 1998
- [20] Dvoranová D.; Babieriková Z.; Bobeničová M. a kol., *Photoinduced reduction of indophenols in TiO₂ suspension (An EPR and UV-VIS study)*, Semiconductor Photochemistry SP4, Praha, 2013
- [21] Barbieriková Z.; L. Rišpanová L.; Malček M. a kol., *Redox behavior of indophenols (A joined theoretical, EPR and UV-VIS study)*, pripravene do tlače