Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Disertační práce

Přesné multireferenční výpočty elektronových stavů a jejich vybraných vlastností pro organické a bioanorganické molekuly

---

Autor:
Mgr. Jakub Chalupský

Školitel:
RNDr. Zdeněk Havlas, DrSc.

Mgr. Jakub Chalupský

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie
Albertov 6
128 43 Praha 2
Česká republika

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i.
Flemingovo nám. 2
166 10 Praha 6
Česká republika

e-mail: chalupsky@uochb.cas.cz

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jakub Chalupský Praha, 14. dubna 2011

Především bych chtěl poděkovat mému školiteli RNDr. Zdeňku Havlasovi, DrSc. za vlídné a inspirativní vedení v mé práci. Můj velký dík patří též mým nejbližším spolupracovníkům, především Dr. Mojmíru Kývalovi, Dr. Lubomíru Rulíškovi a Dr. Martinu Srncovi. V neposlední řadě velmi děkuji lidem, kteří mě podporovali ve studiu a bez kterých by tato práce nikdy nemohla vzniknout, mé rodině, přítelkyni a přátelům.

Dále byla velmi vítaná finanční podpora Ministerstva školství, mládeže a sportu České republiky (výzkumný projekt LC512) a Grantové agentury České republiky (grant 203/05/0936).

Abstrakt

Předkládaná práce je zaměřena na studium nejnižších elektronových stavů a jejich vybraných vlastností u molekul, které nemají konfiguraci uzavřených slupek. Práce je rozdělena do dvou částí, z nichž první je věnována studiu biradikálů a druhá studiu sloučenin přechodných kovů.

V první části ukazujeme, že doposud ojediněle pozorovaného inverzního vlivu těžkého atomu by mohlo být v methylkarbenech možné dosáhnout změnou kvality substituentu. Zatímco substituce methylkarbenu bromem vede k nárůstu spin-orbitální vazby mezi stavy S_0 a T_1, substituce germylovou skupinou má za následek její snížení. Pokles SOC by dle našich výpočtů měl vést ke snížení pravděpodobnosti nezářivého i zářivého S_0/T_1 přechodu. Kvalitativně rozdílný vliv těchto substituentů přičítáme absenci volných elektronových párů u GeH_3 skupiny a ukazujeme, že příspěvky těžkých atomů pocházejí především z interakcí jejich p orbitalů. Inverzní vliv těžkého atomu se navíc zdá být dobře aditivní a vícenásobnou substitucí lze dosáhnout jeho výrazného zesílení. Dále přinášíme nový přístup k případnému měření vlivu porušení parity u chirálních molekul založený na posunech elektronových energií složek nejnižšího tripletu biradikálu. Ze studovaných molekul se jako nejlepší kandidáti pro měření jeví sloučeniny založené na –GaH–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi< fragmentu. U těchto molekul je vysoká šance, že budou mít tripletový základní stav, a vlivem porušení parity u nich dochází k rozštěpení hodnoty parametru D tripletu řádově 10^4 Hz. Výsledky podporují náš předpoklad, že vliv porušení parity na štěpení tripletu T_1 bude dominantně určen jeho interakcemi s blízko ležícím singletem S_0.

V druhé části práce přinášíme výsledky MS-CASPT2 výpočtů nejnižších elektronových stavů pro modelové systémy reprezentující různá uspořádání aktivního centra „multicopper“ oxidázy. Použitá metodika předpovídá multiplicitu základního stavu ve shodě s experimentem pro všechny zkoumané struktury a poukazuje na nutnost použití multikonfiguračních metod. Naše výsledky napovídají, že NI_C je lepším kandidátem na skutečnou strukturu nativního intermediátu katalytického cyklu, a uvádějí na pravou míru QM/MM předpověď multiplicity základního stavu PI_C strukturního motivu. Dále ukazujeme, jakým způsobem ovlivňuje spin-orbitální vazba redoxní potenciály oktaedrických komplexů ruthenia a osmia. Silná spin-orbitální vazba mezi třemi blízko sebe ležícími dublety má za následek relativní stabilizaci jejich oxidovaných forem a vede k systematickému snížení hodnot redoxního potenciálu. Toto snížení činí u komplexů ruthenia obvykle méně než 100 mV, v případě těžšího osmia dosahuje hodnot až 400 mV. Výsledky dále naznačují, že vliv vyšších stavů se pro redukované a oxidované formy komplexů velmi dobře kompenzuje. V neposlední řadě naše výpočty napovídají, že by $[RuCl_6]^{4-}$ komplex mohl mít solvatochromické a solvatomagnetické vlastnosti.

Abstract

Presented thesis is focused on the investigation of the lowest electronic states and some of their properties in the molecules lacking in closed-shell configuration. Thesis is divided into two parts - first part deals with biradicals, second with transition-metal compounds.

In the first part, we show that the so far rarely observed inverse heavy-atom effect could be in methylcarbenes achieved by changing the substituent. While bromo substitution of methylcarbene strengthens the spin-orbit coupling between S_0 and T_1 states, the presence of germyl group decreases SOC. According to our results, a decrease in SOC caused by the germyl group should reduce the probability of both radiationless and radiative S_0/T_1 transitions. We ascribe the qualitatively different effect of the substituents to absence of the lone pairs of GeH_3 group and we show that the contributions of heavy atoms are mainly caused by interactions of their p orbitals. Moreover, inverse heavy-atom effect seems to be additive and multiple substitutions may lead to its strong enhancement. We further suggest new approach to possible measurement of the parity-violation effects in chiral molecules based on the electronic-energy shifts of the components of the lowest triplet of a biradical. It seems that the best candidates among systems studied for measurement are molecules with the –GaH–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi< fragment. There is high probability that these molecules would have triplet ground state and splitting of the parameter D of their lowest triplet due to parity violation is of the order of 10^4 Hz. Results support our presumption that the parity-violation effect on splitting of the triplet T_1 should be dominated by its interactions with the close-lying singlet S_0.

In the second part of the thesis, we come with MS-CASPT2 results for the lowest electronic states of model systems representing various arrangements of the active site of multicopper oxidases. This methodology predicts multiplicity of the ground state in agreement with experimental data for all studied structures and points out the necessity of use of multiconfigurational methods. Our results suggest that NI_C is better candidate for real structure of the native intermediate and correct QM/MM prediction of the ground-state multiplicity of PI_C structural motive. We further show how spin-orbit coupling affects reduction potentials of the octahedral ruthenium and osmium complexes. Strong spin-orbit coupling between three close-lying doublets leads to relative stabilization of their oxidized forms, thus to a systematic negative shift of their reduction potential. This negative shift is for ruthenium complexes usually smaller than 100 mV, but in the case of heavier osmium reaches the value of 400 mV. Our results suggest that the influence of higher states is for oxidized and reduced forms very well compensated. Last but not least, our calculations predict that $[\text{RuCl}_6]^{4-}$ complex could have solvatochromic and solvatomagnetic properties.

Obsah

1 Seznam publikací **9**

2 Teoretický úvod **10**

2.1 Biradikály 10

2.2 Sloučeniny přechodných kovů 15

3 Výpočetní metody **18**

3.1 Velmi stručný úvod do kvantové chemie 18

3.2 Hartree–Fock 19

3.3 Multikonfigurační a multireferenční metody 22

3.3.1 CASSCF a RASSCF 23

3.3.2 MRCI 25

3.3.3 CASPT2 27

3.4 Spin-orbitální vazba 28

3.4.1 Spin-orbitální vazba ve 2-ve-2 modelu a vliv těžkého atomu 34

3.4.2 Rozklady maticových prvků spin-orbitální vazby 37

3.5 Spin-spinová vazba 38

3.6 Porušení parity 39

4 Výsledky a diskuze **44**

4.1 Některé zajímavé vlastnosti biradikálů 44

4.1.1 Inverzní vliv těžkého atomu 44

4.1.2 Porušení parity 88

4.2 Sloučeniny přechodných kovů 111

4.2.1 Spektroskopické vlastnosti intermadiátů katalytického cyklu multicopper oxidázy 111

4.2.2 Vliv spin-orbitální vazby na redoxní potenciály oktaedrických komplexů ruthenia a osmia 118

4.2.3 Jsou oktaedrické komplexy ruthenia a osmia vždy nízkospinové? . 124

5 Závěr **128**

6 Reference **131**

7 Přílohy **141**

1 Seznam publikací

Publikace použité v této práci:

ČLÁNEK I:
Chalupský, J.; Neese, F.; Solomon, E. I.; Ryde, U.; Rulíšek, L.: „Multireference Ab Initio Calculations on Reaction Intermediates of the Multicopper Oxidases“ *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 11051–11059.

ČLÁNEK II:
Srnec, M.; Chalupský, J.; Fojta, M.; Zendlová, L.; Havran, L.; Hocek, M.; Kývala, M.; Rulíšek, L.: „Effect of Spin–Orbit Coupling on Reduction Potentials of Octahedral Ruthenium(II/III) and Osmium(II/III) Complexes“ *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10947–10954.

ČLÁNEK III:
Srnec, M.; Chalupský, J.; Rulíšek, L.: „Are Octahedral Ruthenium(II/III) and Osmium(II/III) Complexes Always Low-Spin?“ *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2008**, *73*, 1231–1244.

Připravované publikace použité v této práci:

ČLÁNEK IV:
Chalupský, J.; Kývala, M.; Havlas, Z.; Michl, J.: „Inverse Heavy–Atom Effect in Substituted Methylcarbenes“.

ČLÁNEK V:
Kývala, M.; Chalupský, J.; Havlas, Z.; Michl, J.: „Parity–Violation Effects in Biradicals“.

Publikace nepoužité v této práci:

Chalupský, J.; Vondrášek, J.; Špirko, V.: „Quasiplanarity of the Peptide Bond“ *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 693–699.

Vancoillie, S.; Chalupský, J.; Ryde, U.; Solomon, E. I.; Pierloot, K.; Neese, F.; Rulíšek, L.: „Multireference Ab Initio Calculations of g tensors for Trinuclear Copper Clusters in Multicopper Oxidases“ *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 7692–7702.

2 Teoretický úvod

Většina běžných sloučenin, s kterými se člověk v přírodě setkává, má zajímavou vlastnost, a sice konfiguraci uzavřených slupek, při které jsou všechny orbitaly molekuly obsazeny buď dvěma nebo žádným elektronem. Molekuly s takto obsazenými orbitaly mají jako základní elektronový stav vždy nedegenerovaný totálně symetrický singlet. Při excitaci elektronu z libovolné hladiny konfigurace uzavřených slupek získáme uspořádání mnohem méně stabilní, což v důsledku znamená, že i nejnižší excitované stavy takovýchto molekul leží relativně vysoko. Proto u nich nepozorujeme stavy blížící se degeneraci se stavem základním, který dominantně určuje mnoho jejich vlastností.

Na druhou stranu ovšem existuje stále velké množství sloučenin, u kterých není možné popsat jejich elektronovou strukturu pomocí konfigurace uzavřených slupek ani v jejich základním elektronovém stavu. To bývá způsobeno degenerovanými, či degeneraci se blížícími, nejvyššími obsazenými a nejnižšími neobsazenými orbitaly těchto molekul. Důsledkem uspořádání jejich elektronů mají tyto molekuly degenerované nebo blízko sebe ležící i nejnižší elektronové stavy, často i o různé spinové multiplicitě. Tím jsou přirozeně ovlivněny jejich vlastnosti, od reakcí, které podstupují, až po jejich spektroskopické charakteristiky, v kterých se obvykle velmi výrazně liší od molekul s uzavřenými slupkami.

V této práci se budeme zabývat některými typy sloučenin spadajících do druhé kategorie, kategorie sloučenin se „složitější“ elektronovou strukturou, jež si stručně představíme v následujících odstavcích. Přestože hlavním cílem práce je především hlubší pochopení některých vlastností tohoto typu sloučenin, práce se nezaměřuje na detailní rozbor již známých faktů, ale snaží se přinést nové myšlenky a poznatky podpořené výsledky na úrovni *ab initio* kvantové chemie.

2.1 Biradikály

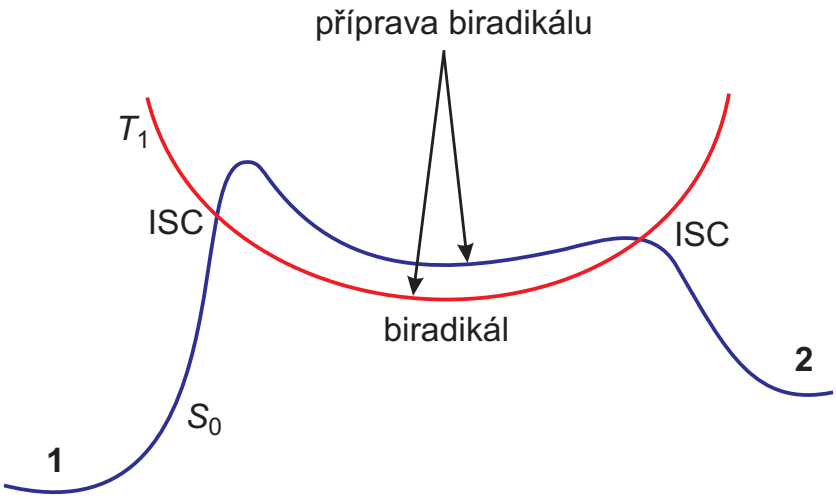
Klasickými zástupci druhé zmíněné kategorie sloučenin jsou vysoce reaktivní meziprodukty mnoha chemických a fotochemických reakcí, takzvané biradikály (mnoho informací lze nalézt například v knihách [1, 2]). Tyto sloučeniny se sudým počtem elektronů definujeme na základě jejich elektronové struktury, která se vyznačuje tím, že jejich dva valenční elektrony jsou lokalizovány ve dvou „víceméně“ nevazebných valenčních orbitalech. Pokud jsou tyto dva nevazebné orbitaly degenerované a neinteragující, mluvíme o dokonalých biradikálech. Taková situace nastává například u lineárního karbenu ($\ddot{C}H_2$ s H–$\ddot{C}$–H úhlem 180 stupňů). Ovšem ve většině případů tyto dva orbitaly nejsou úplně degenerované nebo neinteragující, popřípadě oboje zároveň, a příslušným molekulám říkáme nedokonalé, nebo porušené, biradikály nebo též biradikaloidy. [2]

Na základě toho, na kterých atomech jsou lokalizovány dva nevazebné orbitaly, se

biradikály dělí do skupin označovaných kombinacemi relativních pořadí těchto atomů - 1,1-biradikály, 1,2-biradikály, 1,3-biradikály atd. Mezi 1,1-biradikály, u kterých jsou oba nevazebné orbitaly lokalizovány na stejném atomu, řadíme například karbeny (R–C̈–R'), silyleny (R–S̈i–R'), či nitreniové kationty (R–N̈$^{\oplus}$–R'). Pokud jsou nevazebné orbitaly lokalizovány na sousedních atomech, mluvíme o 1,2-biradikálech. Mezi ně patří například takzvaný zkřížený ethylen, který je při H–C–C–H dihedrálním úhlu 90 stupňů dokonalý biradikál. U 1,3-biradikálů (například trimethylenmethanu) a všech jejich dalších skupin jsou již nevazebné orbitaly lokalizovány na nesousedících atomech.

Přestože dva nevazebné valenční orbitaly biradikálů obecně nemusí být degenerované, jejich energie jsou obvykle relativně velmi blízké. Z toho plyne mnoho jejich zajímavých vlastností. Mezi nejzákladnější patří to, že mají obvykle tripletový základní stav, na rozdíl od molekul s uzavřenými slupkami. Relativní energie nejnižšího tripletu a singletu lze však měnit použitím různých substituentů nebo změnou geometrie biradikálu. Například použitím amino skupin v sousedství biradikálového centra lze výrazně stabilizovat singlet (ten pak může ležet až 50 kcal.mol^{-1} pod tripletem). Takové uspořádání je jedním ze základů stabilních singletových biradikálů, například karbenů [3, 4] či jejich těžších analogů [5]. Pokud u biradikálu nepoužijeme některou ze skupin výrazně stabilizujících singlet nebo triplet, leží tyto dva stavy blízko sebe (rozdíl jejich energií je obvykle do 10 kcal.mol^{-1}). Toto uspořádání nejníže ležících elektronových stavů má přímý vliv na reaktivitu a mechanismy reakcí těchto sloučenin, protože ty mohou vycházet jak ze singletového, tak z tripletového stavu.

Podle typu biradikálu se při jejich přípravě používá buď fotosenzitizace, při které dochází k tvorbě biradikálu přenosem energie z jiné molekuly v excitovaném stavu, nebo fotolýza, kterou vzniká biradikál odštěpením části molekuly po excitaci vhodně zvoleného prekurzoru (například sloučeniny obsahující azo skupinu nebo halogenové substituenty). Takto připravené biradikály mohou být jak v singletovém, tak v tripletovém stavu, přičemž to, který z těchto stavů bude převažovat lze kontrolovat podmínkami a postupy, které při přípravě biradikálu použijeme. Připravený biradikál následně zaniká všemi zářivými i nezářivými procesy, které připadají v daném případě do úvahy a které jsou obvykle relativně velmi rychlé. Na obrázku 1 máme znázorněn příklad procesů, které vedou k zániku biradikálu, konkrétně situaci, kdy vzniklý biradikál podstupuje dvě konkurenční chemické reakce, při kterých vznikají singletové produkty **1** a **2**. Tyto reakce bývají vzhledem ke krátké době života biradikálu buď monomolekulární (různé typy přesmyku - například vznik ethenu z methylkarbenu [6]), nebo bimolekulární (většinou reakce biradikálu s molekulami rozpouštědla, které jsou snadno a rychle dostupné - například inzerce karbenu na C–H vazby pentanu dává vzniknout směsi hexanu a methylpentanů [7]). Jak je na obrázku



Obrázek 1: Schematické znázornění řezů hyperplochou potenciální energie podél reakčních koordinát dvou konkurenčních reakcí vycházejících z biradikálové struktury.

1 naznačeno možností vzniku biradikálu v obou multiplicitách, reakce mohou vycházet ze singletového i tripletového stavu biradikálu, přičemž rychlosti těchto dvou alternativ se mnohdy výrazně liší. Reakce tripletového biradikálu jsou obvykle pomalejší, protože pokud při nich mají vzniknout singletové produkty, musí dojít ke spinově zakázanému $T_1 \rightarrow S_0$ mezisystémovému přechodu (ISC - zkratka pochází z anglického „intersystem crossing“). Ten bývá obvykle krokem určujícím rychlost reakcí tripletového biradikálu, která je v takovém případě úměrná druhé mocnině velikosti spin-orbitální vazby mezi stavy S_0 a T_1 ($k \sim |SOC|^2$), na rozdíl od rychlosti reakcí singletového biradikálu, která je určena standardně charakterem reagujících molekul a výškou bariéry na singletové hyperploše. Díky tomu lze rychlost reakcí, nebo též i zářivých přechodů, tripletových biradikálů ovlivňovat substituenty, nebo například i rozpouštědlem, které mění hodnoty maticových prvků spin-orbitální vazby.

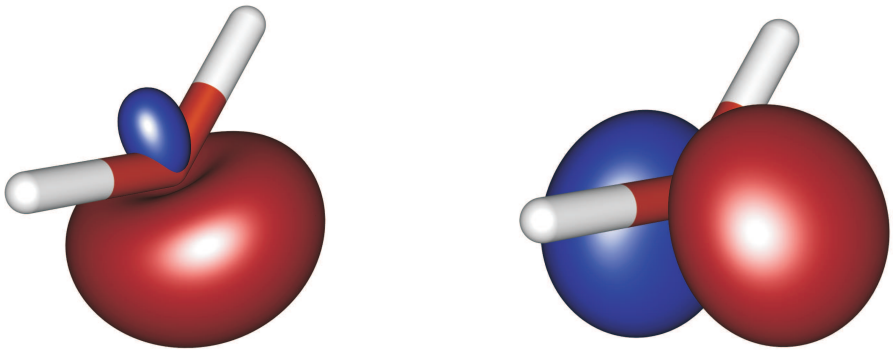
Kromě rychlosti reakcí jsou tím, ze kterého stavu biradikálu reakce probíhají, ovlivněny například i jejich možné produkty. Obecně mohou reakce tripletového biradikálu vést k jiným produktům než reakce singletového biradikálu. Nebo i v případě, že jejich reakce vedou ke stejným produktům, můžeme pozorovat jiný poměr jejich výtěžků (v našem schématu z obrázku 1 bychom v takovém případě pozorovali jiný poměr sloučenin **1** a **2** ve výsledné reakční směsi). Tyto vlivy počátečního elektronového stavu biradikálu na složení výsledné reakční směsi byly mnohokrát experimentálně pozorovány, například Turrem a jeho spoluautory při fotolýze diazomethanu ve 2-pentenu či chloroformu. [8, 9]

Pro tuto práci hrají klíčovou roli především dvě zmíněné vlastnosti biradikálů. První z nich je fakt, že mnoho biradikálů má tripletový základní stav. Díky tomu u nich můžeme pozorovat chemické, fotochemické a fotofyzikální procesy běžně zahrnující spinově zakázané přechody, jejichž pravděpodobnost je určena sílou spin-orbitální interakce. Její veli-

kost lze snadno měnit například použitím substituentů obsahujících těžké atomy. Tento efekt nazýváme vlivem těžkého atomu (HAE - zkratka pochází z anglického „heavy-atom effect“) a seznámíme se s ním blíž v dalším textu. Tripletový základní stav nám dále otevírá možnost zkoumání některých vlastností, například vlivu těžkého atomu či porušení parity, na jeho štěpení v nulovém poli (rozštěpení energií složek tripletového stavu v nepřítomnosti externího magnetického pole), které je dostupné též experimentálně a představuje ideální možnost přímé konfrontace výsledků experimentu a teorie.

Druhou klíčovou vlastnost představuje rozložení nejníže ležících stavů. Jak jsme již zmínili, u mnoha biradikálů leží nejnižší singlet a triplet relativně velmi blízko sebe. Například u biradikálu s tripletovým základním stavem leží nejnižší singlet mnohdy jen několik kcal.mol^{-1} nad ním, zatímco vyšší stavy všech multiplicit leží obvykle o několik desítek kcal.mol^{-1} výš. Díky tomu lze očekávat, že i na vlastnosti, které nejsou určeny pouze dvěma stavy (tedy například na rychlostní konstantu fosforescence, štěpení v nulovém poli, posun hladin elektronové energie způsobený porušením parity atd.), bude mít největší vliv právě dvojice nejnižších blízko sebe ležících stavů, S_0 a T_1. To může mít některé zajímavé důsledky, jak uvidíme dále.

Jedním z nejzákladnějších nástrojů sloužících k teoretickému popisu biradikálů je takzvaný 2-ve-2 model. [10–12] Tento model vychází ze základní elektronové struktury biradikálů, a sice z obsazení dvou víceméně nevazebných valenčních orbitalů dvěma elektrony. Tyto orbitaly se mohou u různých typů biradikálů výrazně lišit. Jejich tvar charakteristický pro 1,1-biradikály je na příkladu karbenu uveden na obrázku 2. Jelikož lze ze dvou elektronů ve dvou orbitalech zkonstruovat pouze tři singletové a jednu tripletovou konfi-



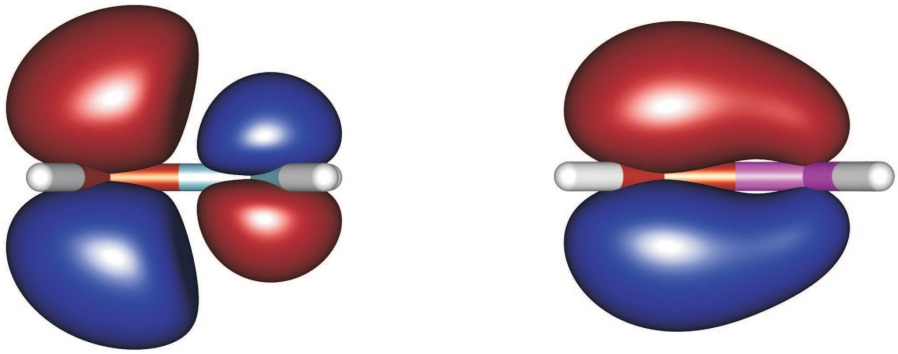
Obrázek 2: Orbitaly 2-ve-2 modelu pro nelineární (zalomený) karben. Tyto orbitaly se obvykle označují jako A (vpravo) a B (vlevo). U perfektních biradikálů (například lineárního karbenu) jsou tyto dva orbitaly ekvivalentní (degenerované) a neinteragující s čistě p charakterem, na rozdíl od porušených biradikálů (biradikaloidů), u kterých je orbital B částečně vazebným sp hybridem (tak je tomu i na tomto znázornění).

guraci, používá se 2-ve-2 model pouze k popisu nejníže ležících stavů, převážně S_0 a T_1. Pokud biradikál neobsahuje skupiny stabilizující singlet či triplet, je obvyklé pořadí stavů

2-ve-2 modelu (vzestupně podle energie) T_1, S_0, S_1 a S_2, a tyto stavy jsou dominantně tvořeny konfiguracemi BA, B^2, BA a A^2. Protože mají ovšem orbitaly A a B obvykle velmi blízkou energii, stavy se stejnou symetrií a multiplicitou, S_0 a S_2, mají částečně multikonfigurační charakter. To je také jedním z hlavních důvodů pro popis elektronové struktury biradikálů pomocí 2-ve-2 modelu, který na nejzákladnější úrovni jejich multikonfigurační charakter respektuje. Jak je z dominantních konfigurací stavů 2-ve-2 modelu patrné, stavy S_0 a S_2 se od stavu T_1 liší v jednom spinorbitalu a lze tedy mezi nimi očekávat silnou spin-orbitální vazbu, což má za následek mnohdy velmi rychlý průběh i spinově zakázaných reakcí.

Protože je 2-ve-2 model relativně velmi jednoduchý a výpočty vycházející z jeho aplikace nenáročné, může poskytovat snadno dostupné a užitečné interpretace vypočtených či naměřených výsledků na základě tvaru jeho dvou orbitalů a jejich obsazení (viz například [12] nebo sekce 3.4.1). Proto je pro popis vlastností nejníže ležících stavů biradikálů hojně využíván. Jak ovšem uvidíme v dalším textu, v některých případech může být příliš hrubou aproximací a jeho výsledky mohou být značně zkreslené či přímo v rozporu s experimentálními daty nebo přesnějšími výpočty. Ale přestože jeho praktické aplikace vyžadují jistou dávku opatrnosti, poskytuje mnoho ilustrativních informací. Mimo jiné lze na základě jeho orbitalů pochopit například vliv stabilizujících skupin, které jsme na několika místech v této práci použili. Ten je u 1,1-biradikálů založen na interakci orbitalu A na biradikálovém centru s orbitalem substituentu ležícím ve stejné rovině. Jelikož se jedná o interakci šířící se prostorem, nikoliv po vazbách, při rostoucí vzdálenosti substituentu od biradikálového centra její vliv na relativní energie nejnižších stavů výrazně klesá, a proto se tyto substituenty většinou napojují přímo na biradikálové centrum.

Jsou známy dva kvalitativně odlišné druhy stabilizačního vlivu substituentů, stabilizace singletu pomocí substituentů s kladným mezomerním efektem (například halogenem, hydroxy či amino skupinou) a stabilizace tripletu substituenty se záporným mezomerním efektem (například kyano či boryl skupinou). Rozdíl v interakci orbitalu A s orbitalem substituentu s kladným a záporným mezomerním efektem lze jednoduše vysvětlit na základě toho, jestli je orbital substituentu obsazený či nikoliv (výsledný orbital A je pro aminokarben a borylkarben zobrazen na obrázku 3). Pokud se jedná o substituent s kladným mezomerním efektem, tedy volnými elektronovými páry, je orbital ležící ve stejné rovině jako původní orbital A biradikálového centra obsazený a do výsledného molekulového orbitalu A se mixuje v protivazebném módu (viz levá část obrázku 3). Vazebná kombinace odpovídající orbitalu o nižší energii je totiž převážně tvořena orbitalem původního volného elektronového páru na substituentu. Orbital A se tedy posune k vyšší energii, než jakou měl před substitucí, čímž se destabilizuje triplet vůči singletu, protože



Obrázek 3: Nevazebný orbital A v planárních geometriích aminokarbenu (vlevo) a borylkarbenu (vpravo).

v tripletu je tento orbital obsazený, na rozdíl od singletu. Pokud se naopak jedná o substituent se záporným mezomerním efektem, který má příslušný orbital neobsazený, orbitaly se mixují ve vazebném módu (viz pravá část obrázku 3) a dochází ke stabilizaci tripletu vůči singletu.

2.2 Sloučeniny přechodných kovů

Druhou, velmi významnou, skupinu sloučenin, kterými se budeme v této práci zabývat a které velmi často nemají konfiguraci uzavřených slupek, tvoří sloučeniny přechodných kovů, tedy prvků s částečně zaplněnými d nebo f orbitaly, které tvoří větší část periodické tabulky než prvky s a p bloku. Mezi tyto sloučeniny řadíme například metaloenzymy, hrající klíčovou roli v mnoha biologicky významných procesech, a komplexy přechodných kovů, jejichž využití coby katalyzátorů chemických reakcí sahá od čistě vědeckého až po průmyslové aplikace.

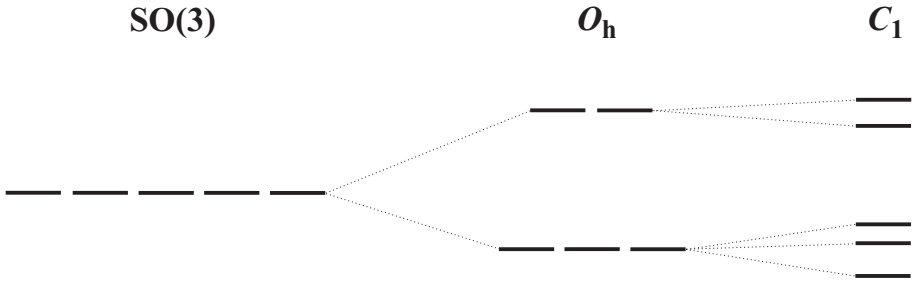
Ačkoliv se před několika desítkami let zdálo, že metaloproteiny tvoří jen poměrně malou skupinu proteinů, dnes se odhaduje, že plná třetina enzymů obsahuje jeden či více iontů kovů, které jsou navíc klíčové pro plnění jejich funkce. [13] Tyto sloučeniny nejčastěji slouží k enzymatické katalýze chemických reakcí v organismech, které jsou mnohdy mechanismy nekatalyzovaných reakcí prakticky neuskutečnitelné. Mezi reakce, které katalyzují, patří hydroxylace alkanů, rozklad molekuly vodíku na protony a elektrony, štěpení vazeb molekul dusíku a kyslíku a mnoho dalších. Podle funkce, kterou metaloenzymy plní, se rozdělují do mnoha skupin. K nejznámějším patří například enzymy obsahující železo (peroxidázy, katalázy, cytochrom P450, Δ^9 desaturáza a další), mangan (arginázy, superoxid dismutázy), měď (oxidázy), nikl (ureázy) či kobalt (glutamát mutáza) nebo molybden (nitrogenázy, reduktázy a další). [14]

Přestože komplexy přechodných kovů mají výrazně jinou strukturu než metaloenzymy (iont kovu v nich neinteraguje se složitou strukturou aminokyselin, ale jsou k němu vá-

zány výrazně menší a jednodušší anorganické nebo organické ligandy - například atomy halogenů nebo molekuly amoniaku či vody), mají tyto sloučeniny mnoho podobných vlastností. Ve velké míře též slouží ke katalýze mnoha důležitých chemických reakcí, například k hydrogenaci nenasycených uhlovodíků, jejich polymeraci a dalším reakcím využívaným hojně i v průmyslu (mnoho informací lze o těchto sloučeninách nalézt v knihách, například [15]).

Podobnost v chování obou zmíněných typů sloučenin vychází z elektronové struktury přechodných kovů, které obsahují. Vlastnosti těchto prvků, fyzikální i chemické, jsou v mnoha ohledech výrazně odlišné od vlastností prvků s a p bloku. Jedním z největších rozdílů je fakt, že přechodné kovy se běžně vyskytují ve více než jednom oxidačním stavu. Díky tomu mohou sloužit jako vysoce efektivní katalyzátory výše zmíněných reakcí, protože mnoho z nich představuje redoxní reakce zahrnující přenos náboje. Navíc minimálně jeden z oxidačních stavů libovolného přechodného kovu nemá konfiguraci uzavřených slupek, což vede k mnoha jejich zajímavým, například magnetickým, vlastnostem.

Odlišné chování těchto prvků ve sloučeninách, které tvoří, spočívá především v tom, že se vazeb účastní hlavně jejich d orbitaly, nikoliv s a p jako u prvků hlavních skupin. Rozštěpení energetických hladin d orbitalů je obecně výrazně menší, než rozštěpení hladin sp hybridů ve sloučeninách prvků hlavních skupin, což vede k výrazně větší flexibilitě v jejich obsazení elektrony (typické uspořádání hladin je pro různé vazebné poměry přechodného kovu znázorněno na obrázku 4). Pokud přejdeme od atomu přechodného kovu k jeho například oktaedrickému komplexu, dojde v nerelativistickém přiblížení pouze k



Obrázek 4: Schematické znázornění rozštěpení nerelativistických hladin d orbitalů přechodného kovu při postupném snižování symetrie, které reprezentuje různé vazebné poměry přechodného kovu - atom (vlevo), oktaedrický komplex (uprostřed) a nesymetrický metaloprotein (vpravo).

částečnému sejmutí degenerace (pětkrát degenerovaná hladina d orbitalů atomu se rozštěpí na třikrát degenerovanou hladinu t_{2g} a dvakrát degenerovanou hladinu e_g). Pokud by v takovém případě měl kov jinou konfiguraci než d^6 nebo d^{10}, je zřejmé, že některé jeho stavy by byly degenerované (například d^5 konfigurace vede ke třikrát degenerovanému základnímu stavu dubletové multiplicity). Přestože se tyto hladiny ve skutečnosti

dále štěpí, ať už Jahn–Tellerovým efektem nebo spin-orbitální vazbou, toto štěpení není, obzvláště u lehčích přechodných kovů, nijak dramatické. Pokud dále přejdeme až k nesymetrickému okolí přechodného kovu, jaké nalezneme například v metaloenzymech, hladiny d orbitalů se štěpí i při zanedbání relativistických efektů až na nedegenerované. Ovšem i v tomto krajním případě nejsou rozdíly mezi energiemi těchto orbitalů příliš velké. Díky tomu u sloučenin přechodných kovů pozorujeme zmíněnou flexibilitu v obsazení d orbitalů elektrony. Ta se v případech s vhodným počtem elektronů projevuje stavy blížícími se degeneraci, které mohou mít obecně stejnou, nebo i různou multiplicitu, a při jejich teoretickém popisu jasně vidíme jejich multikonfigurační charakter. Díky těmto stavům blížícím se degeneraci můžeme u mnohých sloučenin přechodných kovů pozorovat zajímavé spektroskopické vlastnosti výrazně odlišné od vlastností „standardních“ organických či anorganických molekul. Mohou mít například vysokospinový základní stav a paramagnetické vlastnosti.

Flexibilita v obsazení d orbitalů má mimo jiné vliv i na chemické reakce těchto sloučenin. Jejich mechanismy jsou v mnoha případech ovlivněny více než jedním elektronovým stavem. Protože tyto stavy mohou mít navíc i různou multiplicitu, mnohé reakce zahrnují spinově zakázané přechody, obzvláště u sloučenin těžších přechodných kovů se silnější spin-orbitální vazbou. Stavy blížící se degeneraci se stavem základním dále mohou mít zásadní vliv, stejně jako v případě biradikálů, i na některé jejich další vlastnosti, například prostřednictvím spin-orbitální vazby na hodnoty jejich redoxních potenciálů, jak uvidíme dále.

3 Výpočetní metody

3.1 Velmi stručný úvod do kvantové chemie

Velká část dnešní výpočetní chemie je založena na teoretických základech kvantové mechaniky, které byly položeny převážně v první polovině 20. století, a jejich aplikaci na chemické problémy. Nerelativistický přístup ke kvantové chemii je postaven převážně na řešení jedné jediné, bezčasové (časově nezávislé) Schrödingerovy rovnice [16]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{1}$$

v níž $\hat{H}$ je Hamiltonův operátor celkové energie, Ψ vlnová funkce a E energie systému. Protože rovnice (1) má analytické řešení, díky absenci termu pro repulzi elektronů, pouze pro jednoelektronový atom (atom vodíkového typu), řešíme ji ve všech běžně používaných kvantově chemických výpočtech pouze přibližně, s použitím mnoha aproximací. Jednou z hlavních je Born–Oppenheimerova aproximace [17] - separace pohybu atomových jader a elektronů založená na jejich velmi rozdílné hmotnosti a tedy velmi rozdílné rychlosti pohybu. Její aplikací redukujeme složitost Hamiltoniánu, který při výpočtech používáme, na tvar takzvaného elektronového Hamiltoniánu

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\sum_{I=1}^{M-1}\sum_{J>I}^{M}\frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} - \sum_{I=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_I}{R_{Ii}} + \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}}\right), \tag{2}$$

v němž Laplacián Δ_i je

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2},$$

Z_I je náboj I-tého jádra, R_{IJ} je vzdálenost jader I a J, R_{Ii} vzdálenost jádra I a elektronu i, r_{ij} vzdálenost elektronů i a j, m_e je hmotnost elektronu, e jeho náboj a ε_0 permitivita vakua. Born–Oppenheimerova aproximace nám řešení jedné složitější Schrödingerovy rovnice rozdělí na řešení dvou jednodušších rovnic, jedné pro elektrony a jedné pro jádra atomů. Tato separace pohybu jader atomů od všech ostatních termů přispívajících k nerelativistické energii molekuly má za následek zavedení mnoha zajímavých a užitečných pojmů jako je hyperplocha potenciální energie nebo optimalizace geometrie (hledání konfigurace jader, pro kterou nabývá řešení elektronového problému minima), které velmi významně přispěly jak k samotnému praktickému řešení výpočetních úkolů, tak i k intuitivnímu chápání chemie a jejích procesů. Vzhledem k zaměření této práce se dále budeme zabývat hlavně řešením elektronového problému, tedy řešením rovnice pro pohyb elektronů při neměnné konfiguraci atomových jader, a výpočtem vlastností elektronových stavů.

3.2 Hartree–Fock

Jednou ze základních metod řešení výše zmíněného elektronového problému je metoda, kterou zavedl Hartree a následně zdokonalil Fock (metoda zkráceně označovaná jako HF nebo SCF z anglického „self-consistent field“). [18–20] Metoda se opírá o představu, že můžeme na n-elektronový systém, ve kterém je pohyb každého elektronu ovlivněn konfigurací jader atomů a pohybem všech zbylých elektronů, pohlížet jako na systém n nezávislých elektronů. Každý jednotlivý elektron se v tomto modelu pohybuje v jistém efektivním poli, které vzniká jeho interakcemi s jádry atomů a zbylými elektrony. Řešíme tedy soustavu n jednoelektronových rovnic místo obecné n-elektronové rovnice a jako řešení získáme jednoelektronové energie a jednoelektronové vlnové funkce. Na rozdíl od původní Harteeho metody [18] výslednou mnohaelektronovou vlnovou funkci bereme jako jeden Slaterův determinant složený z jednoelektronových vlnových funkcí, kterým podle použitého přístupu říkáme buď spinorbitaly, nebo molekulové orbitaly. Vzhledem k vlastnostem determinantů tento přístup respektuje Pauliho princip, tedy požadavek antisymetrie vlnové funkce vzhledem k záměně libovolné dvojice elektronů.

S použitím normovaného tvaru Slaterova determinantu

$$\Phi = \sqrt{N!}\hat{A}\prod_{i=1}^{N}\varphi_i(i), \tag{3}$$

kde N je počet elektronů molekuly, $\varphi_i(i)$ představuje i-tou jednoelektronovou vlnovou funkci obsazenou i-tým elektronem a $\hat{A}$ antisymetrizační operátor, a ortonormální báze jednoelektronových vlnových funkcí můžeme celkovou elektronovou energii pro vlnovou funkci tvořenou jedním Slaterovým determinantem napsat ve tvaru

$$E = \left\langle \Phi \left| \hat{H} \right| \Phi \right\rangle. \tag{4}$$

Aplikací Slaterových–Condonových pravidel nám z (4) vyplývá rovnice

$$\begin{aligned} E &= \sum_i \left\langle \varphi_i \left| \hat{h} \right| \varphi_i \right\rangle + \sum_{i<j} \left[\langle \varphi_i\varphi_j \left| \hat{g} \right| \varphi_i\varphi_j \rangle - \langle \varphi_i\varphi_j \left| \hat{g} \right| \varphi_j\varphi_i \rangle \right] \\ &= \sum_i \left\langle i \left| \hat{h} \right| i \right\rangle + \sum_{i<j} \left[(ii|jj) - (ij|ji) \right], \end{aligned} \tag{5}$$

která nám říká, v jakém vztahu je celková energie vzhledem k jednoelektronovým a dvouelektronovým integrálům v bázi jednoelektronových vlnových funkcí, pakliže hledáme celkovou vlnovou funkci ve tvaru jednoho Slaterova determinantu. Operátory $\hat{h}$ a $\hat{g}$ vystupující v této rovnici lze definovat (vzhledem k nerozlišitelnosti elementárních částic) následovně

$$\hat{h} \equiv \hat{h}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_I \frac{Z_I}{R_{I1}} \tag{6}$$

$$\hat{g} \equiv \hat{g}_{12} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}} \tag{7}$$

a operátor celkové energie $\hat{H}$ z rovnice (4) jsme před aplikací Slaterových–Condonových pravidel uvažovali v klasickém tvaru součtu jednoelektronových a dvouelektronových operátorů

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i<j} \hat{g}_{ij}. \tag{8}$$

V rovnici (5) neuvažujeme příspěvek pocházející od repulze jader, který je při jejich fixovaných polohách snadno spočítatelná konstanta a proto se obvykle kvůli zjednodušení vztahů vynechává.

Vztah (5) nám sice říká, jak složit celkovou elektronovou energii molekuly z jednoelektronových a dvouelektronových příspěvků pro aproximativní mnohaelektronovou vlnovou funkci tvořenou jedním Slaterovým determinantem, ovšem pracujeme v něm s integrály, které nám v tuto chvíli nejsou známy, protože nevíme, jakým podmínkám mají vyhovovat jednoelektronové vlnové funkce φ. Aplikací variačního principu lze ovšem ukázat, že tyto funkce jsou řešeními kanonických Hartreeho–Fockových rovnic

$$\hat{F}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i, \tag{9}$$

kde ϵ_i jsou vlastní hodnoty jednoelektronového Fockova operátoru $\hat{F}$, kterým říkáme energie orbitalů. V uvedeném vztahu použitý Fockův operátor je definován jako

$$\begin{aligned}
\hat{F} &= \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} \\
&= \hat{h} + \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j\right) \\
&= \hat{h} + \sum_j \left\langle \varphi_j(2) \left| \hat{g}\left(\hat{1} - \hat{P}_{12}\right)\right| \varphi_j(2)\right\rangle,
\end{aligned} \tag{10}$$

kde $\hat{J}$ představuje Coulombův operátor, $\hat{K}$ výměnný a $\hat{P}_{12}$ permutační (operátor zaměňující elektrony 1 a 2). Řešením metody Hartree–Fock je tedy Slaterův determinant postavený z takových jednoelektronových vlnových funkcí, které vedou k diagonalizaci tzv. Fockovy matice, matice složené z maticových prvků

$$F_{ij} = \left\langle \varphi_i \left| \hat{F} \right| \varphi_j \right\rangle. \tag{11}$$

Celkovou energii příslušející této vlnové funkci získáme vzhledem ke tvaru Fockova operátoru a rovnice (5) jako

$$E = \sum_i \left(\epsilon_i - \frac{1}{2}\left\langle \varphi_i \left| \hat{J} - \hat{K} \right| \varphi_i \right\rangle\right) = \frac{1}{2}\sum_i \left(\epsilon_i + \left\langle \varphi_i \left| \hat{h} \right| \varphi_i \right\rangle\right). \tag{12}$$

Z poslední rovnice vidíme, že pro vlnovou funkci tvořenou jedním Slaterovým determinantem můžeme celkovou nerelativistickou energii molekuly získat přesně, až na odečtení

některých integrálů kvůli jejich dřívějšímu dvojitému započtení, z orbitálních energií, tedy z řešení kanonických Hartreeho–Fockových rovnic. Vzhledem k tomu, že použitý Fockův operátor je pouze jednoelektronový (tzv. operátor průměrného pole tvořeného jádry a ostatními elektrony), lze zároveň říct, že k přesné energii pro jeden Slaterův determinant se lze dostat s použitím pouze jednoelektronového operátoru. Hlavní výhodou tohoto faktu je redukce výpočetní náročnosti. Ovšem vzhledem k vztahům, díky nimž jsme k tomuto závěru došli, zjednodušení výpočtu se týká pouze tvaru použitého operátoru, tedy způsobu, jakým nakládáme s již vypočtenými integrály, nikoliv integrálů samotných. Při výpočtu musíme použít všechny jednoelektronové i dvouelektronové integrály.

Zatím jsme se zabývali obecným řešením HF metody založeném na do této chvíle blíže nespecifikovaných jednoelektronových vlnových funkcích. V praxi tyto funkce uvažujeme z mnoha důvodů ve tvaru prostého součinu prostorové a spinové části

$$\begin{aligned} \varphi_i^\alpha &= \psi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha \\ \varphi_i^\beta &= \psi_i^\beta(\mathbf{r})\beta, \end{aligned} \tag{13}$$

přičemž prostorové části (orbitaly) jednoelektronových vlnových funkcí s různým spinem (ψ_i^α a ψ_i^β) mohou být obecně různé i pro „stejný orbital“, např. 1s orbital helia. V takovém případě mluvíme o UHF metodě (zkratka pochází z anglického „unrestricted HF“). Ve velkém množství případů ovšem pracujeme s molekulami v singletovém základním stavu, které mají libovolný orbital buď dvakrát obsazený, nebo neobsazený. V těchto případech se ukazuje výhodné použít zjednodušenou formu řešení HF rovnic metodou RHF („restricted HF“), v níž uvažujeme stejné prostorové části pro α i β spin. Tyto konkrétní případy řešení HF rovnic (stejně jako i integrace přes spinovou proměnou) nám modifikují tvar použitého Fockova operátoru, ale princip metody zůstává stejný.

Stále ovšem zůstává otázkou, jaký konkrétní tvar orbitalů ψ máme použít. Analyticky jsou funkce ψ známé pouze v případě jednoelektronového atomu, pro který umíme řešit Schrödingerovu rovnici bez použití aproximací. Jejím řešením jsou tzv. Slaterovy orbitaly (STO). Velmi užitečný se ukázal být přístup konstrukce orbitalů (obecně řekněme molekulových) jako lineární kombinace atomových orbitalů formálně stejného tvaru, jaké získáme v případě řešení Schrödingerovy rovnice pro jednoelektronový atom

$$\psi_i = \sum_{p=1}^{N} c_{pi}\chi_p. \tag{14}$$

Tento přístup je znám pod zkratkou MO-LCAO z anglického „molecular orbitals - linear combination of atomic orbitals“. Jako bázi atomových orbitalů χ_p dnes však většina kvantově chemických programů používá Gaussův typ orbitalů (GTO), protože jsou pro ně známy potřebné integrály analyticky. Jejich horší popis fyzikálních vlastností se kom-

penzuje jejich větším množstvím používaným v GTO bázích. Přístup MO-LCAO v sobě ovšem očividně zahrnuje další aproximaci v podobě konečné báze funkcí χ_p.

Přestože se v této práci nebudeme HF metodou dále blíže zabývat, tato základní metoda aproximativního řešení Schrödingerovy rovnice v sobě zahrnuje postupy běžně používané i ve složitějších metodách, se kterými se setkáme později, a je díky tomu velmi ilustrativní.

3.3 Multikonfigurační a multireferenční metody

Protože je tato práce zaměřena na studium molekul s multikonfiguračním charakterem i jejich nejníže ležících elektronových stavů, nejsou pro popis jejich vlastností metody založené na aproximativním řešení Schrödingerovy rovnice pomocí jednoho Slaterova determinantu vhodné. Pro tyto účely byla vyvinuta celá řada jiných *ab initio* metod, které lze rozdělit do dvou skupin. První skupinu tvoří metody založené na rozšíření některých myšlenek Hartree–Fockovy metody, především MO-LCAO rozvoje, na více determinantů. Nejklasičtějšími zástupci tohoto tzv. multikonfiguračního přístupu jsou metody multikonfiguračního SCF (MCSCF - zkratka pochází z anglického „multi-configurational self-consistent field“), u nichž hledáme přibližné řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru lineární kombinace Slaterových determinantů. Tyto metody slouží k lepšímu, alespoň kvalitativně správnému, popisu stavů s multikonfiguračním charakterem. Ve snaze přiblížit se kvantitativně správnému popisu vlastností se musíme uchýlit k některé z metod druhé skupiny, metod multireferenčních. Ty tvoří jistou nadstavbu nad metodami multikonfiguračními, která slouží k zahrnutí další, většinou výrazně větší části korelační energie, než jaká je zahrnuta použitím pouze multikonfiguračních metod. Tyto metody jsou opět založeny na hledání aproximativního řešení Schrödingerovy rovnice pomocí většího množství determinantů (obvykle determinantů vzniklých jednonásobnými a dvojnásobnými excitacemi z referenční vlnové funkce MCSCF typu). Přestože na stejném principu jsou založeny i metody takzvaně jednoreferenční, rozdíl mezi nimi spočívá, jak sám název napovídá, v použité referenční vlnové funkci. Ta není u multireferenčních metod, na rozdíl od jednoreferenčních, tvořena jedním, ale více determinanty. Oba typy metod slouží ke stejnému účelu, a sice k zahrnutí korelační energie

$$E_{kor} = E_{nerel} - E_{HF}, \tag{15}$$

tedy části energie nezahrnuté v Hartree–Fockově metodě (ta zahrnuje pouze tzv. Fermiho korelaci bránící elektronům se stejným spinem okupovat stejnou oblast v prostoru). Protože nezahrnutí korelační energie v HF metodě je přímým důsledkem hledání vlnové funkce ve tvaru jednoho Slaterova determinantu, je ve snaze přiblížit se přesné nerelati-

vistické energii E_{nerel}, tedy správnému popisu energie i vlnové funkce daného systému, logickým krokem zahrnutí většího počtu determinantů.

3.3.1 CASSCF a RASSCF

Jedněmi z nejčastěji používaných zástupců multikonfiguračních metod jsou CASSCF (z anglického „complete active space self-consistent field“) [21–24] a RASSCF (z anglického „restricted active space self-consistent field“) [25, 26]. Obě metody jsou založeny na hledání aproximativního řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru

$$\Psi = \sum_K C_K \Phi_K. \tag{16}$$

Jejich vlnové funkce jsou tvořeny lineárními kombinacemi Slaterových determinantů, přičemž hodnoty rozvojových koeficientů C_K jsou určeny variačním principem. Rozvojové koeficienty, které představují řešení (poskytují nejnižší možnou energii pro daný problém) musí splňovat podmínky

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial C_K} &= 0 \\ \frac{\partial^2 E}{\partial C_K^2} &> 0. \end{aligned} \tag{17}$$

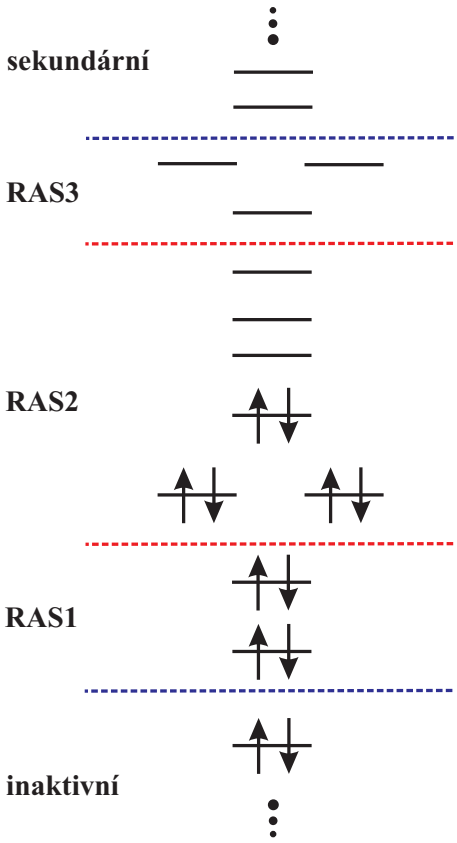
Podle použité implementace metody pracují buď přímo s determinanty, nebo s takzvanými konfiguračními stavovými funkcemi (CSF - z anglického „configuration state function“), jak nazýváme symetricky a spinově adaptované kombinace determinantů (vlastní funkce nejen operátorů symetrie a $\hat{S}_z$, ale též $\hat{S}^2$). Kromě optimalizace energie vůči rozvojovým koeficientům C_K CI rozvoje hledáme při výpočtech těmito metodami nejnižší možnou energii i vůči c_{pi} rozvojovým koeficientům MO-LCAO rozvoje (viz rovnice 14). Prostorové části orbitalů ψ přitom uvažujeme stejné pro spinorbitaly obsazené elektrony s α i β spinem.

Vzhledem k optimalizaci energie vůči dvěma množinám rozvojových koeficientů sestává každá iterace výpočtu ze dvou kroků - za prvé řešení CI problému v molekulových orbitalech pocházejících z předchozí iterace (řešení sekulárního problému pro C_K rozvojové koeficienty) a za druhé řešení sekulárního problému pro c_{pi} rozvojové koeficienty pro nově získaný CI vektor (tzv. rotace orbitalů). Celý proces se takto opakuje až do dosažení konvergence.

Jelikož maticové prvky elektronového Hamiltoniánu jsou nenulové mezi determinanty lišícími se maximálně ve dvou spinorbitalech a dnešní programové a počítačové vybavení umožňuje pracovat s CI vektory o dimenzích řádově až desítek milionů, je CI matice, matice skládající se z prvků $\left\langle \Phi_K \left| \hat{H} \right| \Phi_L \right\rangle$, pro běžně používané aktivní prostory velká řídká. Díky tomu není možná její plná diagonalizace a obvykle se hledají řešení pro velmi

omezený počet, obvykle maximálně několik desítek až stovek, nejnižších stavů Davidsonovou metodou. [27] Přestože u CASSCF a RASSCF metod nelze vzhledem k jejich multikonfiguračnímu charakteru zapsat výraz pro energii pomocí jednoho Fockova operátoru jako v případě Hartree–Fockovy metody, tyto efektivní jednoelektronové operátory se zde přesto formálně i v praxi hojně používají, například při rotaci orbitalů metodou super-CI. [28, 29]

Ačkoliv obě zmiňované metody jsou do značné míry založeny na stejném principu, liší se v excitačním schématu, který používají pro generaci determinantů nebo CSF, z kterých jsou jejich vlnové funkce složeny. Rozdíl mezi nimi si lze vysvětlit na základě rozdělení molekulových orbitalů na podmnožiny znázorněné na obrázku 5. U metody CASSCF bereme v úvahu konfigurace vzniklé všemi možnými uspořádáními elektronů pouze v částečně za-



Obrázek 5: Schematické znázornění rozdělení molekulových orbitalů na podmnožiny v metodách CASSCF a RASSCF.

plněném podprostoru orbitalů označeném jako RAS2 (jedná se o plnou CI v omezeném prostoru orbitalů). Orbitaly v inaktivním a RAS1 podprostoru zůstávají ve všech konfiguracích dvakrát obsazené, orbitaly v RAS3 a sekundárním podprostoru neobsazené. Vzhledem k tomu, že počet takto vytvořených konfigurací velmi rychle roste s velikostí aktivního prostotu[1], u většiny molekul jsme schopni zahrnout do RAS2 prostoru pouze

[1]Počet CSF u plné (kompletní) CI, tedy dimenze CI prostoru, je určena pro celkový spin S, počet

část orbitalů valenční slupky (pouze u molekul složených z několika málo atomů jsme schopni zahrnout alespoň všechny valenční orbitaly). I kvůli tomu byla vyvinuta metoda RASSCF, která je jistým rozšířením CASSCF umožňujícím zahrnutí většího počtu orbitalů do aktivního prostoru. Možnost zvýšení počtu aktivních orbitalů je ovšem vykoupena omezením některých excitací. V RAS2 prostoru je obsazení orbitalů elektrony opět bez omezení, ovšem v RAS1 prostoru je omezen počet možných děr (elektronů, které odsud můžeme excitovat) a v RAS3 prostoru počet elektronů, které do jeho orbitalů můžeme excitovat.

Pokud má molekula vyšší než C_1 bodovou grupu symetrie, lze výpočty mnohdy výrazně zjednodušit jejím použitím. Protože elektronový Hamiltonián náleží k totálně symetrické ireducibilní reprezentaci, CI matice se při vhodném seřazení determinantů či CSF faktorizuje na diagonální bloky příslušející jednotlivým ireducibilním reprezentacím dané bodové grupy symetrie. Při hledání řešení pro například nejnižší stavy jednotlivých ireducibilních reprezentací pak můžeme pracovat pouze s jednotlivými diagonálními bloky, které jsou mnohdy výrazně menší než celá CI matice.

Dále lze u těchto metod s výhodou použít molekulové orbitaly optimalizované pomocí váženého průměrování přes více stavů (SA-CASSCF či RASSCF z anglického „state-averaged“). To většinou vede k výrazně lepší konvergenci výpočtů pro vyšší stavy, které potřebujeme znát například pro interpretaci elektronového spektra. Pokud je naším cílem výpočet vlastností pro nejnižší stavy, například spin-orbitální vazby mezi nejnižším singletem a tripletem, můžeme naopak využít jiné užitečné vlastnosti vlnových funkcí těchto metod související s tím, že máme pro *bra* a *ket* stavy různé molekulové orbitaly pocházející z SS výpočtů (zkratka pochází z anglického „state-specific“), při nichž jsou orbitaly optimalizovány pro každý stav zvlášť. Touto vlastností je možnost transformace orbitalů pro *bra* i *ket* do biortonormálních bází za současné takové transformace CI vektoru, která nemění celkovou vlnovou funkci. Díky tomu můžeme počítat tranzitní maticové prvky i mezi neortonormálními stavy, což obecně nelze u řady jiných metod, například MRCI či CASPT2. Zmíněných výhod CASSCF a RASSCF metod při našich výpočtech hojně využíváme díky jejich velmi dobré implementaci v programu Molcas. [30]

3.3.2 MRCI

Kromě statické korelace, jak obvykle nazýváme část korelační energie zahrnutou multikonfiguračními metodami, často potřebujeme zahrnout i korelaci takzvaně dynamickou,

elektronů N a počet orbitalů n Weylovým vzorcem

$$D_{CSF} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{N/2-S} \binom{n+1}{N/2+S+1}.$$

která zahrnuje korelaci pohybu elektronů vnitřních slupek a dodatečnou část korelace pohybu valenčních elektronů. Jednou z *ab initio* metod určených k tomuto účelu je MRCI, neboli multireferenční konfigurační interakce (stručné představení tohoto typu metod lze nalézt například v souhrnném článku [31]). Vlnová funkce se u této metody konstruuje opět ve tvaru lineární kombinace Slaterových determinantů nebo CSF. Ve většině případů se v CI rozvoji omezujeme na jednonásobné a dvojnásobné excitace z referenční vlnové funkce MCSCF typu a formálně lze MRCI vlnovou funkci zapsat ve tvaru

$$\Psi_{\mathrm{MRCI}} = \sum_{K\nu} C_{K\nu}\Phi_{K\nu} + \sum_{K\nu a} C^{a}_{K\nu}\Phi^{a}_{K\nu} + \sum_{K\nu ab} C^{ab}_{K\nu}\Phi^{ab}_{K\nu}. \tag{18}$$

Zde každá K-tá konfigurace referenčního prostoru přispívá ve třech různých formách. Ty se liší v uspořádaných kombinacích obsazených spinorbitalů ν, v nichž je, bráno zleva doprava, z orbitalů v referenční konfiguraci obsazených excitován žádný, jeden a dva elektrony do neobsazených orbitalů a a b. Rozvojové koeficienty C jsou určeny variačním principem vedoucím k diagonalizaci matice $\mathbf{H}$ (řešením problému vlastních čísel operátoru $\hat{H}$) z rovnice

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC}, \tag{19}$$

stejně jako u CASSCF a RASSCF metod. I zde se kvůli velkým rozměrům CI matice obvykle omezujeme na hledání řešení pro omezený počet nejnižších stavů Davidsonovou metodou. Na rozdíl od CASSCF a RASSCF metod při MRCI výpočtech obvykle neoptimalizujeme molekulové orbitaly, které bereme z předchozího MCSCF výpočtu. Jejich iterační optimalizaci je ovšem v principu možné provést prostřednictvím hledání přirozených orbitalů v každém kroku MRCI výpočtu a občas se používá (tak tomu je i u některých výpočtů v této práci).

Mezi v poslední době velmi rozšířené typy těchto metod patří MRCI s *a posteriori* selekcí konfigurací. [32–35] Tyto metody umožňují výpočty i pro větší molekuly tím, že v CI rozvoji neuvažují všechny konfigurace, jaké bychom zahrnuli při klasickém MRCI výpočtu. Prvním krokem je při příslušných MRCI výpočtech variační nebo poruchový výběr konfigurací, které mají příspěvek k energii referenčního stavu větší než uživatelem definovaná hodnota. Teprve v prostoru takto vybraných konfigurací se provádí finální CI výpočet, což vede většinou k velmi výrazné redukci jeho výpočetní náročnosti. U výpočtů mnohých vlastností ovšem může přehnaná redukce počtu konfigurací vést ke značné nepřesnosti výsledků, protože výběrovým kritériem je pouze příspěvek jednotlivých konfigurací k energii. I přesto se tyto metody zdají být v mnoha případech velmi užitečné pro výpočty v dnešní době neřešitelné klasickým MRCI přístupem a jejich implementace v programu ORCA [36] byla na mnoha místech v této práci použita.

3.3.3 CASPT2

Kromě variačních metod konfigurační interakce se pro zahrnutí dynamické korelace často používají též multireferenční metody založené na poruchové teorii. Asi nejznámějším zástupcem této kategorie metod je CASPT2 [37,38] (zkratka pochází z anglického „complete active space second-order perturbation theory“), která zahrnuje příspěvky k energii do druhého řádu poruchové teorie vycházející z CASSCF referenční vlnové funkce. V poruchové teorii, z níž metoda vychází, rozdělujeme celkový Hamiltonián na dvě části

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{20}$$

na neporušený Hamiltonián $\hat{H}_0$ a poruchu $\hat{V}$. Ačkoliv definice neporušeného Hamiltoniánu je relativně přímočará v případě jednoreferenční Møller–Plessetovy poruchové metody a je jím Fockův operátor známý z Hartree–Fockovy metody (viz rovnice 10), definice neporušeného Hamiltoniánu, jemuž přísluší vlastní funkce CASSCF typu, není vůbec triviální. Při jeho vhodné definici pomocí zobecněného Fockova a projekčních operátorů se však ukazuje, že k energii do druhého řádu poruchové teorie (k vlnové funkci do prvního řádu) přispívají pouze konfigurace vzniklé jednonásobnými a dvojnásobnými excitacemi z referenční CASSCF vlnové funkce. Díky tomu lze porušenou vlnovou funkci do prvního řádu zapsat ve tvaru lineární kombinace těmito excitacemi vzniklých konfigurací

$$\Psi_1 = \sum_K C_K^{(1)} \Phi_K. \tag{21}$$

Problém neznámých rozvojových koeficientů $C_K^{(1)}$ se řeší pomocí převedení rovnice pro porušenou vlnovou funkci do prvního řádu

$$\left(\hat{H}_0 - E_0\right) \Psi_1 = -\hat{V}\Psi_0 \tag{22}$$

na soustavu lineárních rovnic

$$\sum_K \left\langle \Phi_L \left| \hat{H}_0 - E_0 \right| \Phi_K \right\rangle C_K^{(1)} = -\left\langle \Phi_L \left| \hat{V} \right| \Psi_0 \right\rangle, \tag{23}$$

z které se hodnoty rozvojových koeficientů určí. Díky tomu lze ze známé vlnové funkce do prvního řádu poruchové teorie již spočítat energii do druhého řádu

$$E_{\text{CASPT2}} = E_{\text{CASSCF}} + \left\langle \Psi_0 \left| \hat{V} \right| \Psi_1 \right\rangle. \tag{24}$$

Přestože u této metody konstruujeme vlnovou funkci ve formálně stejném tvaru jako u MRCI, rozdíl mezi nimi spočívá ve způsobu, jakým řešíme problém neznámých rozvojových koeficientů a výpočtu celkové energie systému.

Na základě poruchového přístupu lze snadno ilustrovat, jaké důsledky může mít volba jednoreferenčního přístupu v případě multikonfiguračního problému, které nemusí být

v případě CI metod vždy na první pohled patrné. Pro absolutní hodnoty příspěvků k energii k-tého stavu v druhém řádu poruchové teorie (zde zapsané v klasickém tvaru pomocí vlastních funkcí neporušeného Hamiltoniánu)

$$E_{k2} = \sum_{l} \frac{\left|\left\langle \Psi_{k0} \left| \hat{V} \right| \Psi_{l0} \right\rangle\right|^2}{E_{k0} - E_{l0}}, \tag{25}$$

totiž musí platit, že jsou mnohem menší než jedna (čitatel je mnohem menší než jmenovatel). To je podmínkou platnosti poruchového přístupu. V případě, že je některý ze stavů l popsán konfigurací, která velkou mírou přispívá k charakteru stavu k (například, když se stavy k a l liší pouze obsazením téměř degenerovaných HOMO a LUMO orbitalů), dojde k selhání poruchového přístupu a výsledná energie může být nesmyslná. V takovém případě je zřejmé, že konfigurace popisující stavy k i l musí být zahrnuty již v referenční vlnové funkci. V případě jednoreferenční CI metody vede stejná situace k velkému příspěvku konfigurace l-tého stavu k CI vektoru popisujícímu stav k. I v tomto případě, přestože nemusí dojít k selhání samotného výpočtu, by měla být tato konfigurace zahrnuta již v referenční vlnové funkci a příspěvky ke korelační energii by měly být započítány i z konfigurací, které představují excitace vůči ní.

Ze stejného důvodu dochází při poruchových výpočtech, například pro excitované stavy, k problémům způsobeným konfiguracemi o velmi blízké energii (tzv. „intruder state problem“). Tyto uměle vznikající singularity je však většinou možné odstranit zvětšením rozdílu jejich energií (posunem energií jejich hladin - tzv. „level shift“). Aby při odstranění některých singularit nedocházelo k jejich současné tvorbě pro jiné dvojice konfigurací, používáme v našich výpočtech téměř výhradně imaginárního posunu hladin. [39] V mnoha částech práce též používáme nadstavbu metody CASPT2 určenou pro výpočty většího počtu stavů, metodu MS-CASPT2 [40] (z anglického „multi-state CASPT2“), která je též implementována v programu Molcas. [30]

3.4 Spin-orbitální vazba

V úvodu této kapitoly (konkrétně v sekci 3.1) jsme si představili Schrödingerovu rovnici a operátor celkové energie ve tvaru, v jakém se běžně v kvantové chemii používají. Jak je ovšem známo, řešení této rovnice nevede k přesné energii systému ani v případě, že bychom ji byli schopni řešit bez použití jakékoliv aproximace. To je způsobeno mimo jiné i tím, že do Schrödingerovy rovnice nejsou zakomponovány závěry plynoucí ze speciální teorie relativity objevené Einsteinem před více než 100 lety (rovnice například není invariantní vůči Lorentzově transformaci). Tyto nedostatky vedly k formulaci obecnější Diracovy jednočásticové rovnice [41, 42], v níž je chování částic v souladu se speciální

teorií relativity implicitně obsaženo. Formulace Diracovy rovnice a její rozšíření na n-částicový problém (obvykle přidáním nerelativistické elektronové repulze, které vede k Dirac-Coulombovu operátoru) vedla ke vzniku nové metodologie k jejímu řešení, takzvaným čtyřsložkovým metodám. Přestože výsledky získané řešením Diracovy rovnice jsou podle dosavadních zjištění realitě bezesporu blíže, většina aplikací kvantové chemie je stále založena na řešení Schrödingerovy rovnice. Hlavním důvodem je to, že řešení Diracovy rovnice je teoreticky i výpočetně mnohem náročnější. Díky tomu jsou čtyřsložkové metody pro mnoho chemicky zajímavých problémů zatím jen těžko použitelné.

Jak se ovšem později ukázalo, zahrnutí relativistických efektů je na aproximativní úrovni možné i v popisu založeném na řešení Schrödingerovy rovnice. Aproximativní analytická bloková diagonalizace Diracova Hamiltoniánu, sloužící k separaci jeho částí pro malou a velkou složku čtyřsložkového spinoru, vedla k objevení mnoha termů, které můžeme použít jako dodatečné členy k Hamiltoniánu ze Schrödingerovy rovnice. Díky tomu je možné zkoumat projevy relativistické povahy našeho světa i pro chemicky zajímavé molekuly a procesy.

Členy, které plynou z blokové diagonalizace Diracova Hamiltoniánu a používají se ve výpočtech řešících Schrödingerovu rovnici, se dělí na dvě skupiny. První skupina popisuje takzvané skalární relativistické efekty, které nejsou závislé na spinu elektronů. Jelikož do této skupiny patří pouze jednoelektronové vlastnosti, jejich zahrnutí vyžaduje relativně malou modifikaci programů pro nerelativistické výpočty spočívající v zahrnutí příslušných jednoelektronových integrálů. Tyto integrály se obvykle zahrnují na úrovni DKH2 [43–45] popisu daných vlastností (zkratka vychází ze jmen autorů Douglase, Krolla a Hesse), v němž jsou zahrnuty příspěvky do druhého řádu rozvoje vzniklého analytickou blokovou diagonalizací. Do druhé skupiny patří takzvané neskalární, nebo též spinově závislé, efekty. Těmi jsou spin-orbitální (SOC z anglického „spin-orbit coupling“) a spin-spinová vazba (SSC z anglického „spin-spin coupling“).

Spin-orbitální vazba představuje interakci mezi spinem elektronu, na který můžeme nahlížet jako na magnetický dipólový moment, a magnetickým polem vytvořeným jeho relativním zrychleným pohybem vůči ostatním částicím systému nesoucím elektrický náboj, tedy vůči zbylým elektronům a jádrům. Lze ji vyjádřit jako součet dvou příspěvků, jednoelektronové spin-orbitální vazby způsobené interakcí s magnetickým polem pocházejícím od jader a dvouelektronové způsobené interakcí s magnetickým polem pocházejícím od zbylých elektronů. Na nejjednodušší úrovni lze tyto dva příspěvky vyjádřit pomocí n-elektronových Breit–Pauliho spin-orbitálních operátorů

$$\hat{H}_{SO}^{1-\mathrm{el}} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2} \sum_{C=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} Z_C r_{Ci}^{-3} \hat{\mathbf{l}}_{Ci} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$$

$$= \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2} \sum_{C=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} Z_C r_{Ci}^{-3} \left(\mathbf{r}_{Ci} \times \hat{\mathbf{p}}_i\right) \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \tag{26}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO}^{2-\mathrm{el}} &= -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j\neq i}^{n} r_{ij}^{-3} \left[\mathbf{r}_{ij} \times (\hat{\mathbf{p}}_i - 2\hat{\mathbf{p}}_j)\right] \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \\ &= -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j\neq i}^{n} r_{ij}^{-3} \left(\mathbf{r}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i\right) \cdot (\hat{\mathbf{s}}_i + 2\hat{\mathbf{s}}_j)\,, \end{aligned} \tag{27}$$

kde Z_C je protonové číslo jádra C, $\mathbf{r}$ polohový vektor (r jeho velikost), $\hat{\mathbf{p}}$ operátor hybnosti a $\hat{\mathbf{s}}$ a $\hat{\mathbf{l}}$ operátory spinového a orbitálního momentu hybnosti. Ačkoliv dnes již většina programů pracuje s přesnějšími operátory, hlavně s DKH1 spin-orbitálními operátory, pro které se též používá označení fpFW spin-orbitální operátory (z anglického „free-particle Foldy–Wouthuysen-transformed“), tyto operátory jsou v analytickém tvaru velmi složité a k některým úvahám, kterými se zde budeme zabývat, nám dobře poslouží i pouze Breit–Pauliho operátory. V SOSS programu [46], jehož autorem je Mojmír Kývala, je nyní nově naprogramován dokonce DKH2 spin-orbitální operátor. [47]

Vzhledem k tomu, že operátory spin-orbitální vazby (jednoelektronový i dvouelektronový) jsou tvořeny skalárními produkty hermitovských ireducibilních tenzorových operátorů prvního řádu (operátorů kartézských vektorů, z nichž jeden přísluší orbitálnímu momentu hybnosti a druhý vnitřnímu momentu hybnosti - spinu), aplikací Wignerovy–Eckartovy věty lze odvodit, že jejich maticové prvky mezi dvojicemi stavů (nebo CSF) popsanými vlastními funkcemi operátorů spinu $\hat{S}^2$ a $\hat{S}_z$ budou nulové, pokud nebude splněna podmínka

$$|S_k - S_l| \leq 1 \leq S_k + S_l,$$

kde S_k a S_l jsou spinová kvantová čísla stavů k a l. Z této podmínky je jasně patrné, pro které kombinace multiplicit můžeme nalézt nenulové hodnoty maticových prvků spin-orbitální vazby (mohou to být například kombinace singlet-triplet, triplet-triplet, triplet-kvintet, ale nikoliv singlet-singlet či singlet-kvintet). Dále nám Wignerova–Eckartova věta říká, že mezi libovolnou dvojicí těchto stavů, nehledě na jejich multiplicitu, jsou z jejich celkového počtu $(2S_k + 1)(2S_l + 1)$ unikátní pouze tři maticové prvky spin-orbitální vazby. Zbylé maticové prvky z nich můžeme vypočítat na základě známých Clebschových–Gordanových koeficientů. Tři unikátní maticové prvky tvoří axiální vektor spin-orbitální vazby $\mathbf{a}$, jehož složky lze nejjednodušeji definovat pomocí jediných tří maticových prvků mezi singletem a tripletem

$$a_\alpha = \left\langle T_\alpha \left| \hat{H}_{SO} \right| S \right\rangle, \alpha = x, y, z \tag{28}$$

a které jsou ryze imaginární. Ovšem díky tomu, že SOC vektor není pozorovatelná veličina a k měřitelným veličinám přispívá ve formě $|\mathbf{a}|$, můžeme v našich úvahách uvažovat jeho i-násobek, tedy používat reálná čísla. Tak tomu bude i na mnoha místech této práce.

Maticové prvky spin-orbitální vazby počítáme obvykle pro multikonfigurační vlnové funkce. Proto je můžeme pro dvojici stavů Ψ_k a Ψ_l vyjádřit pomocí CI rozvoje ve Slaterových determinantech nebo CSF

$$\left\langle \Psi_k \left| \hat{H}_{SO} \right| \Psi_l \right\rangle = \sum_K \sum_L C_K^* C_L \left\langle \Phi_K \left| \hat{H}_{SO} \right| \Phi_L \right\rangle . \tag{29}$$

Jednotlivé maticové prvky $\left\langle \Phi_K \left| \hat{H}_{SO} \right| \Phi_L \right\rangle$ lze obdobně jako v případě nerelativistických operátorů rozložit na příspěvky pocházející od dvojic molekulových orbitalů (tvořených standardním MO-LCAO rozvojem) pomocí obecnější formy Slaterových–Condonových pravidel. Při jejich aplikaci obvykle integrujeme přes spinovou proměnou a vzniklé integrály jsou vyjádřeny již pouze přes prostorovou část spin-orbitálních operátorů a molekulových orbitalů.

Pro MCSFC vlnové funkce, které používáme nejčastěji a u kterých není CI vektor „roztažený“ přes celý prostor molekulových orbitalů, ale přispívá k němu jen omezená množina molekulových orbitalů, je užitečné formulovat maticové prvky mezi Slaterovými determinanty pomocí integrálů z různých podmnožin orbitalů. Na základě Slaterových–Condonových pravidel a integrace přes spinovou proměnou lze ukázat, že podstatná část integrálů v bázi molekulových orbitalů je nulová ve všech konfiguracích a při výpočtu se nemusí uvažovat. Například u CASSCF vlnové funkce je příspěvek libovolné dvojice determinantů určen pouze jednoelektronovými integrály mezi aktivními orbitaly (AA1), dvouelektronovými integrály mezi inaktivními a aktivními orbitaly (IA2) a dvouelektronovými integrály mezi aktivními orbitaly (AA2). Pokud si označíme $(1, \ldots, p)$ množinu inaktivních orbitalů a $(p+1, \ldots, q)$ množinu aktivních orbitalů, můžeme například pro součet AA1 a IA2 příspěvků k maticovým prvkům spin-orbitální vazby mezi dvojicemi determinantů příslušejících stavům s různým kvantovým číslem celkového spinu a lišících se v jednom, k-tém, spinorbitalu zapsat přesný výraz (zde již po integraci přes spinovou proměnou)

$$\mathrm{AA1} + \mathrm{IA2} = i\hbar \left\{ \langle k \left| \hat{o} \right| \vartheta_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{p} \left[2\left(k\vartheta_k | ii\right) + 4\left(ii|k\vartheta_k\right) - 3\left(ki|i\vartheta_k\right) - 3\left(i\vartheta_k|ki\right) \right] \right\}, \tag{30}$$

kde $\hat{o}$ představuje reálnou prostorovou část jednoelektronového operátoru spin-orbitální vazby (jeho dvouelektronová obdoba je skryta v dvouelektronových integrálech). Pro obecně biortonormální báze molekulových orbitalů můžeme tento výraz rozvést pomocí MO-LCAO rozvojů *bra* a *ket* do integrálů v atomových orbitalech a zjednodušit na tvar

$$\mathrm{AA1} + \mathrm{IA2} = i\hbar \sum_{\mu=1}^{m} \sum_{\nu=1}^{m} c_{\mu k}^* d_{\nu\vartheta_k} f_{\mu\nu}, \tag{31}$$

kde

$$f_{\mu\nu} = \langle \mu \left| \hat{o} \right| \nu \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^{m} \sum_{\varrho=1}^{m} e_{\lambda\varrho} \left[2 \left(\mu\nu | \lambda\varrho \right) + 4 \left(\lambda\varrho | \mu\nu \right) - 3 \left(\mu\varrho | \lambda\nu \right) - 3 \left(\lambda\nu | \mu\varrho \right) \right] \tag{32}$$

$$e_{\lambda\varrho} = \sum_{i=1}^{p} c_{\lambda i}^{*} d_{\varrho i}. \tag{33}$$

je maticová reprezentace jednoelektronového (Fockova) operátoru vzniklého vhodným přičtením IA2 dvouelektronových spin-orbitálních integrálů k AA1 jednoelektronovým integrálům. Obdobně můžeme postupovat i pro kombinace determinantů lišících se v žádném či dvou spinorbitalech. Tímto způsobem lze zjednodušit podstatnou část výpočtu používáním pouze jednoelektronového operátoru. Zatím jsme ale nezahrnuli příspěvek AA2 pocházející od dvouelektronových integrálů mezi aktivními orbitaly. Ten lze buď zahrnout bez použití jakýchkoliv aproximací na základě dvouelektronového operátoru, což je možné například v programu SOSS [46], nebo se k jeho zahrnutí používá aproximativní přístup jednoelektronového operátoru průměrného pole (tzv. „mean-field spin-orbit“). Tento přístup spočívá v definici $e_{\lambda\varrho}$ na základě n_i obsazovacích čísel molekulových orbitalů

$$e_{\lambda\varrho} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{q} n_i c_{\lambda i}^{*} d_{\varrho i}, \tag{34}$$

v které se neomezujeme pouze na inaktivní orbitaly, ale zahrnujeme i aktivní. Jak se ukazuje, více voleb obsazovacích čísel aktivních orbitalů poskytuje rozumné výsledky (může to být například průměr mezi obsazením v *bra* a *ket*). AA2 příspěvek tedy při výpočtu vhodně přičteme při tvorbě maticové reprezentace jednoelektronového operátoru spolu s IA2 příspěvkem a všechny maticové prvky mezi determinanty, které následně sčítáme vážené CI rozvojovými koeficienty, jsme schopni spočítat pomocí jednoelektronového operátoru. To vede ke značné úspoře výpočetního času, obzvláště pro velké aktivní prostory. Ačkoliv tímto způsobem explicitně nezahrnujeme žádné příspěvky pocházející od dvojic determinantů lišících se ve dvou spinorbitalech a zahrnuté AA2 příspěvky jsou do určité míry nepřesné kvůli nejednoznačným obsazovacím číslům aktivních orbitalů, tato aproximace poskytuje pro drtivou většinu případů velmi dobré výsledky. Naopak lze ukázat, že výrazně větších chyb se lze dopustit jinými často používanými aproximacemi, například použitím Breit–Pauliho místo DKH1 operátoru nebo zanedbáním vícecentrových dvouelektronových integrálů (tak je tomu například v hojně používaném přístupu AMFI [48–50]). Další redukce výpočetní náročnosti lze dosáhnout stejně jako v případě nerelativistických výpočtů použitím symetrie.

Zatím jsme se zabývali problémem výpočtu maticových prvků spin-orbitální vazby mezi jednotlivými determinanty či stavy. Jakým způsobem s těmito maticovými prvky dále nakládáme se může lišit podle studovaného problému. V některých případech může

být výpočet SOC vektoru či dosazení jeho velikosti do jednoduchého vzorečku cílem našeho úsilí. V jiných případech, například při výpočtech elektronových spekter se zahrnutím SOC, musíme řešit problém vlastních čísel Hamiltoniánu rozšířeného o spin-orbitální vazbu

$$\hat{H} = \hat{H}_{nerel} + \hat{H}_{SO}. \tag{35}$$

Řešení tohoto problému se u takzvaně dvousložkových metod, jak se metodám zde diskutovaným říká, může lišit tím, v jaké fázi výpočtu SOC zahrnujeme. U spin-orbitální CI (SO CI) zahrnujeme SOC již při sestavování CI matice z maticových prvků mezi determinanty či CSF. Její následná diagonalizace vede rovnou k energiím a vlnovým funkcím dvousložkových (kvazirelativistických) stavů, u nichž se obecně kombinují konfigurace příslušející různým hodnotám celkového spinu. Na druhou stranu je též možné nahlížet na rovnici (35) jako na zápis Hamiltoniánu v poruchovém přístupu. Z této myšlenky pramení metody, které převážně používáme při výpočtech v této práci. Řešení takového problému spočívá ve vyřešení nerelativistické Schrödingerovy rovnice bez zahrnutí spin-orbitální vazby (například pomocí MCSCF nebo MRCI), která se zahrnuje v dalším kroku jako porucha působící mezi nerelativistickými stavy. Vliv poruchy je možné uvažovat v nejjednodušším přiblížení na základě nedegenerované poruchové teorie, kde ovlivňuje vlastnosti pouze jednoho referenčního stavu. Například pro stabilizaci základního singletu bychom zahrnovali jeho spin-orbitální vazbu s množinou tripletů pomocí rovnice

$$E_S^{kvazirel} = E_S + \sum_i \sum_\alpha \frac{\left|\left\langle \Psi_S \left| \hat{H}_{SO} \right| \Psi_{T_{i\alpha}} \right\rangle\right|^2}{E_S - E_{T_{i\alpha}}}, \alpha = x, y, z. \tag{36}$$

Pokud nás ovšem zajímá, jakým způsobem jsou poruchou ovlivněny i další stavy, v principu všechny, které do výpočtu zahrneme, řeší se problém přístupem kvazidegenerované poruchové teorie (QDPT - zkratka pochází z anglického „quasi-degenerate perturbation theory“). Tento přístup spočívá v sestavení interakční matice s maticovými prvky celkového operátoru $\hat{H}_{nerel} + \hat{H}_{SO}$ pro uvažovanou množinu stavů a její následné diagonalizaci. Pro relativně omezený počet stavů jsme schopni tuto matici snadno diagonalizovat celou a získáme energie a vlnové funkce všech uvažovaných stavů (ty jsou lineárními kombinacemi neporušených nerelativistických stavů), na rozdíl od nedegenerované poruchové metody.

O spin-orbitální vazbě lze též říct mnoho z chemického pohledu užitečných informací na základě některých kvalitativních úvah. Za prvé je její dominantní část, obzvláště u sloučenin těžších prvků, tvořena jednoelektronovým příspěvkem díky jeho závislosti na protonovém čísle Z. Za druhé k ní výrazně přispívají především jednocentrové příspěvky, tedy příspěvky pocházející od interakcí elektronů a jádra jednoho atomu. To je způsobeno

	$-\frac{i}{\hbar}\hat{l}_x$	$-\frac{i}{\hbar}\hat{l}_y$	$-\frac{i}{\hbar}\hat{l}_z$
s	0	0	0
p_x	0	$-p_z$	p_y
p_y	p_z	0	$-p_x$
p_z	$-p_y$	p_x	0
$d_{x^2-y^2}$	$-d_{yz}$	$-d_{xz}$	$2d_{xy}$
$d_{3z^2-r^2}$	$-\sqrt{3}d_{yz}$	$\sqrt{3}d_{xz}$	0
d_{xy}	d_{xz}	$-d_{yz}$	$-2d_{x^2-y^2}$
d_{xz}	$-d_{xy}$	$d_{x^2-y^2} - \sqrt{3}d_{3z^2-r^2}$	d_{yz}
d_{yz}	$d_{x^2-y^2} + \sqrt{3}d_{3z^2-r^2}$	d_{xy}	$-d_{xz}$

Tabulka 1: Působení složek operátoru $\hat{\mathbf{l}}$ na reálné kombinace vlastních funkcí operátorů $\hat{l}^2$ a $\hat{l}_z$.

r^{-3} závislostí na relativní poloze částic, jejichž příspěvek uvažujeme, která má za následek rychlé vyhasínání SOC při zvětšující se vzdálenosti uvažovaných částic.

Dále lze usoudit z charakteru valenčních orbitalů, který typ atomových orbitalů bude výrazně přispívat k celkové hodnotě SOC na základě působení operátoru orbitálního momentu hybnosti $\hat{\mathbf{l}}$ na reálné kombinace vlastních funkcí operátorů $\hat{l}^2$ a $\hat{l}_z$ (například Gaussův typ orbitalů), které je pro tři nejčastější typy orbitalů uvedeno v tabulce 1. Jak je z tabulky patrné, jednotlivé typy orbitalů se působením složek operátoru $\hat{\mathbf{l}}$ transformují na kombinace orbitalů stejného typu, například p na p nebo d na d. Na základě toho lze očekávat například u sloučenin přechodných kovů SOC pocházející od d orbitalů kovu. Naopak u sloučenin tvořených atomy hlavních skupin můžeme předpokládat, že SOC bude pocházet hlavně od valenčních p orbitalů. Dále lze vzhledem k tomu, že dominantní část SOC pochází z jednoelektronového příspěvku a že žádná z uvedených funkcí se netransformuje sama na sebe, usoudit, že hlavní příspěvky ke spin-orbitální vazbě budou pocházet od kombinací determinantů lišících se v prostorových částech jedné dvojice spinorbitalů, tedy od konfigurací vzniklých jednonásobnými excitacemi.

3.4.1 Spin-orbitální vazba ve 2-ve-2 modelu a vliv těžkého atomu

V takzvaném 2-ve-2 modelu (dva elektrony ve dvou orbitalech), reprezentovaném například CASSCF(2,2) vlnovou funkcí, který se mnohdy používá pro základní popis elektronové struktury biradikálů, lze o spin-orbitální vazbě zjistit zajímavé poznatky. Protože lze tímto modelem popsat pouze 1 triplet a 3 singlety, používá se k popisu nejníže ležících stavů, obvykle S_0 a T_1. Stav S_0 je obvykle dominantně tvořen konfigurací B^2 a stav T_1 konfigurací AB, kde A a B jsou takto běžně označované molekulové orbitaly 2-ve-2 modelu. Vzhledem k tomu, že orbitaly obsazené ve všech konfiguracích dvakrát nepřispívají

ke spin-orbitální vazbě popsané pouze jednoelektronovým operátorem explicitně (přispívají pouze prostřednictvím dvouelektronových integrálů), je hodnota SOC mezi stavy S_0 a T_1 v tomto modelu určena pouze maticovým prvkem mezi těmito dvěma orbitaly, tedy maticovým prvkem

$$\left\langle A \left| \hat{H}_{SO} \right| B \right\rangle .$$

Je tedy zřejmé, že vliv těžkého atomu (HAE - zkratka pochází z anglického „heavy–atom effect“), kterým myslíme vliv atomu s vysokým protonovým číslem Z na velikost spin-orbitální vazby, je v tomto modelu způsoben jedině mixováním atomových orbitalů těžkého atomu do molekulových orbitalů A a B.

Pro jednoduchost si představme, že každý z těchto orbitalů je dominantně tvořen jednou orientací p orbitalů (p_y pro B a p_x pro A) a v molekule máme pouze dva atomy přispívající k SOC, například jako v případě brommethylkarbenu s nulovým H–C̈–C–Br dihedrálním úhlem (viz sekce 4.1.1). Dále si problém ještě zjednodušíme použitím jedné sady molekulových orbitalů pro oba stavy, *bra* i *ket*, i když toto zjednodušení v praxi samozřejmě aplikovat nemusíme. V takovém případě lze očekávat, že orbitaly A a B budou dominantně tvořeny následujícími lineárními kombinacemi p orbitalů (pro zjednodušení zde neuvažujeme $2s(C)$ orbital, který by v tomto případě byl součástí orbitalu B - to ovšem naši kvalitativní úvahu nijak nemění):

$$A = c_1 \cdot 2p_x(C) + c_3 \cdot 4p_x(Br)$$

$$B = c_2 \cdot 2p_y(C) + c_4 \cdot 4p_y(Br).$$

Pokud budeme ignorovat vícecentrové příspěvky, které jsou obvykle zanedbatelné, a použijeme výběrová pravidla jednoelektronového operátoru spin-orbitální vazby pro vlastní funkce operátorů $\hat{l}_z$ a $\hat{l}^2$, můžeme dříve zmíněný maticový prvek upravit do následující podoby

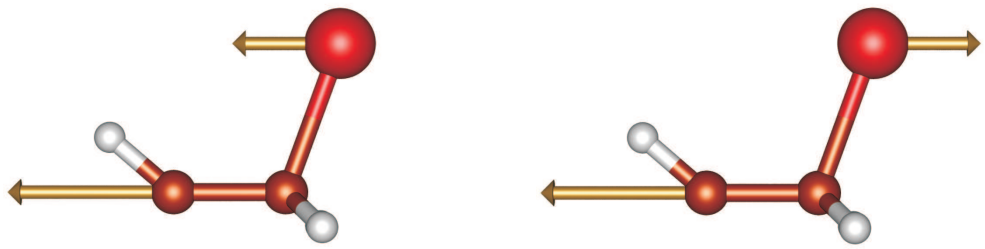
$$\begin{aligned}
\left\langle A \left| \hat{H}_{SO} \right| B \right\rangle &= \left\langle c_1 \cdot 2p_x(C) + c_3 \cdot 4p_x(Br) \left| \hat{H}_{SO} \right| c_2 \cdot 2p_y(C) + c_4 \cdot 4p_y(Br) \right\rangle \\
&= \left\langle c_1 \cdot 2p_x(C) \left| \hat{H}_{SO} \right| c_2 \cdot 2p_y(C) \right\rangle + \left\langle c_3 \cdot 4p_x(Br) \left| \hat{H}_{SO} \right| c_4 \cdot 4p_y(Br) \right\rangle \\
&= c_1 c_2 \cdot k_C \left\langle 2p_x(C) | 2p_x(C) \right\rangle + c_3 c_4 \cdot k_{Br} \left\langle 4p_x(Br) | 4p_x(Br) \right\rangle \\
&= c_1 c_2 \cdot k_C + c_3 c_4 \cdot k_{Br}, \qquad (37)
\end{aligned}$$

v níž jsme všechny konstanty z jednoelektronového operátoru spin-orbitální vazby a konstanty vzniklé působením operátoru $\hat{l}_z$ na p_y funkce zahrnuli do konstant k_C a k_{Br}. Z tabulky 1 je patrné, že v tomto případě bude pouze z-tová složka operátoru $\hat{\mathbf{l}}$ dávat nenulové hodnoty a tedy vektor spin-orbitální vazby bude mít podobu $(0\ 0\ Z)$, kde symbolem Z míníme hodnotu z-tové složky vektoru SOC. Z použitého postupu je dále zřejmé, že

typ HAE	požadavky na rozvojové koeficienty
normální	$c_1c_2 > 0 \wedge c_3c_4 > 0$ $c_1c_2 < 0 \wedge c_3c_4 < 0$
inverzní	$c_1c_2 > 0 \wedge c_3c_4 < 0$ $c_1c_2 < 0 \wedge c_3c_4 > 0$

Tabulka 2: Klasifikace dvou kvalitativně odlišných typů vlivu těžkého atomu na SOC na základě koeficientů MO-LCAO rozvoje.

konstanty k_C a k_{Br} budou mít stejné znaménko. Nyní si už lze tedy snadno představit, že vzájemná orientace atomových příspěvků k SOC (v našem případě příspěvků karbenového uhlíku a bromu) je jednoznačně určena znaménky rozvojových koeficientů c_1, c_2, c_3 a c_4. Vliv těžkého atomu nyní můžeme jednoduše rozdělit na dva kvalitativně odlišné typy (viz tabulka 2 a obrázek 6), normální a inverzní.



Obrázek 6: Schematické znázornění dvou kvalitativně odlišných typů vlivu těžkého atomu (HAE), normálního (vlevo) a inverzního (vpravo).

V případě normálního vlivu těžkého atomu míří vektory atomových příspěvků stejným směrem (obecně svírají úhel menší než 90 stupňů), zatímco v případě inverzního HAE míří opačným směrem (obecně svírají úhel mezi 90 a 180 stupni). Z tabulky 2, kde jsou uvedeny kombinace MO-LCAO rozvojových koeficientů, které vedou k různým typům HAE, již snadno odvodíme, jak musí být orbitaly na dvou k SOC přispívajících centrech vůči sobě orientovány. Pokud máme například stejnou fázi na obou centrech pro p_y orbitaly, tak budeme pozorovat normální vliv těžkého atomu v případě, že fáze p_x orbitalů bude také stejná. Pokud bude fáze p_x orbitalů opačná, budeme pozorovat inverzní HAE (tímto jevem se budeme zabývat v sekci 4.1.1). Nastíněným způsobem lze očividně usoudit, k jakému typu efektu bude v molekule na úrovni 2-ve-2 modelu docházet z pouhé znalosti rozvojových koeficientů, aniž bychom do této chvíle museli spočítat SOC (samozřejmě pouze v případě, že mixování AO do orbitalů A a B není natolik složité, aby podobná analýza vyzněla nejednoznačně). Dále je zřejmé, že rozvojovými koeficienty je určen nejen relativní směr atomových příspěvků, ale i jejich velikost. Například velikost atomového příspěvku těžkého atomu je ve zde analyzovaném případě přímo úměrná absolutní hod-

notě součinu rozvojových koeficientů c_3 a c_4. Na závěr je ovšem nutno podotknout, že ačkoliv je výše zmíněná analýza příspěvků jednotlivých atomů k celkové hodnotě SOC užitečná a zajímavá z teoretického hlediska, v případech, kdy je 2-ve-2 model příliš hrubou aproximací, se stává nepoužitelnou. Pro větší aktivní prostory není podobně jednoduchá analýza možná hned ze dvou důvodů. Za prvé se bázové funkce mixují do většího počtu molekulových orbitalů, obecně s různými fázemi, a za druhé každý z těchto molekulových orbitalů přispívá k SOC různou mírou z mnoha konfigurací (zde opět s obecně různými znaménky podle kombinace znamének příslušných prvků CI vektorů *bra* a *ket*).

3.4.2 Rozklady maticových prvků spin-orbitální vazby

V mnoha případech se můžeme zajímat nejen o celkovou velikost spin-orbitální vazby, ale i o příspěvky jednotlivých atomů. Z rovnice (26) je zřejmé, že jednoelektronové části těchto příspěvků můžeme pro libovolný atom spočítat přesně, pokud se v uvedené rovnici omezíme na sumaci přes příslušný atom. U dvouelektronového příspěvku ke spin-orbitální vazbě již jeho přesné rozdělení na příspěvky pocházející od jednotlivých atomů není možné. Ovšem vzhledem k tomu, že vícecentrové dvouelektronové příspěvky (příspěvky pocházející od elektronů lokalizovaných na různých atomech) jsou proti příspěvkům jednocentrovým obvykle zanedbatelné, lze atomový příspěvek k hodnotě dvouelektronového SOC aproximativně spočítat tak, že se v sumaci v rovnici (27) omezíme pouze na elektrony daného atomu. Chyba tohoto aproximativního přístupu je relativně malá, takže ho lze v praxi celkem bez obav použít.

K samotné praktické realizaci tohoto problému nám při našich výpočtech SOSS programem slouží jedna dodatečná transformace spin-orbitálních integrálů, která je založena na následovném jednoduchém schématu:

$$\text{integrály v bázi AO} \rightarrow \text{integrály v intermediální bázi} \rightarrow \text{integrály v bázi MO} \qquad (38)$$

Intermediální bází může být libovolná báze orbitalů, například samotná báze atomových orbitalů nebo některá z bází vycházejících z NBO analýzy [51], například neortogonální přirozené atomové orbitaly (PNAO), přirozené atomové orbitaly (NAO), přirozené hybridní orbitaly (NHO) atd. Klíčovým krokem rozkladu je poté jednoduché vynulování některých maticových prvků v matici spin-orbitálních integrálů v intermediální bázi. Tímto postupem lze celkovou hodnotu SOC rozložit na příspěvky libovolně zvolených množin orbitalů intermediální báze. Například dvouelektronový SOC příspěvek libovolného atomu lze s relativně malou chybou spočítat tak, že v matici spin-orbitálních integrálů v intermediální bázi uvažujeme pouze prvky mezi dvojicemi orbitalů lokalizovaných na příslušném atomu. Tyto prvky tvoří, pokud máme bázové funkce správně seřazené, jeden nenulový diagonální blok a všechny ostatní integrály považujeme za nulové.

Jak si můžeme snadno představit, obdobný postup lze aplikovat i na matici jednoelektronových integrálů. To sice není zapotřebí v případě výpočtu příspěvků jednotlivých atomů, ale lze toho využít pro rozložení SOC na příspěvky pocházející od párů, nebo obecněji libovolných množin orbitalů. Rozklady maticových prvků spin-orbitální vazby, ať už na atomové příspěvky, nebo na příspěvky pocházející od párů či množin orbitalů, nám mohou sloužit k hlubšímu pochopení chování zkoumaných molekul.

3.5 Spin-spinová vazba

Kromě spin-orbitální vazby řadíme do skupiny neskalárních relativistických efektů, efektů závislých na spinu, ještě vazbu spin-spinovou (SSC). Jedná se o interakci vnitřních momentů hybnosti elektronů, tedy spinů, na kterou můžeme pohlížet jako na interakci dvou magnetických dipólů. V nejjednodušším přiblížení plynoucím z aproximativní blokové diagonalizace Diracova Hamiltoniánu lze i tuto interakci popsat pomocí Breit–Pauliho operátoru

$$\hat{H}_{SS} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m^2 c^2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \left[r_{ij}^{-3} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j - 3 r_{ij}^{-5} \left(\mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i\right) \left(\mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{s}}_j\right) - \frac{8\pi}{3} \delta(x_{ij}) \delta(y_{ij}) \delta(z_{ij}) \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j \right],$$

v němž $\mathbf{r}$ představuje polohový vektor (r jeho velikost) a $\hat{\mathbf{s}}$ operátor spinového momentu hybnosti. Jelikož se jedná o skalární součin dvou hermitovských ireducibilních tenzorových operátorů druhého řádu (pokud neuvažujeme Fermiho kontaktní člen), z Wignerovy–Eckartovy věty vyplývá podmínka pro kvantová čísla celkového spinu dvojice nerelativistických stavů k a l

$$|S_k - S_l| \leq 2 \leq S_k + S_l,$$

která musí být splněna, aby mohla být spin-spinová vazba mezi těmito stavy nenulová. Z této podmínky je zřejmé, že nenulovou spin-spinovou vazbu můžeme nalézt například u kombinací multiplicit singlet-kvintet, triplet-triplet, ale nikoliv singlet-triplet. Dále je mezi libovolnou dvojicí stavů, nehledě na jejich multiplicitu, unikátních pouze pět maticových prvků tvořících tenzor spin-spinové vazby příslušné dvojice stavů. Zbylé maticové prvky je možné vypočítat pomocí známých Clebschových–Gordanových koeficientů.

Pro multikonfigurační typ vlnových funkcí, se kterými obvykle pracujeme, můžeme výpočet maticových prvků SSC mezi dvojicí stavů opět převést na výpočet maticových prvků v bázi determinantů nebo CSF, který lze aplikací Slaterových–Condonových pravidel a integrací přes spinovou proměnou dále převést na výpočet v bázi molekulových orbitalů a použitím MO-LCAO rozvoje do báze atomových orbitalů (GTO). I zde lze pro MCSCF vlnové funkce s výhodou použít formulace pomocí příspěvků pocházejících od

různých podmnožin molekulových orbitalů, přičemž v případě spin-spinové vazby přispívají pouze aktivní orbitaly (AA2 příspěvek - viz sekce 3.4). Ovšem vzhledem k tomu, že operátor spin-spinové vazby je čistě dvouelektronový a IA2 příspěvek je nulový, není k dosažení rozumných výsledků možné použít jednoelektronový operátor průměrného pole jako u spin-orbitální vazby a výpočty musí plně respektovat jeho dvouelektronový charakter. S maticovými prvky dále obvykle pracujeme pomocí přístupu kvazidegenerované poruchové teorie stejně jako v případě spin-orbitální vazby.

K zajímavým vlastnostem spin-spinové vazby patří mimo jiné to, že na rozdíl od spin-orbitální vazby už v prvním přiblížení (bez interakce s ostatními stavy) štěpí v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole spinově degenerované stavy na podhladiny (takzvané štěpení v nulovém poli). Například triplet se prostřednictvím SSC štěpí na tři podhladiny, kvartet na dvě[2]. Jelikož je tenzor spin-spinové vazby bezstopý a lze nalézt takový souřadnicový systém, ve kterém je diagonální, je štěpení v nulovém poli libovolného stavu, při zanedbání jeho interakcí s ostatními stavy, popsáno pouze dvěma parametry označovanými D a E. Osám tohoto souřadnicového systému říkáme hlavní magnetické osy příslušného stavu dané molekuly. Vlivem ostatních stavů je štěpení v nulovém poli ovlivněno prostřednictvím jak spin-spinové, tak i spin-orbitální vazby. U sloučenin těžších prvků je štěpení v nulovém poli určeno hlavně spin-orbitální vazbou, protože spin-spinová vazba se při přechodu k těžším prvkům snižuje, zatímco spin-orbitální vazba roste.

3.6 Porušení parity

Jednou z dalších velmi zajímavých vlastností, která se při výpočtech obvykle neuvažuje, je takzvané porušení parity (PV nebo též PVC - z anglického „parity violation“ nebo „parity-violating coupling“). Tato vlastnost chirálních molekul (nebo obecně všech chirálních objektů, tedy objektů, jejichž zrcadlové obrazy jsou neztotožnitelné) je důsledkem slabé interakce mezi kvarky a leptony a jejím projevem jsou odlišné vlastnosti enantiomerů, tedy zrcadlových obrazů. Vzhledem k porušení symetrie parity mají enantiomery rozdílnou energii, vibrační frekvence, NMR chemické posuny atd. Díky tomu je také porušení parity jedním z možných kandidátů na vysvětlení homochirality našeho světa. Ovšem jak je nutné podotknout, vliv porušení parity na hodnoty energie a jiných vlastností je ve srovnání s čistě elektromagnetickými vlivy velmi malý, menší o mnoho řádů.

Jednoelektronový operátor porušení parity vycházející z teorie elektroslabého sjednocení, pomocí nějž jsme schopni vlivy porušení této symetrie v kvantově chemických

[2]Štěpení kvartetu pouze na dvě podhladiny, takzvané Kramersovy dublety, je důsledkem Kramersovy věty [52]. Ta nám říká, že všechny stavy systému s lichým počtem elektronů jsou v nepřítomnosti externího magnetického pole minimálně dvakrát degenerované. Díky tomu se Kramersovy dublety vzniklé z kvartetu již dále neštěpí.

výpočtech započítat, lze v nejjednodušším přiblížení zapsat v podobě

$$\hat{H}_{PV} = \frac{G_F}{2\sqrt{2}mc\hbar} \sum_{C=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} [Z_C(1 - 4\sin^2\theta_W) - N_C]\{\hat{\mathbf{p}}_i, \delta(x_{Ci})\delta(y_{Ci})\delta(z_{Ci})\} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i, \tag{39}$$

v které G_F je takzvaná Fermiho vazbová konstanta, $\sin^2\theta_W$ Weinbergův úhel, Z_C protonové číslo jádra C, N_C počet jeho neutronů, $\hat{\mathbf{p}}$ a $\hat{\mathbf{s}}$ jsou operátory hybnosti a spinového momentu hybnosti a složené závorky označují antikomutátor. Při výpočtech SOSS programem používáme stejně jako v případě spin-orbitální vazby DKH1 a nyní nově i DKH2 operátor porušení parity. [47]

Stejně jako u spin-orbitální vazby plyne z Wignerovy–Eckartovy věty pro maticové prvky porušení parity mezi stavy k a l podmínka pro jejich kvantová čísla celkového spinu

$$|S_k - S_l| \leq 1 \leq S_k + S_l.$$

Nenulové maticové prvky tedy můžeme nalézt pro stejné kombinace multiplicit stavů k a l jako v případě spin-orbitální vazby, například pro singlet-triplet, ale nikoliv pro singlet-singlet. Pro libovolnou dvojici stavů jsou unikátní pouze tři maticové prvky, které tvoří vektor porušení parity $\mathbf{b}$ s ryze imaginárními složkami definovanými například pomocí maticových prvků mezi singletem a tripletem

$$b_\alpha = \left\langle T_\alpha \left| \hat{H}_{PV} \right| S \right\rangle, \alpha = x, y, z. \tag{40}$$

O složkách vektoru porušení parity můžeme při jejich diskuzi opět uvažovat jako o reálných, protože vektor sám o sobě nepředstavuje pozorovatelnou veličinu a k pozorovatelným veličinám přispívá ve formě $|\mathbf{b}|$.

Velkou výhodou oproti spin-orbitální či spin-spinové vazbě je z výpočetního hlediska fakt, že operátor porušení parity je pouze jednoelektronový. Při sestavování maticových prvků v bázi Slaterových determinantů si tedy vystačíme pouze s jednoelektronovými integrály a jednoelektronovými Slaterovými–Condonovými výběrovými pravidly. Díky tomu přispívají k maticovým prvkům mezi determinanty MCSCF vlnových funkcí po integraci přes spinovou proměnou pouze integrály mezi aktivními orbitaly (AA1 příspěvek). Například pro dvojici determinantů, které se liší v jednom spinorbitalu (k-tém) a příslušejí stavům s různými kvantovými čísly celkového spinu, můžeme jejich příspěvek rozvést pomocí Slaterových–Condonových pravidel a MO-LCAO rozvojů do biortonormálních bází molekulových orbitalů na tvar

$$\mathrm{AA1} = i\hbar \left\langle k \left| \hat{o} \right| \vartheta_k \right\rangle = i\hbar \sum_{\mu=1}^{m} \sum_{\nu=1}^{m} c_{\mu k}^* d_{\nu\vartheta_k} \left\langle \mu \left| \hat{o} \right| \nu \right\rangle, \tag{41}$$

kde $\hat{o}$ představuje reálnou prostorovou část operátoru porušení parity. S celkovými maticovými prvky mezi stavy, které získáme sumací příspěvků pocházejících od dvojic determinantů vážených CI rozvojovými koeficienty, můžeme dále pracovat standardně pomocí

QDPT. Do příslušné interakční matice ovšem v případě dvousložkových metod musíme zahrnout i neskalární relativistické efekty, tedy musíme pracovat s celkovým Hamiltoniánem v obecném tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_{nerel} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{PV}, \tag{42}$$

v kterém spin-spinovou vazbu můžeme mnohdy zanedbat. Tato nutnost zahrnutí neskalárních relativistických efektů je přímým důsledkem výběrových pravidel pro maticové prvky porušení parity a vlastností jejího operátoru. Z nich pro střední hodnotu operátoru porušení parity libovolného stavu popsaného nerelativistickou vlnovou funkcí plyne, že bude nulová. Díky tomu lze pomocí střední hodnoty započítat vliv porušení parity na vlastnosti daného stavu jedině pomocí relativistických vlnových funkcí, ať už čtyřsložkových či dvousložkových. Z tohoto důvodu je pro naše výpočty nutné napřed získat bázi kvazirelativistických stavů zahrnutím především SOC (SSC má pro sloučeniny těžších prvků malý vliv na mixování nerelativistických stavů), a teprve poté pro tyto stavy počítat vliv porušení parity pomocí středních hodnot, pro energii například

$$E_{PV} = \left\langle \Psi^{kvazirel} \middle| \hat{H}_{PV} \middle| \Psi^{kvazirel} \right\rangle. \tag{43}$$

Řešení tohoto problému lze též dosáhnout, navíc v principu přesněji (vliv porušení parity tak není zahrnut pouze v prvním, ale i ve druhém řádu poruchové teorie), v jednom kroku pomocí řešení QDPT s celkovým operátorem z rovnice (42). Jak se ovšem ukazuje, oba přístupy dávají prakticky identické výsledky, protože vliv porušení parity je o mnoho řádů menší než vliv neskalárních relativistických efektů. Výpočet středních hodnot pro již známé vlnové funkce kvazirelativistických stavů je z čistě praktických důvodů o něco jednodušší a proto v programu SOSS používáme obvykle tento postup.

Výraz (43) představuje posun energie jednoho enantiomeru, řekněme P-enantiomeru. Pro posun energie M-enantiomeru (jeho zrcadlového obrazu) platí stejný výraz, ovšem výsledný posun energie E_{PV} má opačné znaménko. Rozdíl energií enantiomerů způsobený porušením parity je tedy dán výrazem

$$|E_P - E_M| = 2|E_{PV}|. \tag{44}$$

Pokud se zaměříme na vliv porušení parity na energii pouze jednoho stavu, můžeme použít nedegenerovanou poruchovou metodu. Jejím přístupem lze pomocí aplikace dvou poruch (SOC a PVC) dojít k výrazu pro střední hodnotu operátoru porušení parity uvažovaného kvazirelativistického (SOC-porušeného) stavu. V případě, že je tento stav téměř degenerovaný s některým ze stavů, s kterými interaguje prostřednictvím SOC, zatímco zbylé stavy leží výrazně výš, lze předpokládat, že největší vliv na posun jeho energie budou mít interakce s tímto blízko ležícím stavem. Taková situace může nastat

například u biradikálů, které mají blízko sebe ležící nejnižší singlet a triplet. U nich lze v prvním přiblížení uvažovat pouze interakce mezi těmito dvěma stavy a na základě poruchové teorie odvodit užitečný vztah pro posun energie způsobený porušením parity

$$E_{PV} \approx 2\Re\frac{\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}}{E_S - E_T}, \tag{45}$$

v kterém $\mathbf{a}$ a $\mathbf{b}$ jsou vektory spin-orbitální vazby a porušení parity a E_S a E_T jsou energie singletu a tripletu (pro jednoduchost zde neuvažujeme člen vyplývající z překryvu porušených vlnových funkcí, který je závislý na velikosti SOC a rozdílu energií). Z tohoto vztahu lze usoudit některé zajímavé kvalitativní poznatky. Abychom dosáhli co možná maximálního posunu energie způsobeného porušením parity, tedy rozštěpení hladin energií enantiomerů, bylo by užitečné najít molekulu, v níž by vektory spin-orbitální vazby a porušení parity byly co možná nejdelší a svíraly úhel ideálně 0 nebo 180 stupňů. Navíc by molekula měla mít v ideálním případě degenerované dva nejnižší stavy, i když singularita, která plyne z uvedeného vztahu, ve skutečnosti nevzniká a je pouze artefaktem přístupu nedegenerované poruchové teorie (místo singularity pozorujeme u QDPT přístupu maximum). Maximalizovat délky vektorů $\mathbf{a}$ a $\mathbf{b}$ lze relativně snadno. Jak vidíme z rovnice (39), velikost vlivu porušení parity je stejně jako velikost spin-orbitální vazby závislá na protonových číslech atomů. Zvětšení velikosti obou vektorů lze tedy snadno dosáhnout přechodem k těžším prvkům. Aby ovšem situace nebyla tak jednoduchá, maximalizovat skalární součin $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}$ může být úkol relativně velmi obtížný, což je do značné míry důsledkem takzvaného jednocentrového teorému. [53] Podle tohoto teorému je elektronový příspěvek k porušení parity u molekul obsahujících jeden k SOC a PVC dominantně přispívající atom *sp*-bloku (přispívají s a p orbitaly), jehož příspěvky pochází od konfigurací jednonásobně excitovaných vůči stavu s uzavřenými slupkami, nulový, protože vektory $\mathbf{a}$ a $\mathbf{b}$ jsou na sebe kolmé (tedy $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = 0$). Díky tomu musí mít molekuly složené z prvků hlavních skupin, u nichž bychom vliv porušení parity případně chtěli pozorovat, alespoň dva těžké atomy, jak uvidíme v dalším textu.

Obdobně jako v případě spin-orbitální vazby můžeme za účelem maximalizace vlivu PVC klást určité požadavky na charakter valenčních molekulových orbitalů na základě působení operátoru hybnosti $\hat{\mathbf{p}}$ na reálné kombinace vlastních funkcí operátorů $\hat{l}^2$ a $\hat{l}_z$, které je pro s a p funkce shrnuto v tabulce 3. Jak z tabulky vidíme, s orbitaly se transformují na orbitaly p, a p orbitaly se transformují na kombinace orbitalů s a d. Z toho lze usoudit, že u molekul obsahujících atomy *sp*-bloku by bylo pro PVC maticové prvky ideální, pokud by valenční orbitaly, které budou dominantně přispívat, byly složeny z hybridů obsahujících výrazné příspěvky od s i p orbitalů. Kromě toho ovšem potřebujeme též velké maticové prvky SOC, které se řídí odlišnými výběrovými pravidly. Pokud obě sady pravidel zkombinujeme a navíc vezmeme do úvahy jednocentrový teorém, lze

	$-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x$	$-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_y$	$-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_z$
s	$\sqrt{\alpha}p_x$	$\sqrt{\alpha}p_y$	$\sqrt{\alpha}p_z$
p_x	$\sqrt{\alpha}(2s - \sqrt{3}d_{x^2})$	$\sqrt{\alpha}d_{xy}$	$\sqrt{\alpha}d_{xz}$
p_y	$\sqrt{\alpha}d_{xy}$	$\sqrt{\alpha}(2s - \sqrt{3}d_{y^2})$	$\sqrt{\alpha}d_{yz}$
p_z	$\sqrt{\alpha}d_{xz}$	$\sqrt{\alpha}d_{yz}$	$\sqrt{\alpha}(2s - \sqrt{3}d_{z^2})$

Tabulka 3: Působení složek operátoru $\hat{\mathbf{p}}$ na reálné kombinace vlastních funkcí operátorů $\hat{l}^2$ a $\hat{l}_z$. Konstanta $\sqrt{\alpha}$ pochází z exponentu funkcí Gaussova typu.

si slibně vyhlížející molekulu představit například v podobě biradikálu obsahujícího dva srovnatelně těžké atomy. Jeden atom by nám v takovém případě mohl sloužit k produkci SOC vektoru, řekněme prostřednictvím orbitalů p_x a p_y, a druhý k produkci PVC vektoru, v ideálním případě pocházejícího hlavně od orbitalů s a p_z.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Některé zajímavé vlastnosti biradikálů

4.1.1 Inverzní vliv těžkého atomu

Jak již bylo zmíněno v úvodní části této práce (konkrétně v sekci 3.4.1), vlivem těžkého atomu (HAE) budeme v této práci nazývat změnu velikosti vektoru spin-orbitální vazby (SOC) způsobenou atomem o vysokém atomovém čísle. Touto změnou máme na mysli rozdíl mezi délkami vektorů SOC u molekul, z nichž jedna obsahuje těžký atom a druhá nikoliv - těžký atom je substituován atomem (nebo funkční skupinou) výrazně lehčí. Známy jsou dva kvalitativně odlišné druhy tohoto efektu (viz obrázek 6). První nazýváme normálním vlivem těžkého atomu a vede ke zvýšení celkového SOC. Vyskytuje se mnohem častěji a je diskutován v nepřeberném množství experimentálních i teoretických prací. Díky tomu se zvýšení SOC působením těžkého atomu považuje víceméně za pravidlo. Ovšem v principu nic nebrání tomu, aby substituce těžkým atomem vedla ke snížení celkového SOC. Tento druhý případ nazýváme inverzním vlivem těžkého atomu.

Mezi první, kdo na tuto možnost upozornili, patří Misetich a Buch [54] a od té doby byla tato alternativa působení těžkého atomu na SOC již experimentálně pozorována i teoreticky předpovězena na rozličných typech molekul. Turro a spoluautoři naměřili inverzní vliv druhého bromového substituentu v některých pozicích v dibromnaftonorbornanech na hodnotách rychlostních konstant některých zářivých i nezářivých přechodů. [55] Obdobně byl tento nezvyklý jev pozorován experimentálně u rychlostní konstanty fosforescence vícekrát substituovaného antracenu [56] a dibenzo-*p*-dioxinu [57, 58]. V obou případech vedly k souhlasu s experimentálními výsledky i předpovědi pozdějších teoretických prací ruských autorů. [59–61] V případě biradikálů naznačují inverzní HAE měření na 6-brom-2,3-dihydrofenalen-1,3-diylu [62] a teoretická předpověď pro brommethylkarben [63], kterými se budeme zabývat v dalším textu.

Kromě případů těchto čistě organických molekul byl dále inverzní vliv těžkého atomu teoreticky předpovězen pro některé meziatomové vzdálenosti van der Waalsových komplexů některých prvků se vzácnými plyny. Patří mezi ně například komplexy BNe [64], BAr [65], CAr [66] a Mg^+Ar či Mg^+Xe [67]. Dále byl pozorován teoreticky [68] i experimentálně [69–72] u atomů mědi a zlata v matricích tvořených atomy vzácných plynů argonu, kryptonu a xenonu. Ve všech těchto případech jsou nositeli inverzního vlivu atomy vzácných plynů, jejichž příspěvek ke spin-orbitální vazbě působí proti příspěvku atomu, s nímž tvoří dané komplexy.

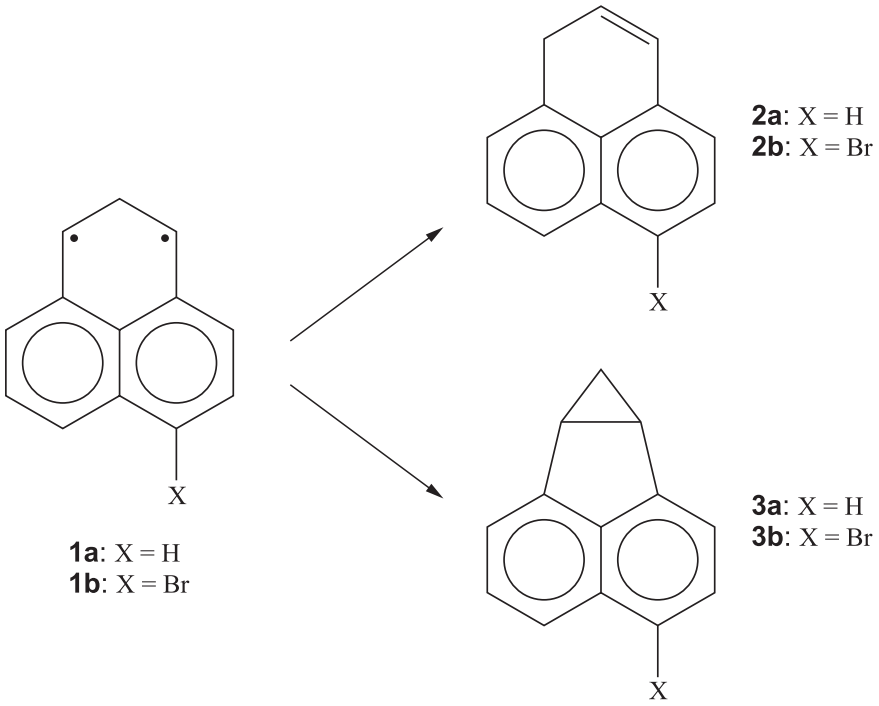
U některých komplexů přechodných kovů působí inverzním vlivem na hodnoty SOC i běžné ligandy. Například v případě $[NiI_4]^{2-}$ komplexu vedly experimentální měření mag-

netického cirkulárního dichroismu ke zjištění, že spin-orbitální vazba mezi některými dvojicemi jeho stavů je mnohem nižší, než by se dalo očekávat. [73] LFDFT výpočty na tomto komplexu ukazují, že to není případ pouze iodových ligandů, ale že SOC mezi některými stavy vzniklými $d-d$ přechody klesá v celé posloupnosti halogenových ligandů F^-, Cl^-, Br^-, I^-. [74] Obdobný případ inverzního HAE byl též teoreticky předpovězen pro spin-orbitální vazbu mezi některými stavy dvoumocného kationtu manganu v ZnS, ZnSe a ZnTe krystalech. [75, 76]

I přes všechna tato zjištění dochází v přírodě, alespoň podle dosavadních pozorování, k inverznímu vlivu těžkého atomu relativně ojediněle a je proto z našeho pohledu velmi zajímavý.

Fotochemické reakce 6-brom-2,3-dihydrofenalen-1,3-diylu

Jedním z případů, kdy byl inverzní vliv těžkého atomu experimentálně naměřen, je jedna ze dvou konkurenčních reakcí tripletového biradikálu 6-brom-2,3-dihydrofenalen-1,3-diylu (viz obrázek 7). Měření experimentálních dat pro znázorněné reakce byla provedena v la-



Obrázek 7: Konkurenční chemické reakce 6-brom-2,3-dihydrofenalen-1,3-diylu.

boratořích profesora Michla [62, 77] a jejich výsledky se dají shrnout do jednoduchého závěru. Zatímco pro reakci **1** → **2** byl pozorován normální vliv těžkého atomu (reakce probíhá pomaleji s vodíkovým atomem než s atomem bromu v poloze označené X), pro reakci **1** → **3** experimentátoři naměřili vyšší hodnotu rychlostní konstanty pro reakci s

vodíkovým atomem (výsledky nebyly bohužel nikdy publikovány [62]). Substituce bromem v poloze X je v případě reakce **1** → **3** nositelem inverzního vlivu těžkého atomu, protože průběh reakce zpomaluje. Vzhledem k tomu, že jde o reakce, jejichž klíčový krok spočívá ve spinově zakázaném přechodu z tripletu T_1 do singletu S_0, lze předpokládat, že snížení rychlosti reakce **1** → **3** po substituci bromem je způsobeno snížením spin-orbitální interakce mezi stavy S_0 a T_1.

Je zřejmé, že ne vždy musí samotná změna hodnoty rychlostní konstanty způsobená substitucí nutně znamenat, že jsme svědky důsledků vlivu těžkého atomu ve smyslu naší definice. Substituce by mohla mít za následek i změnu mechanismu reakce. V tomto případě ovšem experimentální data i naše výpočty naznačují, že mechanismus reakce je „shodný“ pro bromem substituovanou i nesubstituovanou molekulu. To lze usoudit i intuitivně, protože nepředpokládáme výrazný vliv bromu na mechanismus reakcí vzhledem k jeho poměrně velké vzdálenosti od reakčního centra (6-7 Å). V tomto případě způsobuje substituce bromem v reakčním centru pouze malé změny elektronové struktury.

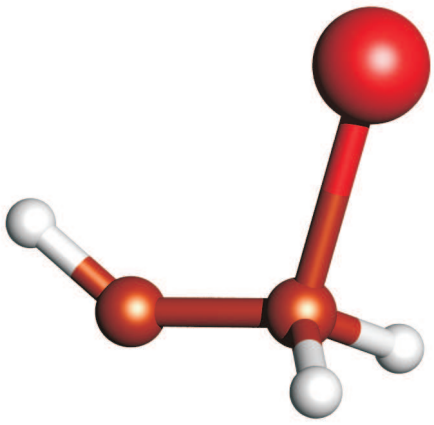
Musíme přiznat, že teoretickému vysvětlení vlivu substituce bromem na rychlosti zmíněných reakcí jsme věnovali mnoho času i úsilí. Ovšem ačkoliv se nám podařilo najít jejich mechanismy, které jsou v relativně dobrém souladu s experimentálními aktivačními bariérami i chemickou intuicí, vysvětlit změny v jejich rychlostech se nám nepodařilo. Naše výpočty SOC v geometriích křížení S_0 a T_1 stavů (v geometriích s minimální energií na N–1 rozměrné hyperploše křížení stavů, pro které se obvykle používá označení MECP z anglického „minimum energy crossing point“) jsou naopak v naprosté kontradikci k experimentálním údajům. Podle jejich výsledků by měla reakce **1** → **3** probíhat rychleji s bromovým substituentem, protože SOC má vyšší hodnotu pro substituovanou molekulu. Naopak u reakce **1** → **2** dostáváme nižší hodnoty SOC pro bromem substituovaný systém, i když zde je rozdíl mezi hodnotami substituované a nesubstituované molekuly velmi malý. Kvalitativně shodné výsledky v rozporu s experimentálními daty pozorujeme pro CASSCF, RASSCF i MRCI vlnové funkce, kde u CASSCF i RASSCF metod používáme aktivní prostory na hranici dnešních možností.

Důvodů, proč teoretické výsledky nejsou v souladu s jejich experimentálními protějšky může být několik. Ačkoliv se tato první možnost zdá nejméně pravděpodobná, nemůžeme vyloučit, že experimentální výsledky ve skutečnosti nemají jednoduchou, zde předkládanou interpretaci. Druhé možné vysvětlení by mohlo spočívat ve faktu, že chemické reakce jsou dynamické procesy, a lze si proto představit, že velká část trajektorií reakcí jednotlivých molekul prochází na hyperploše křížení stavů S_0 a T_1 oblastmi, ve kterých by spin-orbitální interakce nabývala hodnot v lepším souladu s experimentem. Ovšem zevrubné prozkoumání hyperplochy křížení není vzhledem k vysokému počtu jejích dimenzí možné.

Jako nejpravděpodobnější se nám dnes jeví vysvětlení, že námi použité vlnové funkce nestačí k dostatečně přesnému popisu SOC ve zkoumaných molekulách. Toto možné vysvětlení se zakládá na našich zkušenostech s výpočty pro výrazně menší biradikály, které byly projektem zabývajícím se mechanismy reakcí 6-brom-2,3-dihydrofenalen-1,3-diylu z velké části motivovány. Vzhledem k nesouhlasu našich výsledků s experimentálně naměřenými daty pravděpodobně nebudou výsledky tohoto projektu v dohledné budoucnosti publikovány a v dalším textu se proto budeme raději zabývat naší další prací na tomto poli, dle našeho názoru s mnohem zajímavějšími výsledky.

Karbeny a methylkarbeny

Jednou z mála molekul, u které byl inverzní HAE předpovězen teoreticky, je brommethylkarben. [63] Jak ovšem ukážeme v následujících odstavcích, situace není ani v případě této jednodušší molekuly zdaleka tak jednoduchá, jak by se mohlo na první pohled zdát. Výsledky dřívější práce autorů Havlase a Michla [63] ukazují, že substituce methylkarbenu bromem (viz obrázek 8) má za následek zmenšení velikosti SOC vektoru mezi S_0 a



Obrázek 8: Struktura brommethylkarbenu pro nulový H–C̈–C–Br dihedrální úhel.

T_1 stavy pro všechny hodnoty H–C̈–C–Br dihedrálního úhlu, s maximálním efektem okolo 60 stupňů (tomuto dihedrálnímu úhlu odpovídá velikost vektoru SOC zhruba 6 cm^{-1} u brommethylkarbenu a zhruba 12 cm^{-1} u methylkarbenu, tedy snížení až na polovinu po substituci bromem). Tyto výsledky jsou ale důsledkem nedostatečného CASSCF aktivního prostoru, který v tu dobu nebylo u dostupných programů pro výpočty SOC výrazně zvětšit. My se nyní podíváme na výsledky s podstatně vyšší přesností.

Nejdříve si ukážeme, proč je substituovaný methylkarben dobrým modelem pro zkoumání HAE. Z tabulky 4 vidíme, že pro substituovaný karben je těžký atom moc blízko biradikálového centra (což má za následek efektivní mixování orbitalů těžkého atomu a biradikálového centra) a jeho atomový příspěvek k SOC je, kromě fluoru, moc velký a

2-ve-2						
	X	$\lvert SOC\rvert$	$\lvert SOC_C\rvert$	$\lvert SOC_X\rvert$	HAE	α
H–C̈–X	H	12.8	12.9			
	F	29.0	12.4	15.2	15.2	1.9
	Cl	51.4	11.9	39.0	38.8	10.8
	Br	174.2	11.1	162.6	162.1	16.5
	I	356.9	10.5	346.1	345.5	19.4
H–C̈–CH_2X	H	13.5	12.6			
	F	14.2	13.5	0.1	0.1	49.6
	Cl	13.6	13.3	0.6	-0.5	143.9
	Br	11.1	13.3	3.3	-3.0	158.3
	I	5.7	13.4	9.6	-8.3	163.2
plně-valenční						
	X	$\lvert SOC\rvert$	$\lvert SOC_C\rvert$	$\lvert SOC_X\rvert$	HAE	α
H–C̈–X	H	12.4	12.5			
	F	40.6	14.0	24.6	24.6	1.7
	Cl	66.9	11.1	55.1	54.9	11.4
	Br	254.1	10.3	242.9	242.5	15.6
	I	563.4	9.5	553.1	552.6	17.7
H–C̈–CH_2X	H	12.6	11.8			
	F	14.3	12.9	0.9	0.9	3.7
	Cl	14.4	12.5	1.4	1.3	7.8
	Br	20.5	12.4	7.6	7.6	1.0
	I	40.2	12.0	27.6	27.6	5.3

$\text{HAE} = \lvert SOC_X + SOC_C\rvert - \lvert SOC_C\rvert \approx \lvert SOC\rvert - \lvert SOC_C\rvert$
α - úhel mezi vektory SOC_C a SOC_X
2-ve-2 - CASSCF(2,2)
plně-valenční - CASSCF(6,6) pro X=H a CASSCF(12,9) pro ostatní X u karbenů, CASSCF(12,12) pro X=H a CASSCF(18,15) pro ostatní X u methylkarbenů

Tabulka 4: Vliv těžkého atomu na SOC mezi stavy S_0 a T_1 v substituovaných karbenech a methylkarbenech. Geometrie základních stavů pocházejí z optimalizací na DFT úrovni provedených programem Turbomole [78]. Při optimalizacích byl použit B3LYP funkcionál [79–82] a def2-TZVP báze (spolu s def2-ECP pseudopotenciálem pro jod) [83, 84]. Základními stavy jsou T_1 pro karben i methylkarben, S_0 pro substituované karbeny (díky kladnému mezomernímu efektu halogenu, který stabilizuje singlet) a T_1 pro substituované methylkarbeny (v tabulce jsou uvedeny hodnoty pro geometrie s nulovým H–C̈–C–X dihedrálním úhlem, v kterých je HAE výrazně silnější než v geometriích globálních minim s dihedrálním úhlem 180 stupňů). Pro všechny atomy byla použita ANO-RCC báze s triple-ζ kontrakcí [85, 86]. SOC maticové prvky jsou vypočteny pomocí DKH1 operátoru spin-orbitální vazby. Hodnoty SOC a HAE jsou uvedeny v cm^{-1}, úhel ve stupních.

přebíjí příspěvek karbenového uhlíku. Pokud si uvědomíme, že vektor celkového SOC získáme přibližně vektorovým součtem atomových příspěvků, je zřejmé, že abychom mohli pozorovat inverzní HAE, musí být délka vektoru atomového příspěvku těžkého atomu menší než dvojnásobek délky vektoru atomového příspěvku biradikálového centra. U karbenů je úhel mezi vektory atomových příspěvků ve všech případech ostrý, a to pro oba výpočetní modely, takže bychom ani při ideální kombinaci jejich délek nemohli pozorovat inverzní vliv těžkého atomu. Za povšimnutí stojí vliv silného kladného mezomerního efektu fluoru nejen na pořadí stavů, ale také na hodnoty SOC. Hlavně v plně-valenčním modelu pozorujeme velkou změnu SOC atomového příspěvku karbenového uhlíku (z 12.5 na 14.0 cm^{-1}), způsobenou fluorem zapříčiněnými změnami v elektronové struktuře na biradikálovém centru. Pro ostatní halogenkarbeny pozorujeme efekt opačný - snížení příspěvku karbenového uhlíku. Přestože tento efekt, změna SOC karbenového uhlíku (a tím i celkového SOC molekuly) způsobená jeho odlišnou elektronovou strukturou před a po substituci, může mít za následek „zdánlivý“ vliv těžkého atomu, ať už normální či inverzní, my budeme tento vliv oddělovat od „pravého“ vlivu těžkého atomu, jímž budeme mít na mysli efekt způsobený pouze poměrem velikostí vektorů atomových příspěvků a jejich vzájemnou orientací. Proto budou dále u všech molekul uvedeny nezbytné rozklady na atomové příspěvky hlavních přispěvatelů, z kterých je patrné, o jaký typ vlivu se v daném případě opravdu jedná.

U methylkarbenů je situace o mnoho zajímavější. Za prvé jsou atomové příspěvky karbenového uhlíku a halogenů v mnohem příznivějším poměru. Příspěvky halogenů jsou řádově nižší než u substituovaných karbenů, což je způsobeno jejich větší vzdáleností od biradikálového centra (jejich vliv se šíří přes dvě vazby místo pouze jedné). Dále v modelu 2-ve-2 pozorujeme (ve shodě s dříve publikovanými výsledky) inverzní HAE pro chlor až jod, i když v případě chloru jen velmi slabý. Vektory atomových příspěvků svírají úhel okolo 160 stupňů, což nám dává při hodnotě jeho kosinu přes 0.9 téměř plné využití potenciálu těžkého atomu. Jak jsme ovšem zjistili, při zahrnutí všech valenčních orbitalů molekuly do aktivního prostoru (plně-valenční model) se vektor příspěvku halogenu otočí do téměř paralelní polohy vůči vektoru příspěvku karbenového uhlíku. Tím se nám inverzní HAE změní na normální, mající za následek obvykle pozorované a experimentálně využívané zvýšení spin-orbitální vazby molekuly jako celku. Kvalita vlnové funkce v tomto případě mění teoretické předpovědi vlivu těžkého atomu nejen pouze kvantitativně, ale přímo kvalitativně. Z tabulky 4 dále vidíme, proč se brommethylkarben zdá být vhodným kandidátem ke studiu HAE. V obou výpočetních modelech jsou velikosti vektorů atomových příspěvků v dobrém poměru, na rozdíl od jodu, pro který sice pozorujeme slibný inverzní vliv ve 2-ve-2 modelu, ale v plně-valenčním modelu je příspěvek

jodu již moc velký a převáží příspěvek karbenového uhlíku.

Z výsledků SOC pro CASSCF(2,2)/ANO-RCC vlnové funkce, které zde neuvádíme, protože jsme se těmito molekulami do větších detailů nezabývali (vzhledem k výrazně rostoucí výpočetní náročnosti a současně vysokým nárokům na kvalitu vlnové funkce pro věrohodné předpovědi), vyplývá, že po přidání další vazby mezi biradikálové centrum a těžký atom (halogenethylkarbeny) již nedochází k tak dramatickému snížení SOC příspěvku těžkého atomu. Efekt je řádově stejně silný jako v případě oddělení dvěma vazbami. Toto zjištění je ve shodě s experimentální evidencí, že substituent obsahující těžký atom může ovlivňovat rychlost spinově zakázaného přechodu i ze značné vzdálenosti od reakčního centra, jako je tomu například v případě 6-brom-2,3-dihydrofenalen-1,3-diylu.

Brommethylkarben

Vzhledem k zjištěním obsaženým v tabulce 4 je otázkou, jak by měl vypadat „správný“ aktivní prostor pro výpočty SOC u methylkarbenů. K nalezení odpovědi na tuto otázku jsme provedli značnou spoustu testovacích CASSCF, RASSCF[3] a MRCI výpočtů, jejichž stručné shrnutí je obsahem tabulky 5. Kvůli úspoře výpočetního času jsme tyto testy prováděli v o něco menší bázi cc-pVTZ (menší především v počtu primitivních funkcí Gaussova typu), která poskytuje výsledky srovnatelné s ANO-RCC bází. Jako referenční molekulu k brommethylkarbenu jsme vybrali fluormethylkarben, jehož hodnoty SOC jsou sice díky mezomernímu efektu fluoru od hodnot methylkarbenu trochu posunuté, ale použití halogenu pro obě molekuly nám umožní srovnávat hodnoty SOC pro stejně složené aktivní prostory (kromě valenčních d orbitalů, které nemáme u fluoru k dispozici).

Jak je z tabulky 5 jasně patrné, velikost spin-orbitální vazby je u brommethylkarbenu velmi senzitivní ke kvalitě vlnové funkce, a to jak vzhledem k použitým orbitalům, tak zahrnutí vícenásobných excitací. Hodnoty pro fluormethylkarben se zdaleka tolik nemění, protože atomový příspěvek fluoru je řádově nižší než příspěvek bromu díky jeho mnohem nižšímu protonovému číslu.

Výsledky v prvních dvou řádcích získané pomocí CASSCF již byly předestřeny v předcházející tabulce (rozdíl je pouze v použité bázi). Pokud vyjdeme z CASSCF(2,2) vlnové funkce a zahrneme příspěvky jedno- a dvojnásobně excitovaných konfigurací na MRCI úrovni, kvalitativně se nám výsledky nezmění - substituce bromem stále předsta-

[3] V této práci používáme pro označení vlnových funkcí RASSCF typu následující notaci:
RASSCF(N: r1,R1/r2/r3,R3), kde
N je celkový počet elektronů v aktivním prostoru
r1 je počet orbitalů a R1 počet možných děr v RAS1 prostoru
r2 je počet orbitalů v RAS2 prostoru
r3 je počet orbitalů a R3 počet možných elektronů v RAS3 prostoru

		$\lvert SOC \rvert$	
vlnová funkce	orbitaly	F	Br
CASSCF(2,2)	SS[a]	13.9	11.0
CASSCF(18,15)	SS	13.7	19.2
MRCI-SD/CASCI(2,2)[c]	SA[b]	10.5	8.1
MRCI-SD/RASCI(18: 8,2/2/5,2)[d]	SA[b]	11.9	9.4
MRCI-SD/RASCI(18: 8,2/2/12,2)[e,h,j]	SA-NO[f]	13.1	15.7
RASSCF(18: 8,4/2/10,4)[j]	SS	13.7	20.1
RASCI(18: 8,2/2/10,2)[j]	SS[g]	13.6	16.6
RASCI(18: 8,4/2/10,4)[j]	T_1	13.3	17.4
RASCI(18: 8,4/2/12,4)[h,j]	SS[g]	13.4	16.5
RASCI(18: 8,4/2/7,4)[h]	SS[i]	13.4	15.9

a - orbitaly jsou optimalizovány pro S_0 a T_1 stav zvlášť (zkratka pochází z anglického „state-specific“)
b - orbitaly jsou optimalizovány zprůměrovaně se stejnou vahou pro S_0 a T_1 stavy na CASSCF(2,2) úrovni (zkratka pochází z anglického „state-averaged“)
c - multireferenční konfigurační interakce s *a posteriori* výběrem konfigurací, kritéria pro výběr konfigurací jak z referenčního, tak MRCI prostoru, byla nastavena na 10^{-10} a.u.
d - obdobně jako v bodě *c*, referenční vlnovou funkcí je RASCI, pro oba prostory bylo zvoleno kritérium pro výběr konfigurací 10^{-7} a.u.
e - obdobně jako v bodě *d*, pro oba prostory bylo zvoleno kritérium pro výběr konfigurací 10^{-5} a.u.
f - průměrné MRCI-SD/CASCI(2,2) přirozené orbitaly (orbitaly vzaty po 100 iteracích)
g - počítáno v RASSCF(18: 8,4/2/10,4) orbitalech
h - dva neobsazené orbitaly zahrnuté navíc nad rámec valenčního prostoru představují $3p_x$ orbital na karbenovém uhlíku a $5p_x$ orbital na bromu (respektive $3p_x$ na fluoru), orbitaly kolmé na rovinu určenou fragmentem H–C̈–C–X
i - počítáno v RASSCF(18: 8,4/2/5,4) orbitalech
j - pro fluor je v RAS3 prostoru o 5 orbitalů méně (tento rozdíl spočívá ve $4d$ orbitalech zahrnutých navíc v případě bromu)

Tabulka 5: Hodnoty SOC v cm^{-1} pro fluormethylkarben a brommethylkarben pro různé vlnové funkce v cc-pVTZ bázi [87, 88]. Všechny výsledky jsou uvedeny pro geometrie s nulovým H–C̈–C–X dihedrálním úhlem.

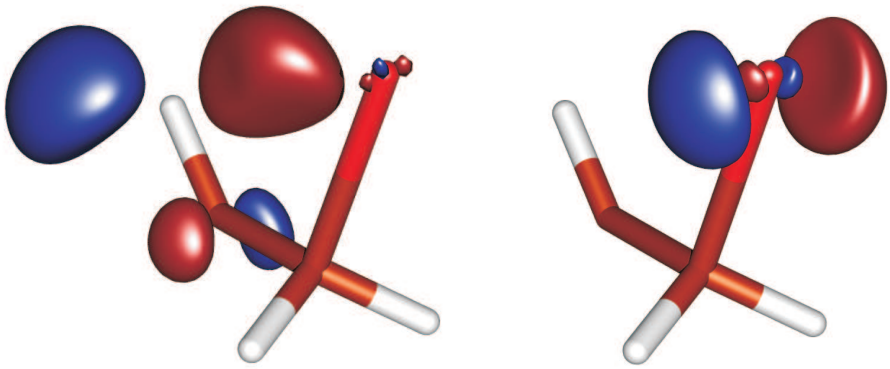
vuje inverzní HAE (menší SOC než pro referenční fluorem substituovaný methylkarben). I když dále zahrneme část tří- a čtyřnásobných excitací tak, že použijeme pro MRCI výpočet místo CASCI(2,2) RASCI referenční vlnovou funkci (referenční prostor je tvořen všemi valenčními orbitaly kromě d), avšak nadále používáme CASSCF(2,2) orbitaly, stále sledujeme inverzní vliv bromu. Hodnoty SOC se sice započtením části vyšších excitací oproti značně podhodnoceným MRCI/CASSCF(2,2) hodnotám trochu opravily, ovšem ve srovnání s CASSCF(2,2) jsou stále zhruba o 2 cm^{-1} nižší. Atomový příspěvek fluoru, jak jsme již viděli z předchozích výpočtů, je vzhledem k jeho nízkému protonovému číslu natolik malý, že nemůže mít za následek tak velké snížení molekulového SOC. Pozorovaný pokles SOC pro MRCI typ vlnové funkce je způsoben tím, že používáme orbitaly průměrné pro S_0 a T_1 stavy, nikoliv orbitaly optimalizované pro každý z těchto stavů separátně.[4] Z těchto výsledků lze usoudit, že samotné zahrnutí jedno- a dvojnásobných excitací nestačí k vysvětlení velkého rozdílu mezi 2-ve-2 a plně-valenčním modelem.

Ve skutečnosti totiž hraje vliv použitých orbitalů v tomto případě natolik velkou roli, že již pouhé RASCI(18: 8,2/2/10,2), tedy v podstatě MRCI-SD ve „velmi“ omezené množině orbitalů, vede ke značnému přiblížení hodnotám z plně-valenčního CASSCF, pokud použijeme všechny valenční orbitaly optimalizované (zde na RASSCF(18: 8,4/2/10,4) úrovni - aktivní prostor zahrnuje i neobsazené 4d orbitaly na bromu). Příspěvek bromu svírá v těchto orbitalech s příspěvkem karbenového uhlíku ostrý úhel již při započtení pouze jedno- a dvojnásobných excitací, tedy substituce bromem zde představuje již normální HAE. Přidáním vícenásobných excitací se plně-valenčnímu CASSCF dále přibližujeme a podle výsledků by CI prostor zahrnující konfigurace s maximálně čtyřnásobnými excitacemi z RAS1 a do RAS3 prostoru měl být naprosto dostatečný. Rozdíl mezi hodnotami SOC pro RASSCF(18: 8,4/2/10,4) a RASCI(18: 8,2/2/10,2) ve stejných orbitalech je 3.5 cm^{-1} (20.1 versus 16.6), což je zhruba polovina velikosti atomového příspěvku bromu na RASSCF(18: 8,4/2/10,4) úrovni. Z toho je jasně patrné, že nejen použité orbitaly, ale i zahrnutí vícenásobných excitací má zásadní vliv na výsledné hodnoty spin-orbitální vazby v brommethylkarbenu. Vzhledem k tomu, že dominantní příspěvky ke spin-orbitální vazbě pocházejí obvykle od jednonásobně excitovaných konfigurací, je toto zjištění relativně překvapivé. Vliv použitých orbitalů je dále ilustrován na výpočtu, ve kterém jsou oba stavy počítány v orbitalech tripletu (před objevením možnosti použití biortonormálních bází to byl běžně používaný přístup, jak naložit s problémem výpočtu tranzitních maticových prvků). Jak vidíme, i tak relativně „malá“ změna, jakou je použití orbitalů

[4]Pro MRCI stavy je nutné používat jedny orbitaly, abychom byli schopni počítat maticové prvky spin-orbitální vazby. To je způsobeno tím, že pro MRCI vlnovou funkci nelze nalézt takovou transformaci CI vektoru spojenou s transformací orbitalů do biortonormální báze, která by neměnila celkovou vlnovou funkci. U CASSCF a RASSCF vlnových funkcí je tato transformace možná a nejsme tedy vázáni na používání jedněch orbitalů pro více stavů.

optimalizovaných pro T_1 stav i pro popis S_0 stavu, vede ke změně délky SOC vektoru o téměř 3 cm^{-1}, z 20.1 na 17.4.

A na závěr, aby se snad popis spin-orbitální vazby v brommethylkarbenu nezdál příliš jednoduchý, jsme zjistili, že silný vliv na její hodnoty mají dokonce některé orbitaly vně valenční slupky. Na jejich vliv nás upozornily MRCI výpočty s postupně se zvětšujícím prostorem virtuálních orbitalů použitých pro excitace. Jedná se především o $3p_x$ orbital na karbenovém uhlíku a $5p_x$ orbital na bromu, oba kolmé na rovinu C–C–Br (orbitaly jsou znázorněny na obrázku 9). Jejich vliv je natolik silný, že hodnota SOC klesne



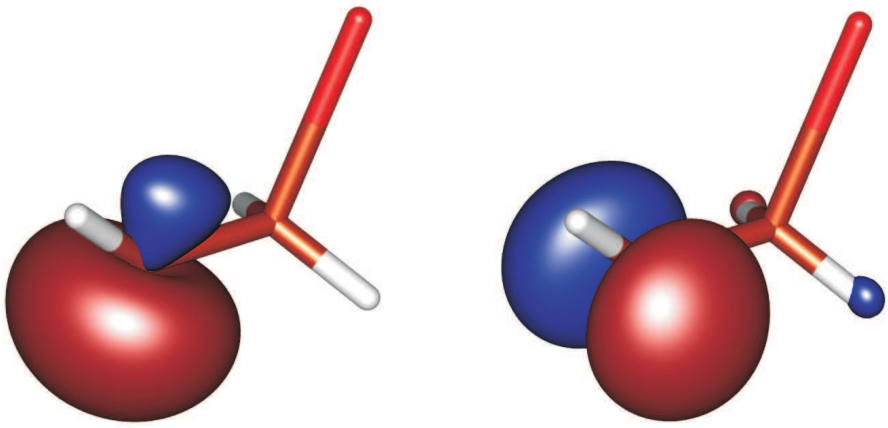
Obrázek 9: Molekulové orbitaly vně valenční slupky výrazně přispívající k SOC mezi S_0 a T_1 stavy brommethylkarbenu.

po jejich přidání do aktivního prostoru z 20.1 na 16.5 cm^{-1}. Dále lze ukázat, že vliv $4d$ orbitalů na bromu je zanedbatelný a tyto orbitaly je zbytečné zahrnovat do aktivního prostoru, stejně tak jako orbitaly Rydbergova typu. Jako poslední je třeba zmínit „nejkvalitnější“ MRCI výpočet, vycházející z přirozených MRCI orbitalů a rozšířeného RASCI referenčního prostoru (včetně 2 orbitalů vně valenční slupky), který je ve velmi dobré shodě s „nejlepšími“ RASSCF výpočty. Jejich dobrý soulad naznačuje, že námi nastíněný RASSCF aktivní prostor by již měl být dostatečný a neměly by v něm chybět žádné „důležité“ orbitaly, i když vzhledem k senzitivitě bromového příspěvku k SOC si tímto tvrzením nemůžeme být bez jeho ověření ještě výrazně kvalitnějšími výpočty jisti. Takové výpočty ovšem nejsou k dispozici, protože některé ze zde prezentovaných výsledků pocházejí z výpočtů již na hranici dnešních možností.

Závěr plynoucí z testovacích výpočtů je ovšem zřejmý. Příspěvek bromu k SOC mezi S_0 a T_1 stavy brommethylkarbenu je extrémně citlivý ke kvalitě vlnové funkce, a pokud mají být předpovězené hodnoty smysluplné (očekáváme normální vliv těžkého atomu v rozporu s dříve publikovanými výsledky[5]), je třeba do optimalizace zahrnout co nejvíce orbitalů (alespoň všechny valenční s a p orbitaly), používat pokud možno orbitaly optimalizované

[5]Zde je nutné podotknout, že nyní prezentované výpočty byly v době dřívější publikace [63] neuskutečnitelné a citlivé chování hodnot SOC u brommethylkarbenu neznámé.

pro každý stav zvlášť a zahrnout i vyšší než jedno- a dvojnásobné excitace. A to přesto, že dominantními konfiguracemi S_0 a T_1 stavů zůstávají ve všech výpočtech konfigurace, které jsou zahrnuty již v nejjednodušším modelu 2 elektronů ve 2 orbitalech (orbitaly jsou znázorněny na obrázku 10). V těchto dominantních konfiguracích je u singletu S_0



Obrázek 10: Molekulové orbitaly 2-ve-2 modelu pro stav S_0 brommethylkarbenu. V textu je označujeme jako molekulové orbitaly B (vlevo) a A (vpravo).

dvakrát obsazen orbital B (v konfiguraci s druhou nejvyšší váhou je obsazen dvakrát orbital A - tato konfigurace je též součástí 2-ve-2 modelu), u tripletu T_1 obsazen orbital A i B jedním elektronem. Vzhledem k tomu, že orbitaly obsazené v konfiguracích *bra* i *ket* vektoru dvakrát nepřispívají k jednoelektronovému SOC, lze z obsazení orbitalů v dominantních konfiguracích usoudit (viz též sekce 3.4.1), že hlavní příspěvek k celkovému SOC by měl pocházet od maticového prvku určeného pouze orbitaly A a B[6], tedy od maticového prvku

$$\left\langle A \left| \hat{H}_{SO} \right| B \right\rangle .$$

Tento předpoklad je ovšem v případě brommethylkarbenu splněn pouze částečně. Hodnota SOC pro CASCI(2,2) vlnovou funkci vypočítaná v orbitalech plně-valenčního modelu, která představuje příspěvek orbitalů A a B interagujících pouze mezi sebou navzájem, činí 11.6 cm^{-1}. Z celkové hodnoty pohybující se okolo 16 cm^{-1} sice představuje největší díl, ovšem zbylé 4 cm^{-1} jsou, vzhledem k tomu, že mění kvalitativně efekt bromu, naprosto zásadní. Zajímavé je, že tento příspěvek více jak čtvrtiny celkové hodnoty pochází od konfigurací zastoupených v CI vektoru minoritně. To, že mohou i málo zastoupené konfigurace mít tak zásadní vliv, je odrazem zesílení příspěvku těžkého atomu jeho vysokým protonovým číslem (to si lze představit například jako použití „lupy“, u níž protonové číslo funguje jako zesilovací sklo).

[6]Pro jednoduchost zde předpokládáme, že používáme jedny molekulové orbitaly pro popis obou stavů, Tento předpoklad nám slouží ke zjednodušení našich úvah, v praxi jej však není nutné aplikovat.

Různě substituované methylkarbeny

Viděli jsme, že přesnější výpočty naznačují, že atom bromu v brommethylkarbenu není nositelem inverzního vlivu těžkého atomu a diskutovaná molekula nebude tento vzácný jev pravděpodobně nikdy vykazovat. Ovšem z jejího zkoumání jsme si odnesli zajímavé poznatky, které naznačují, že pokud bychom se zbavili volných elektronových párů na těžkém atomu, nemuselo by dojít k otočení směru jeho SOC příspěvku při přechodu od 2-ve-2 k plně-valenčnímu modelu. K největším změnám SOC hodnot pro brommethylkarben totiž dochází po přidání volných elektronových párů na bromu do aktivního prostoru. S přihlédnutím k těmto zjištěním jsme dále zkoumali vliv řady substituentů s postupně se snižujícím počtem obsazených nevazebných orbitalů, řady těžších analogů od –OH po $–BH_2$ skupinu, konkrétně –SeH, $–AsH_2$, $–GeH_3$ a $–GaH_2$ skupiny. Všechny substituenty jsou ze stejného důvodu jako dřívější výběr substituce bromem založeny na atomech 4. periody. Výsledky SOC pro celou řadu substituovaných methylkarbenů v závislosti na H–C̈–C–X dihedrálním úhlu jsou uvedeny v následující tabulce 6, a to jak pro 2-ve-2, tak plně valenční model.

Z tabulky je vidět hned několik velmi zajímavých zjištění. 2-ve-2 model předpovídá u substituovaných methylkarbenů inverzní vliv těžkého atomu pro všechny zkoumané substituenty a hodnoty H–C̈–C–X dihedrálního úhlu (s výjimkou brommethylkarbenu při dihedrálním úhlu 150 stupňů, kde je hodnota SOC stejná jako pro referenční methylkarben - těžký atom nemá v této geometrii vliv na SOC). To naznačuje, že orbitaly těžkého atomu se mixují do molekulových orbitalů A a B velmi podobným způsobem nehledě na to, o který substituent se jedná. Naproti tomu mezi výsledky pro plně-valenční model jsou v závislosti na tom, který substituent použijeme, velké rozdíly. Z hodnot SOC je patrné, že ačkoliv je naše původní myšlenka použití substituentů se snižujícím se počtem volných elektronových párů na těžkém atomu jednoduchá a došli jsme k ní na základě poměrně přímočaré analýzy výsledků pro brommethylkarben, ukazuje se být až překvapivě dobře funkční.

Zatímco pro bromem substituovaný methylkarben pozorujeme jednoznačné otočení atomového SOC příspěvku bromu (relativně vůči směru atomového SOC příspěvku karbenového uhlíku) z inverzního vlivu pro 2-ve-2 model k normálnímu vlivu pro plně-valenční model, a to pro všechny dihedrální úhly „volné“ rotace kolem C–C vazby, již pro –SeH substituovaný methylkarben dojde k tomuto otočení jen pro některé hodnoty dihedrálního úhlu. Obdobně tak i u $–AsH_2$ substituovaného methylkarbenu. Ovšem pro $–GeH_3$ a $–GaH_2$ substituované methylkarbeny k tomuto otočení atomového SOC příspěvku germania a gallia již nedochází pro žádnou ze zkoumaných velikostí H–C̈–C–X dihedrálního úhlu. Tento fakt přičítáme především tomu, že GeH_3 a GaH_2 substituenty nemají ani

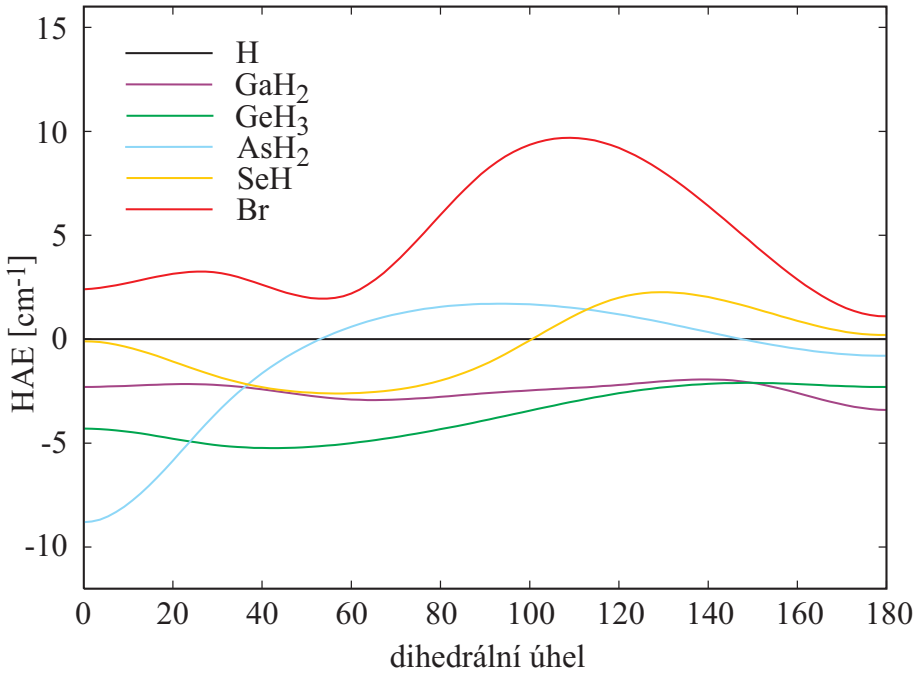
2-ve-2						
	substituent					
H–C̈–C–X	H	GaH_2	GeH_3	AsH_2	SeH	Br
0	13.6	10.2	9.2	4.1	9.8	11.0
30	13.5	10.9	8.9	3.7	9.4	10.4
60	13.4	11.3	9.3	5.3	9.7	9.1
90	13.5	11.5	10.1	7.8	10.9	9.5
120	13.6	11.8	11.0	10.2	12.4	12.2
150	13.5	11.8	11.4	11.4	13.1	13.5
180	13.4	11.2	11.3	11.5	12.9	13.3
plně-valenční						
	substituent					
H–C̈–C–X	H	GaH_2	GeH_3	AsH_2	SeH	Br
0	12.7	10.4	8.4	3.9	12.6	15.1
30	12.6	10.4	7.5	9.1	10.8	15.8
60	12.5	9.6	7.5	13.1	9.9	14.7
90	12.6	10.0	8.7	14.3	11.4	20.7
120	12.7	10.5	10.1	13.9	14.7	21.9
150	12.6	10.5	10.5	12.5	14.1	17.2
180	12.5	9.1	10.2	11.7	12.7	13.6

2-ve-2 - CASSCF(2,2)
plně-valenční - RASSCF(12: 5,4/2/5,4) pro H, RASSCF(16: 7,4/2/8,4) pro GaH_2, RASSCF(18: 8,4/2/8,4) pro GeH_3, RASSCF(18: 8,4/2/7,4) pro AsH_2, RASSCF(18: 8,4/2/6,4) pro SeH, pro Br RASSCF(18: 8,4/2/7,4) pro dihedrální úhly 0 a 180 stupňů a RASSCF(18: 8,4/2/9,4) pro ostatní dihedrální úhly vzhledem k porušení C_s symetrie (kromě 5 valenčních protivazebných orbitalů zahrnuje navíc vyšší p_x orbitaly)

Tabulka 6: Závislost SOC mezi stavy S_0 a T_1 (v cm^{-1}) na H–C̈–C–X dihedrálním úhlu (ve stupních) pro různě substituované methylkarbeny. Všechny hodnoty byly spočítány v triple-ζ kontrahované ANO-RCC bázi. Pro výpočty SOC maticových prvků byl použit DKH1 operátor průměrného pole.

jeden volný elektronový pár. Díky tomu, že jsou všechny valenční elektrony těchto dvou substituentů „saturovány“ v σ vazbách, je jejich spin-orbitální vazba velmi dobře popsána už na úrovni 2-ve-2 modelu. Rozdíl v SOC hodnotách u methylkarbenu vypočtených pro dvě různé, zde používané, kvality vlnové funkce se pohybuje okolo 1 cm^{-1}, přičemž SOC hodnoty jsou systematicky vyšší v případě 2-ve-2 modelu. V případě $–GeH_3$ a $–GaH_2$ substituovaného methylkarbenu je tento rozdíl maximálně okolo 2 reciprokých centimetrů. Pokud vezmeme v úvahu, že zhruba 1 cm^{-1} z tohoto rozdílu činí stejně jako u methylkarbenu rozdílná přesnost popisu příspěvku karbenového uhlíku, maximální chyba popisu atomového příspěvku germania a gallia pomocí 2-ve-2 modelu činí pouze zhruba 1 cm^{-1}. Proto pro substituenty, které nemají volné elektronové páry, poskytuje 2-ve-2 model nejen kvalitativně, ale řekněme semikvantitativně správné předpovědi hodnot SOC.

Výsledky SOC u různě substituovaných methylkarbenů pro plně valenční model (dle našeho názoru v dnešní době asi nejpřesnější hodnoty SOC, které lze výpočty pro námi zkoumané molekuly získat) zde máme pro názornost shrnuty i v grafu (obrázek 11). V



Obrázek 11: Závislost HAE v substituovaných methylkarbenech na H–C̈–C–X dihedrálním úhlu pro plně-valenční model. Vypočtené hodnoty SOC jsou proloženy kubickou „spline“ funkcí.

tomto grafu je vynesen již přímo vliv substituentu obsahujícího těžký atom (HAE) na SOC, tedy hodnoty spin-orbitální vazby mezi stavy S_0 a T_1 u substituovaných methylkarbenů vztažené vůči referenční hodnotě pro nesubstituovaný methylkarben. Význam křivek vynesených v grafu je velmi prostý - části křivek, které leží pod nulou, představují inverzní vliv těžkého atomu, části ležící nad nulou normální HAE. Tento graf obsahuje to

pravděpodobně nejdůležitější a podle nás velmi zajímavé sdělení tohoto projektu. Z pěti námi zkoumaných substituentů pouze jeden, brom, zvyšuje hodnoty SOC mezi stavy S_0 a T_1 v celém rozsahu H–C̈–C–X dihedrálního úhlu. Substituce methylkarbenu bromem by tedy měla podle našich výpočtů přinášet normální HAE. Dva v řadě následující substituenty, –SeH a $–AsH_2$, již pro některé dihedrální úhly snižují hodnoty SOC v methylkarbenu a jsou tedy v některých geometriích nositeli inverzního HAE. Zajímavý je zejména vliv $–AsH_2$ substituentu při nulovém dihedrálním úhlu, kde dochází vůbec k největšímu snížení SOC (z 12.7 až na 3.9 cm^{-1}). Dva poslední substituenty, $–GeH_3$ a $–GaH_2$, snižují hodnoty SOC v celém rozsahu H–C̈–C–X dihedrálního úhlu a v případě methylkarbenu představují nositele inverzního vlivu těžkého atomu.

Zjištění, že z pěti studovaných substituentů se pouze jeden zdá být jednoznačným nositelem normálního HAE je velmi zajímavé. Vzhledem k tomu, jak ojediněle byl v minulosti inverzní vliv těžkého atomu na rychlostech zářivých či nezářivých spinově zakázaných přechodů pozorován, je normální vliv těžkého atomu brán víceméně jako pravidlo. Většina chemiků věří, a spousta z nich i v laboratoři běžně pozoruje, že po substituci těžkým atomem dojde ke zrychlení spinově zakázaného procesu. Zde prezentované výsledky s tímto pravidlem ale moc nesouhlasí a snaží se jeho oprávněnost, alespoň částečně, popřít. Důvodů pro to může být víc. Jedno z možných vysvětlení by mohlo být založeno na tom, že methylkarben představuje jistým způsobem zvláštní, speciální molekulu. Ovšem jak víme z literatury, methylkarben není jedinou molekulou, pro kterou byl inverzní HAE teoreticky nebo experimentálně pozorován. Druhé možné vysvětlení je daleko více spekulativní. Nemůžeme vyloučit možnost, že zmíněné „pravidlo“ je považováno za pravidlo neprávem. Lze si představit, že mohlo vzniknout díky tomu, že při práci v laboratoři používají experimentátoři, z naprosto logických důvodů, „lehce“ dostupné substituenty. Například v organické syntéze asi málokdo sáhne po $–GeH_3$ substituentu, pokud může k ovlivnění rychlosti spinově zakázaného procesu použít brom či chlor. Jinými slovy, toto „pravidlo“ mohlo vzniknout na základech řekněme pragmatických a historických a teoreticky nemusí mít opodstatnění ve skutečném fungování přírody. Ovšem jestli je toto tvrzení i něco víc, než jen smělá spekulace, může ukázat až budoucnost.

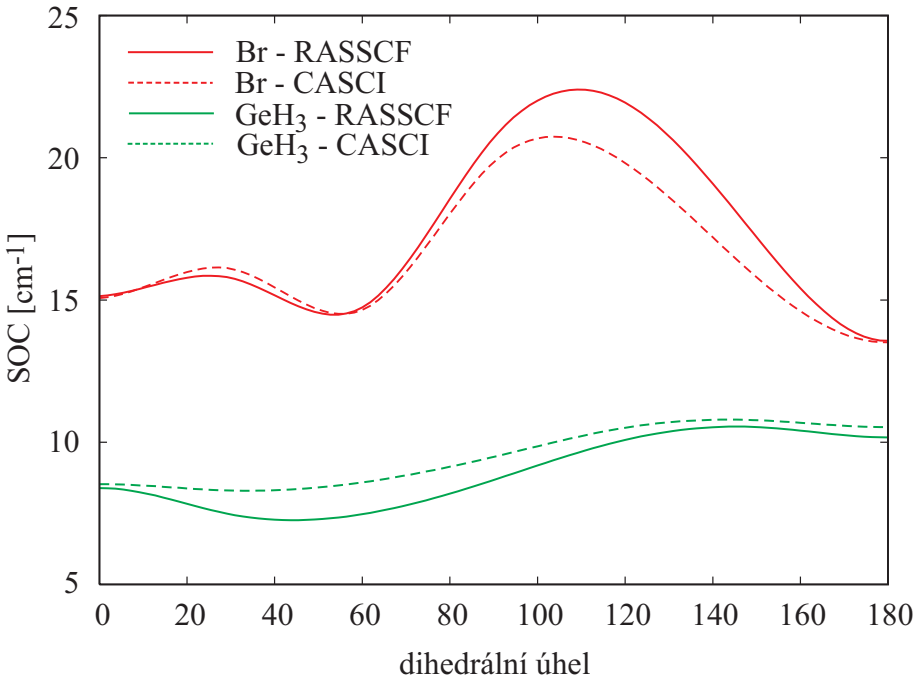
Rozklady SOC v různě substituovaných methylkarbenech

Nyní se vraťme k trochu přízemnějšímu myšlení a podívejme se detailněji na vliv těžkého atomu v různě substituovaných methylkarbenech. Jelikož pomocí SOSS programu [46], jehož autorem je můj spolupracovník Mojmír Kývala, můžeme zatím počítat spin-orbitální vazbu pouze z CASSCF typu vlnové funkce, musíme RASSCF aktivní prostory, které jsme doteď používali pro plně-valenční výpočty, zredukovat na velikost počítatelnou pomocí CASSCF. Naštěstí se ukazuje, že tato redukce, potřebná pro výpočty různých typů

rozkladů SOC, které nám slouží k lepšímu pochopení problému, je u zkoumaných molekul možná. Aktivní prostory pro výpočty SOC v substituovaných methylkarbenech jsme zredukovali tak, že jsme z plně-valenčního RASSCF aktivního prostoru do CASCI výpočtů nezahrnuli všechny v základních konfiguracích neobsazené orbitaly, které nejsou lokalizované na těžkém atomu. Konkrétně se jedná o σ^* orbitaly C–H a C–C vazeb. Samotné řešení elektronového problému jsme provedli na CASCI úrovni, tedy jako řešení pouze CI problému v orbitalech z plně-valenčního RASSCF. I zde nadále pracujeme s SS stavy - používáme pro singlet singletové a pro triplet tripletové orbitaly. Zmíněná redukce je možná hlavně díky tomu, že protivazebné σ orbitaly vazeb těžkého atomu nejsou moc „smíchány“ dohromady s orbitaly zbylých vazeb a lze je snadno odlišit. Pro σ vazebné orbitaly toto bohužel neplatí a podobná redukce v oblasti obsazených orbitalů, která by neměnila výrazně hodnoty SOC, se ukázala být víceméně nemožná (alespoň pro na kvalitu vlnové funkce nejnáročnější brommethylkarben, pro který jsme tento přístup testovali nejpečlivěji). Výpočty SOC jsou tedy pro všechny rozklady dělány na úrovni CASCI(18,15) nebo CASCI(18,13) pro –Br substituovaný (zahrnuje i vyšší p orbitaly), CASCI(18,12) pro –SeH substituovaný, CASCI(18,13) pro $–AsH_2$ substituovaný, CASCI(18,14) pro $–GeH_3$ substituovaný a CASCI(16,13) pro $–GaH_2$ substituovaný methylkarben.

Srovnání SOC hodnot vypočtených pro plně-valenční RASSCF a redukovanou CASCI vlnovou funkci jsou pro nejreprezentativnější zástupce normálního a inverzního vlivu těžkého atomu, –Br a $–GeH_3$ substituovaný methylkarben, znázorněny v následujícím grafu (obrázek 12). Z grafu vidíme, že námi použitá redukce aktivního prostoru dobře zachovává trendy v závislosti SOC na velikosti H–C̈–C–X dihedrálního úhlu. I absolutní hodnoty SOC jsou ve velmi dobré shodě až na trochu větší odchylky v oblastech maximálního vlivu těžkého atomu. V těch je na CASCI úrovni HAE podceněn (nižší hodnoty SOC pro –Br substituovaný a vyšší pro $–GeH_3$ substituovaný methylkarben). Jelikož nemáme důvod se domnívat, že by použitá redukce aktivního prostoru měla vést k nekonzistentnímu popisu příspěvku karbenového uhlíku při různých dihedrálních úhlech, lze očekávat, že v okolí maximálních hodnot HAE bude CASCI vlnová funkce předpovídat o něco nižší hodnoty atomového SOC příspěvku těžkého atomu, než by odpovídalo plně-valenčnímu RASSCF.

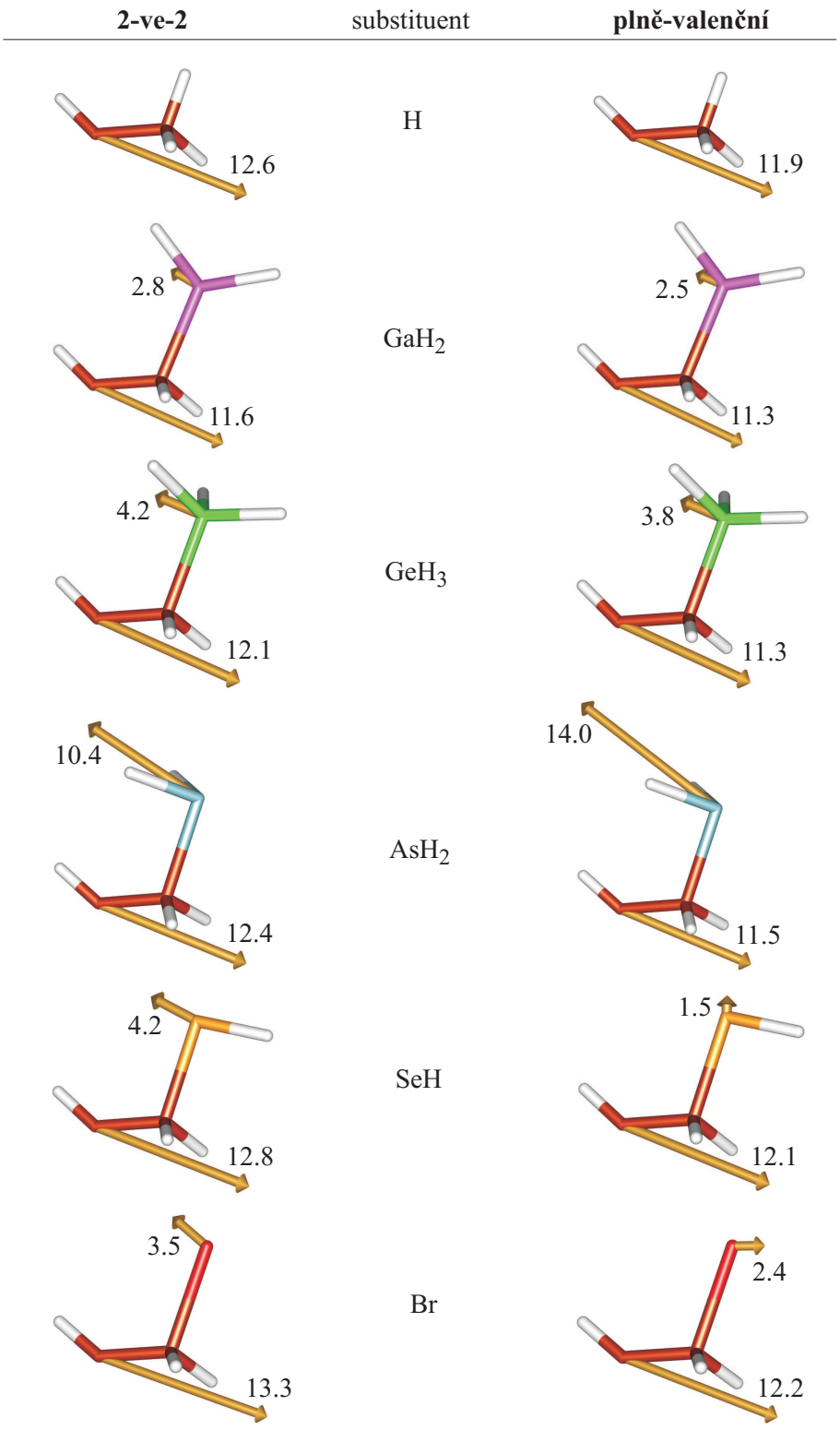
Nyní jsme již metodologicky připraveni na to, abychom mohli, v rámci dosažitelné přesnosti, rozložit hodnoty celkového SOC na příspěvky atomů i pro naše nejpřesnější výpočty. Tyto příspěvky, spolu s jejich absolutními hodnotami, jsou pro dva hlavní přispěvatele (karbenový uhlík a těžký atom) námi zkoumané sady molekul zobrazeny na obrázku 13 (pro nulový H–C̈–C–X dihedrální úhel). Jelikož mají všechny molekuly v geometrii s nulovým H–C̈–C–X dihedrálním úhlem C_s symetrii, leží všechny atomové příspěvky k SOC, stejně jako celkový SOC vektor, v rovině symetrie molekuly (v rovině C̈–C–X).



Obrázek 12: Srovnání závislostí RASSCF a CASCI hodnot SOC na H–C̈–C–X dihedrálním úhlu u –Br a $-GeH_3$ substituovaného methylkarbenu. Pro –Br substituovaný byly použity aktivní prostory RASSCF(18: 8,4/2/7,4) pro 0 a 180 stupňů a RASSCF(18: 8,4/2/9,4) pro ostatní dihedrální úhly, obdobně pak CASCI(18,13) a CASCI(18,15). Pro $-GeH_3$ substituovaný byly výsledky získány pomocí RASSCF(18: 8,4/2/8,4) a CASCI(18,14).

Dále je zřejmé, že pro všechny molekuly není HAE pouze „zdánlivý“, za který by byla zodpovědná změna atomového příspěvku karbenového uhlíku způsobená mezomerními či indukčními efekty substituentu, ale „skutečný“, způsobený výrazným atomovým příspěvkem těžkého atomu. Ten je ve 2-ve-2 modelu pro všechny molekuly téměř antiparalelní k příspěvku karbenového uhlíku a přináší inverzní HAE. Naproti tomu v plně-valenčním modelu jde atomový příspěvek těžkého atomu z téměř paralelního u bromu, přes víceméně kolmý u selenu (ten díky tomu nevykazuje výrazný vliv na celkovou hodnotu SOC), až po téměř antiparalelní u arsenu, germania a gallia. Tyto rozklady nám hezky dokreslují obrázek, který jsme si již udělali z celkových hodnot spin-orbitální vazby mezi S_0 a T_1 stavy zkoumaných molekul. V neposlední řadě stojí za zmínku velmi výrazný inverzní vliv $-AsH_2$ substituentu, jehož atomový příspěvek v plně-valenčním modelu dokonce převáží příspěvek karbenového uhlíku a otáčí směr molekulového SOC. Tento vliv arsenu se ovšem, jak jsme již viděli, u jiných dihedrálních úhlů ztrácí.

Abychom vliv těžkého atomu lépe pochopili nejen na úrovni atomových příspěvků k celkovému SOC, můžeme SOC dále rozložit na příspěvky párů, či obecně množin, orbitalů. Jak bylo řečeno v sekci 3.4.2, k tomu nám při našich výpočtech SOSS programem slouží jedna dodatečná, intermediální, báze. Zde budeme jako intermediální bázi používat hlavně



Obrázek 13: SOC příspěvky jednotlivých atomů u různě substituovaných methylkarbenů vypočítané pomocí CASSCF(2,2) a CASCI(redukovaný plně-valenční model) vlnových funkcí.

preortogonální přirozené atomové orbitaly (PNAO) a přirozené hybridní orbitaly (NHO).

Vzhledem k tomu, že valenční orbitaly molekul zkoumaných v tomto projektu jsou

Br	s	p	d	f
s	0.0	0.0	0.0	0.0
p		98.8	0.7	0.2
d			0.2	0.0
f				0.0

GeH_3	s	p	d	f
s	0.0	0.6	0.0	0.0
p		96.7	1.1	0.2
d			1.3	0.0
f				0.0

Tabulka 7: Procentuální příspěvky různých typů orbitalů k celkovému SOC pro –Br a –GeH_3 substituovaný methylkarben. Výsledky jsou získány pro CASCI vlnové funkce a nulový H–C̈–C–X dihedrální úhel. Jako intermediální báze byly použity preortogonální přirozené atomové orbitaly (PNAO).

tvořeny především hybridy s a p orbitalů, lze největší příspěvky k SOC očekávat od těchto typů funkcí, v případě těžkého atomu ještě případně od d orbitalů. Z těchto tří uvedených typů můžeme vzhledem k jednoelektronovým výběrovým pravidlům vyloučit s orbitaly (viz sekce 3.4), u kterých lze očekávat, že budou mít zanedbatelné příspěvky k SOC. Platnost těchto úvah je demonstrována v tabulce 7, ve které nalezneme rozklady SOC na příspěvky různých typů orbitalů v –Br a –GeH_3 substituovaných methylkarbenech. Z tabulky vidíme, že z příspěvků od $p - p$ kombinací orbitalů pochází naprostá většina celkové hodnoty spin-orbitální vazby mezi S_0 a T_1 stavy. V případě brommethylkarbenu přispívají kombinace $p - p$ orbitalů téměř 99 procenty, u germylmethylkarbenu necelými 97 procenty. Ze zbylých možných kombinací orbitalů poskytují největší příspěvek kombinace $d - d$ a $p - d$. Jejich hodnoty se pro –GeH_3 substituovaný methylkarben pohybují okolo 1 procenta. Pokud vezmeme v úvahu, že celkové hodnoty SOC jsou pro tyto molekuly v řádu 10 cm^{-1}, činí příspěvek každé z těchto kombinací řádově 0.1 cm^{-1}. Obecně sice může dojít k situaci, kdy by se 2 či více relativně velkých maticových prvků navzájem kompenzovalo, ovšem naše výpočty ukazují, že nízké hodnoty SOC pro $d - d$ a $p - d$ kombinace orbitalů nejsou důsledkem podobné kompenzace. Největší SOC příspěvky jednotlivých dvojic orbitalů se pro tyto kombinace pohybují okolo 0.1 cm^{-1}. Z tohoto předběžného rozkladu SOC na příspěvky pocházející od různých kombinací typů orbitalů lze tedy jednoznačně očekávat, že všechny dominantní příspěvky k SOC budou v námi zkoumaných molekulách pocházet od $p - p$ párů orbitalů.

Jak jsme zmínili v sekci 3.4.2, intermediální báze, která nám slouží k rozkladu, může být libovolná. V této práci jsme k rozkladu SOC na příspěvky jednotlivých párů orbitalů použili pro porovnání 2 různé báze, NHO a PNAO, které jsme získali programem NBO [51]. Hned na začátek můžeme říct, že výsledky rozkladů jsou pro různé intermediální báze v závislosti na tom, jak moc se tyto báze mezi sebou liší, relativně dost rozdílné. Proto jsme zde vybrali 2 relativně odlišné báze, abychom si, samozřejmě kromě rozkladu samotného, tento rozdíl ukázali. Mezi vybranými bázemi jsou dva zásadní rozdíly. Liší se

za prvé v tom, které typy funkcí jsou kombinovány dohromady, a za druhé v tom, jestli jsou orbitaly ortogonální. Dle našeho názoru mají obě báze své výhody i nevýhody a pro kterou z nich se rozhodnout záleží na tom, jakou konkrétní informaci chceme získat.

U NHO báze jsou tvořeny lineární kombinace AO bázových funkcí tak, že se kombinují funkce s obecně různým angulárním momentem. Odtud pochází jejich název „hybridní orbitaly“, protože tímto postupem vytvoříme hybridy například s, p, a d funkcí. Tyto funkce jsou v prvním kroku lokalizovány na jednotlivých atomech (PNHO) a jejich následnou ortogonalizací se mixují orbitaly z různých center. Jelikož se tato ortogonalizace dělá s podmínkou, aby si „obsazené“ PNHO a NHO byly co možná nejvíce podobné, výrazné příspěvky orbitalů z různých atomů nalezneme hlavně u vyšších, neobsazených orbitalů. Vzhledem ke způsobu jejich konstrukce jsou sice NHO podobné částem molekulových orbitalů lokalizovaných na jednotlivých atomech (např. *sp* hybridy na uhlíku), na druhou stranu je ale u mnohých z nich, hlavně vyšších „neobsazených“, těžké posoudit, o jaký typ funkce se vlastně jedná.

Páry NHO, které dominantně přispívají k celkové hodnotě SOC v substituovaných methylkarbenech jsou zobrazeny na obrázku 14, spolu s jejich příspěvky k SOC ve 2-ve-2 a plně-valenčním modelu. Pro větší „jednoznačnost“ interpretace rozkladu a jejího vyobrazení jsme použili stejnou intermediální bázi pro *bra* i *ket* - NHO vygenerované pro stav T_1. V principu ovšem lze pro *bra* a *ket* vlnové funkce použít různé intermediální báze.

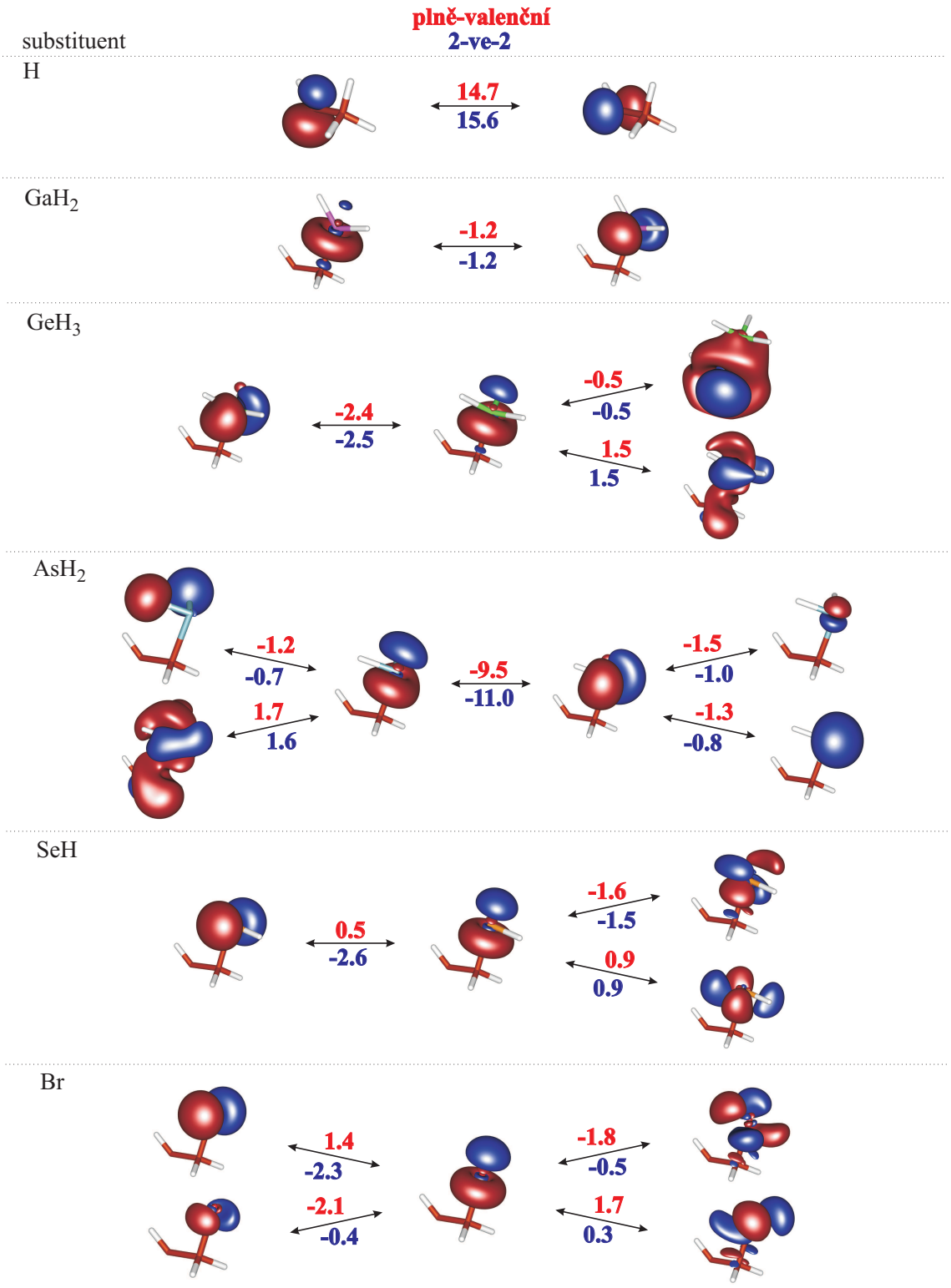
Číselné hodnoty uvedené u šipek v obrázku 14 mají pro oba výpočetní modely význam SOC páru orbitalů v případě methylkarbenu (substituent H) a HAE příslušných párů orbitalů v případě ostatních substituentů. Vlivem těžkého atomu způsobeného jednotlivými páry orbitalů myslíme hodnotu definovanou jako

$$\mathrm{HAE}_{PO} = |SOC_{PO} + SOC_{KC}| - |SOC_{KC}|\,, \tag{46}$$

kde SOC_{PO} je SOC páru orbitalů a SOC_{KC} je atomový SOC příspěvek karbenového uhlíku. Nejedná se tedy o nic jiného než o změnu velikosti SOC způsobenou započítáním SOC příspěvku páru orbitalů na těžkém atomu. Jak jsme již naznačili dříve, SOC jednoho páru orbitalů, řekněme n-tého a m-tého, vypočítáme tak, že v matici spin-orbitálních integrálů v intermediální bázi vynulujeme všechny maticové prvky kromě prvků s indexy nm, mn, nn a mm (zde uvažujeme pro jednoduchost o matici jednoelektronových integrálů).

Jako první nahoře nalezneme na obrázku 14 dvojici NHO zodpovědnou za hlavní část SOC příspěvku karbenového uhlíku. Jedná se o *sp* hybrid[7] ležící v rovině H–C̈–C a *p*

[7] V této práci používáme obecnější označení hybridních orbitalů. Hybrid označený *sp* může obsahovat příměsi více než jednoho *p* orbitalu a jeho označení nemá význam přímo sp^1 hybridizace. Pokud bychom chtěli použít konkrétnější označení, řekli bychom, že valenční orbitaly karbenového uhlíku jsou nejpodobnější sp^2 hybridizaci.



Obrázek 14: SOC a HAE (v cm^{-1}) pro jednotlivé páry přirozených hybridních orbitalů (NHO) u substituovaných methylkarbenů v geometriích s nulovým H–C̈–C–X dihedrálním úhlem. SOC hodnoty pro plně-valenční model jsou spočítány pomocí CASCI vlnových funkcí. Použité NHO jsou vygenerované pro stav T_1.

orbital na tuto rovinu kolmý. Zajímavé je, že příspěvek tohoto páru orbitalů je vyšší než atomový příspěvek karbenového uhlíku zhruba o 2.5 cm^{-1}. To je způsobeno do značné

míry tím, že používáme jen jednu intermediální bázi pro oba stavy. Když použijeme pro každý stav jeho vlastní intermediální bázi, singletové NHO pro singlet a tripletové pro triplet, klesne příspěvek tohoto páru orbitalů na 11 cm^{-1} a je tedy naopak nižší než atomový příspěvek karbenového uhlíku zhruba o 1 cm^{-1}. V obou případech tedy tento pár nepopisuje celý příspěvek karbenového uhlíku. Zbylá část příspěvku pochází v obou případech od dvou *sp* hybridů směřujících do C–C a C–H vazeb v interakci se zobrazeným *p* orbitalem. Vzhledem k tomu se zdá být relativně jedno, zda použijeme jednu nebo dvě sady orbitalů jako intermediální bázi. My jsme zvolili, jak již bylo zmíněno, jednu, a to hlavně z důvodu jednoznačnější interpretace rozkladu. V případě substituovaných methylkarbenů již znovu neukazujeme pár orbitalů na karbenovém uhlíku. Jejich příspěvek se od hodnoty v methylkarbenu liší v řádu desetin reciprokého centimetru, obdobně jako atomový příspěvek karbenového uhlíku (viz obrázek 13).

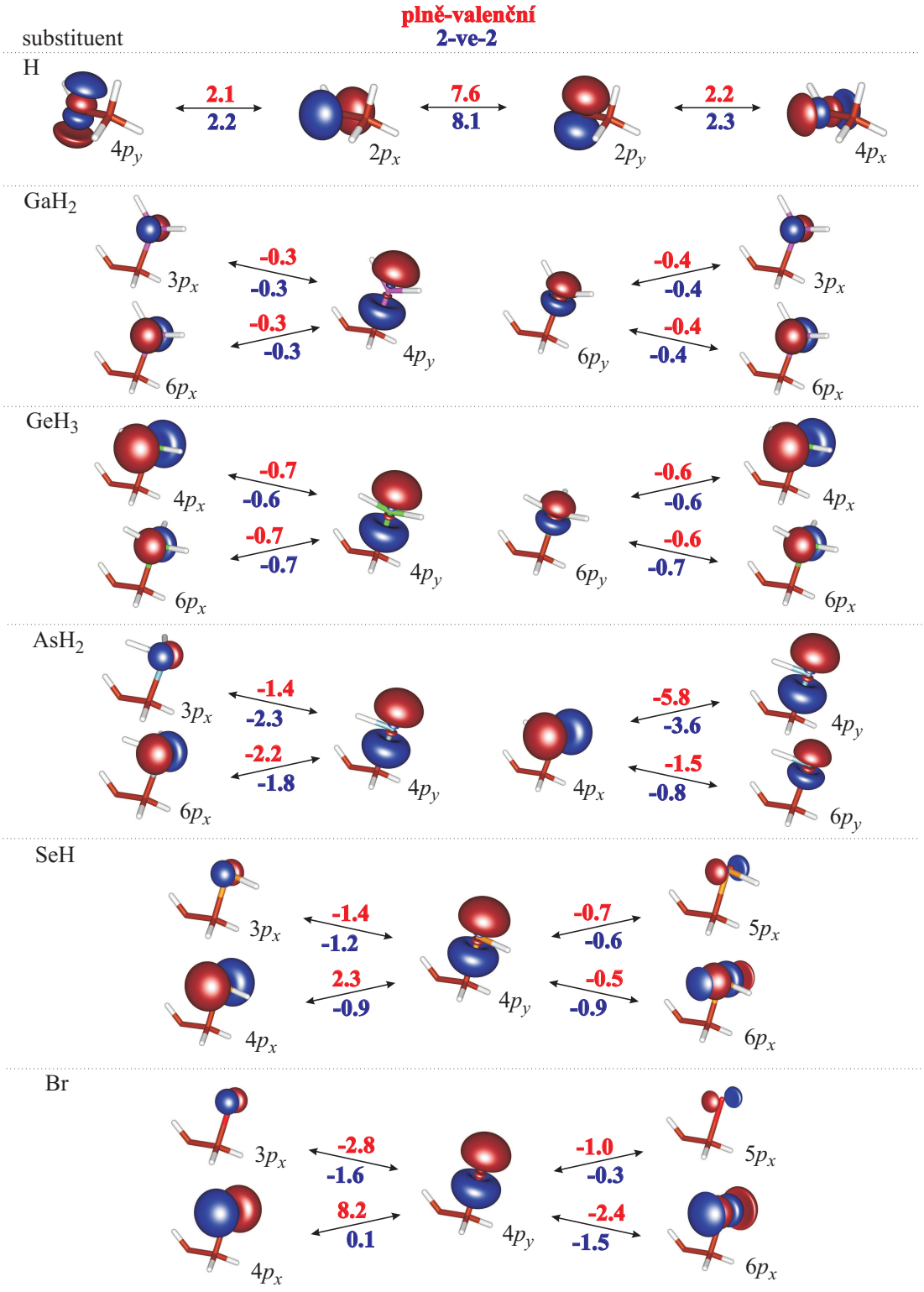
Z orbitalů lokalizovaných na těžkém atomu, a to pro všechny námi zkoumané substituenty, patří mezi hlavní přispěvatele hybridy obsahující *p* orbitaly se stejnou symetrií (viz jediné dva orbitaly zobrazené u $–GaH_2$ substituovaného methylkarbenu), jakou mají *p* části hybridů na karbenovém uhlíku, p_x a p_y (jejich prostorová symetrie vychází z toho, že molekuly máme natočené do hlavních magnetických os T_1 stavu). Fáze orbitalů na obrázku respektují znaménka jejich rozvojových koeficientů v molekulových orbitalech *A* a *B* 2-ve-2 modelu a jsou „sladěny“ s fázemi „referenčních“ orbitalů methylkarbenu. Tím máme na mysli, že jsou jejich fáze nastaveny tak, aby odpovídaly znaménkům rozvojových koeficientů ve 2-ve-2 modelu za podmínky, že znaménka rozvojových koeficientů orbitalů na karbenovém uhlíku jsou stejná jak v případě nesubstituovaného, tak substituovaných methylkarbenů. Díky tomu je, jak jsme naznačili v sekci 3.4.1, z kombinací jejich fází přímo vidět, proč mají jednotlivé páry orbitalů na úrovni 2-ve-2 modelu normální nebo inverzní vliv. Zatímco orbital ležící v rovině H–C̈–C, hybrid *s* a p_y, má ve všech případech stejnou fázi jako jeho obdoba na karbenovém uhlíku, orbital na tuto rovinu kolmý, p_x, má fázi ve všech případech opačnou než orbital p_x karbenového uhlíku. Tím pádem přispívá tento pár orbitalů u všech substituentů k inverznímu vlivu ve 2-ve-2 modelu. Zajímavý je rozdíl mezi mixováním těchto dvou NHO do molekulových orbitalů *A* a *B*. Orbital ležící v rovině H–C̈–C má v molekulovém orbitalu *B* rozvojový koeficient v rozmezí 0.1 až 0.2. Orbital ležící mimo rovinu se mixuje do orbitalu *A* zhruba o řád menší mírou, přičemž oba orbitaly mají v tripletu větší tendenci k mixování než v singletu. Zajímavým zjištěním je také to, že tento pár orbitalů je z největší míry odpovědný za otočení atomových SOC příspěvků bromu a selenu. U bromu patří tento pár NHO k hlavním přispěvatelům k SOC jak ve 2-ve-2, tak plně-valenčním modelu, ale jeho HAE má opačné znaménko (-2.3 pro 2-ve-2 versus 1.4 pro plně-valenční). U selenu má v plně-valenčním modelu, na

rozdíl od 2-ve-2, sice také normální vliv zvyšující SOC, ale výrazně menší (což je v souladu s rozdílem atomových příspěvků selenu a bromu). I na rozkladech opět vidíme, jak se popis 2-ve-2 modelem zlepšuje, když jdeme od bromu směrem ke germaniu a galliu. Kromě těchto hlavních přispěvatelů má relativně jednoznačnou interpretaci už jen několik zobrazených orbitalů. Patří k nim p orbital z vnitřních slupek na arsenu (vpravo nahoře), sp hybrid na arsenu (vpravo dole) a vyšší p orbital na bromu (vlevo dole).

U zbylých zobrazených orbitalů je jejich SOC příspěvek lehce „matoucí“. Buď se jedná o orbitaly, u kterých není na první pohled jasné, jak je označit a jejich příspěvek interpretovat (jako v případě některých orbitalů u germania a arsenu), nebo je interpretace jejich příspěvku přímo zavádějící. Tak tomu je například u d orbitalů na bromu a selenu, nebo u kombinace s orbitalů lokalizovaných na vodíkových atomech AsH_2 skupiny. Už z předběžné analýzy diskutované v tabulce 7 totiž víme, že žádný z těchto orbitalů nemůže takto velký příspěvek k SOC mít. Ve skutečnosti jsou za většinu příspěvku těchto NHO odpovědny příměsi p orbitalů na těžkém atomu, které jsou v nich „ukryty“.

Z toho důvodu je užitečné ukázat si podobnou analýzu i pro jiný typ intermediální báze, preortogonální přirozené atomové orbitaly (PNAO). V jejich případě kombinujeme pouze funkce se stejným angulárním momentem a proto o nich mluvíme jako o atomových orbitalech, nikoliv hybridních jako v případě NHO. Další rozdíl oproti NHO spočívá v tom, že používáme bázi ještě před její ortogonalizací, kterou bychom vytvořili z báze PNAO bázi NAO. Tím pádem jsou jednotlivé bázové funkce lokalizované výhradně na jednotlivých atomech a nenajdeme v bázi orbitaly, které nelze snadno identifikovat, a to ani u vyšších orbitalů. Samotný rozklad SOC na příspěvky pocházející od jednotlivých párů PNAO je spočítán stejným způsobem jako v případě NHO intermediální báze. Použity byly PNAO vygenerované pro T_1 stav pomocí redukované matice elektronové hustoty prvního řádu spočítané na CASCI úrovni (redukovaný plně-valenční model). SOC příspěvky párů PNAO jsou interpretovány stejně jako v případě NHO pomocí jejich vlivu na hodnotu atomového SOC příspěvku karbenového uhlíku (viz rovnice (46) a přilehlý text). Fáze PNAO jsme, stejně jako u NHO, „sladili“ se znaménky jejich rozvojových koeficientů v molekulových orbitalech A a B 2-ve-2 modelu, aby byl jejich vliv na SOC kvalitativně posouditelný rovnou z jejich vyobrazení.

Bohužel ale ani PNAO intermediální báze neposkytuje rozklad uspokojivý po všech stránkách. Jak si můžeme všimnout na obrázku 15, kde máme zobrazeny páry PNAO dominantně přispívající k SOC v námi zkoumaných molekulách, atomové příspěvky jsou „rozdrobeny“ do většího množství přispívajících párů než tomu bylo v případě NHO. To by nám samo o sobě nemuselo vadit, ovšem již samotný rozklad SOC příspěvku karbenového uhlíku nevychází tak, jak bychom očekávali na základě chemické intuice.



Obrázek 15: SOC a HAE (v cm^{-1}) pro páry preortogonálních přirozených atomových orbitalů (PNAO) T_1 stavu u substituovaných methylkarbenů v geometriích s nulovým H–C̈–C–X dihedrálním úhlem. SOC hodnoty pro plně-valenční model jsou spočítány pomocí CASCI vlnových funkcí.

Jak z obrázku vidíme, pouze zhruba 8 cm^{-1} z příspěvku karbenového uhlíku pochází od $2p_x$ – $2p_y$ páru PNAO. Další zhruba 4 reciproké centimetry pocházejí z interakcí $2p$ a

$4p$ orbitalů stejných symetrií. To je podle našeho názoru trochu kontroverzní výsledek, protože natolik výrazný vliv $4p$ orbitalů na uhlíku na spin-orbitální vazbu mezi nejníže ležícími stavy nepředpokládáme a považujeme to za artefakt použitého přístupu.[8] Na druhou stranu však poskytuje rozklad SOC na příspěvky dvojic PNAO pro brom výsledky, které jsou v dobré shodě s našimi předchozími výpočty (konkrétně zde myslíme testování vlivu velikosti aktivního prostoru na hodnoty SOC v brommethylkarbenu).

Vzhledem k tomu, že molekuly mají v geometriích s nulovým H–C̈–C–X dihedrálním úhlem C_s symetrii a máme je natočené do hlavních magnetických os, pochází naprostá většina z příspěvků těžkých atomů ze spin-orbitální interakce mezi PNAO s p_x a p_y symetrií, která dává vzniknout z-tové složce SOC. Jak si na obrázku 15 můžeme všimnout, přispívají PNAO od $3p$ až po $6p$, přičemž všechny zobrazené kombinace mají inverzní vliv na SOC pro $–GaH_2$, $–GeH_3$ a $–AsH_2$ substituenty. U $–GaH_2$ substituentu překvapivě mezi hlavními přispěvateli nenalezneme pár $4p_x$ – $4p_y$, pravděpodobně kvůli dříve zmíněnému artefaktu rozkladu do PNAO. To ovšem v tomto případě nemusí být jediný důvod. Díky tomu, že je orbital $4p_x$, který je kolmý na rovinu symetrie, v základních konfiguracích S_0 i T_1 stavu neobsazený, jeho „schopnost“ přispívat k SOC je jiná než u ostatních substituentů, u nichž je buď obsazen volným elektronovým párem, nebo přispívá k tvorbě vazebných a antivazebných orbitalů. U germania má tento pár orbitalů příspěvek srovnatelný s příspěvky pocházejícími od $4p$ – $6p$ kombinací orbitalů a u arsenu má již příspěvek největší (stejně tak u selenu a bromu). U selenu a bromu vidíme opět značný rozdíl v příspěvku $4p_x$ – $4p_y$ páru orbitalů mezi 2-ve-2 a plně-valenčním modelem, reflektující skutečnost, že pro tyto substituenty neposkytuje 2-ve-2 model dostatečně kvalitní popis. Co se týče fáze $4p_x$ orbitalu, tak jedinou výjimku v řadě substituentů představuje brom. U něj se tento orbital mixuje do molekulového orbitalu A se stejnou fází jako $2p_x$ orbital na karbenovém uhlíku. Díky tomu přispívá, i když velmi slabě, $4p_x$ – $4p_y$ pár PNAO k normálnímu vlivu bromu už ve 2-ve-2 modelu.[9] Kromě této zvláštnosti s fází $4p_x$ orbitalu nám rozklad na příspěvky párů PNAO dává u bromu velmi pěkný obrázek ke zjištěním, ke kterým jsme došli při testování velikosti aktivního prostoru (viz tabulka 5). Příspěvek $4p_x$ – $4p_y$ páru se zvětší při přechodu od 2-ve-2 k plně-valenčnímu modelu o celých 8 cm^{-1}. Tento nárůst je ve velmi dobré shodě se zvýšením SOC při přechodu od CASSCF(2,2) ke

[8] Zde musíme podotknout, že oba použité rozklady, jak pomocí NHO, tak PNAO, jsou do určité míry pouze matematické modely. Výsledky těchto rozkladů je tedy nutné brát s rezervou a jejich interpretaci dělat s rozvahou. Pokud použijeme k rozkladu ortogonalizovanou bázi NAO, vliv vyšších p orbitalů se sníží, ale úplně nevymizí. I z příspěvků jiných atomů se zdá, že ortogonalizace intermediální báze vede ke „zhuštění“ SOC příspěvků do nižšího počtu párů orbitalů.

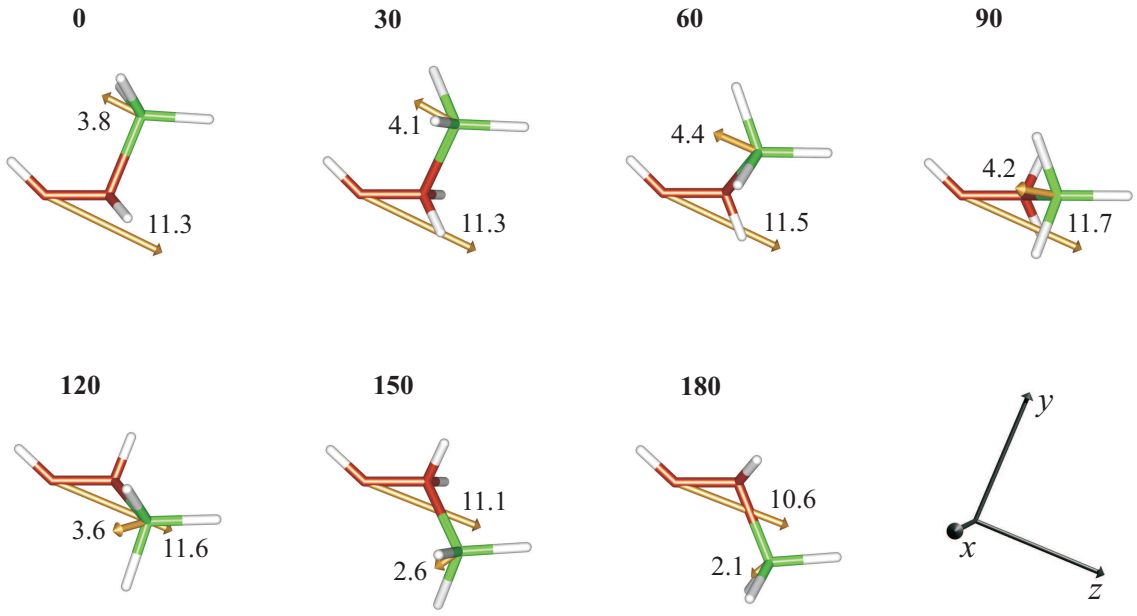
[9] Toto je jistá zvláštnost PNAO intermediální báze v případě bromu. Při rozkladu do NHO nebo NAO mají orbitaly odpovídající kombinacím s dominantním příspěvkem $4p_x$ PNAO na bromu fázi opačnou než samotný $4p_x$ PNAO a tudíž, stejně jako u jiných substituentů, přispívají ve 2-ve-2 modelu k inverznímu HAE.

CASSCF(18,15), kterého si můžeme všimnout v tabulce 5. Jak dále víme z testů aktivního prostoru, zahrnutí vyšších p orbitalů na bromu vede ke zpětnému snížení SOC o zhruba 3 cm^{-1}. To zhruba odpovídá číslu, které získáme sečtením rozdílů mezi hodnotami pro 2-ve-2 a plně-valenční model pro zbylé páry zobrazené na obrázku 15, tedy $3p_x - 4p_y$, $5p_x - 4p_y$ a $6p_x - 4p_y$. Rozdíl v příspěvcích pocházejících jen od interakcí vyšších orbitalů, párů $5p_x - 4p_y$ a $6p_x - 4p_y$ PNAO, tvoří necelé 2 reciproké centimetry.

Mezi velmi zajímavá zjištění, vycházející z PNAO analýzy, patří i způsob, jakým spolu orbitaly z různých slupek interagují. Vzhledem k tomu, že fáze orbitalů jsou „sladěny“, jak jsme popsali v dřívějším textu, můžeme rovnou z obrázku usoudit, že u různých kombinací hlavních kvantových čísel spolu interagují různé části (laloky) orbitalů. Hned u nesubstituovaného methylkarbenu si můžeme v obrázku 15 všimnout, že fáze vnějších laloků $4p$ orbitalů na karbenovém uhlíku je opačná než fáze $2p$ orbitalů stejné prostorové symetrie. Z toho lze usoudit, že pokud mají $2p - 4p$ páry přispívat ve 2-ve-2 modelu ke zvýšení SOC daného $2p_x - 2p_y$ párem PNAO, musí laloky $2p$ orbitalů interagovat hlavně s vnitřními laloky $4p$ orbitalů. Jinak by došlo naopak ke snížení SOC. Obdobně tomu tak je i u PNAO lokalizovaných na těžkých atomech. Zde vidíme, že „hlavní“, vnější, laloky $3p$ orbitalů musí mít silnější interakci s vnitřními laloky $4p$ než s jeho vnějšími laloky. U párů $5p - 4p$ mezi sebou interagují hlavně vnější laloky a v případě $6p - 4p$ párů vnější laloky $4p$ s vnitřními laloky $6p$ (u gallia, germania a arsenu nejsou, přestože jsme k vykreslení orbitalů použili stejnou hodnotu kontury u všech substituentů, vnější laloky $6p$ orbitalů vidět, na rozdíl od selenu a bromu).

Rotace kolem C̈–C vazby

Zatím jsme se detailněji zabývali hlavně geometriemi s nulovým H–C̈–C–X dihedrálním úhlem. Nyní si na nejreprezentativnějších zástupcích inverzního a normálního vlivu těžkého atomu, germylmethylkarbenu a brommethylkarbenu, ukážeme, co se s jednotlivými SOC příspěvky děje při víceméně volné rotaci C̈–H skupiny, rotaci kolem C̈–C vazby. U germylmethylkarbenu se atomové SOC příspěvky mění v průběhu rotace relativně málo (viz obrázek 16). Příspěvek karbenového uhlíku stoupá od hodnoty 11.3 cm^{-1}, kterou nabývá při nulovém dihedrálním úhlu, k maximu 11.7 cm^{-1} při 90 stupních a poté klesá až na minimální hodnotu 10.6 cm^{-1}, kterou nabývá při 180 stupních. Vzhledem k tomu, že SOC příspěvek karbenovéhu uhlíku v methylkarbenu se pohybuje okolo 12 cm^{-1}, mezomerní efekt $–GeH_3$ substituentu se nejvýrazněji uplatňuje při dihedrálním úhlu 180 stupňů a při všech dihedrálních úhlech vede ke snížení atomového příspěvku karbenového uhlíku. Samotný příspěvek germania nabývá maximální hodnoty 4.4 cm^{-1} při 60 stupních a minima také při 180 stupních (2.1 cm^{-1}). Jeho inverzní vliv má však stejnou velikost jako při 60 stupních i při dihedrálním úhlu 30 stupňů, protože vzájemná orientace ato-



Obrázek 16: Atomové příspěvky k SOC (v cm^{-1}) pro různé H–C̈–C–X dihedrální úhly v germylmethylkarbenu. SOC hodnoty jsou spočítány pro CASCI vlnové funkce (redukovaný plně-valenční model).

mových příspěvků karbenového uhlíku a germania je v této geometrii o něco příhodnější. Zajímavým zjištěním je, že směr atomového příspěvku germania je ve všech zkoumaných konformacích určen lokální symetrií $-GeH_3$ skupiny a vůči ní mění svůj směr jen velmi málo. A to přesto, že rotace narušuje C_s symetrii molekuly jako celku a vzájemné orientace orbitalů na karbenovém uhlíku a těžkém atomu se v průběhu rotace mění.

Vcelku se tedy v případě germania neděje v průběhu rotace nic překvapujícího. Změnu vzájemné orientace orbitalů karbenového uhlíku a germania a její vliv na atomový SOC příspěvek těžkého atomu si můžeme ukázat na jednoduchých rozkladech pomocí NHO a PNAO intermediálních bází. Předně lze na základě NHO analýzy říct, proč pozorujeme minimum atomového příspěvku germania při 180 stupních H–C̈–C–X dihedrálního úhlu. Když se pro jednoduchost omezíme na srovnání mezi hodnotami pro dihedrální úhly 0 a 180 stupňů, při kterých má molekula rovinu symetrie a lineární kombinace tvořící orbitaly A a B 2-ve-2 modelu mají nejjednodušší interpretaci, vidíme, že za největší podíl ze snížení atomového SOC příspěvku germania může snížení rozvojového koeficientu sp hybridu ležícího v rovině symetrie (viz obrázek 14 - orbital uprostřed) v rozvoji molekulového orbitalu B. V tripletu je jeho absolutní hodnota v syn konformaci (0 stupňů) 0.17, zatímco v anti (180 stupňů) zhruba poloviční, 0.09. V singletu dochází k podobnému snížení z 0.13 na 0.08. Rozvojový koeficient NHO na rovinu kolmého (orbital vlevo na obrázku 14) v molekulovém orbitalu A je srovnatelně velký v obou konformacích. Zmíněný rozdíl v hodnotách rozvojových koeficientů odpovídá snížení SOC příspěvku tohoto hlavního páru NHO z 2.5 na 1.3 cm^{-1}, které představuje dvě třetiny rozdílu v hodnotě SOC

atomového příspěvku germania mezi syn a anti konformací. Fáze NHO na těžkém atomu se samozřejmě relativně vůči fázím NHO na karbenovém uhlíku v průběhu rotace mění, ale takovým způsobem, který zachovává jejich inverzní vliv (při 180 stupních mají oba NHO na těžkém atomu fázi opačnou, než jakou mají při dihedrálním úhlu 0 stupňů - relativní kombinace fází vedoucí k inverznímu vlivu je tedy zachována).

Tento rozdíl v mixování *sp* hybridu těžkého atomu, ležícího při dihedrálních úhlech 0 a 180 stupňů v rovině molekuly, do molekulového orbitalu B si lze snadno představit na základě změn v geometrii v průběhu rotace. Magnetické osy získané pomocí tenzoru spin-spinové vazby T_1 stavu jsou u námi zkoumaných molekul téměř výhradně určeny orientací orbitalů na karbenovém uhlíku, které jsou v tripletu obsazeny každý jedním elektronem (orbitaly na obrázku 10). Jsou jen velmi málo ovlivněny substituenty. Díky tomu se při všech konformacích musí mixovat, alespoň ve 2-ve-2 modelu, orbitaly těžkého atomu do orbitalů či hybridů karbenového uhlíku, které mají orientace odpovídající orbitalům p_x a p_y (magnetické osy nám zde neslouží k ničemu jinému než k orientaci molekul - mají vliv pouze na označení jednotlivých orbitalů). Jak si snadno představíme z obrázku 16, v případě geometrie s nulovým dihedrálním úhlem je *sp* hybrid na těžkém atomu (část orbitalu C–Ge vazby lokalizovaná na germaniu) víceméně rovnoběžný s osou y, tedy i s jeho partnerem na karbenovém uhlíku. Díky tomu je mixování těchto dvou orbitalů efektivní. V průběhu rotace se ale hybrid na těžkém atomu „vyklání“ pryč z roviny xy. Při dihedrálním úhlu 180 stupňů svírá s osou y úhel 43 stupňů. Tím pádem je jeho mixování do p_y orbitalu na karbenovém uhlíku méně efektivní, což vede ke snížení atomového SOC příspěvku těžkého atomu pro vyšší dihedrální úhly. Toto tvrzení platí nejen pro germanium, ale pro všechny substituenty, jak také vidíme z tabulky 6. Všechny substituenty mají menší vliv na hodnoty SOC při vyšších dihedrálních úhlech, a to nejen ve 2-ve-2, ale i v plně-valenčním modelu.

Vyklonění vazby C–Ge z roviny xy lze ukázat na rozkladu SOC na příspěvky pocházející od skupin PNAO. Jednotlivé skupiny jsme vytvořili z p orbitalů na těžkém atomu se stejnou prostorovou symetrií. Díky tomu nemusíme uvažovat o tom, zda příspěvek pochází od například $4p$ či $6p$ orbitalu, ale můžeme pouze sledovat „přelívání“ příspěvků mezi různými symetriemi v průběhu rotace kolem C̈–C vazby. Výsledky jsou pro vybrané dihedrální úhly shrnuty v následující tabulce 8. Z důvodu symetrie a toho, že vazba C–Ge míří ve směru osy y, přispívá při nulovém dihedrálním úhlu nezanedbatelně pouze páry s $p_x - p_y$ kombinací symetrií. Při jiných dihedrálních úhlech mohou obecně přispívat všechny možné kombinace (kromě 180 stupňů, při kterých má molekula opět C_s symetrii a příspěvek pocházející od $p_y - p_z$ kombinace je symetricky zakázaný). Jak z tabulky 8 vidíme, když jdeme směrem k vyšším dihedrálním úhlům, pochází stále větší podíl SOC

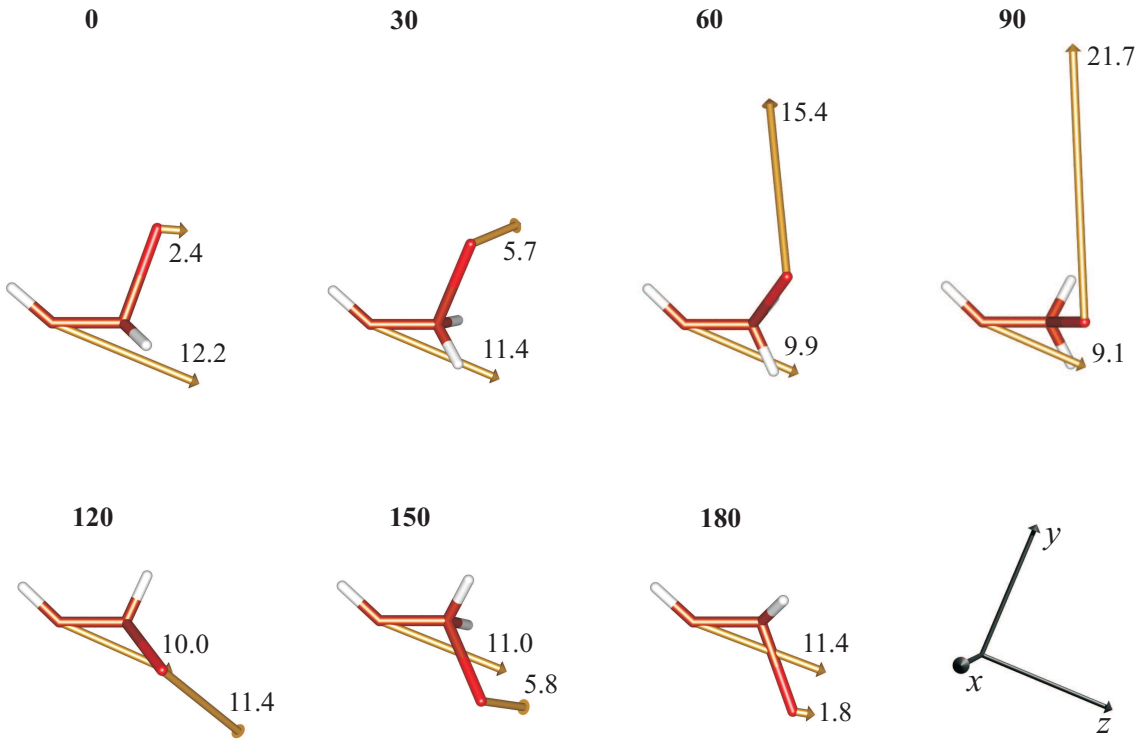
dihedrální úhel	kombinace skupin	SOC	HAE
0	$p_x - p_y$	3.546	-3.536
60	$p_x - p_y$	3.959	-3.950
	$p_x - p_z$	0.557	0.040
	$p_y - p_z$	1.071	0.024
120	$p_x - p_y$	2.668	-2.664
	$p_x - p_z$	1.901	0.194
	$p_y - p_z$	1.248	0.015
180	$p_x - p_y$	1.498	-1.498
	$p_x - p_z$	1.546	0.103

Tabulka 8: Dominantní příspěvky k SOC, a jejich HAE (v cm^{-1}), pocházející od skupin p PNAO pro $–GeH_3$ substituovaný methylkarben v geometriích s různými hodnotami H–C̈–C–X dihedrálního úhlu spočítané pomocí CASCI vlnových funkcí.

z jiných kombinací než z $p_x - p_y$. Ale díky tomu, že příspěvky od těchto kombinací jsou víceméně kolmé na atomový příspěvek karbenového uhlíku, jejich vliv na velikost a směr SOC je minimální. Tyto příspěvky jsou tedy ve skutečnosti nevyužity. Kromě toho se snižuje i vektorový součet příspěvků pocházejících od různých kombinací skupin PNAO na germaniu, tedy jeho atomový příspěvek.

Z kombinace obou použitých rozkladů vidíme, že při snižování vlivu těžkého atomu u dihedrálních úhlů blížících se ke 180 stupňům se uplatňují ve skutečnosti dva mechanismy. Za prvé klesá atomový SOC příspěvek germania díky tomu, že při vyšších dihedrálních úhlech není mixování jeho orbitalů do orbitalů na karbenovém uhlíku natolik efektivní jako při nižších dihedrálních úhlech. A za druhé, značná část atomového příspěvku germania není využita na HAE, protože pochází od takových kombinací symetrií p orbitalů, které nemají na SOC karbenového uhlíku téměř žádný vliv. Jinými slovy se mění velikost i směr atomového příspěvku germania a obě tyto změny vedou ke snížení jeho vlivu na celkovou hodnotu SOC.

V případě brommethylkarbenu má příspěvek karbenového uhlíku jinou závislost (viz obrázek 17). Místo maxima nabývá při dihedrálním úhlu 90 stupňů minima, což je způsobeno kvalitativně rozdílným mezomerním efektem bromu ve srovnání s germaniem. Mezomerní efekt bromu je také výrazně silnější než u germania a vede ke změně SOC příspěvku karbenového uhlíku až o 3 cm^{-1}. Samotný příspěvek bromu vykazuje podobnou závislost jako příspěvek germania, i když má brom normální, nikoliv inverzní efekt. Přestože se jeho hodnota mění výrazně větší mírou než u germania, maxima nabývá také při geometriích se středními hodnotami H–C̈–C–X dihedrálního úhlu (90 stupňů) a minima při 180 stupních. U bromu sice nemáme možnost jeho SOC příspěvek jednoduše interpretovat na základě rozvojových koeficientů 2-ve-2 modelu, protože zde model ne-



Obrázek 17: Atomové příspěvky k SOC (v cm^{-1}) pro různé H–C̈–C–X dihedrální úhly v brommethylkarbenu. SOC hodnoty jsou spočítány pro CASCI vlnové funkce.

platí, ale očividně dochází k obdobným efektům, jaké jsme pozorovali u germania, i v plně-valenčním modelu. Kromě toho však také na obrázku 17 vidíme, že při dihedrálních úhlech 60 a 90 stupňů se chová příspěvek bromu na první pohled trochu „zvláštně“.

To si můžeme vysvětlit opět na jednoduchém rozkladu na příspěvky pocházející od skupin PNAO p funkcí se stejnou prostorovou symetrií. Tento rozklad je pro vybrané dihedrální úhly uveden v tabulce 9. Při jiných dihedrálních úhlech než 60 a 90 stupňů je příspěvek bromu maximálně srovnatelný s příspěvkem karbenového uhlíku, většinou spíš výrazně menší. Tím pádem má v těchto geometriích smysl vůbec mluvit o vlivu těžkého atomu na SOC. Příspěvky pocházející od různých kombinací skupin p orbitalů na bromu se v těchto geometriích chovají podobně jako u germania. Hlavní vliv na hodnoty SOC má kombinace $p_x - p_y$ a vliv ostatních kombinací je buď zanedbatelný, nebo alespoň výrazně snížený díky nevhodné orientaci jejich SOC příspěvku vzhledem ke směru příspěvku karbenovéhu uhlíku. Při dihedrálních úhlech 60 a 90 stupňů však dochází k něčemu úplně jinému. Příspěvek pocházející od kombinace p_x a p_z orbitalů je natolik velký, že převáží příspěvek karbenového uhlíku. Za největší díl tohoto příspěvku je odpovědný $4p_x - 4p_z$ pár PNAO. SOC příspěvek tohoto páru činí pro dihedrální úhel 90 stupňů 21.7 cm^{-1}, při 60 stupních 14.5 cm^{-1} a i samotný je větší než příspěvek karbenového uhlíku. Rychlým nárůstem SOC příspěvku $4p_x - 4p_z$ páru je také způsobena velká změna ve směru atomového SOC příspěvku bromu, když se blížíme k dané oblasti geometrií. Je zřejmé, že při

dihedrální úhel	kombinace skupin	*SOC*	HAE
30	$p_x - p_y$	3.332	3.329
	$p_x - p_z$	3.155	0.292
	$p_y - p_z$	3.351	0.554
90	$p_x - p_y$	9.103	-8.741
	$p_x - p_z$	19.517	12.227
	$p_y - p_z$	1.148	0.050
150	$p_x - p_y$	3.420	3.418
	$p_x - p_z$	0.933	0.031
	$p_y - p_z$	4.521	1.027

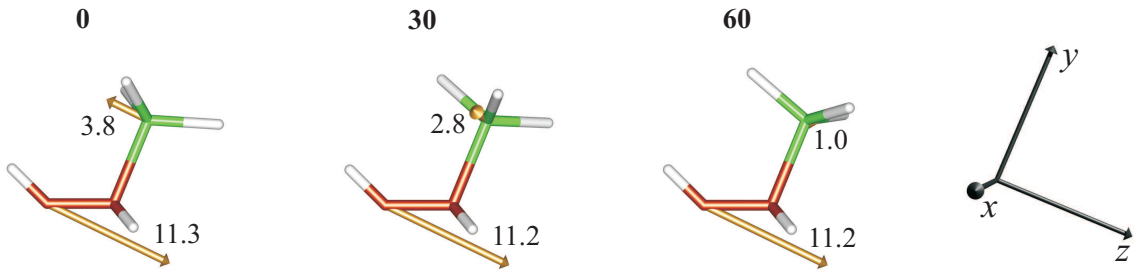
Tabulka 9: Dominantní příspěvky k SOC (v cm^{-1}), a jejich HAE, pocházející od skupin p PNAO pro –Br substituovaný methylkarben v geometriích s různými hodnotami H–C̈–C–X dihedrálního úhlu spočítané pomocí CASCI vlnových funkcí.

90 stupňovém dihedrálním úhlu by nemohlo dojít k inverznímu vlivu těžkého atomu při žádném, námi libovolně zvoleném, směru příspěvku bromu, protože příspěvek bromu je již více než dvakrát větší než příspěvek karbenového uhlíku a celkový vektor spin-orbitální vazby mezi stavy S_0 a T_1 je určen především jím. Vzhledem k tomu bychom v tomto případě mohli mluvit spíš o vlivu lehkého atomu, karbenového uhlíku.

Rotace substituční skupiny

U všech zde zkoumaných molekul kromě brommethylkarbenu přichází do úvahy ještě jedna „volná“ rotace, která může ovlivňovat hodnoty spin-orbitální vazby mezi stavy S_0 a T_1, a sice rotace substituční skupiny (rotace kolem vazby spojující atom uhlíku s těžkým atomem). V následujících odstavcích si ukážeme vliv této rotace na dvou příkladech, na –GeH_3 a –AsH_2 substituovaném methylkarbenu při nulovém H–C̈–C–X dihedrálním úhlu.

Jelikož má potenciál rotace GeH_3 skupiny z důvodu symetrie 3 ekvivalentní minima a maxima, stačí se zaobírat pouze jeho částí zahrnující rotaci o 60 stupňů. My zde budeme rotaci popisovat pomocí dihedrálního úhlu C̈–C–Ge–Y, kde Y je střed úsečky spojující dva symetricky ekvivalentní vodíkové atomy GeH_3 skupiny v geometrii energetického minima (Y leží v této geometrii v rovině symetrie). V této geometrii směřují dva ekvivalentní vodíkové atomy směrem ke karbenovému uhlíku (třetí, s nimi neekvivalentní, atom vodíku je v poloze C̈–C–Ge–H dihedrálního úhlu 180 stupňů). Atomové SOC příspěvky hlavních přispěvatelů u germylmethylkarbenu jsou pro různé geometrie v průběhu rotace zobrazeny na obrázku 18. Příspěvek karbenového uhlíku se v průběhu rotace GeH_3 skupiny téměř nemění. Naopak na příspěvek germania má rotace velký vliv. Při rotaci od 0 k 60 stupňům se jeho atomový SOC příspěvek výrazně snižuje, z 3.8 na 1.0 cm^{-1}, a navíc mění směr z inverzního vlivu na normální (germanium zvyšuje při dihedrálním

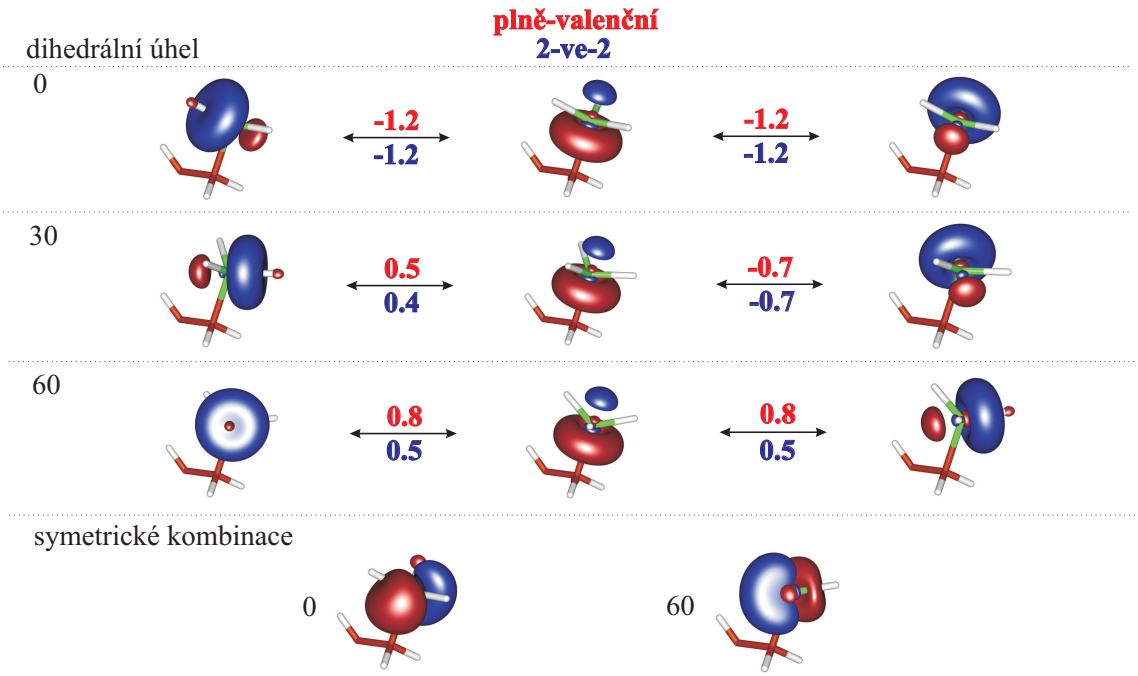


Obrázek 18: Atomové příspěvky k SOC (v cm^{-1}) pro různé C̈–C–Ge–Y dihedrální úhly (rotace GeH_3 skupiny) v germylmethylkarbenu. SOC hodnoty jsou spočítány pro CASCI vlnové funkce (redukovaný plně-valenční model).

úhlu 60 stupňů celkovou hodnotu SOC). Snížení SOC v průběhu rotace na téměř čtvrtinu je vzhledem k zaměření této práce vítané. Díky němu lze očekávat, že bude GeH_3 skupina vykazovat inverzní vliv, i když o něco menší, i po zprůměrování SOC přes různé geometrie. Tento předpoklad je podpořen i faktem, že geometrie s dihedrálním úhlem 60 stupňů má vyšší energii než geometrie s dihedrálním úhlem 0 stupňů (na CASSCF(2,2) úrovni o 1.4 $kcal.mol^{-1}$ pro základní stav T_1). Při geometrii s C̈–C–Ge–Y dihedrálním úhlem 30 stupňů je sice atomový příspěvek germania stále ještě 2.8 cm^{-1}, ale jeho vliv těžkého atomu je již pouze -1.1 cm^{-1} kvůli nevhodné orientaci SOC vektorů germania a karbenového uhlíku.

Snížení velikosti atomového příspěvku germania i změnu jeho směru lze nejjednodušeji vysvětlit na základě rozkladu SOC na příspěvky pocházející od párů NHO, který je uveden na obrázku 19. Při dřívější analýze jsme nezmínili jeden praktický aspekt rozkladu do NHO, který je zde již nutné uvést. Díky tomu, že NHO vygenerované programem NBO nerespektují symetrii molekuly jako celku, ale řídí se lokálním elektronovým uspořádáním, *sp* hybridy na germaniu směřují do Ge–H vazeb (nebo Ge–C vazby). Abychom popis zjednodušili, v geometriích s C_s symetrií jsme použili námi vytvořené symetrické a antisymetrické kombinace NHO lokalizovaných na těžkém atomu, které směřují ke dvěma symetricky ekvivalentním vodíkovým atomům. Z těchto kombinací přispívá k SOC pouze antisymetrická, což vede k redukci počtu přispívajících párů NHO a poskytuje nám to konzistentnější popis respektující symetrii pro celou řadu použitých substituentů (antisymetrická kombinace byla použita na obrázku 14 u $–GeH_3$ a $–AsH_2$ substituovaného methylkarbenu). Jak si lze všimnout na obrázcích 14 a 19, námi použitá antisymetrická kombinace nedodržuje symetrii striktně, protože původní NHO, z kterých je zkombinována, nebyly vytvořeny s požadavkem na jejich symetrickou ekvivalenci. V průběhu rotace GeH_3 skupiny je symetrie porušena a není tedy možné toto zjednodušení použít pro všechny geometrie.

U všech zde vyobrazených párů NHO je jedním z interagujících orbitalů *sp* hybrid



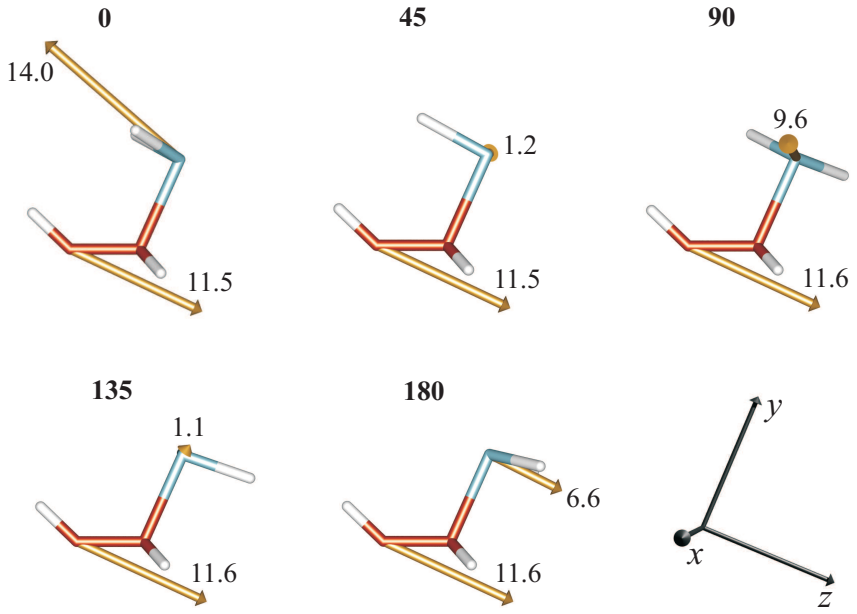
Obrázek 19: HAE (v cm^{-1}) pocházející od párů přirozených hybridních orbitalů (NHO) v geometriích s různými hodnotami C̈–C–Ge–Y dihedrálního úhlu (rotace GeH_3 skupiny). Ve spodní sekci obrázku je zobrazena antisymetrická kombinace *sp* hybridů směřujících k ekvivalentním vodíkovým atomům GeH_3 skupiny pro krajní případy, dihedrální úhly 0 a 60 stupňů. SOC hodnoty pro plně-valenční model jsou spočítány pomocí CASCI vlnových funkcí. Použité NHO jsou vygenerované pro T_1 stav.

směřující do vazby Ge–C, proto ho nebudeme dále v každé větě zmiňovat. Při nulovém dihedrálním úhlu přispívají dva symetricky ekvivalentní *sp* hybridy stejným dílem, -1.2 cm^{-1}, k inverznímu vlivu germania. Při pootočení skupiny o 30 stupňů přispívá výrazněji již pouze jeden z nich. Jeho inverzní vliv je však již nižší sám o sobě, -0.7 cm^{-1}. Navíc je dále snížen příspěvkem pocházejícím od páru zahrnujícího původně nepřispívající *sp* hybrid směřující ke třetímu atomu vodíku, který má normální efekt. Pokud skupinu pootočíme až k dihedrálnímu úhlu 60 stupňů, přispívají opět rovným dílem dva ekvivalentní NHO orientované směrem od karbenového uhlíku. Zde již oba přispívají k normálnímu efektu germania hodnotou 0.8 cm^{-1}. Za povšimnutí stojí zjištění, že příspěvek orbitalů směřujících od karbenového uhlíku není ve 2-ve-2 modelu popsán tak dobře jako v případě, že směřují ke karbenovému uhlíku. O jeho selhání se zde mluvit nedá, ale hodnoty SOC jsou v geometrii s dihedrálním úhlem 60 stupňů lehce podhodnoceny. Na rozdíl od nulového dihedrálního úhlu, kde 2-ve-2 model poskytuje hodnoty SOC o trochu vyšší než model plně-valenční.

Otočení vektoru atomového příspěvku germania z inverzního vlivu na normální v průběhu rotace GeH_3 skupiny si lze snadno představit na základě spodní části obrázku 19. Zde máme zobrazeny zmíněné antisymetrické kombinace dvou *sp* hybridů přispívajících v

interakci s orbitalem směřujícím do vazby Ge–C pro geometrie s C_s symetrií (dihedrální úhly 0 a 60 stupňů). Jejich fáze jsou, obdobně jako v dřívějších částech práce, „sladěny“ vůči jejich rozvojovým koeficientům v orbitalu A 2-ve-2 modelu. Fáze tří zbylých orbitalů, které je nutné vzít do úvahy, *sp* hybridu a *p* orbitalu na karbenovém uhlíku a *sp* hybridu germania mířícího do Ge–C vazby, jsou stejné pro oba dihedrální úhly. Tím pádem opačná fáze antisymetrické kombinace pro dihedrální úhly 0 a 60 stupňů jasně říká, že v jednom případě bude tento orbital přispívat ve 2-ve-2 modelu k inverznímu vlivu (-2.4 cm^{-1} pro dihedrální úhel 0) a ve druhém k normálnímu (podle plně-valenčního modelu 1.6 cm^{-1} pro dihedrální úhel 60). Otočení fáze antisymetrické kombinace si lze představit jako jednoduchý důsledek otočení GeH_3 skupiny o 180 stupňů, při kterém neměníme fázi antisymetrické kombinace relativně vůči této skupině (považujeme orbital včetně jeho fáze za pevně připoutaný ke skupině). Kromě již zmíněných NHO přispívají i další, z nichž mnohé nelze přímo interpretovat (viz obrázek 14 a související text). Některé jejich páry přispívají k inverznímu vlivu při všech dihedrálních úhlech v průběhu rotace GeH_3 skupiny, což vede k podpoře celkového inverzního vlivu při dihedrálním úhlu 0 stupňů a naopak zeslabení normálního vlivu při 60 stupních. Tento fakt ovšem zdůvodňuje pouze část rozdílu v hodnotách atomového SOC příspěvku germania, který pozorujeme v průběhu rotace. Zbylá část tohoto rozdílu je skryta stejně jako v případě rotace kolem C̈–C vazby ve snižujících se rozvojových koeficientech orbitalů mixujících se do molekulového orbitalu A 2-ve-2 modelu. Rozvojový koeficient antisymetrické kombinace v orbitalu A klesne při přechodu z geometrie s nulovým dihedrálním úhlem ke geometrii s úhlem 60 stupňů zhruba na pětinu, z 0.026 na 0.005 pro T_1 stav a z 0.009 na 0.002 pro S_0 stav. Rozvojový koeficient *sp* hybridu směřujícího do vazby Ge–C v orbitalu B se příliš nemění a jeho hodnoty jsou v rozmezí 0.1 až 0.2 pro singlet i triplet.

Druhým příkladem, na kterém jsme zkoumali vliv rotace substituční skupiny na SOC, je $–AsH_2$ substituovaný methylkarben, a to hlavně z důvodu velmi silného inverzního vlivu AsH_2 substituentu při nulovém H–C̈–C–As dihedrálním úhlu. Atomové SOC příspěvky arsenu a karbenového uhlíku jsou uvedeny pro různé C̈–C–As–Y dihedrální úhly na obrázku 20 (bod Y je zde definován stejně jako v případě germania - půlí úsečku spojující dva symetricky ekvivalentní atomy vodíku AsH_2 skupiny). Atomový příspěvek karbenového uhlíku se ani v tomto případě téměř nemění a samotný příspěvek arsenu se chová při rotaci velmi podobně jako příspěvek germania. Jeho velmi silný inverzní vliv, který pozorujeme při nulovém C̈–C–As–Y dihedrálním úhlu, v průběhu rotace mizí a vektor atomového příspěvku arsenu se otáčí do směru normálního vlivu těžkého atomu. Při dihedrálních úhlech 45 a 135 stupňů je efekt způsobený arsenem téměř zanedbatelný, protože *sp* hybridy As–H vazeb interagující s jejich partnerem směřujícím do As–C



Obrázek 20: Atomové příspěvky k SOC (v cm^{-1}) pro různé C̈–C–As–Y dihedrální úhly (rotace AsH_2 skupiny) v $–AsH_2$ substituovaném methylkarbenu. SOC hodnoty jsou spočítány pro CASCI vlnové funkce (redukovaný plně-valenční model).

vazby nejsou vhodně orientovány vůči orbitalům karbenového uhlíku. Jejich příspěvek je v těchto geometriích řádově nižší než u zbylých dihedrálních úhlů. Vliv arsenu na celkovou hodnotu spin-orbitální vazby mezi stavy S_0 a T_1 je pro dihedrální úhel 0 stupňů -7.1 cm^{-1}, pro 90 stupňů 2.7 cm^{-1} (vektor příspěvku arsenu není vhodně orientován vůči vektoru příspěvku karbenového uhlíku), a pro 180 stupňů 6.6 cm^{-1}. Vzhledem k tomu lze pravděpodobně očekávat, že se vliv AsH_2 skupiny bude po zprůměrování SOC přes její volnou rotaci blížit nule. Samotné zmenšení atomového příspěvku arsenu a změnu jeho vlivu na SOC z inverzního na normální v průběhu rotace lze vysvětlit stejným způsobem jako v případě germania. Zmenšení SOC je způsobeno především snížením rozvojových koeficientů orbitalů lokalizovaných na arsenu v molekulovém orbitalu A a za změnou vlivu z inverzního na normální si lze opět představit rotaci antisymetrické kombinace (pevně spojené s AsH_2 skupinou) sp hybridů As–H vazeb. Při rotaci o 180 stupňů dojde k relativnímu převrácení její fáze vůči složce orbitalu A lokalizované na karbenovém uhlíku.

Obdobným analýzám bychom mohli podrobit i –SeH a $–GaH_2$ substituovaný methylkarben. Ale vzhledem k tomu, že naprosto vyčerpávající popis závislostí SOC na různých geometrických parametrech v substituovaných methylkarbenech není finálním cílem této práce, budeme se dále zabývat různými variantami $–GeH_3$ substituovaných methylkarbenů a jejich analogů. Tyto molekuly se zatím zdají být z mnoha důvodů nejslibnějšími kandidáty na případné měření inverzního vlivu těžkého atomu.

molekula	SOC	HAE	HAE_{teor}
$HCCH_3$	13.6		
$HCCH_2GeH_3$	9.2	-4.4	
$HCCH(GeH_3)_2$	6.1	-7.5	-7.0
$HCC(GeH_3)_3$	4.5	-9.1	-9.6

Tabulka 10: SOC a HAE (v cm^{-1}) pro jednou až třikrát $–GeH_3$ substituovaný methylkarben. HAE má význam prostého rozdílu SOC pro substituovaný a nesubstituovaný methylkarben. HAE_{teor} je teoreticky předpovězený vliv těžkých atomů získaný jako prostý součet vlivů těžkého atomu u jednou $–GeH_3$ substituovaného methylkarbenu v příslušných konformacích (H–C̈–C–Ge dihedrální úhly 0, 120 a -120 stupňů). Výsledky byly získány pomocí CASSCF(2,2) vlnových funkcí a triple-ζ kontrahované ANO-RCC báze.

GeH_3 substituovaný methylkarben detailněji

V předchozích odstavcích jsme si ukázali, že inverzní vliv germania se průměrováním přes různé konformace ve srovnání s jeho maximální velikostí sníží. Pro nás by ovšem bylo samozřejmě příjemné, i z důvodu případného experimentálního měření či praktického využití, pozorovat co možná největší inverzní vliv. Z toho důvodu jsme zkusili substituovat methylkarben GeH_3 skupinou vícekrát. V případě vícekrát substituovaných molekul není v dnešních možnostech spočítat vlnové funkce plně-valenčního modelu a musíme se proto omezit na menší aktivní prostory. Ale vzhledem k tomu, že relevantní výsledky poskytuje v případě $–GeH_3$ substituovaného methylkarbenu již nejjednodušší 2-ve-2 model, nedopouštíme se tím dle našeho názoru příliš významné chyby.

Ačkoliv by se intuitivně dalo čekat, že si orbitaly jednotlivých germaniových atomů budou v mixování do molekulových orbitalů A a B navzájem konkurovat a vliv těžkého atomu nebude při vícenásobné substituci fungovat aditivně, naše výpočty to nenaznačují. Naopak nás vedou k přesvědčení, že HAE jednotlivých germylových skupin funguje až překvapivě dobře aditivně. Tím pádem je možné vliv těžkého atomu výrazně zesílit použitím více substituentů. Velmi dobrá aditivita vlivu jednotlivých GeH_3 skupin je demonstrována v tabulce 10. Zde jsme vyšli z jedenkrát substituovaného germylmethylkarbenu v geometrii s nulovými H–C̈–C–Ge a C̈–C–Ge–Y dihedrálními úhly a postupně jsme přidávali druhou a třetí substituční skupinu se stejnou orientací. U přidaných skupin jsou H–C̈–C–Ge dihedrální úhly 120 a -120 stupňů, při nichž je hodnota SOC v jedenkrát substituovaném methylkarbenu 11.0 cm^{-1} (HAE je -2.6 cm^{-1}). Z tabulky vidíme, že rozdíl ve výsledcích získaných dvěma přístupy, samotným výpočtem SOC pro danou molekulu nebo prostým sečtením hodnot HAE pro příslušné konformace jedenkrát substituovaného methylkarbenu, je velmi malý a svědčí o velmi dobré aditivitě efektu. Vzhledem k tomu, že jsme operovali s celkovou změnou spin-orbitální vazby, mluvíme zde o celkovém vlivu

			$\emptyset_T$	
molekula	SOC_{min}	SOC_{max}	10 K	298.15 K
$HCCH_3$	13.4	13.6	13.4	13.5
$HCCH_2GeH_3$	8.9	13.6	11.5	11.0
$HCCH(GeH_3)_2$	3.0	11.8	3.0	7.2
$HCC(GeH_3)_3$	0.7	6.3	3.2	3.1

SOC_{min} - minimální hodnota SOC
SOC_{max} - maximální hodnota SOC
$\emptyset_T$ - průměr Boltzmannovsky vážený vzhledem k energii T_1 stavu při teplotě T

Tabulka 11: Průměrné hodnoty SOC (v cm^{-1}) pro CASSCF(2,2) vlnové funkce a triple-ζ kontrahovanou ANO-RCC bázi. Pro průměrování bylo použito Boltzmannovo rozdělení, u něhož bylo váženo vůči energii T_1 stavu.

substituentů zahrnujícím i vliv jejich mezomerního efektu, nikoliv pouze o „čistém“ vlivu těžkého atomu způsobeném atomovými SOC příspěvky jednotlivých atomů germania. Ten ovšem samozřejmě tvoří většinu celkového efektu.

Dále jsme provedli průměrování SOC na naprosto nejzákladnější úrovni založené na Boltzmannově rozdělení, u něhož jsme hodnoty SOC v příslušných konformacích vážili elektronovou energií základního stavu T_1. Přestože tento způsob průměrování není v tomto případě, striktně vzato, fyzikálně „správně“, měl by nám poskytnout alespoň hrubý odhad průměrné hodnoty, jakou bychom mohli pozorovat.[10] Zprůměrované hodnoty SOC, spolu s minimální a maximální hodnotou, které slouží k nastínění jejich rozmezí, jsou pro dvě různé teploty obsahem tabulky 11. Průměrování jsme prováděli přes geometrie, u nichž jsme měnili všechny dihedrální úhly definující „volné“ rotace po 30 stupních.

Vzhledem k tomu, že 2-ve-2 model poskytuje pro konformace s normálním vlivem o něco nižší hodnoty SOC, maximální hodnoty, a tedy i hodnoty průměrné, by měli být o něco vyšší, než ukazuje tabulka 11. V geometriích s inverzním vlivem se 2-ve-2 model ukazuje jako velmi dobře funkční a chyba by zde měla být výrazně menší. U jedenkrát substituovaného methylkarbenu lze po substituci očekávat snížení SOC o zhruba 2 cm^{-1}. To představuje výrazně menší HAE, než jaký by odpovídal samotné nejvýhodnější geometrii (-4.5 cm^{-1}). Po každé další substituci se ale situace výrazně zlepšuje ve prospěch

[10] Rigorózní postup by spočíval v průměrování SOC hodnot přes vlnové funkce brzděného rotoru a deformační vibrace měnící úhel H–Č–C, kterou zmiňujeme v dalším textu. To ovšem předpokládá pro námi zkoumané molekuly v závislosti na počtu substituentů znalost potenciálu pro tří- až pětirozměrný prostor konformací. Nejen, že samotné řešení daného problému není triviální ani při znalosti tohoto potenciálu, ale i výpočet detailního tvaru potenciálu samotného představuje úkol enormně náročný na výpočetní čas. Navíc případná záměna atomů vodíku germylových substituentů za například methylové skupiny, která by mohla být užitečná pro experiment, by vedla ke změně potenciálu a předpovědi jiné průměrné hodnoty HAE. S přihlédnutím ke všem uvedeným argumentům se zde omezujeme na Boltzmannovo průměrování, i když je třeba mít na paměti, že jde pouze o hrubý odhad zprůměrované hodnoty.

inverzního vlivu. Při dvojnásobné substituci je minimální hodnota SOC pouhé 3 cm^{-1}, při trojnásobné dokonce méně než 1 cm^{-1}. Za snížení maximálních hodnot je kromě SOC částečně odpovědný také mezomerní efekt substituentů. Odhad zprůměrované hodnoty napovídá, že u dvojnásobně substituovaného methylkarbenu by spin-orbitální vazba mohla klesnout až na polovinu její hodnoty u nesubstituovaného methylkarbenu, u trojnásobně substituovaného dokonce až na čtvrtinu. U trojnásobně substituovaného methylkarbenu se navíc velikost průměrného inverzního vlivu atomů germania zdá být teplotně invariantní.

Kromě „volných“ rotací by se u námi zkoumaných molekul měl při co možná nejpřesnějším průměrování brát do úvahy ještě jeden vnitřní pohyb, a sice deformační vibrace měnící valenční úhel H–C̈–C. Velikost tohoto úhlu totiž může výrazně měnit hodnoty spin-orbitální vazby, hlavně pokud se blížíme k lineárnímu uspořádání fragmentu H–C̈–C, tedy úhlu 180 stupňů. Zde se výrazně mění elektronová struktura stavu S_0, protože z původně rozdílných orbitalů A a B se stávají orbitaly degenerované, a SOC velmi výrazně klesá. Při normálních amplitudách zmíněného vibračního pohybu však natolik dramatické změny ve zprůměrované hodnotě SOC neočekáváme. Odhad vlivu deformační vibrace jsme provedli, opět průměrováním pomocí Boltzmannova rozdělení, pro jedenkrát substituovaný germylmethylkarben, u něhož jsme měnili H–C̈–C úhel po 5 stupních v rozmezí od minus do plus 15 stupňů od jeho rovnovážné hodnoty (135 stupňů) pro všechny geometrie použité k průměrování v tabulce 11. Hodnoty zprůměrované přes všechny zkoumané vnitřní pohyby, zde 3 (2 volné rotace a 1 deformační vibrace), se liší od hodnot získaných průměrováním pouze přes „volné“ rotace relativně málo. Při teplotě 10 K je hodnota SOC 10.7 cm^{-1} (bez vibrace 11.5), při 298.15 kelvinech 11.1 cm^{-1} (bez vibrace 11.0).

Doposud jsme se zabývali pouze vlivem těžkého atomu na SOC mezi stavy S_0 a T_1. Tyto maticové prvky ovšem budou jednoznačně určovat rychlost přechodu mezi těmito dvěma stavy pouze v případě přechodu nezářivého typu. Experimentálně bychom ovšem mohli studovat vliv těžkého atomu též na zářivých přechodech, například fosforescenci či singlet-triplet absorpci. Zdali se bude u dané molekuly zdát výhodnější zkoumat zářivý či nezářivý typ přechodu závisí na rozdílu energií stavů S_0 a T_1. Pokud tyto stavy leží blízko sebe a z prekurzoru připravíme biradikál v tripletovém stavu, budeme se zajímat spíš o rychlost některé z jeho chemických reakcí, které, pokud mají vést k singletovým produktům, musí zahrnovat nezářivý T_1/S_0 přechod. Pokud bude rozdíl jejich energií naopak velký, bude výhodnější studovat intenzitu fosforescence nebo singlet-triplet absorpce, jejichž efektivita stoupá s rostoucí excitační energií. Proto by mohlo být užitečné mít nad velikostí excitační energie jistou kontrolu.

Y	X	$\Delta E(S_0 - T_1)$	SOC
H	H	20.9	13.6
	GeH_3	23.9	9.2
BH_2	H	9.1	12.4
	GeH_3	1.4	9.0
F	H	-26.8	29.2
	GeH_3	-26.0	27.5
NH_2	H	-56.5	16.0
	GeH_3	-54.8	14.8

Tabulka 12: Závislost vertikální S_0/T_1 excitační energie (v kcal.mol^{-1}) na zvoleném substituentu Y v methylkarbenech se strukturou Y–C̈–CH_2X. Kromě samotné excitační energie uvádíme též hodnoty SOC (v cm^{-1}) pro molekuly s –H a –GeH_3 substitucí v poloze X. Energie jsou vypočteny na úrovni CASPT2/CASSCF/ANO-RCC, SOC pomocí CASSCF vlnových funkcí, u nichž jsme použili aktivní prostory (2,2) pro H, (2,3) pro BH_2, (6,4) pro F a (4,3) pro NH_2.

Takovou „kontrolu“ nám může poskytnout volba vhodného substituentu, kterým nahradíme atom vodíku na karbenovém uhlíku. Excitační energie a hodnoty SOC pro několik různě substituovaných methylkarbenů a germylmethylkarbenů s nulovým Y–C̈–C–X dihedrálním úhlem jsou uvedeny v tabulce 12. Pro tyto výpočty jsme použili minimální aktivní prostory, které jsou pro dané molekuly potřeba. Ty kromě orbitalů 2-ve-2 modelu obsahují orbitaly substituentů Y, které s orbitaly 2-ve-2 modelu přímo interagují a jsou odpovědné za mezomerní efekt substituentů. Výpočty jsou provedeny v geometriích základních stavů, T_1 pro –H a –BH_2 substituované molekuly a S_0 pro –F a –NH_2 substituované.

Pro molekuly nesubstituované v poloze Y se excitační energie pohybuje okolo 20 kcal.mol^{-1}. Substituenty s kladným mezomerním efektem, F a NH_2, stabilizují singlet, který se u nich stává základním stavem. Excitační energii můžeme zvýšit až na hodnotu přes 50 kcal.mol^{-1} použitím NH_2 substituentu, při které by již měla být intenzita singlet-triplet absorpce dostatečná na její případné měření. Ovšem jak je z tabulky 12 patrné, substituce BH_2 skupinou se záporným mezomerním efektem nevede ke stabilizaci tripletu. To je způsobeno tím, že BH_2 skupina zapříčiňuje značné změny v elektronové struktuře. Pokud srovnáme geometrie methylkarbenu a borylmethylkarbenu, zjistíme, že BH_2 substituce vede ke zvětšení B–C̈–C valenčního úhlu o více než 10 stupňů, což je důsledek změn v obsazení valenčních orbitalů. Zatímco u methylkarbenu je v dominantní konfiguraci S_0 obsazen dvakrát orbital B, u –BH_2 substituovaného methylkarbenu je dvakrát obsazen orbital A. Vzhledem k tomu bychom pro posouzení vlivu této skupiny na rozdíl energií stavů tvořených konfiguracemi AB (T_1) a B^2 (S_0 u molekul s ostatními

uvedenými Y substituenty) museli porovnávat energie stavů T_1 a S_2. Použitím dalších substituentů bychom mohli excitační energii měnit i na jiné hodnoty, i když samozřejmě ne zcela libovolné. Adiabatická excitační energie se u zkoumaných molekul mění v závislosti na substituentu Y dost odlišně, protože geometrie stavů T_1 a S_0 se v některých případech výrazně liší (například uspořádáním amino skupiny).

Nejdůležitějším poznatkem je, že ani přítomnost dalších skupin, navíc výrazně ovlivňujících elektronovou strukturu na karbenovém uhlíku, nevede ke ztrátě inverzního HAE GeH_3 skupiny. U fluor- a amino-substituovaného methylkarbenu je sice inverzní vliv GeH_3 skupiny na hodnotu SOC mezi stavy S_0 a T_1 výrazně nižší, zhruba mezi -1 a -2 cm^{-1}, ale je stále přítomen. Navíc z předchozích výpočtů víme, že efekt lze zesílit vícenásobnou substitucí.

Pokud bychom se zajímali o zářivý typ přechodu, nejde již o dvoustavový problém a z teorie plyne, že potřebujeme zahrnout vliv pokud možno všech stavů. To v praxi samozřejmě není možné a ubíráme se vždy cestou aproximací. Zde jsme se pokusili aplikovat dva různé přístupy na odhad pravděpodobnosti S_0/T_1 přechodu u germylmethylkarbenu v geometrii s nulovým H–C̈–C–Ge dihedrálním úhlem.

V prvním, velmi přibližném přístupu, jsme zahrnuli pouze stavy, které jsou součástí 2-ve-2 modelu. Jedná se o 3 singlety, S_0, S_1 a S_2, a jeden triplet, T_1. Ačkoliv tento přístup zanedbává vliv všech vyšších stavů, má jednu velkou výhodu. Můžeme nadále používat stejné vlnové funkce jako doposud, včetně funkcí plně-valenčního modelu. Z obsazení orbitalů v dominantních konfiguracích, B^2 u S_0, AB u S_1 a T_1 a A^2 u S_2, můžeme usoudit několik užitečných informací. Spin-orbitální vazba mezi stavy S_1 a T_1 bude vzhledem k jejich stejnému obsazení molekulových orbitalů, až na spin jednoho elektronu, slabá. Ve 2-ve-2 modelu musí být GeH_3 substituent nositelem inverzního vlivu i na SOC mezi stavy S_2 a T_1, protože spin-orbitální vazba je zde určena stejným maticovým prvkem jako v případě SOC mezi stavy S_0 a T_1. Ukazuje se, že stejně jako v případě SOC mezi stavy S_0 a T_1 to platí i v plně-valenčním modelu. Konkrétně je pro plně-valenční model SOC mezi stavy S_2 a T_1 21.2 cm^{-1} u methylkarbenu a 8.4 cm^{-1} u germylmethylkarbenu, tedy inverzní efekt germania je zde ještě silnější než u SOC mezi stavy S_0 a T_1. Nastíněným přístupem získáme pravděpodobnost S_0/T_1 přechodu, jakou bychom pozorovali, pokud by byl vliv všech vyšších stavů zanedbatelný a nebo se jejich vlivy navzájem kompenzovaly. Rozšířením těchto nejjednodušších výpočtů jsme se dále pokusili zahrnout vliv vyšších excitovaných stavů na RASCI úrovni. Při těchto výpočtech jsme kromě SS-RASSCF vlnových funkcí stavů S_0, S_1, S_2 a T_1 zahrnuli pro každou ireducibilní reprezentaci (A' a A'') RASCI vlnové funkce stavů zbývajících do jejich celkového počtu 99 pro singlety a triplety a 66 pro kvintety. Pro všechny RASCI vlnové funkce jsme použili T_1 molekulové

	f $[10^{-10}]$		k_{ph} $[10^{-9}$ $s^{-1}]$	
metoda	H	GeH_3	H	GeH_3
CASSCF(2,2)	85.5	9.4	109	1.5
RASSCF	92.7	8.0	147	1.2
RASSCF*	144	17.5	338	5.5
SO MRCI-S	64.6	22.7	86.8	10.5

* - do výpočtu pravděpodobnosti S_0/T_1 přechodu je zahrnut vliv 99 singletů a tripletů a 66 kvintetů od každé z ireducibilních reprezentací C_s bodové grupy

Tabulka 13: Odhad síly oscilátoru (f) S_0/T_1 přechodu a rychlostní konstanty fosforescence (k_{ph}) na základě různých typů metod. Pro všechny výpočty jsme použili triple-ζ kontrahovanou ANO-RCC bázi. Aktivní prostory u RASSCF jsou plně-valenční - RASSCF(12: 5,4/2/5,4) pro methylkarben a RASSCF(18: 8,4/2/8,4) pro germylmethylkarben. U CASSCF(2,2) výpočtů jsme použili CASPT2 energie.

orbitaly.

Druhý přístup patří mezi typ metod pro tyto účely hojně používaných. Podle konkrétního způsobu, jakým se výpočet provádí, se jedná buď o tzv. metodu lineární odezvy (z anglického „linear response theory“), nebo o spin-orbitální konfigurační interakci, kterou v programu SOSS používáme my. Základem tohoto přístupu je započítání vlivu všech jednonásobně excitovaných konfigurací, nikoliv pouze velmi omezeného množství stavů jako v případě metod založených na sumaci přes stavy. Vícenásobné excitace sice nejsou zahrnuty vůbec, ovšem vzhledem k tomu, že největší část spin-orbitální vazby pochází právě od jednonásobně excitovaných konfigurací, pro tyto účely je metoda relativně vhodná. V našem přístupu výpočet spočívá v diagonalizaci matice všech singletových a tripletových konfigurací získaných jednonásobnými excitacemi ze dvou referenčních konfigurací singletu S_0 přispívajících k SOC (A^2 a B^2), přičemž interakční matice zahrnuje spin-orbitální a spin-spinovou vazbu mezi všemi uvažovanými konfiguracemi. Použité molekulové orbitaly pocházejí z CASSCF(2,2) výpočtu vlnové funkce tripletu T_1. Tímto přístupem získáme pravděpodobnost S_0/T_1 přechodu, jakou bychom zhruba pozorovali, pokud by byl vliv vícenásobně excitovaných konfigurací a stavů vyšších multiplicit zanedbatelný.

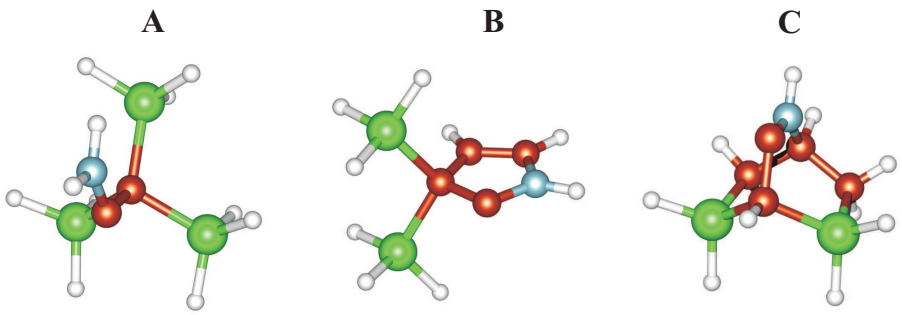
Výsledky výše zmíněných přístupů jsou shrnuty v tabulce 13. Vidíme, že pokud uvažujeme pouze stavy 2-ve-2 modelu, klesne síla oscilátoru S_0/T_1 přechodu po substituci GeH_3 skupinou až o jeden řád, rychlostní konstanta fosforescence až o dva řády. To samozřejmě není až tak veliké překvapení, protože o zde zahrnutých singletech víme, že GeH_3 substituce má na jejich SOC s tripletem T_1 buď inverzní, nebo v případě S_1 zanedbatelný vliv. Jediná věc by v tomto případě mohla narušit inverzní vliv germania na pravděpodobnost S_0/T_1 přechodu, a sice velký nárůst velikosti tranzitních elektrických

dipólových momentů mezi singlety po substituci GeH_3 skupinou. K tomu ovšem podle našich výpočtů nedochází a germanium je v tomto základním čtyřstavovém modelu nositelem inverzního HAE i na pravděpodobnost zářivého elektrického dipólového S_0/T_1 přechodu. Za zmínku též stojí, že inverzní vliv germania se, i když o něco menší mírou, uplatňuje i na pravděpodobnostech zbylých dvou spinově zakázaných přechodů, S_1/T_1 a S_2/T_1.

Mnohem důležitějším zjištěním ovšem je, že inverzní vliv germylové skupiny přetrvá i po zahrnutí vyšších excitovaných stavů. Pokud zahrneme omezený počet excitovaných stavů metodou sumace přes stavy, pokles síly oscilátoru S_0/T_1 přechodu po substituci GeH_3 skupinou činí stále jeden řád, rychlostní konstanta fosforescence poklesne o dva řády. V případě spin-orbitální konfigurační interakce vede zahrnutí všech singletových a tripletových jednonásobně excitovaných konfigurací k výrazně menším rozdílům mezi nesubstituovanou a substituovanou molekulou. Síla oscilátoru se po substituci sníží zhruba na třetinu, rychlostní konstanta fosforescence o necelý jeden řád. Přestože obě použité metody představují odlišné druhy kompromisu mezi kvalitou vlnových funkcí a počtem zahrnutých stavů, jejich použití vede, alespoň na kvalitativní úrovni, ke stejnému závěru. To nás vede k přesvědčení, že substituce germylovou skupinou by mohla mít inverzní vliv na pravděpodobnost zářivého S_0/T_1 přechodu methylkarbenu i ve skutečnosti, přinejmenším při konformaci s nulovým H–C̈–C–Ge dihedrálním úhlem.

Molekuly navržené pro měření inverzního vlivu těžkého atomu

Na závěr tohoto projektu jsme se pokusili zužitkovat všechna naše zjištění a navrhnout, jak by mohly vypadat molekuly vhodné pro měření inverzního vlivu těžkého atomu (viz obrázek 21). Všechny obsahují více než jeden GeH_3 substituent či jeho těžší analog, aby



Obrázek 21: Molekuly navržené pro experimentální měření inverzního vlivu těžkého atomu.

byl efekt co možná nejsilnější. Zde uvádíme jejich formy s primární nebo sekundární amino skupinou, u kterých je výrazně stabilizovaný singlet a byly by proto vhodnější spíše pro měření singlet-triplet absorpce. Ovšem jak jsme ukázali v dřívějších odstavcích,

molekula	DA	HA	*SOC*
A	C	H	17.5
		Ge	7.5
	Si	H	53.8
		Pb	12.3
B	C	H	17.0
		Ge	13.9
		Sn	10.0
	Si	H	54.7
		Pb	35.0
C	C	C	17.4
		Ge	9.9
		Sn	1.9
	Si	C	53.6
		Pb	13.2

DA - divalentní atom
HA - těžký atom

Tabulka 14: SOC mezi stavy S_0 a T_1 (v cm^{-1}) pro molekuly navržené za účelem měření inverzního HAE. Označení molekul se vztahuje k jejich znázornění na obrázku 21. Hodnoty SOC byly vypočítány pro vlnové funkce CASSCF(4,3) pro molekuly **A** a **C**, a CASSCF(6,5) pro molekulu **B**. Použita byla triple-ζ kontrahovaná ANO-RCC báze.

volba tohoto substituentu záleží pouze na tom, jaký proces bychom chtěli zkoumat. V principu se též nemusíme omezovat na sloučeniny s divalentním uhlíkem, ale můžeme sáhnout i například pro křemík (silyleny). Jako nejslibnější adepty na případné měření inverzního HAE jsme vybrali tři molekuly - třikrát substituovaný methylkarben (**A**), dvakrát substituovaný biradikál založený na pětičlenném kruhu (**B**) a bicyklický biradikál (**C**).

Jak je z výsledků pro námi navržené molekuly, shrnutých v tabulce 14, patrné, inverzní vliv nevykazují pouze molekuly založené na uhlíku s GeH_3 substituenty, ale též silyleny. Jelikož mají křemíkové analogy karbenů díky jeho vyššímu protonovému číslu výrazně silnější spin-orbitální vazbu, používáme u nich jako substituent PbH_3 skupinu. Obdobně lze u karbenů pro zesílení efektu použít místo germylové skupiny její analog založený na cínu. Z výsledků vidíme, že inverzní vliv, až na jeho měnící se velikost, je ve skupině uhlíku zachován a reflektuje elektronové uspořádání substituční skupiny, které se kvalitativně nemění (sp^3 hybridizace na těžkém atomu). Dále je zřejmé, že vhodnou kombinací substituentu a divalentního atomu lze dosáhnout velmi silného inverzního vlivu. V některých případech klesá hodnota SOC pro substituovanou molekulu na pouhý zlomek hodnoty nesubstituované molekuly. V případě molekul **A** a **B** je ovšem třeba mít na paměti, že zprůměrování SOC přes „volné“ rotace povede k o něco slabšímu vlivu těžkého

atomu. Zde uvádíme výsledky pro konformace z obrázku 21, u nichž jsou substituční skupiny z hlediska jejich HAE v nejvýhodnější orientaci. U bicyklického biradikálu **C** již žádnou „volnou“ rotaci nenalezneme a velikost spin-orbitální vazby se zde může měnit pouze prostřednictvím vibračních pohybů. Proto by dle našeho názoru měla být uvedená hodnota průměru výrazně blíž.

Jak jsme se v tomto projektu pokusili ukázat, dosáhnout inverzního vlivu těžkého atomu na SOC mezi stavy S_0 a T_1 u substituovaných methylkarbenů a molekul jim podobným by mělo být teoreticky možné pouhou změnou kvality substituentu. Ukázali jsme, že z řady zkoumaných substituentů se z hlediska inverzního HAE jeví nejslibněji germylová skupina, jejíž substitucí by mělo u methylkarbenu zřejmě dojít ke snížení pravděpodobnosti jak nezářivého, tak i zářivého spinově zakázaného S_0/T_1 přechodu. Dále lze u germylmethylkarbenu pravděpodobně očekávat inverzní vliv na SOC nejen pro některé konformace, ale i po zprůměrování přes jeho důležité vnitřní pohyby. Naše výsledky naznačují, že vliv substitučních skupin je dobře aditivní a HAE by v principu mělo být možné výrazně zesílit použitím vícenásobné substituce. Na závěr jsme se pokusili navrhnout několik molekul se silnými projevy inverzního HAE, na nichž by tento zajímavý jev mohl být případně experimentálně měřen. Práce by měla být v nejbližší době publikována (je označena mezi připravovanými publikacemi jako **ČLÁNEK IV**) a už nyní víme z předběžných výsledků na jiných typech molekul, že další práce zaobírající se tímto zajímavým tématem budou následovat.

Stručné shrnutí praktických poznatků:

1. Jelikož může být spin-orbitální vazba silně závislá na kvalitě vlnové funkce, doporučujeme používat co možná největší aktivní prostory (například plně-valenční, pokud je to možné). U sloučenin těžších prvků je nezbytné používat alespoň DKH1 operátor spin-orbitální vazby.
2. Ze znalosti elektronové struktury molekuly lze předem odhadnout, který typ orbitalů bude největší mírou přispívat ke spin-orbitální vazbě mezi nejnižšími stavy. Vzhledem k tomu můžeme aktivní prostor co možná nejlépe přizpůsobit našim požadavkům.
3. Pro kvalitativní odhad vlivu substituentů na velikost spin-orbitální vazby postačí i menší báze s double-ζ kontrakcí. Pro přesnější výpočty doporučujeme používat větší báze.
4. Velikost spin-orbitální vazby se může výrazně měnit vlivem některých vnitřních pohybů molekuly (například „volnými“ rotacemi). Pokud u zkoumané molekuly připadají tyto pohyby do úvahy, doporučujeme prozkoumat jejich vliv na spin-orbitální vazbu.
5. K hlubšímu pochopení problému mohou vést rozklady maticových prvků spin-orbitální vazby na příspěvky atomů či množin orbitalů.

4.1.2 Porušení parity

Ačkoliv v době vzniku teorie porušení symetrie parity v našem světě [89] nebylo zřejmé, zda je tato myšlenka správná, dnes patří již několik desítek let k experimentálně potvrzeným základům moderní fyziky. Pouhý rok po jejím vzniku, v roce 1957, byla potvrzena experimenty zaměřujícími se na β rozpad, konkrétně na rozpadu jádra kobaltu $^{60}_{27}$Co [90] a pionu (mezonu π) [91]. V pozdějších letech vedla měření optické otáčivosti v parách těžkých prvků jako je bismut [92], olovo [93] a thallium [94, 95] ke zjištění, že atomy, přestože nejsou chirálními objekty, jsou opticky aktivní a stáčí rovinu polarizovaného světla. To je způsobeno tím, že u objektů se středem symetrie dochází vlivem porušení parity k mixování stavů symetrických a antisymetrických vůči středu, čímž se symetricky zakázané přechody způsobující stáčení roviny polarizovaného světla stávají „trochu“ dovolenými. Ovšem vzhledem k tomu, že zmíněný mechanismus vyžaduje jistou symetrii systému, nemá v případě chirálních, tedy nesymetrických, molekul na optickou otáčivost či jejich další vlastnosti žádný vliv.

Protože jsou důsledky porušení symetrie parity jedním z možných kandidátů na vysvětlení homochirality našeho světa, bylo v posledních zhruba 20 letech věnováno mnoho pozornosti hledání chirálních molekul, u kterých by bylo možné tyto důsledky experimentálně pozorovat. Především v oblasti teoretické chemie se dosažení tohoto cíle stalo velkou výzvou a závodem o to, komu se jako prvnímu podaří předložit předpověď ověřitelnou dnešní měřící technikou. Ovšem na rozdíl od β rozpadu či stáčení roviny polarizovaného světla atomy zatím nikdo kýženého cíle nedosáhl. Hlavním důvodem dosavadního neúspěchu je především síla slabé interakce. Ta je zhruba o 10 řádů slabší než interakce elektromagnetická a efekty, které způsobuje, jsou v porovnání s vlivy elektromagnetické interakce velmi jemné. Tento fakt lze demonstrovat na posunu energie základního stavu způsobeném porušením parity, který je pro vybrané molekuly uveden v tabulce 15. Z uvedených dat je zřejmé, že i pro sloučeniny nejtěžších prvků pravděpodobně nelze očekávat změny v energii elektronových stavů větší než 10^{-10} a.u. U sloučenin lehčích prvků můžeme očekávat vliv ještě výrazně menší, jdoucí až k hodnotám 10^{-20} a.u. Vzhledem k tomu, o jak jemné efekty se jedná, jako nejpravděpodobnější možnost experimentálního ověření vlivu porušení parity v chirálních molekulách se zatím jeví měření rozštěpení spektrálních čar.

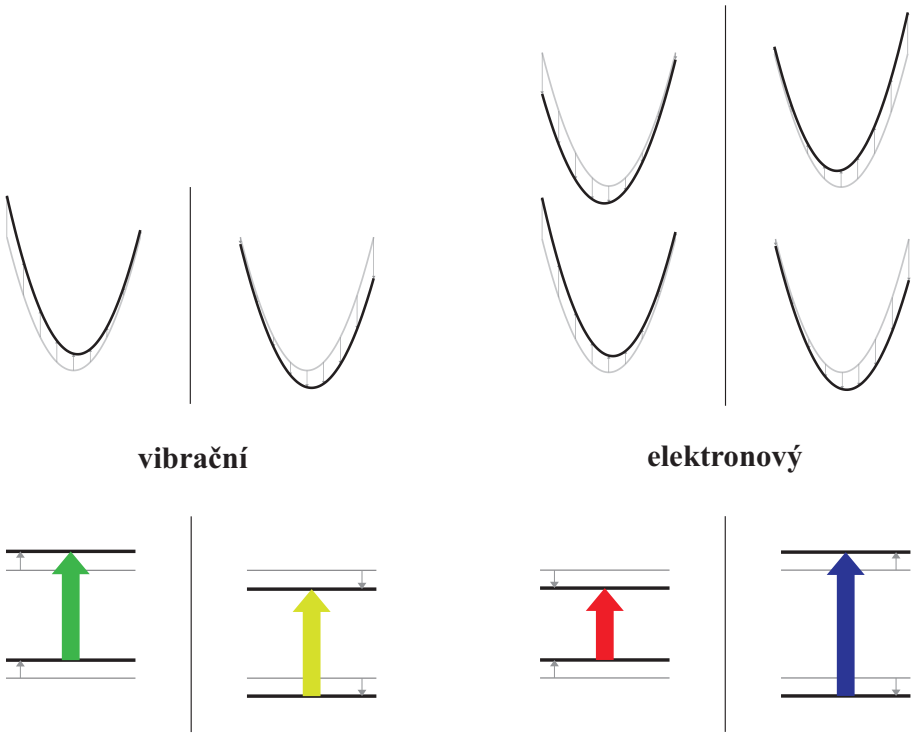
Jak udávají experimentátoři, dnešní nejmodernější spektrometrická zařízení založená na CO_2 laseru pracujícím v oblasti okolo 1000 cm^{-1} dosahují rozlišení až pouhých jednotek Hz. [106–108] Díky tomu se většina dosavadních teoretických prací soustředí především na hledání molekul, u nichž by bylo možné v pracovní oblasti CO_2 laseru měřit vliv porušení parity na vibračních přechodech (například na C–F vibraci). Jak lze ovšem

	$\lvert E_{PV}\rvert$	$\lvert E_{PV}\rvert/h$
molekula	a.u.	Hz
alanin	$\sim 6 \cdot 10^{-20}$	~ 0.0004
H_2O_2	$\sim 7 \cdot 10^{-19}$	~ 0.005
CHFClBr	$\sim 5 \cdot 10^{-18}$	~ 0.03
$Ge(CF_3)ClBrI$	$\sim 2 \cdot 10^{-17}$	~ 0.1
CHFBrI	$\sim 2 \cdot 10^{-16}$	~ 1
H_2Se_2	$\sim 2 \cdot 10^{-15}$	~ 10
$Os(\eta^5\text{-}C_5H_5)(=CCl_2)(PH_3)Cl$	$\sim 2 \cdot 10^{-14}$	~ 100
BiHFI	$\sim 3 \cdot 10^{-14}$	~ 200
$Re(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CH_3)(=O)Cl$	$\sim 8 \cdot 10^{-14}$	~ 500
H_2Po_2	$\sim 1 \cdot 10^{-12}$	~ 7000

Tabulka 15: Posun energie základního elektronového stavu vlivem porušení parity u vybraných molekul (pro peroxid vodíku a jeho těžší analogy jsou uvedené hodnoty pro dihedrální úhel 45 stupňů). Protože pro mnohé z těchto molekul lze v literatuře nalézt více navzájem se lišících výsledků, jsou některé hodnoty zprůměrované. Všechna uvedená data slouží především k orientačnímu odhadu velikosti vlivu porušení parity, jaký lze v literatuře nalézt. [96–105]

ukázat, změny excitačních energií vibračních přechodů jsou výrazně menší (zhruba o 1 až 3 řády) než změny v energiích elektronových přechodů (viz obrázek 22). Tento mnohdy až několikařádový rozdíl má jednoduché vysvětlení. V případě vibračních přechodů dochází ke změně jejich energie pouze deformací hyperplochy potenciální energie. Pokud by se všechny body řezu hyperplochou (na obrázku 22 vlevo) posunuly o stejně velký díl, ke změně vibrační frekvence, která je určena tvarem tohoto řezu, by vůbec nedošlo. Díky tomu je zatím největší předpovězený posun ve vibrační frekvenci u hypotetické molekuly BiHFI pouze 26 Hz [102], přestože předpovězené posuny v elektronových energiích se pohybují až v tisících Hz (viz tabulka 15). U experimentálně známých molekul se zatím publikované posuny ve vibračních frekvencích pohybují maximálně v řádech jednotek Hz, běžněji v desítkách či stovkách mHz a jsou tudíž pod hranicí rozlišovacích možností dnešní měřící techniky.

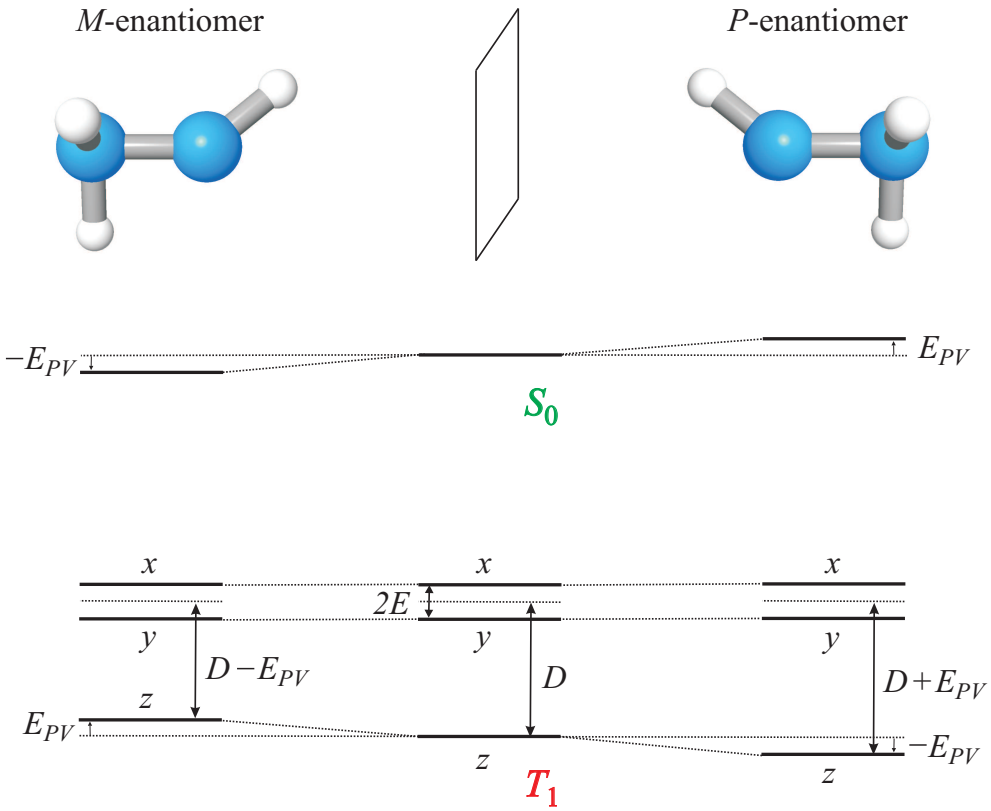
Naproti tomu u elektronových přechodů může být posun energie elektronového stavu plně využit, a to v mnoha případech hned dvakrát, u základního i excitovaného stavu (viz pravá část obrázku 22). Deformace hyperplochy představuje pouze další, výrazně menší, korekci změny energie přechodu. Elektronové stavy, mezi kterými k přechodu dochází, se obecně mohou posunout stejným i opačným směrem. Lze ovšem předpokládat, že pravděpodobně u všech molekul můžeme nalézt takovou dvojici stavů, u kterých dochází k posunu s opačným znaménkem, nebo popřípadě alespoň k posunu o výrazně jinou hodnotu stejného znaménka. Aby ovšem situace nebyla tak jednoduchá, vstupuje zde do



Obrázek 22: Schematické znázornění rozdílného vlivu porušení parity na energie vibračních a elektronových přechodů.

hry jeden zásadní problém, a sice přirozená šířka spektrální čáry. U molekul s konfigurací uzavřených slupek leží elektronové přechody v oblasti viditelného nebo ultrafialového záření a přirozená šířka jejich spektrálních čar se v závislosti na intenzitě daného přechodu pohybuje zhruba v rozmezí kHz až MHz. U takových molekul tedy bude rozštěpení spektrálních čar velmi pravděpodobně „schované“ v jejich přirozené šířce a nebude přístupné měření. Pokud by ale energie elektronového přechodu ležela v infračervené části spektra, přirozená šířka jeho spektrální čáry by se měla pohybovat zhruba v rozmezí Hz až kHz a její rozštěpení by mohlo být měřitelné. Takové elektronové přechody můžeme nalézt například u biradikálů nebo sloučenin přechodných kovů s vhodným obsazením d orbitalů.

U mnoha biradikálů můžeme s výhodou využít jejich tripletového základního stavu. Jak lze ukázat diagonalizací (i analytickou) 4x4 interakční matice zahrnující nejnižší blízko sebe ležící stavy biradikálu, singlet S_0 a tři složky tripletu T_1, vliv porušení parity by mělo být možné měřit na štěpení v nulovém poli základního tripletu. Pokud totiž uvažujeme interakce pouze těchto dvou nejníže ležících stavů, má rozštěpení hladin tripletu, pokud se mezi sebou výrazně nemixují vlivem spin-spinové vazby, speciální podobu znázorněnou na obrázku 23. Vlivem porušení parity se v uvedeném případě mění energie pouze dvou stavů, singletu a jedné složky tripletu (v našem případě řekněme z-tové složky). Díky tomu, že energie dvou zbylých složek tripletu zůstávají stejné, dojde pro enantiomery ke



Obrázek 23: Posuny hladin elektronové energie S_0 a T_1 stavů biradikálu způsobené porušením parity. Zobrazené posuny vycházejí z předpokladu, že tyto dva nejnižší stavy biradikálu interagují pouze mezi sebou (interakce s dalšími stavy jsou zanedbány) a vliv spin-spinové vazby je zanedbatelný (složky tripletu se mezi sebou nemixují).

změně hodnoty parametru D štěpení v nulovém poli o $\pm E_{PV}$ (výsledné parametry D se liší o $2|E_{PV}|$). Vlivem spin-spinové vazby a interakcemi s dalšími stavy se parametry D a E samozřejmě dále mění, ale pokud budou dominantně určeny interakcemi mezi stavy S_0 a T_1 (což je vzhledem k jejich blízké energii a velikosti spin-spinové interakce rozumný předpoklad), bylo by možné měřit vliv porušení parity na rozštěpení spektrálních čar přechodů mezi složkami základního tripletu. Energie těchto přechodů se v závislosti na hmotnosti atomů, ze kterých je molekula biradikálu složena, pohybují v rozmezí jednotek až tisíců cm^{-1}, tedy většinou v infračervené části spektra. Navíc bývá mezi S_0 a T_1 stavy biradikálu silná spin-orbitální vazba, což je pro velikost vlivu porušení parity velkou výhodou.

Modelové biradikály složené z lehkých atomů

Při hledání molekul s měřitelnou velikostí vlivu porušení parity jsme v první řadě zkoumali vliv porušení této symetrie na elektronové energie molekul složených z lehkých atomů. Jak jsme nastínili v úvodu této práce (v sekci 3.6) a v předchozích odstavcích, u biradikálů, u nichž lze očekávat dominantní vliv dvou nejnižších blízko sebe ležících stavů S_0 a T_1,

	$\lvert SOC\rvert$	$\lvert SOC_{\mathrm{DA}}\rvert$	$\lvert SOC_{\mathrm{SA}}\rvert$	$\lvert PVC\rvert$	$\lvert PVC_{\mathrm{DA}}\rvert$	$\lvert PVC_{\mathrm{SA}}\rvert$
molekula	cm^{-1}	%	%	10^{-19} a.u.	%	%
H–C̈–H	12.4	100		2060	100	
H–C̈–F	40.2	46	54	7310	59	41
H–C̈–OH	22.7	60	42	4290	68	45
H–C̈–NH_2	9.7	86	14	1800	92	8
H–C̈–CN	14.8	44	56	560	106	-6
H–C̈–BH_2	13.1	103	-5	770	119	-19
H–N̈$^{\oplus}$–H	24.0	100		2290	100	
H–N̈$^{\oplus}$–F	86.9	49	51	11460	75	25
H–N̈$^{\oplus}$–OH	61.7	57	43	7730	83	45
H–N̈$^{\oplus}$–NH_2	37.4	89	11	5850	99	1

DA - divalentní atom
SA - atom substituční skupiny, který se váže k divalentnímu atomu

Tabulka 16: Velikosti celkových vektorů spin-orbitální vazby (SOC) a porušení parity (PVC) mezi stavy S_0 a T_1 a jejich rozklady na atomové příspěvky pro vybrané molekuly v rovnovážných geometriích tripletu. Výsledky byly získány pomocí DKH1 operátorů spin-orbitální vazby a porušení parity pro CASSCF vlnové funkce zahrnující všechny s a p orbitaly valenčních slupek a triple-ζ kontrahovanou ANO-RCC bázi.

tento úkol představuje především snahu maximalizovat výraz z rovnice 45 (maximalizovat velikosti vektorů spin-orbitální vazby a porušení parity, maximalizovat jejich skalární součin a minimalizovat S_0/T_1 excitační energii). Vzhledem k jednocentrovému teorému jsme se zaměřili především na molekuly obsahující dva srovnatelně těžké atomy, v této části práce atomy 2. periody.

Velikosti vektorů spin-orbitální vazby (SOC) a porušení parity (PVC) a jejich rozklady na příspěvky atomů jsou pro vybranou množinu substituovaných karbenů a nitreniových kationtů uvedeny v tabulce 16. Z uvedených dat je zřejmé, že maticové prvky obecně nabývají vyšších hodnot u nitreniových kationtů. Především v případě spin-orbitální vazby má kladný náboj na divalentním atomu za následek její značný nárůst. Kladný náboj způsobuje, že elektrony se v průměru vyskytují blíže jádru a jejich interakce s jádrem (i mezi sebou navzájem) je silnější. Díky tomu má například fluornitrenium zhruba dvakrát silnější spin-orbitální vazbu a 1.5-krát silnější porušení parity než fluorkarben. U amino-substituovaných sloučenin je tento nárůst ještě dramatičtější - zhruba čtyřnásobný v případě spin-orbitální vazby (9.7 cm^{-1} u aminokarbenu a 37.4 cm^{-1} u aminonitrenia) a trojnásobný v případě porušení parity ($1.8 \cdot 10^{-16}$ a.u. u aminokarbenu a $5.8 \cdot 10^{-16}$ a.u. u aminonitrenia). Za zmínku též stojí, že u karbenů se substituenty se záporným mezomerním efektem (–CN a –BH_2) pozorujeme jejich inverzní vliv na hodnoty maticových

prvků porušení parity (v případě –BH_2 skupiny i na velikost spin-orbitální vazby). V neposlední řadě si též můžeme všimnout, že v některých případech není součet atomových příspěvků 100 procent, což je způsobeno tím, že vektory atomových příspěvků nejsou rovnoběžné (procentuální příspěvky jsou vypočteny pouze pomocí délek vektorů, nikoliv pomocí jejich průmětu do směru celkového vektoru).

Velmi důležitý je u zde diskutovaných molekul fakt, že příspěvky k jejich spin-orbitální vazbě a porušení parity nepocházejí pouze od jednoho atomu. Jak je z dat obsažených v tabulce 16 patrné, v některých případech přispívají oba důležité atomy dokonce skoro rovnocenně. Pokud by tomu tak nebylo a přispíval by pouze divalentní atom, byly by na sebe vektory spin-orbitální vazby a porušení parity dle jednocentrového teorému kolmé a jejich skalární součin by byl nulový. Přestože je zde tato podmínka, jejíž splnění je pro nenulový vliv porušení parity na elektronové energie molekul složených z prvků s a p bloku nutné, splněna, to samo o sobě zdaleka nestačí. Molekula musí být navíc chirální, jinak by na sebe vektory SOC a PVC byly kolmé z důvodů symetrie. Tak tomu je ze substituovaných molekul například u fluorkarbenu či fluornitrenia, jejichž libovolná konformace má minimálně C_s symetrii a jejich uvedení v tabulce slouží hlavně k orientačním účelům ohledně možné velikosti maticových prvků SOC a PVC. I u dalších uvedených molekul (kromě těch obsahujících hydroxy skupinu) můžeme v jejich rovnovážných geometriích T_1 stavu nalézt jistou symetrii (například C_s), ovšem u nich lze chiralitu vyvolat změnou jejich dihedrálního úhlu (například H–C̈–N–X u aminokarbenu, kde X je střed úsečky spojující atomy vodíku NH_2 skupiny). Pokud není tento dihedrální úhel roven 0 nebo 180 stupňů, jsou tyto molekuly chirální a vliv porušení parity na energie jejich elektronových stavů je obecně nenulový.

I přes jejich možnou chiralitu a nenulové příspěvky pocházející od více než jednoho atomu ovšem dochází u mnohých uvedených molekul k jistým problémům. V mnoha případech jsou u jejich těžších analogů, jejichž použití je pro dosažení alespoň teoreticky měřitelných velikostí vlivu porušení parity nutností, na sebe vektory spin-orbitální vazby a porušení parity víceméně kolmé a výsledný vliv porušení parity je zanedbatelný. Zde musíme přiznat, že na maximalizaci skalárního součinu se nám u studovaných molekul i přes značné úsilí žádný opravdu dobře funkční recept nalézt nepovedlo. Úhel mezi vektory spin-orbitální vazby a porušení parity mezi S_0 a T_1 stavy se u těchto molekul většinou pohybuje velmi blízko devadesáti stupňům (v nejpříznivějších situacích dosahuje hodnot okolo 80 stupňů). Dalším z problémů je u některých molekul změna charakteru S_0 nebo T_1 stavu, která má za následek dramatické snížení maticových prvků SOC i PVC. Díky tomu se z námi testovaných molekul (tabulka neobsahuje zdaleka všechny) jeví jako nejlepší kandidáti aminonitrenium a jeho těžší analogy, a to i přesto, že u nich rozdělení SOC a

PVC mezi více atomů není zdaleka ideální (viz tabulka 16).

Aminonitrenium a jeho těžší analogy

V předchozích odstavcích jsme nastínili, že z námi studované množiny modelových biradikálů se jako nejlepší kandidáti pro studium vlivu porušení parity jeví aminonitrenium a jeho těžší analogy. Je to především tím, že vliv porušení této symetrie se „chová“ relativně konzistentně v celé sérii H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–$\mathrm{MH_2}$ (M = N, P, As, Sb, Bi). Při přechodu k těžším analogům aminonitrenia nedochází ani k tomu, že by na sebe byly vektory SOC a PVC víceméně kolmé, ani k výrazným změnám elektronového charakteru stavů S_0 a T_1. Protože mají ovšem molekuly zmíněné série v jejich rovnovážných geometriích tripletového stavu C_s symetrii, nemohou samy o sobě sloužit k případnému měření vlivu porušení parity. Proto nám slouží pouze jako modelové systémy, kterých se následně pokusíme využít jako fragmentů složitějších, chirálních molekul, které by pro případné měření mohly být využity. Abychom se u těchto molekul mohli pokusit maximalizovat efekty způsobené porušením parity, nejprve je nutné porozumět tomu, jakým způsobem jsou tyto efekty závislé na jejich geometrickém uspořádání.

Protože se jedná o malé molekuly, geometrických parametrů, které má smysl měnit (parametrů odpovídajících nízkoenergetickým pohybům, u nichž lze očekávat, že je vhodnou volbou složitější struktury můžeme „zafixovat“ na určitých hodnotách), není mnoho. My jsme si k našim účelům vybrali tři parametry - valenční úhel H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M, dihedrální úhel H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M–X (X je střed úsečky spojující atomy vodíku $\mathrm{MH_2}$ skupiny) a velikost pyramidalizace $\mathrm{MH_2}$ skupiny vyjádřenou pomocí $\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M–X úhlu. Jaké velikosti vlivu porušení parity na elektronové energie lze změnami hodnot těchto tří parametrů dosáhnout u aminonitrenia, je shrnuto v tabulce 17. Protože obdobné závislosti pro těžší analogy od fosforu až po bismut vykazují podobné trendy (i když vliv porušení parity se u nich mění menší mírou), budou nám k diskuzi vlivu tří studovaných geometrických parametrů stačit příslušné závislosti u aminonitrenia.

Ze studovaného rozmezí hodnot H–$\ddot{\mathrm{N}}^{\oplus}$–N–X dihedrálního úhlu pro chirální uspořádání (dihedrální úhel mezi 0 a 180 stupni pro jeden enantiomer) se jako lepší volba jednoznačně jeví jeho vyšší hodnoty. To je způsobeno především rovnoměrnějším rozdělením vektorů spin-orbitální vazby a porušení parity mezi dva přispívající atomy, tedy efektivnějším porušením jednocentrového teorému (vektory SOC a PVC svírají úhel více odlišný od 90 stupňů). U aminonitrenia s pyramidalizací $\mathrm{NH_2}$ skupiny odpovídající rovnovážné geometrii se úhel, který vektory SOC a PVC svírají, pohybuje v rozmezí 91.6 až 86.4 stupňů. Jeho odchylka od 90 stupňů tedy není nijak výrazná a z teoreticky dosažitelné velikosti skalárního součinu je využit jen malý zlomek, v průměru zhruba 4 procenta (bráno podle hodnoty kosinu úhlu). V tomto ohledu je situace výrazně lepší u těžších analogů, u nichž

			$\lvert SOC\rvert$	$\lvert PVC\rvert$	$SOC \cdot PVC$	α	$\Delta E(S_0 - T_1)$	E_{PV}
H–N̈$^{\oplus}$–N–X	H–N̈$^{\oplus}$–N	N̈$^{\oplus}$–N–X	cm^{-1}	10^{-19} a.u.	10^{-24} a.u.	stupně	kcal.mol^{-1}	10^{-20} a.u.
45	122.7	154.5	36.7	7770	-3738	91.6	-26.6	17.7
	140	154.5	39.3	7054	-2527	91.1	-17.8	17.8
	160	154.5	41.9	4858	-262	90.2	-14.4	2.3
90	122.7	154.5	43.5	8996	3777	88.8	-52.4	-9.0
	140	154.5	43.6	7378	3914	88.5	-36.1	-13.6
	160	154.5	43.7	4515	2865	88.2	-21.6	-16.6
135	122.7	154.5	38.3	7080	6432	87.0	-28.7	-28.1
	140	154.5	40.8	6175	7117	86.4	-20.9	-42.7
	160	154.5	43.2	3619	4518	86.4	-17.0	-33.3
135	140	90	45.4	5496	7923	86.0	-0.9	-1095.1
		110	43.6	5651	9283	85.3	-5.8	-200.4
		130	42.2	5834	8852	85.5	-12.9	-86.2
		180	39.7	6662	5095	87.6	-23.6	-27.1

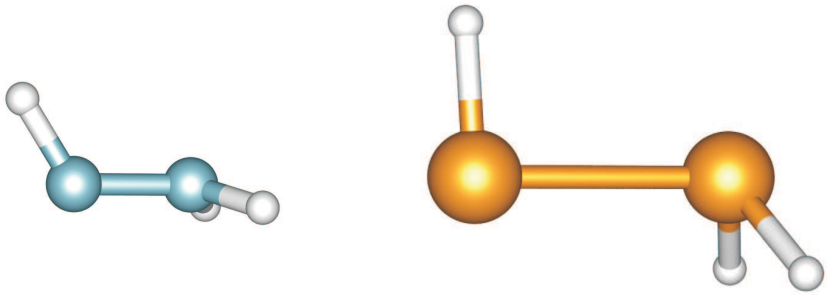
Tabulka 17: Velikosti vektorů spin-orbitální vazby a porušení parity, jejich skalárního součinu, úhlu α, který tyto vektory svírají, S_0/T_1 excitační energie a posunu elektronové energie z-tové složky T_1 (E_{PV}) způsobeného interakcí s S_0 u aminonitrenia. Výsledky byly získány pomocí DKH1 operátorů spin-orbitální vazby a porušení parity pro CASSCF(12,11)/ANO-RCC(triple-ζ) vlnové funkce. Excitační energie pocházejí z navazujících CASPT2 výpočtů. Hodnoty úhlů H–N̈$^{\oplus}$–N 122.7° a N̈$^{\oplus}$–N–X 154.5° odpovídají rovnovážné geometrii T_1 stavu.

jsou odchylky od 90 stupňů větší. U H–$\ddot{\text{B}}$i$^{\oplus}$–BiH_2 se velikost úhlu α pohybuje okolo 81 stupňů, což odpovídá zhruba 15 procentům z teoreticky dosažitelné velikosti skalárního součinu. Pro jednotlivé dihedrální úhly mají závislosti maticových prvků SOC a PVC na změně valenčního úhlu H–$\ddot{\text{N}}^{\oplus}$–N opačné trendy. Zatímco spin-orbitální vazba s rostoucí velikostí tohoto úhlu roste, porušení parity relativně výrazně klesá. Stejně tak klesá velikost úhlu mezi vektory SOC a PVC. Díky tomu pozorujeme u vyšších hodnot H–$\ddot{\text{N}}^{\oplus}$–N–X dihedrálního úhlu, u kterých je úhel α již menší než 90 stupňů a nedochází zde k vyhasínání skalárního součinu jako u dihedrálního úhlu 45 stupňů, maximum u skalárního součinu. Maxima je z námi studovaných geometrií dosaženo při H–$\ddot{\text{N}}^{\oplus}$–N valenčním úhlu 140 stupňů. V neposlední řadě lze hodnoty skalárního součinu relativně výrazně ovlivnit mírou pyramidalizace NH_2 skupiny. Jak vidíme v tabulce 17 na příkladu geometrie s dihedrálním úhlem 135° a valenčním úhlem 140°, velikost skalárního součinu lze zvýšením míry pyramidalizace zvýšit až o čtvrtinu (maxima je zde dosaženo při $\ddot{\text{N}}^{\oplus}$–N–X úhlu 110 stupňů). Díky tomu lze usoudit, že se u studované série molekul zdají z hlediska maximalizace skalárního součinu SOC a PVC jako nejlepší geometrie s vyššími hodnotami H–$\ddot{\text{M}}^{\oplus}$–M–X dihedrálního úhlu (90 stupňů a více), vyššími hodnotami H–$\ddot{\text{M}}^{\oplus}$–M valenčního úhlu (140 stupňů) a vysokou mírou pyramidalizace MH_2 skupiny.

Protože velikost vlivu porušení parity na elektronové energie je kromě velikosti skalárního součinu určena též excitační energií, je u studovaných molekul velkou výhodou fakt, že její závislost jde ruku v ruce se závislostí skalárního součinu. Díky jeho stabilizaci kladným mezomerním efektem MH_2 skupiny mají molekuly této série jako základní stav singlet. Pokud ovšem chceme mít možnost měřit vliv porušení parity na štěpení v nulovém poli, může být nezbytné, aby byl základním stavem triplet. Z toho důvodu je třeba triplet T_1 u zkoumaných molekul výrazně stabilizovat vzhledem k singletu S_0. Jak je z tabulky 17 patrné, triplet se vůči singletu stabilizuje jak zvětšováním velikosti valenčního úhlu H–$\ddot{\text{N}}^{\oplus}$–N, tak zvětšováním míry pyramidalizace (velikosti úhlu $\ddot{\text{N}}^{\oplus}$–N–X). Závislost S_0/T_1 excitační energie na valenčním úhlu u biradikálového centra (H–$\ddot{\text{N}}^{\oplus}$–N) je známá a je způsobena především změnou míry vazebného charakteru orbitalu B 2-ve-2 modelu (například u karbenu vede ke křížení S_0 a T_1 stavů a změně multiplicity základního stavu). Relativní stabilizace tripletu vůči singletu při zvyšování míry pyramidalizace je způsobena destabilizací singletu. Nevazebný orbital obsahující volný elektronový pár NH_2 skupiny se při zvětšování pyramidalizace „vyklání“ směrem od biradikálového centra. Tím se zmenšuje jeho interakce s orbitaly divalentního atomu a snižuje se tak jeho stabilizační účinek, který na singletový stav normálně má. Můžeme si všimnout, že stabilizace singletu je u aminonitrenia zdaleka největší pro dihedrální úhel 90 stupňů (singlet leží přes 50 kcal.mol^{-1} pod tripletem), při kterém jsou orbitaly NH_2 skupiny a biradikálo-

vého centra v nejvhodnější vzájemné orientaci (k ilustraci může sloužit obrázek 3 z úvodu této práce). K největší destabilizaci singletu naopak dochází při velké pyramidalizaci a vyšších hodnotách H–$\ddot{\mathrm{N}}^{\oplus}$–N valenčního úhlu (pro nejpříznivější geometrické uspořádání aminonitrenia uvedené v tabulce 17 se triplet dostává pouhou 1 kcal.mol^{-1} nad singlet). Přestože u aminonitrenia nestačí relativní stabilizace tripletu k tomu, aby se stal základním stavem, u jeho těžších analogů je situace výrazně příznivější. Těžší „amino“ skupiny mají slabší stabilizační účinky na singlet a proto lze u těžších analogů aminonitrenia nalézt tripletový základní stav v mnoha konformacích. Z uvedených dat je zřejmé, že stejně jako v případě skalárního součinu vedou k příznivějším podmínkám pro velikost vlivu porušení parity vyšší hodnoty H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M valenčního úhlu a vyšší míra pyramidalizace.

Pokud srovnáme rovnovážné geometrie T_1 stavu H–$\ddot{\mathrm{N}}^{\oplus}$–$NH_2$ a jeho nejtěžšího analogu H–$\ddot{\mathrm{Bi}}^{\oplus}$–$BiH_2$ (viz obrázek 24), vidíme, že v přírodě dochází k určitému kompromisu mezi (námi v ideálním případě požadovanými) velikostmi H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M a $\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M–X úhlů.



Obrázek 24: Srovnání rovnovážných geometrií molekul H–$\ddot{\mathrm{N}}^{\oplus}$–$NH_2$ a H–$\ddot{\mathrm{Bi}}^{\oplus}$–$BiH_2$ v tripletovém stavu T_1. Hodnoty valenčního úhlu H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M jsou 122.7° pro N a 93.6° pro Bi, úhlu $\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M–X 154.5° pro N a 113.7° pro Bi. Geometrie pocházejí z optimalizací na úrovni B3LYP/cc-pVTZ pro H–$\ddot{\mathrm{N}}^{\oplus}$–$NH_2$ a B3LYP/cc-pVTZ-PP [109] pro H–$\ddot{\mathrm{Bi}}^{\oplus}$–$BiH_2$, k nimž jsme využili program Gaussian [110].

Tento kompromis je způsobený rozdílnou mírou *sp* hybridizace u sloučenin různě těžkých prvků. U aminonitrenia složeného z lehkých prvků, u kterých je *sp* hybridizace efektivní, sice dochází k výraznému „otevření“ H–$\ddot{\mathrm{N}}^{\oplus}$–N valenčního úhlu, ovšem na druhou stranu pozorujeme ze stejného důvodu malou pyramidalizaci NH_2 skupiny. U H–$\ddot{\mathrm{Bi}}^{\oplus}$–$BiH_2$ obsahujícího atomy těžkého prvku, u kterých je *sp* hybridizace mnohem méně efektivní, můžeme naopak nalézt silnou pyramidalizaci BiH_2 skupiny, ale velikost H–$\ddot{\mathrm{Bi}}^{\oplus}$–Bi valenčního úhlu se blíží 90 stupňům.

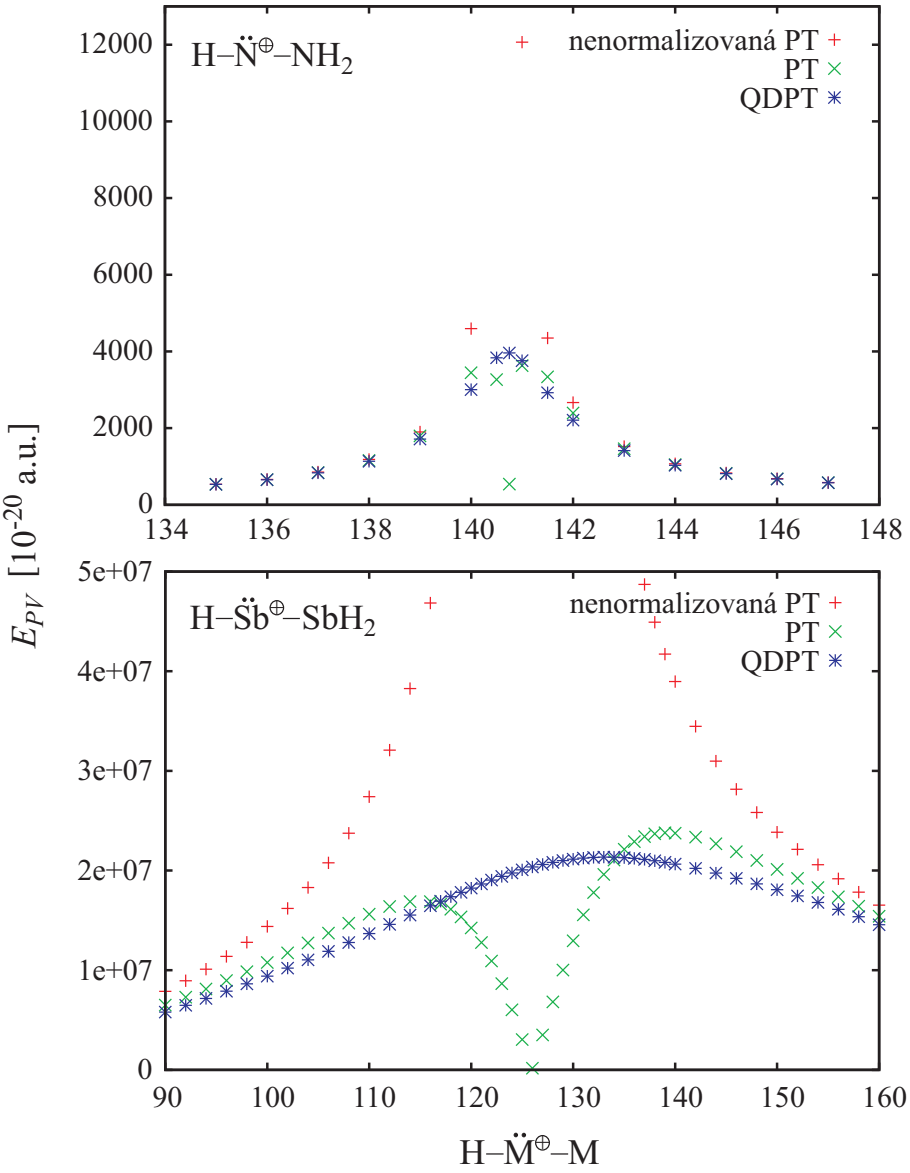
Vzhledem k uvedeným závislostem skalárního součinu a S_0/T_1 excitační energie je zřejmé, že i vliv porušení parity na energie elektronového stavu S_0 a z-tové složky stavu T_1 bude u série zkoumaných molekul maximální při vyšších hodnotách H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M–X dihedrálního a H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M valenčního úhlu a vyšší míře pyramidalizace. Ovšem ve skutečnosti nebudou jeho maxima dosahovat tak vysokých hodnot jak naznačuje tabulka 17. Hodnoty

E_{PV} uvedené v tabulce byly vypočteny podle rovnice 45, kterou lze odvodit pro dvojici interagujících stavů na základě nedegenerované poruchové teorie aplikací dvou poruch, spin-orbitální vazby a porušení parity. Jak je z rovnice zřejmé, pro degenerované nerelativistické stavy dochází v tomto přístupu ke vzniku singularity. Přístup tedy významně nadhodnocuje vypočtené hodnoty E_{PV}, a to především poblíž křížení dvojice uvažovaných stavů. Přitom právě oblast křížení hyperploch potenciální energie by pro naše účely byla nejpříznivější. Proto je pro získání relevantních hodnot E_{PV} nutné použít přístup kvazidegenerované poruchové teorie, která zmíněnou singularitou netrpí, a rovnici 45 považovat pouze za nástroj vhodný ke kvalitativní analýze vedoucí k lepšímu pochopení podmínek, při nichž bude vliv porušení parity maximální.

Srovnání tří různých přístupů k výpočtu E_{PV} - nenormalizované poruchové teorie (rovnice 45), poruchové teorie respektující překryv porušených vlnových funkcí[11] a kvazidegenerované poruchové teorie - je pro dvě molekuly studované série, H–$\ddot{\mathrm{N}}^{\oplus}$–$NH_2$ a H–$\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{b}^{\oplus}$–$SbH_2$, obsahem obrázku 25. Kromě zmíněné singularity pozorujeme, že především u sloučenin těžších prvků jsou při použití nenormalizované poruchové metody hodnoty E_{PV} výrazně nadhodnoceny. Tato chyba je částečně opravena zahrnutím překryvu porušených vlnových funkcí, protože spin-orbitální vazba do určité míry tlumí účinek porušení symetrie parity tím, že „odtlačuje“ stavy S_0 a T_1 od sebe. Tento přístup však trpí jiným nedostatkem. Vzhledem k závislosti překryvu vlnových funkcí na druhé mocnině rozdílu energií limitují hodnoty E_{PV} v bodě křížení stavů S_0 a T_1 k nule. Pro získání relevantních výsledků pro libovolné geometrické uspořádání je tedy nezbytné používat přístup kvazidegenerované poruchové teorie, který i v bodě křížení stavů vede pouze ke vzniku maxima. Jak lze z uvedených dat dále usoudit, minimalizace rozdílu energií dvou interagujících stavů není až tak důležitou podmínkou jako maximalizace skalárního součinu SOC a PVC, obzvláště u sloučenin těžších prvků. Zatímco u aminonitrenia je hodnota E_{PV} (získaná QDPT přístupem) v maximu až osmkrát vyšší než nejnižší hodnoty zobrazené závislosti, u jeho těžšího analogu obsahujícího antimon je to méně než čtyřikrát, u bismutu zhruba dvakrát. Díky tomu nelze u sloučenin těžších prvků očekávat příliš velký nárůst velikosti vlivu porušení parity způsobený pouze změnami excitačních energií. Dále si můžeme na obrázku 25 všimnout důsledků již zmíněné slabší stabilizace singletu těžšími MH_2 skupinami. U H–$\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{b}^{\oplus}$–$SbH_2$ dochází ke křížení S_0 a T_1 stavů při velikosti valenčního

[11] Pokud počítáme střední hodnotu operátoru porušení parity pro SOC-porušenou vlnovou funkci (spin-orbitální vazbu jsme aplikovali jako první ze dvou poruch), pak bychom měli zahrnout překryv SOC-porušených vlnových funkcí, který jsme v rovnici 45 pro její zjednodušení zanedbali.

$$\langle\psi|\psi\rangle \approx 1 + \frac{|SOC|^2}{[E(S_0) - E(T_1)]^2}$$



Obrázek 25: Závislost E_{PV} na velikosti H–M̈$^{\oplus}$–M valenčního úhlu (ve stupních) u H–N̈$^{\oplus}$–NH_2 a H–S̈b$^{\oplus}$–SbH_2. Velikost H–M̈$^{\oplus}$–M–X dihedrálního úhlu je v obou případech 135°, velikost M̈$^{\oplus}$–M–X úhlu 90°. Výsledky byly získány pomocí CASSCF(12,11)/ANO-RCC vlnových funkcí a jednoelektronových DKH1 operátorů spin-orbitální vazby a porušení parity. Energie S_0 a T_1 stavů pocházejí z CASPT2 výpočtů. Výsledný posun elektronových energií byl vypočten třemi různými způsoby - nenormalizovanou poruchovou metodou, poruchovou metodou zahrnující překryv porušených vlnových funkcí a kvazi-degenerovanou poruchovou metodou.

úhlu okolo 126 stupňů, kdežto u H–N̈$^{\oplus}$–NH_2 až okolo 140 stupňů.

Štěpení v nulovém poli u série H–M̈$^{\oplus}$–MH_2

Jelikož jsme již nastínili, při jakých geometrických uspořádáních bude docházet u námi zkoumané série molekul k nejvýraznějšímu vlivu porušení parity na energie nejnižších elektronových stavů, můžeme detailnější (a náročnější) výpočty štěpení v nulovém poli

	M				
	N	P	As	Sb	Bi
H–M̈$^{\oplus}$–M	141°	131°	130°	127°	132°
$\Delta E(S_0 - T_{1x})$ [kcal.mol^{-1}]	0.07	0.13	1.6	3.4	7.9
D [cm^{-1}]	77	206	615	1460	4780
E [cm^{-1}]	-0.007	-0.04	-1.43	-7.7	-88
$E^*_{PV}(S_0)/h$ [Hz]	0.19	3.8	90	453	4759
$E^*_{PV}(T_{1z})/h$ [Hz]	-0.19	-3.8	-90	-453	-4759
$E_{PV}(S_0)/h$ [Hz]	**0.18**	**3.7**	**112**	**625**	**2634**
	-	0.03	2	53	2963
$E_{PV}(T_1)/h$ [Hz]	-	0.01	4	66	1185
	-0.17	**-3.7**	**-113**	**-612**	**-6321**

* - posuny energií vzniklé interakcemi pouze mezi stavy S_0 a T_1

Tabulka 18: Velikosti H–M̈$^{\oplus}$–M valenčního úhlu, S_0/T_{1x} excitační energie, D a E parametrů štěpení v nulovém poli a posunů elektronových energií způsobených vlivem porušení parity u série H–M̈$^{\oplus}$–MH_2. Dihedrální úhel H–M̈$^{\oplus}$–M–X má ve všech případech hodnotu 135°, úhel M̈$^{\oplus}$–M–X hodnotu 90°. Hodnoty byly získány pomocí DKH1 operátorů spin-orbitální vazby a porušení parity a Breit–Pauliho operátoru spin-spinové vazby pro CASSCF(12,11)/ANO-RCC(triple-ζ) vlnové funkce, energie pomocí CASPT2. Zahrnuto bylo nejnižších 99 singletů a tripletů a 66 kvintetů.

provádět již pouze pro konkrétní (přibližně nejvýhodnější) uspořádání. Takto získané spektroskopické parametry, jejichž shrnutí je uvedeno v tabulce 18, lze považovat za přibližné odhady horních mezí velikosti efektů způsobených porušením parity u námi zkoumaných molekul. Uvedená série výsledků byla získána pro geometrická uspořádání s H–M̈$^{\oplus}$–M–X dihedrálním úhlem 135 stupňů a vysokou mírou pyramidalizace (M̈$^{\oplus}$–M–X úhlem 90 stupňů). Abychom zároveň vyhověli dříve zmíněnému požadavku tripletového základního stavu, použité geometrie se též vyznačují vyššími hodnotami H–M̈$^{\oplus}$–M valenčního úhlu.[12]

Hned v horní části tabulky si můžeme všimnout, jak silný vliv má spin-orbitální vazba na hodnotu S_0/T_1 excitační energie. Zatímco na nerelativistické úrovni jsou pro použité geometrie stavy S_0 a T_1 téměř degenerované (excitační energie se pohybují v rozmezí 0.1 až 0.4 kcal.mol^{-1}), po zahrnutí SOC vzroste excitační energie až na jednotky kcal.mol^{-1} (v případě analogu založeného na bismutu činí 8 kcal.mol^{-1}). Obdobnou závislost na hmotnosti atomů přirozeně vykazuje též velikost štěpení základního tripletu, které je kromě

[12]Geometrie pro výpočet štěpení v nulovém poli jsme vybrali na základě znalosti závislostí energií stavů S_0 a T_1 na hodnotě H–M̈$^{\oplus}$–M valenčního úhlu. Ve všech případech jsme z příslušných řezů hyperplochami potenciální energie použili geometrii s nejmenší hodnotou H–M̈$^{\oplus}$–M valenčního úhlu, při které je triplet již základním stavem (hodnoty H–M̈$^{\oplus}$–M valenčního úhlu jsou uvedeny v tabulce 18). Pro tyto geometrie leží na nerelativistické úrovni triplet od 0.1 do 0.4 kcal.mol^{-1} pod singletem.

případu nejlehčího aminonitrenia dominantně určeno spin-orbitální vazbou. Pro nejtěžší analog H–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–$BiH_2$ dosahuje parametr D štěpení v nulovém poli hodnoty blížící se až 5000 cm^{-1} (14 $kcal.mol^{-1}$), parametr E hodnoty -88 cm^{-1}. Pracovní oblasti CO_2 laseru (okolo 1000 cm^{-1}) se nejvíce blíží energie přechodů mezi složkami tripletu v analozích založených na arsenu ($D \sim 600$ cm^{-1}) a antimonu ($D \sim 1500$ cm^{-1}).

Posuny elektronových energií stavu S_0 a složek tripletu T_1, které jsou shrnuty ve spodní polovině tabulky 18, byly vypočteny dvěma různými způsoby. V prvním případě jsme uvažovali pouze interakce mezi stavy S_0 a T_1, u nichž předpokládáme, že budou mít na posuny jejich elektronových energií dominantní vliv. Abychom dále ukázali, jakým způsobem jsou posuny energií těchto dvou stavů ovlivněny vyššími excitovanými stavy, do druhé řady výpočtů jsme zahrnuli dalších 98 singletů a tripletů a 66 kvintetů. Jelikož tyto výpočty provádíme metodou sumace přes stavy, množství excitovaných stavů, které jsme schopni do výpočtu zahrnout, je bohužel relativně omezené. Počet zahrnutých singletů a tripletů odpovídá maximálnímu množství stavů, pro něž lze v jednom výpočtu nalézt CASSCF řešení v programu Molcas [30]. Počet zahrnutých kvintetů je o něco nižší (rozmezí jejich energií odpovídá zhruba stejně velké části spektra, jakou zaplňují uvažované singlety a triplety). I přes omezený počet zahrnutých stavů se velikosti posunů energií zdají být relativně dobře zkonvergované a vyšší excitované stavy, které v tomto přístupu nejsme schopni zahrnout, by podle našeho názoru neměly způsobit jejich dramatické změny. Jelikož nejpřesnějšího popisu chceme dosáhnout především pro nejnižší singlet a triplet, jejich vlnové funkce jsou řešeními SS-CASSCF výpočtů (orbitaly jsou optimalizovány pro každý stav zvlášť). Vlnové funkce vyšších stavů pocházejí z SA-CASSCF výpočtů, u nichž jsme při průměrování orbitalů použili exponenciálně klesající váhy jednotlivých stavů.

Pokud srovnáme výsledky těchto dvou přístupů, vidíme, že náš původní předpoklad o klíčové roli stavů S_0 a T_1 je relativně dobře splněn. Posun energie z-tové složky T_1 stavu způsobený interakcemi pouze se stavem S_0 tvoří i u nejtěžších analogů, u kterých hrají vyšší stavy větší roli, zhruba 75% celkové hodnoty. Navíc, pro nás naštěstí, vyšší stavy její posun nesnižují, ale naopak zvyšují. Dále má jejich zahrnutí za následek posun x-ové a y-ové složky v opačném směru. Díky tomu dochází u námi studované série molekul ke změnám hodnoty parametru D od $6{\cdot}10^{-12}$ cm^{-1} v případě aminonitrenia do $3{\cdot}10^{-7}$ cm^{-1} v případě H–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–$BiH_2$. Změna frekvence spektrálního přechodu odpovídajícího parametru D pak činí 0.17 Hz pro aminonitrenium a 8400 Hz pro nejtěžší analog založený na bismutu. Tyto hodnoty navíc odpovídají změnám způsobeným porušením parity pouze pro jeden enantiomer, přičemž v případě druhého enantiomeru dochází ke stejně velkým posunům s opačným znaménkem ($|E_P - E_M| = 2|E_{PV}|$). Díky tomu se námi předpovězené hodnoty

parametru D (dojde k jeho rozštěpení na dvě hodnoty lišící se o příslušnou energii - viz obrázek 23) budou pro enantiomery lišit o energii odpovídající frekvenci záření zhruba 0.3 Hz u H–$\ddot{\mathrm{N}}^{\oplus}$–$NH_2$, 8 Hz u H–$\ddot{\mathrm{P}}^{\oplus}$–$PH_2$, 230 Hz u H–$\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{s}^{\oplus}$–$AsH_2$, 1340 Hz u H–$\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{b}^{\oplus}$–$SbH_2$ a 16800 Hz u H–$\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}^{\oplus}$–$BiH_2$.

Nakolik jsou tyto výsledky zajímavé si lze představit, pokud si připomeneme, že doposud největší teoreticky předpovězený posun ve vibrační frekvenci činí 26 Hz pro molekulu obsahující atom bismutu (BiHFI). U našeho přístupu, který využívá přímo posunu energií elektronových stavů, nikoliv pouze deformací jejich hyperploch, lze dosáhnout skoro stejně velkého efektu u molekuly obsahující jako nejtěžší atom fosfor, který leží v periodické tabulce prvků o tři periody výš. Pokud místo fosforu použijeme některý z těžších prvků stejné skupiny, efekty způsobené porušením symetrie parity jsou zhruba o 1 až 3 řády větší. Díky tomu by vlivy porušení parity v chirálních molekulách mohly být v principu měřitelné už u molekul obsahujících arsen, možná dokonce pouze fosfor, pokud vezmeme v úvahu, že dnešní nejpřesnější měření udávají rozlišení až 1 Hz. Ovšem jak lze vyčíst z tabulky 18, hodnoty parametru D štěpení v nulovém poli bohužel nespadají u žádné námi zkoumané molekuly do „ideální“ oblasti okolo 1000 cm^{-1}, ve které experimentátoři dosahují maximálního rozlišení pomocí CO_2 laseru. Navíc by u lehčích analogů mohlo dojít k tomu, že by rozštěpení parametru D mohlo být „schované“ v přirozené šířce spektrálních čar. Na druhou stranu u nejtěžšího analogu dosahují rozdíly ve frekvencích přechodů jednotlivých enantiomerů hodnot až 10^4 Hz a použití CO_2 laseru s maximálním rozlišením by u podobných molekul nemuselo být nutnou podmínkou. Proto se nám zatím jako nadějnější kandidáti na případné experimentální ověření porušení parity v chirálních molekulách jeví těžší analogy aminonitrenia.

Jelikož u těžších analogů aminonitrenia se velikost vlivu porušení parity na energie nejnižších elektronových stavů mezi geometriemi s různými hodnotami H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M–X dihedrálního úhlu příliš neliší (rozdíly jsou výrazně menší než u lehčích analogů), provedli jsme obdobnou sérii výpočtů pro těžší analogy i v geometriích s H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M–X dihedrálním úhlem 90 stupňů. Z výsledků těchto výpočtů, které se od výsledků pro geometrie s dihedrálním úhlem 135 stupňů v žádném zásadním bodě neliší a jsou shrnuty v tabulce 19, vyplývá, že při dihedrálním úhlu 90 stupňů dochází především u H–$\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}^{\oplus}$–$BiH_2$ k ještě větším posunům elektronových energií způsobených porušením parity. Rozštěpení hodnot parametru D odpovídá u těchto geometrií frekvenci záření zhruba 240 Hz u analogu obsahujícího arsen, 1500 Hz u analogu obsahujícího antimon a u analogu obsahujícího bismut dokonce 22000 Hz. Díky tomu se geometrické uspořádání s H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M–X dihedrálním úhlem 90 stupňů jeví především u H–$\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}^{\oplus}$–$BiH_2$ jako ještě výhodnější alternativa. Zároveň si můžeme, pokud srovnáme tabulky 18 a 19, všimnout, že H–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M valenční

	M		
	As	Sb	Bi
H–$\ddot{\text{M}}^{\oplus}$–M	140°	136°	137°
$\Delta E(S_0 - T_{1x})$ [kcal.mol^{-1}]	1.8	3.5	8.2
D [cm^{-1}]	636	1550	5030
E [cm^{-1}]	-1.64	-8.3	-71
$E^*_{PV}(S_0)/h$ [Hz]	96	508	5902
$E^*_{PV}(T_{1z})/h$ [Hz]	-96	-508	-5902
$E_{PV}(S_0)/h$ [Hz]	**111**	**580**	**4401**
	1	28	2772
$E_{PV}(T_1)/h$ [Hz]	9	134	3559
	-118	**-680**	**-8139**

* - posuny energií vzniklé interakcemi pouze mezi stavy S_0 a T_1

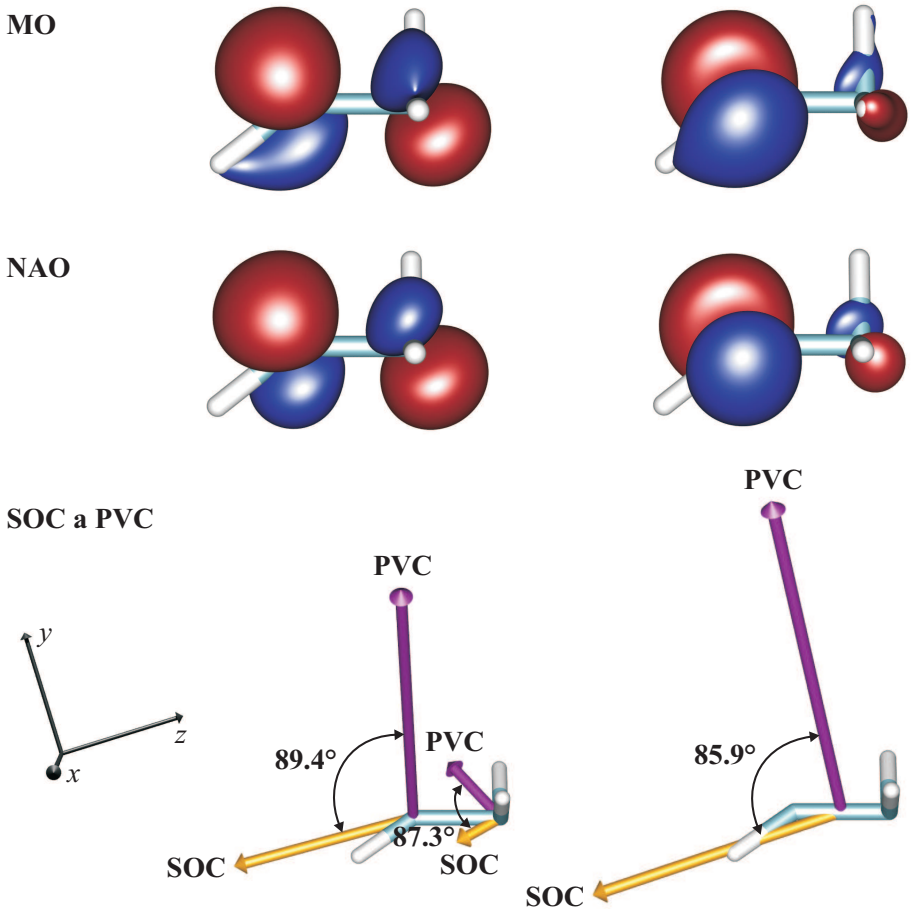
Tabulka 19: Velikosti H–$\ddot{\text{M}}^{\oplus}$–M valenčního úhlu, S_0/T_{1x} excitační energie, D a E parametrů štěpení v nulovém poli a posunů elektronových energií způsobených porušením parity u série H–$\ddot{\text{M}}^{\oplus}$–MH_2. Dihedrální úhel H–$\ddot{\text{M}}^{\oplus}$–M–X má ve všech případech hodnotu 90°, úhel $\ddot{\text{M}}^{\oplus}$–M–X hodnotu 90°. Hodnoty byly získány pomocí DKH1 operátorů spin-orbitální vazby a porušení parity a Breit–Pauliho operátoru spin-spinové vazby pro CASSCF(12,11)/ANO-RCC(triple-ζ) vlnové funkce, energie pomocí CASPT2 výpočtů. Zahrnuto bylo nejnižších 99 singletů a tripletů a 66 kvintetů.

úhel je u použitých geometrií vyšší v případě H–$\ddot{\text{M}}^{\oplus}$–M–X dihedrálního úhlu 90 stupňů. To je způsobeno již zmíněnou příznivější vzájemnou orientací p orbitalů lokalizovaných na těžkých atomech, která má za následek větší stabilizaci nejnižšího singletu.

Přestože hlavně u těžších analogů mají vyšší excitované stavy nezanedbatelný vliv na posuny energií nejnižších elektronových stavů, u všech molekul zkoumané série se zdá, že nejzásadnější roli hrají interakce mezi stavy S_0 a T_1. Kvůli tomu může být užitečné pochopit původ vlivu těchto dvou stavů. V sekci 3.6, v níž jsme řešili, jakým způsobem vliv porušení parity počítáme, jsme nastínili ideální případ složení A a B molekulových orbitalů biradikálu, který by vedl k maximalizaci skalárního součinu vektorů spin-orbitální vazby a porušení parity. Na základě působení operátorů $\hat{\mathbf{l}}$ a $\hat{\mathbf{p}}$ na vlastní funkce operátorů $\hat{l}^2$ a $\hat{l}_z$ (viz tabulky 1 a 3) a s přihlédnutím k jednocentrovému teorému jsme došli k závěru, že pro maximalizaci skalárního součinu by bylo nejlepší, pokud by vektor spin-orbitální vazby pocházel dominantně od interakce orbitalů p (zde řekněme p_x a p_y) lokalizovaných na jednom z přispívajících atomů (divalentním atomu) a vektor porušení parity především od interakce orbitalů s a p (v našem případě p_z) lokalizovaných na druhém přispívajícím atomu (centrálním atomu MH_2 skupiny). V této ideální situaci by vektory SOC a PVC svíraly úhel 180 stupňů a velikost jejich skalárního součinu by byla maximální. Jelikož

dva nejnižší stavy zkoumaných molekul jsou tvořeny dominantně konfiguracemi B^2 v případě S_0 a AB v případě T_1, pochází hlavní příspěvky k velikostem vektorů SOC a PVC mezi těmito dvěma stavy z interakcí orbitalů A a B (stejně jako tomu bylo v případě substituovaných methylkarbenů). Proto by složení molekulových orbitalů A a B mohlo ve zmíněném ideálním případě vypadat například tak, že by orbital A byl tvořen orbitalem p_x divalentního atomu a orbitalem p_z centrálního atomu MH_2 skupiny a orbital B orbitalem p_y divalentního atomu a orbitalem s centrálního atomu MH_2 skupiny.

Jak se ovšem ukazuje, složení molekulových orbitalů A a B, které jsou pro aminonitrenium zobrazeny v horní části obrázku 26, není u námi zkoumané série molekul zdaleka



Obrázek 26: Zobrazení tripletových molekulových orbitalů (MO) B (vlevo) a A (vpravo) a k nim příslušejících lineárních kombinací $2s$ a $2p$ přirozených atomových orbitalů (NAO) lokalizovaných na atomech dusíku u aminonitrenia v geometrii s H–N̈$^{\oplus}$–N–X dihedrálním úhlem 135°, H–N̈$^{\oplus}$–N valenčním úhlem 141° a N̈$^{\oplus}$–N–X úhlem 90°. Ve spodní části obrázku jsou vyobrazeny atomové příspěvky k vektorům spin-orbitální vazby a porušení parity dvou přispívajících atomů (vlevo) a celkové vektory (vpravo). Orbitaly i výsledky pocházejí z CASSCF(12,11)/ANO-RCC(triple-ζ) výpočtů s použitím DKH1 operátorů spin-orbitální vazby a porušení parity. Velikosti vektorů SOC a PVC jsou v různých měřítkách.

ideální (což má ve skutečnosti i relativně jednoduché zdůvodnění[13]). Od obou důležitých atomů přispívají k molekulovým orbitalům A a B aminonitrenia největší mírou $2p_x$ a $2p_y$ atomové orbitaly (k přehlednějšímu znázornění slouží prostřední část obrázku 26, která představuje nejdůležitější příspěvky k molekulovým orbitalům A a B v NAO bázi - lineární kombinace $2s$ a $2p$ NAO lokalizovaných na atomech dusíku). Absolutní hodnoty rozvojových koeficientů orbitalů $2s$ se pohybují v rozmezí 0.1 až 0.2, orbitalů $2p_z$ pouze okolo hodnoty 0.05. Právě velmi malé příměsi $2p_z$ orbitalů mají přímé důsledky pro velikost skalárního součinu vektorů spin-orbitální vazby a porušení parity.

Jak je patrné ze spodní části obrázku 26, kde jsou znázorněny vektory spin-orbitální vazby a porušení parity včetně jejich rozkladů na atomové příspěvky, všechny vektory spin-orbitální vazby (celkový i jeho atomové příspěvky) míří při použité orientaci molekuly téměř přesně ve směru osy z, protože pocházejí hlavně z interakcí orbitalů $2p_x$ a $2p_y$. Díky tomu mohou k nenulovému skalárnímu součinu SOC a PVC vést téměř výhradně příspěvky k maticovým prvkům porušení parity pocházející od interakcí orbitalů $2s$ a $2p_z$, které mají v rozvojích orbitalů A a B malé rozvojové koeficienty. Proto také pozorujeme, že i k vektorům porušení parity přispívají u obou atomů svými interakcemi s orbitaly $2s$ především orbitaly $2p_x$ a $2p_y$ (největší příspěvky pocházejí od kombinací $2s$ – $2p_y$). Tyto interakce ovšem dávají vzniknout x-ové a y-ové složce vektoru porušení parity a k hodnotě skalárního součinu téměř nepřispívají. Díky tomu se úhly mezi vektory porušení parity a spin-orbitální vazby blíží 90 stupňům, především v případě příspěvků jednotlivých atomů. Vzhledem k předpokladům, na kterých je založen jednocentrový teorém, je přirozené, že úhel mezi vektory se 90 stupňům blíží nejvíce v případě atomových příspěvků divalentního atomu, protože převážně na něm je lokalizována jednonásobná excitace vedoucí k $T_1 \rightarrow S_0$ přechodu. Naopak největší odchylky od 90 stupňů je dosaženo pro celkové vektory, které jsou složeny z příspěvků pocházejících od více atomů. K výsledné hodnotě skalárního součinu podle očekávání nejvíce přispívají (dle rozkladů maticových prvků SOC a PVC na příspěvky pocházející od párů NAO) kombinace dvou p orbitalů na jednom atomu dusíku a s a p orbitalů na druhém atomu dusíku. Konkrétně je největší hodnoty skalárního součinu mezi vektory příspěvků pocházejících od párů NAO dosaženo pro kombinaci $2p_x$ – $2p_y$ orbitalů divalentního atomu dusíku (produkce SOC) spolu s $2s$ – $2p_z$ orbitaly atomu dusíku NH_2 skupiny (produkce PVC). Menší mírou přispívají i další kombinace. U těžších analogů je situace velmi podobná, pouze s

[13]Pokud si představíme například dokonalý biradikál fluorkarben v lineárním uspořádání, mající symetrii $C_{\infty v}$, lze snadno ukázat, že jeho nevazebné orbitaly na divalentním atomu (p_x a p_y) budou mít symetrii π, zatímco orbitaly s a p_z budou mít symetrii σ. V takovém krajním případě nemůže k jejich mixování docházet vůbec z důvodů symetrie. Přestože v případě námi zkoumaných molekul není mixování těchto orbitalů striktně zakázáno z důvodů symetrie, překryv těchto orbitalů je relativně malý a jejich mixování není příliš efektivní (především v případě kombinací p_x a p_z nebo p_y a p_z).

tím rozdílem, že trochu odlišné složení jejich molekulových orbitalů A a B vede k o něco příznivější velikosti úhlu, který vektory SOC a PVC svírají (okolo 80 stupňů), a využití o něco většího podílu z teoreticky dosažitelné velikosti skalárního součinu.

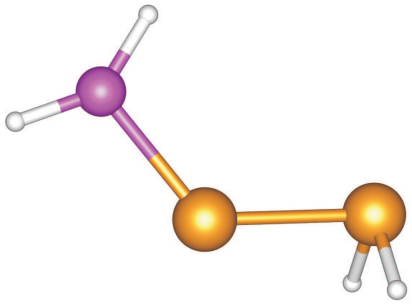
V neposlední řadě je z velikostí atomových příspěvků patrné, že námi použitá změna konformace vede k rovnoměrnějšímu rozdělení celkových vektorů spin-orbitální vazby a porušení parity mezi dva přispívající atomy. Zatímco v případě T_1 rovnovážné geometrie jsou velikosti SOC atomových příspěvků dusíkových atomů v poměru 9:1 ve prospěch divalentního dusíku, v „nejvýhodnější“ geometrii s H–$\ddot{\mathrm{N}}^{\oplus}$–N–X dihedrálním úhlem 135 stupňů jsou v poměru 8:2. V případě vektoru porušení parity je změna poměru ještě výrazně větší. Zatímco v rovnovážné geometrii přispívá atom dusíku NH_2 skupiny k celkovému vektoru pouhým jedním procentem, v „nejvýhodnější“ geometrii dokonce 19 procenty. Tyto změny jsou způsobeny především rovnoměrnějším rozložením elektronové hustoty orbitalů A a B na oba přispívající atomy v „nejvýhodnější“ konformaci.

Molekuly navržené pro měření vlivu porušení symetrie parity

Protože modelové molekuly aminonitrenia a jeho těžších analogů, kterými jsme se doposud zabývali, nejsou ve svých rovnovážných geometriích chirální, nelze je samotné pro případné měření vlivu porušení parity použít. Nejjednodušší způsob, jakým by dle našeho názoru šlo jejich výhod využít, by bylo použití „trochu“ složitějších molekul, které by obsahovaly jejich důležitý fragment –$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M<, pokud možno v jedné z jeho nejvýhodnějších konformací. Za tímto účelem jsme se zaměřili na hledání především cyklických molekul, které obsahují –$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M< fragment zakomponovaný do uhlovodíkového řetězce. Takovým způsobem lze, alespoň na teoretické úrovni, relativně snadno konstruovat chirální molekuly, které by měly některé námi požadované vlastnosti. Ovšem všechny molekuly složené pouze ze zmíněného fragmentu a uhlovodíkového zbytku, které jsme se za tímto účelem pokusili sestavit, trpí jedním závažným nedostatkem. Jejich základním stavem je singlet S_0, protože hodnoty C–$\ddot{\mathrm{M}}^{\oplus}$–M valenčního úhlu jsou příliš malé (ke křížení stavů S_0 a T_1 dochází až při relativně vysokých hodnotách tohoto valenčního úhlu). V tomto ohledu nepomáhá použití ani relativně velkých cyklů a dosažení tripletového základního stavu touto cestou se zdá být pravděpodobně nemožné. Navíc by použití složitých molekul obsahujících velké cykly mohlo výrazně zkomplikovat nejen samotnou syntézu dané sloučeniny, ale též spektroskopická měření. Proto se zdá být užitečné omezit se v našem hledání na molekuly pokud možno co nejjednodušší, přestože toto omezení sebou přináší též jisté nevýhody, jak uvidíme v dalším textu.

Jak jsme zmínili v úvodu a u předchozího projektu zabývajícího se vlivem těžkého atomu, u biradikálů lze ke stabilizaci S_0 nebo T_1 stavu použít některou ze substitučních skupin s mezomerním efektem. Pro naše účely se (dle našich testovacích výpočtů) v

kombinaci s –$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi< fragmentem pravděpodobně nejlépe hodí těžší analog sekundární borylové skupiny, konkrétně –GaH– skupina, která je vázána k biradikálovému centru (z výsledků se ovšem zdá, že velmi podobných efektů lze dosáhnout použitím –AlH– či –InH– skupiny, v některých případech i –BH– skupiny, a použití analogu založeného na galliu, přestože se ho v dalším textu přidržíme, není pravděpodobně nutností). Svým kladným mezomerním efektem skupina stabilizuje triplet T_1, který se tak v mnoha zkoumaných molekulách stává základním stavem i v rovnovážné geometrii. V další fázi hledání molekul s měřitelnými projevy porušení parity jsme se tedy snažili do uhlovodíkových cyklů zakomponovat fragment –GaH–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi< (rovnovážnou geometrii molekuly H_2Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–$BiH_2$, z které složitější struktury vycházejí, si lze prohlédnout na obrázku 27). Jelikož je atom gallia výrazně lehčí než atom bismutu, má samotná stabilizační skupina zanedbatelný příspěvek k vektorům spin-orbitální vazby a porušení parity a slouží nám pouze ke



Obrázek 27: Rovnovážná geometrie molekuly H_2Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–$BiH_2$ v T_1 stavu získaná pomocí B3LYP/def2-TZVP(def2-ECP) optimalizace. Velikosti úhlů jsou 128° pro Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi valenční úhel, 88° pro $\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi–X úhel a 180° pro Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi–X dihedrální úhel.

stabilizaci tripletu. Velikosti vektorů SOC a PVC a jejich skalárního součinu ovšem ve skutečnosti přítomností –GaH– skupiny ovlivněny jsou, a to prostřednictvím jejího vlivu na elektronovou strukturu zbytku molekuly, především na tvar orbitalů A a B.

Abychom měli přesnější představu, jak velký vliv stabilizační skupiny je a jaké hodnoty rozštěpení parametru D lze zhruba u navrhovaných molekul očekávat, provedli jsme obdobnou sérii výpočtů jako v případě H–$\ddot{\text{M}}^{\oplus}$–MH_2 molekul i pro molekulu H_2Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–$BiH_2$. Z jejich výsledků shrnutých v tabulce 20 je zřejmé, že přítomnost –GaH– skupiny vede ke snížení velikosti rozštěpení parametru D, ovšem naštěstí nijak dramatickému. Zatímco v případě molekuly H–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–$BiH_2$ naše výsledky naznačují rozštěpení o velikosti v rozmezí zhruba 15000-20000 Hz, v případě molekuly H_2Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–$BiH_2$ by se rozštěpení parametru D mělo pohybovat v rozmezí zhruba 10000-15000 Hz. Konkrétní hodnoty rozštěpení jsou pro zkoumané velikosti Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi–X dihedrálního úhlu 9700 Hz pro 45 stupňů, 15700 Hz pro 90 stupňů a 11600 Hz pro 135 stupňů. Vidíme, že opět se jako nejvýhodnější uspořádání jeví konformace s dihedrálním úhlem 90 stupňů.

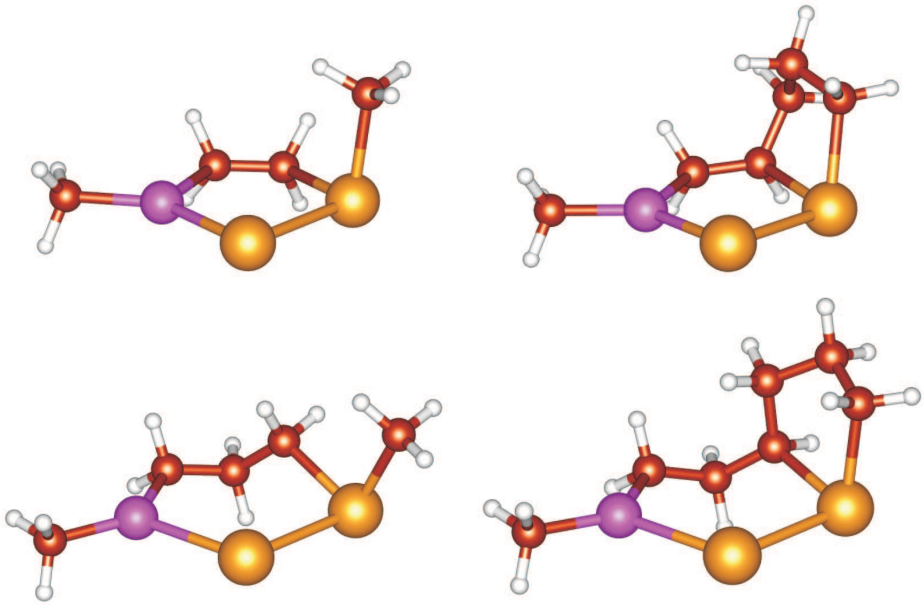
	Ga–$\ddot{\text{Bi}}^{\oplus}$–Bi–X		
	45°	90°	135°
$\Delta E(S_0 - T_{1x})$ [kcal.mol^{-1}]	8.0	7.1	8.0
D [cm^{-1}]	3339	3529	3342
E [cm^{-1}]	-186	-195	-229
$E^*_{PV}(S_0)/h$ [Hz]	3144	5277	4400
$E^*_{PV}(T_{1z})/h$ [Hz]	-3144	-5277	-4400
$E_{PV}(S_0)/h$ [Hz]	**2538**	**4115**	**3052**
	175	605	833
$E_{PV}(T_1)/h$ [Hz]	1287	1917	541
	-4116	**-6584**	**-5129**

* - posuny energií vzniklé interakcemi pouze mezi stavy S_0 a T_1

Tabulka 20: Velikosti S_0/T_{1x} excitační energie, D a E parametrů štěpení v nulovém poli a posunů elektronových energií způsobených vlivem porušení parity u konformací H_2Ga–$\ddot{\text{Bi}}^{\oplus}$–$BiH_2$ molekuly lišících se v hodnotách Ga–$\ddot{\text{Bi}}^{\oplus}$–Bi–X dihedrálního úhlu. Velikosti zbylých vnitřních souřadnic odpovídají rovnovážné geometrii. Hodnoty byly získány pomocí DKH1 operátorů spin-orbitální vazby a porušení parity pro CASSCF(12,11)/ANO-RCC(triple-ζ) vlnové funkce, energie pomocí CASPT2 výpočtů. Zahrnuto bylo nejnižších 99 singletů a tripletů a 66 kvintetů.

Zajímavým zjištěním je, že hodnoty rozštěpení parametru D se stále zdají být dominantně určeny interakcemi mezi stavy S_0 a T_1. Díky přítomnosti stabilizační skupiny totiž tyto stavy nejsou na nerelativistické úrovni téměř degenerované, jako tomu bylo u vybraných geometrií H–$\ddot{\text{M}}^{\oplus}$–MH_2 molekul, ale singlet leží zhruba 10 kcal.mol^{-1} nad tripletem. Toto zjištění naznačuje, že degenerace nerelativistických S_0 a T_1 stavů nemusí být pro platnost námi předpokládaného modelu až tak klíčová a pokud dojde k jejich „přiměřenému“ rozštěpení (pravděpodobně i většímu než 10 kcal.mol^{-1} - velikost „přiměřeného“ rozštěpení S_0 a T_1 stavů samozřejmě závisí i na rozložení ostatních elektronových stavů s nezanedbatelnými příspěvky k SOC a PVC), jejich dominantní vliv nemusí vymizet. To je z praktického úhlu pohledu velmi výhodné, protože nám to přináší jistou, i když omezenou, volnost při navrhování molekul, u nichž by bylo vliv porušení parity případně možné experimentálně měřit. Jak si můžeme v tabulce 20 dále všimnout, zvýšením nerelativistické S_0/T_1 excitační energie o 10 kcal.mol^{-1} dochází ke snížení velikosti parametru D štěpení nejnižšího tripletu téměř o třetinu. Díky tomu si lze představit, že by teoreticky bylo možné připravit molekulu založenou místo atomů bismutu na atomech antimonu, u níž by byla velikost parametru D v pracovní oblasti CO_2 laseru s vysokým rozlišením (okolo 1000 cm^{-1}) a rozštěpení jeho hodnot by se pohybovalo v řádu stovek Hz (podle našich výpočtů zhruba v rozmezí 500-1000 Hz).

Jak jsme již zmínili, snaha konstruovat co možná nejjednodušší struktury sebou přináší i jisté nevýhody. Jak si lze snadno představit, pokud se snažíme fragment –GaH–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi< zakomponovat do jednoduché monocyklické sloučeniny, nelze předpokládat, že bychom byli schopni dosáhnout jeho konformace s vyššími hodnotami Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi–X dihedrálního úhlu. Proto se u námi navrhovaných molekul (dva příklady možných struktur založených na atomech bismutu jsou zobrazeny na obrázku 28) pohybuje velikost tohoto dihedrálního úhlu blízko 45 stupňům a velikost vlivu porušení parity lze předpokládat



Obrázek 28: Molekuly navržené pro měření vlivu porušení parity na posuny energií elektronových stavů založené na –Ga(CH_3)–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi< fragmentu. Geometrie základního tripletového stavu byly získány pomocí B3LYP/def2-TZVP(def2-ECP) optimalizace. Velikosti úhlů u bicyklických forem (vpravo) jsou u horní molekuly 82° pro Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi valenční úhel, 105° pro $\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi–X úhel a 45° pro Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi–X dihedrální úhel, u dolní molekuly 105° pro Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi valenční úhel, 97° pro $\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi–X úhel a 49° pro Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi–X dihedrální úhel. U monocyklických forem (vlevo) jsou jejich velikosti podobné.

na úrovni spodní hranice doposud udávaných rozmezí (rozštěpení parametru D zhruba 10000 Hz). Vzhledem k tomu, že opravdu přesných předpovědí S_0/T_1 excitační energie, a tím pádem i multiplicity základního stavu biradikálů, je velmi těžké dosáhnout, nejsme schopni s jistotou říct, zdali bude mít některá z molekul uvedených na obrázku 28 jako základní stav triplet. Podle našich výpočtů se zdá, že molekula na obrázku nahoře by měla mít jako základní stav singlet, zatímco molekula na obrázku dole má stavy S_0 a T_1 již téměř degenerované a triplet by u ní ve skutečnosti mohl být stavem základním. Další stabilizace tripletu je možná použitím takových uhlovodíkových zbytků, které povedou k větším hodnotám Ga–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi valenčního úhlu v rovnovážných geometriích S_0 a T_1 stavů (pokud je kruh spojen například propen-1,3-diylem, leží podle našich výpočtů triplet 7 kcal.mol^{-1} pod singletem).

Uvedení bicyklických forem molekul souvisí s jedním z aspektů případného měření, který jsme dosud nediskutovali. Pokud by docházelo k rychlé konverzi mezi enantiomery, mohlo by dojít ke komplikacím nebo přímo k znemožnění měření. Vzhledem k výsledkům našich výpočtů odhadujeme u monocyklických forem výšku bariéry bránící konverzi na zhruba 15 kcal.mol^{-1}, což není příliš mnoho. Proto jsme kromě prvního cyklu sloužícího k „zafixování“ –GaH–B$\ddot{\text{i}}^{\oplus}$–Bi< fragmentu v chirální konformaci použili ještě druhý, díky němuž se v molekulách vyskytuje asymetrický uhlík s sp^3 hybridizací (vzhledem k atomu bismutu těžkého analogu amino skupiny v poloze α). Bariéra bránící konverzi by v takovém případě měla být velmi vysoká, v řádu stovek kcal.mol^{-1}.

V tomto projektu jsme se v první řadě pokusili nastínit nový směr, kterým by se mohlo ubírat pátrání po chirálních molekulách s měřitelnými projevy porušení symetrie parity. Námi diskutovaný přístup k danému problému je založen na posunech elektronových energií složek nejnižšího tripletu v biradikálech a plně využívá faktů, že přechody mezi složkami tripletu leží v infračervené oblasti spektra a že změny frekvencí elektronových přechodů způsobené porušením parity jsou o 2 až 3 řády větší než změny frekvencí vibračních přechodů, jimž byla v literatuře doposud věnována hlavní pozornost. Dle našich výpočtů se jako nejlepší kandidáti na případné měření jeví molekuly založené na fragmentu –GaH–B$\ddot{\text{i}}^{\oplus}$–Bi<, u nichž je dle našeho názoru vysoká šance, že budou mít jako základní stav triplet, a vliv porušení parity je u nich silný. Rozštěpení hodnot parametru D štěpení v nulovém poli nejnižšího tripletu odhadujeme u nejjednodušších modelových systémů založených na atomech bismutu až na 22000 Hz, u molekul navrhovaných pro měření na zhruba 10000 Hz. Dále jsme ukázali, že předpoklad dominantního vlivu interakcí mezi stavy S_0 a T_1, na němž je náš přístup založen, se zdá být plně opodstatněný. Práce by měla být ve velmi blízké budoucnosti publikována a je mezi připravovanými publikacemi označena jako **ČLÁNEK V**.

Stručné shrnutí praktických poznatků:

1. Velikost maticových prvků porušení parity je velmi citlivá ke kvalitě vlnové funkce. Proto doporučujeme používat co možná největší aktivní prostory a větší báze. V případě sloučenin těžkých prvků je nutné zahrnout skalární relativistické efekty a použít relativisticky kontrahovanou bázi.

2. Použití operátoru porušení parity z nejjednoduššího přiblížení vede k velké, až řádové, chybě výsledků. Proto doporučujeme používat při výpočtech kvazirelativistickými metodami DKH1 nebo DKH2 operátory porušení parity a spin-orbitální vazby. Dalšího zpřesnění je možné dosáhnout například korekcí na nenulový rozměr jader atomů.

3. Pokud provádíme výpočty metodou sumace přes stavy, doporučujeme používat přístup kvazidegenerované poruchové teorie.

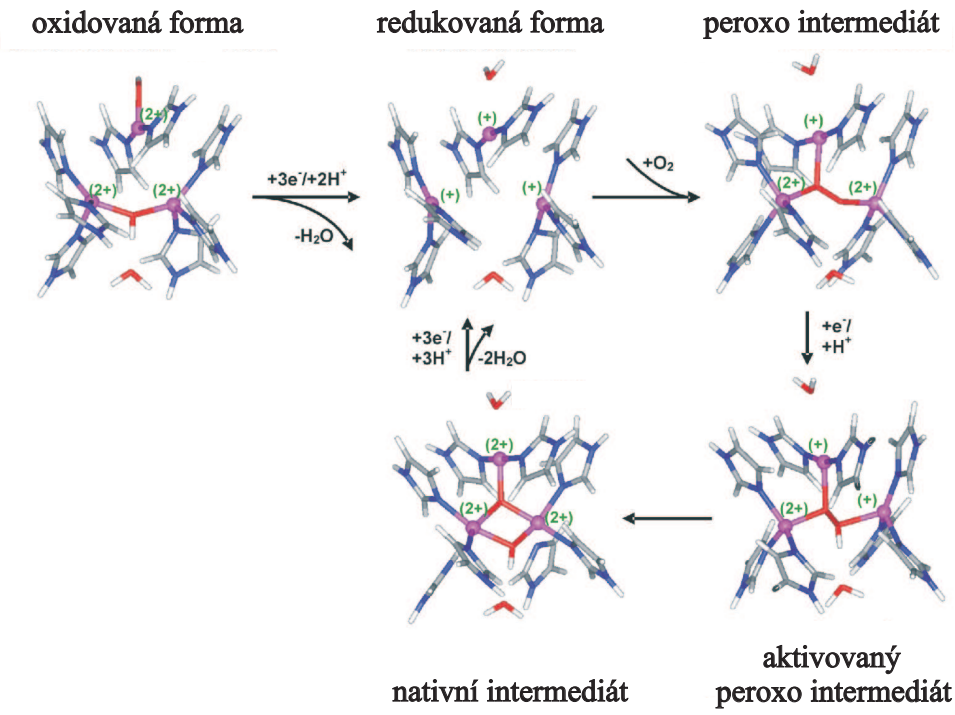
4.2 Sloučeniny přechodných kovů

V této části práce se budeme zabývat některými našimi zjištěními, která se týkají sloučenin přechodných kovů. Budeme zde mluvit o projektech studujících elektronové stavy metaloenzymu zvaného „multicopper oxidáza“ a některé vlastnosti oktaedrických komplexů ruthenia a osmia. Jelikož jsou zde prezentované výsledky publikované a jsou součástí přiložených článků, nebudeme se těmito projekty zabývat do takové hloubky jako v případě prací o biradikálech a představíme si pouze jejich hlavní závěry.

4.2.1 Spektroskopické vlastnosti intermadiátů katalytického cyklu multicopper oxidázy

Označení multicopper oxidázy (MCO) se používá pro velkou skupinu metaloenzymů obsahujících čtyři a více atomů mědi. Mezi jejich nejznámější zástupce patří lakáza (Lc) [111, 112], askorbát oxidáza (AO) [113], ceruloplazmin (Cp) [114], Fet3p [115] či CueO [116]. Jejich funkcí je katalýza jednoelektronových oxidací čtyř molekul substrátu za současné čtyřelektronové redukce molekuly kyslíku na vodu [117,118], přičemž substrátem může být pro různé typy multicopper oxidáz široká paleta sloučenin od organických látek až po ionty některých kovů, například železa či manganu. Atomy mědi se v těchto metaloenzymech dělí na základě jejich spektroskopických vlastností na tři skupiny. Oxidace substrátu probíhá na mědi typu 1 (označuje se obvykle Cu-T1). Tento atom je relativně vzdálený (zhruba 13 Å) od zbylých tří atomů mědi, které tvoří tzv. trinukleární centrum, v němž probíhá redukce kyslíku na vodu. Atomy mědi v trinukleárním centru, kterým se budeme dále zabývat detailněji, se označují jako typ 2 a 3 (Cu-T23).

Spektroskopické studie odhalily dva intermediáty katalytického cyklu multicopper oxidázy. Jedná se o tzv. peroxo intermediát (PI) [119], v němž jsou dva elektrony z atomů mědi trinukleárního centra přeneseny na molekulu kyslíku (ta je částečně redukována na peroxo skupinu) a který má základní stav singlet, a nativní intermediát (NI) [120] se základním stavem dubletem, u kterého jsou již všechny mědi v oxidované formě. Vzhledem k výsledkům studií kinetiky se zdá, že právě nativní intermediát by mohl být katalyticky relevantní plně oxidovanou formou metaloenzymu. [120] Schematické znázornění katalytického cyklu by tedy mohlo vypadat jako na obrázku 29 (zde se již zaměřujeme pouze na trinukleární centrum T23). Situace ovšem není tak jednoduchá, protože s experimentálními výsledky může být v souladu více navrhovaných struktur zmíněných intermediátů. Měření magnetického cirkulárního dichroismu na anorganických molekulách (TrisOH a μ_3O), které obsahují obdobné vazebné motivy a mohly by představovat vhodné modely pro různé varianty struktury NI, sice upřednostňují jednu z navrhovaných variant nativního intermediátu, ovšem multiplicita základního stavu není u modelového komplexu

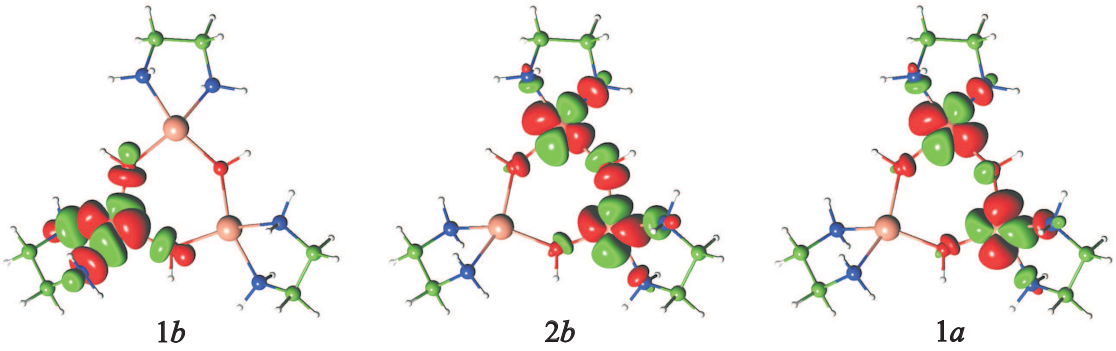


Obrázek 29: Jedna z navržených variant mechanismu katalytického cyklu multicopper oxidázy. [121]

a struktury, kterou by měl reprezentovat, stejná. [122] Ani pozdější QM/MM studie, vycházející z krystalové struktury CueO oxidázy, nepřinesla jednoznačné rozhřešení této otázky. [121] V této práci není pro změnu multiplicita stabilnější varianty PI intermediátu v souladu s experimentem. Aktivovaný peroxo intermediát byl sice teoreticky předpovězen, ale při experimentech zatím nebyl pozorován. To by mohlo být způsobeno kinetickými efekty, protože teoretické předpovědi naznačují relativně malou bariéru bránící jeho přechodu na strukturu NI.

Neutěšený stav v posuzování vhodnosti jednotlivých kandidátů na struktury intermediátů katalytického cyklu nás motivoval k detailnější studii jejich nejníže ležících elektronových stavů. Vzhledem ke složení T23 centra je zřejmé, že pokud chceme popsat tyto stavy správně, musíme respektovat jejich multikonfigurační charakter. To lze snadno ilustrovat například na jednom ze dvou zmíněných anorganických modelů, TrisOH. Na obrázku 30 jsou znázorněny orbitaly, které nejvíce přispívají k multikonfiguračnímu charakteru základního stavu, kterým je u této molekuly dublet. Kromě orbitalů jsou uvedeny též dominantní konfigurace CI vektoru (orbitaly obsazené dvakrát ve všech konfiguracích neuvádíme). Ze složení CI vektoru je jasně patrné, že s jedním determinantem si pro kvalitativně správný popis zkoumaných systému nemůžeme vystačit.

Modelové anorganické molekuly se ukázaly být velice užitečné na testování použité metodologie založené na CASPT2/CASSCF výpočtech (v případě uvažování většího po-

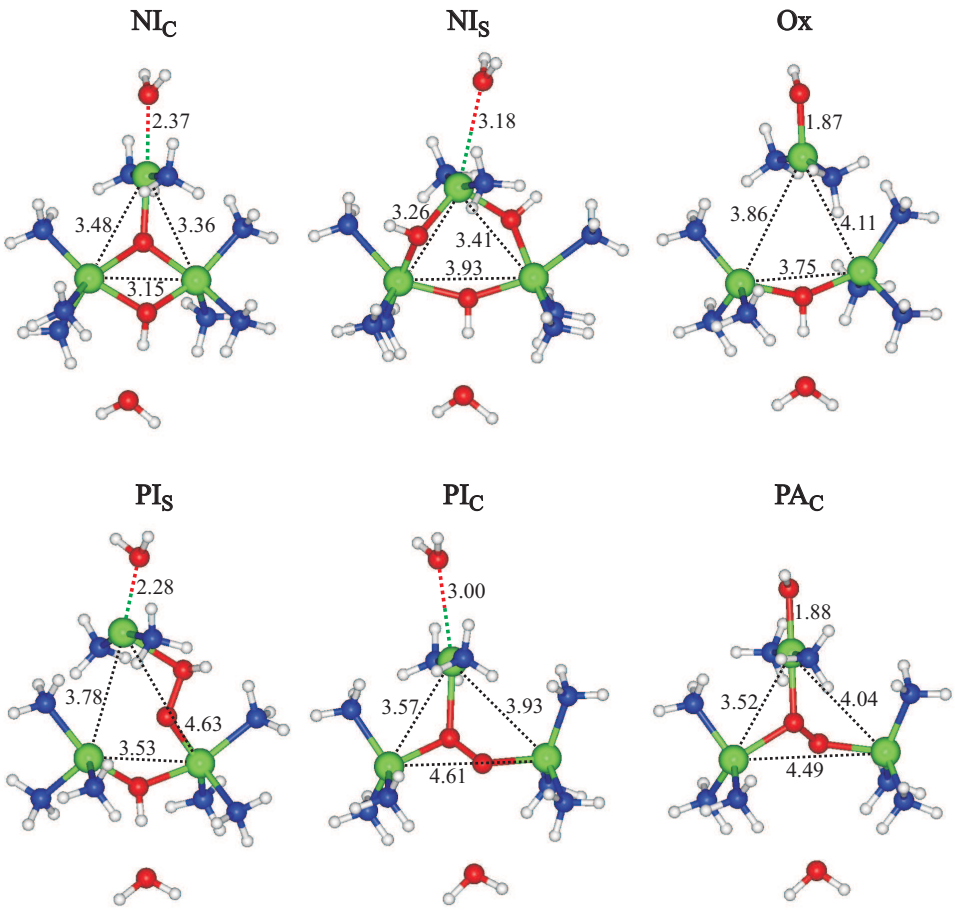


$\mathbf{1\,^2A\,(D_1)} \sim 0.61((1a)^{\alpha}(1b)^2 - (1a)^{\alpha}(2b)^2) + 0.43(1a)^{\alpha}(1b)^{\beta}(2b)^{\alpha} - 0.25(1a)^{\alpha}(1b)^{\alpha}(2b)^{\beta}$

Obrázek 30: Orbitaly, které největší mírou přispívají k multikonfiguračnímu charakteru nejníže ležících stavů v TrisOH. Uvedený CI vektor základního stavu D_1 pochází z CASSCF(27,15) výpočtu v ANO-S bázi [123].

čtu stavů než jen nejnižšího od každé symetrie a multiplicity jsme použili MS-CASPT2). Testy ukázaly, že použitá metodologie funguje u modelových systémů velmi dobře. Za prvé předpovídá v obou případech základní stav o správné multiplicitě, ve shodě s experimentálními zjištěními. V případě TrisOH se jedná o dublet, u μ_3O o kvartet. Kromě samotné multiplicity základního stavu jsou v dobré shodě s experimenty [124–127] i další výsledky. Rozštěpení v nerelativistickém přiblížení degenerovaného základního dubletu ^2E komplexu TrisOH způsobené spin-orbitální vazbou je podle našich výpočtů 71 cm^{-1}, experiment udává hodnotu 65 cm^{-1}. U μ_3O komplexu je z experimentu známa excitační energie přechodu ze základního kvartetu do nejnižšího dubletu, která činí 164 cm^{-1}. Námi vypočtené hodnoty jsou 165 cm^{-1} před započtením SOC a 145 cm^{-1} po jeho započtení, opět velmi blízko experimentální hodnotě. Samotné štěpení v nulovém poli základního kvartetu ^4A sice nejsme schopni předpovědět s podobnou přesností (výpočet udává hodnotu -37 cm^{-1}, experiment -5 cm^{-1}), ale tento rozdíl lze pravděpodobně vysvětlit na základě použití metod sumace přes stavy s velmi omezeným počtem stavů zahrnutých do výpočtu. Navíc jsme byli kvůli výpočetní náročnosti nuceni lehce „zkroutit“ geometrii μ_3O komplexu tak, aby dodržovala C_s symetrii.

Abychom byli schopni obdobné výpočty provést i pro intermediáty katalytického cyklu, museli jsme tyto molekuly výrazně zmenšit. Multikonfigurační výpočty jsme prováděli na modelech trinukleárního centra znázorněných na obrázku 31. Tyto modely vycházejí z geometrií trinukleárního centra spolu s první koordinační sférou, u kterých jsme nahradili imidazolové zbytky NH_3 skupinami. Ačkoliv naše zjednodušení představuje relativně velkou změnu struktury, ukazuje se, že relativní energie nejnižších stavů se nijak dramaticky nemění, protože jsou určeny změnami elektronové hustoty především v d orbitalech atomů mědi (viz orbitaly TrisOH komplexu na obrázku 30 - molekulové orbitaly



Obrázek 31: Modelové systémy reprezentující různé intermediáty katalytického cyklu multicopper oxidázy.

jsou tvořeny hlavně *d* orbitaly na atomech mědi, částečně orbitaly na atomech kyslíku a dusíku, které jsou v našich modelech též přítomny). Srovnání excitačních energií mezi nejnižšími stavy dvou nejmenších multiplicit (dubletu a kvartetu nebo singletu a tripletu) je pro DFT výpočty, které je možné provést pro všechny použité varianty reprezentace proteinu nebo jeho části (alespoň na QM/MM úrovni), uvedeno v tabulce 21. Z výsledků je patrné, že použité modely se zdají být relativně dobře opodstatněné. Jak na obrázku 31, tak v tabulce 21 nalezneme šest různých modelů - model oxidované formy (Ox), po dvou alternativách pro NI a PI intermediáty a model označovaný jako peroxo adukt (PA). Ten sice nehraje žádnou katalytickou roli, ale studium spektroskopických vlastností jeho PA_C varianty vedlo vzhledem k její podobné struktuře k argumentům ve prospěch PI_C varianty PI intermediátu. V tabulce si můžeme povšimnout již zmíněné předpovědi tripletové multiplicity základního stavu PI_C varianty PI, u kterého je dle experimentu základním stavem singlet. Špatné pořadí těchto dvou stavů sice nepozorujeme u PI_S varianty, ale podle QM/MM výpočtů jsou NI_C a PI_C varianty stabilnější než NI_S a PI_S. Též dříve zmíněné spektroskopické studie upřednostňují NI_C variantu nativního intermediátu, přestože

	$\Delta E_{\mathrm{HS-LS}}$		
intermediát	protein[a]	imidazol[b]	NH_3[c]
NI_C	38.3	42.2	33.2
NI_S	25.9	25.1	29.0
Ox	18.6	17.9	12.5
PI_S	43.7	44.0	49.1
PI_C	-14.0	-13.5	-13.9
PA_C	26.5	23.9	26.8

LS - nízkospinový stav
HS - vysokospinový stav
a - QM/MM energie (zahrnuty jsou i bodové náboje okolí proteinu)
b - *in vacuo* QM energie modelů zahrnujících první koordinační sféru
c - *in vacuo* QM energie nejjednodušších modelů (imidazoly nahrazeny NH_3 skupinami)

Tabulka 21: Rozdíl energií dubletu a kvartetu (singletu a tripletu v případě systémů PI) v kJ.mol^{-1}. Pro QM DFT výpočty jsme použili BP86 funkcionál [128, 129] a 6-311+G(2d,2p) bázi [130,131] pro všechny atomy kromě mědi, pro měď DZP bázi [132,133] Schäfera a spol.

má tento intermediát jinou multiplicitu základního stavu než μ_3O komplex, který spolu s komplexem TrisOH sloužil ke spektroskopickému posouzení vazebného motivu v nativním intermediátu.

Zmíněné zjednodušení nám umožnilo přijít s výsledky multikonfiguračních výpočtů pro modely reprezentující strukturní uspořádání intermediátů katalytického cyklu multi-copper oxidázy, jejichž výsledky jsou shrnuty v tabulce 22. Naše výpočty předpovídají, v souhlasu s experimentálními zjištěními, nízkospinový základní stav pro všechny strukturní motivy, a to včetně struktury PI_C, u které je základním stavem na QM/MM úrovni triplet.[14] Všechny molekuly mají jeden nízko ležící vysokospinový stav (kvartet nebo triplet), molekuly s lichým počtem elektronů mají kromě základního dubletu navíc ještě jeden nízko ležící dublet. Oba tyto dublety pochází z rozštěpení dvakrát degenerovaného ^2E stavu, který by byl na nerelativistické úrovni základním stavem v případě, že by nebyla narušena symetrie (tak tomu je u D_3-symetrického TrisOH a C_3-symetrického μ_3O komplexu).

Experimentální hodnota excitační energie D_1/D_2 přechodu v NI je přibližně 150 cm^{-1}. [120] Vzhledem k vypočteným excitačním energiím tohoto přechodu nelze mezi

[14]Předpověď špatného pořadí stavů je očividně způsobena nedostatky jednodeterminantového DFT popisu nízkospinového stavu (vysokospinový stav je dominantně tvořen jedním determinantem i na CASSCF úrovni). Přestože tzv. „broken symmetry“ přístup [134, 135], který byl pro nalezení vlnové funkce nízkospinového stavu použit, je pro řešení podobných problémů na DFT úrovni hojně používán a v mnoha případech může poskytovat rozumné výsledky, zde selhává. Jak ovšem z tabulky 22 vidíme, vysokospinové stavy leží velmi nízko nad stavy základními (v řádu stovek cm^{-1}). Proto není až takovým překvapením, že v tomto případě nemusí DFT předpovídat správné pořadí stavů.

spin	stav	NI_C	NI_S	Ox	PI_S	PI_C	PA_C
LS	1	0	0	0	0	0	0
	2	130	165	404	7239	1360	123
	3	10113	9804	5876	9945	2069	4432
	4	10347	9819	5900	10074	2810	4459
	5	14199	11713	6226	12294	3440	18303
HS	1	419(568)	212(343)	490(491)	837(796)	348(279)	283(178)
	2	10531	7759	5804	7133	1406	4440
	3	14423	9970	5835	9915	2224	18397
	4	14809	11722	11432	16607	3420	22608

Tabulka 22: MS-CASPT2/SA-CASSCF/ANO-S excitační energie (v cm^{-1}) nejnižších stavů pro modelové systémy reprezentující intermediáty katalytického cyklu multicopper oxidázy. Multiplicita nízkospinového stavu (LS) je singlet v případě PI a dublet u Ox, NI a PA, u vysokospinového stavu (HS) je to triplet u PI a kvartet u Ox, NI a PA. CASSCF aktivní prostory zahrnují všechny d orbitaly a elektrony - (28,15) v případě PI a (27,15) u ostatních systémů. Hodnoty v závorkách pocházejí z CASPT2/SS-CASSCF/ANO-S výpočtů.

dvěma navrhovanými alternativami pro NI rozhodnout. Pro NI_C předpovídá výpočet hodnotu 130 cm^{-1} (169 po započtení SOC), pro NI_S 165 cm^{-1} (153 po započtení SOC). Hodnoty pro obě alternativy jsou ale v dobrém souhlasu s experimentem. Daleko výraznější rozdíl mezi těmito dvěma strukturami pozorujeme na hodnotě excitační energie spinově zakázaného D_1/Q_1 přechodu, přechodu ze základního dubletu do nejníže ležícího kvartetu. Pro tento přechod naše výpočty předpovídají excitační energii 419 cm^{-1} (568 pomocí přesnějších SS výpočtů, u nichž jsou orbitaly optimalizovány zvlášť pouze pro stavy D_1 a Q_1) pro NI_C a 212 cm^{-1} (343 pomocí SS výpočtů) pro NI_S model. Odhad rozštěpení nejnižšího dubletu a kvartetu získaný z experimentu udává hodnotu zhruba 780 cm^{-1}. Vzhledem k tomu se z našich výsledků zdá být NI_C model lepší reprezentací reálné struktury nativního intermediátu.

Touto prací jsme zasadili několik posledních střípků do mozaiky informací o PI a NI intermediátech katalytického cyklu multicopper oxidázy. Za prvé jsme ukázali, že námi předpovězené rozložení nejníže ležících stavů je v lepším souladu s experimentem u NI_C než u NI_S varianty tohoto intermediátu. Za druhé jsme vyvrátili jednu z „podezřelých“ předpovědí QM/MM výpočtů, a sice tripletový základní stav PI_C. Naše CASPT2 výpočty předpovídají pro tuto strukturu základní stav singlet ve shodě s experimentem. Těmito dvěma body se dle našeho názoru víceméně podařilo uzavřít některé otevřené otázky. Nyní poukazují veškeré opodstatněné argumenty získané na základě experimentu i teorie na to, že intermediáty katalytického cyklu by měly být struktury PI_C a NI_C. S přihlédnutím k těmto zjištěním vypadá navržený mechanismus katalýzy tak, jak je zobrazen na obrázku

29. Za třetí jsme otestovali námi použitou metodologii na anorganických komplexech, u kterých jsou detailně známy struktury i některé jejich spektroskopické vlastnosti. I v tomto bodě hodnotíme získané výsledky velmi pozitivně. V neposlední řadě jsme též poukázali na možnost studia některých vlastností velmi komplexních systémů na relativně jednoduchých modelech, alespoň v případech, kdy je podobné zjednodušení možné.

Více informací lze nalézt v přiloženém **ČLÁNKU I**.

Stručné shrnutí praktických poznatků:

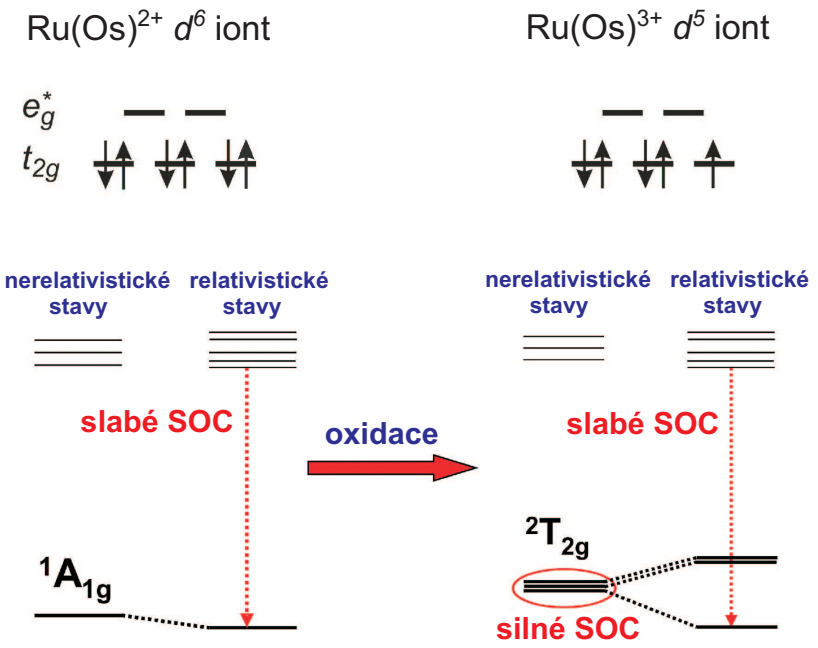
1. Redukce velikosti komplexních systémů může vést k možnosti použití přesnějších výpočetních metod pro studium jejich elektronových stavů. Nicméně doporučujeme otestovat, jestli použitá redukce nevede k příliš velkým změnám v elektronové struktuře.
2. Pokud chceme získat přesnější představu o rozložení nejnižších elektronových stavů metaloenzymů, je ve většině případů nutné používat multikonfigurační a multireferenční metody. Vzhledem k velikosti podobných systémů většinou nemáme příliš volnosti při výběru velikosti báze a nezbývá než používat báze menší.
3. Volba aktivního prostoru u molekul tohoto typu silně závisí na zkoumaném problému. Výběr pouze *d* orbitalů přechodných kovů by měl být dostatečný pro popis nejníže ležících stavů, ovšem není vhodný například pro popis elektronových přechodů s přenosem náboje mezi kovem a koordinační sférou či pro popis mechanismu katalytických reakcí.
4. Pokud jsou známy menší komplexy s podobnou strukturou, můžeme jich s výhodou využít k testování použité metodologie.
5. Dalšího zpřesnění výsledků je možné dosáhnout zahrnutím relativistických efektů, především zahrnutím spin-orbitální vazby u sloučenin těžších přechodných kovů.

4.2.2 Vliv spin-orbitální vazby na redoxní potenciály oktaedrických komplexů ruthenia a osmia

Je známo, že pro přesné předpovědi hodnot redoxních potenciálů sloučenin přechodných kovů je zapotřebí znát s vysokou přesností entalpický i entropický příspěvek k rozdílu Gibbsovy volné energie mezi redukovanou a oxidovanou formou. [136] Zatímco entropické příspěvky lze spočítat relativně snadno na základě partičních funkcí v aproximaci ideálního plynu a volnou energii solvatace pomocí dnes běžně v kvantově-chemických programech implementovaných implicitních solvatačních modelů [137], přesnost předpovědí entalpických příspěvků silně závisí na aproximacích použitých ve výpočtech elektronové energie. [138] Proto zde mohou hrát důležitou roli nejen skalární, ale též spinově závislé relativistické efekty, obzvláště u sloučenin těžkých přechodných kovů s nespárovanými d elektrony. U většiny sloučenin obsahujících tyto kovy je štěpení v nulovém poli (ZFS) dominantně určeno jedním spinově závislým relativistickým efektem, a sice spin-orbitální vazbou (SOC). Přestože se těmto sloučeninám věnuje v teoretické chemii mnoho pozornosti (za zmínku stojí například přehledný článek [31]), v mnoha případech autoři vliv SOC neuvažují. To se týká i mnoha prací zabývajících se redoxními potenciály či spektroskopickými vlastnostmi sloučenin těchto prvků. [139–143] Přitom možnost přesných teoretických předpovědí redoxních potenciálů komplexů přechodných kovů může být velmi užitečná, mimo jiné kvůli využití těchto sloučenin k elektrochemickému značení DNA. [144, 145]

Dřívější studie ukázala, že v případě komplexů ruthenia lze dosáhnout relativně dobré shody teoreticky předpovězených a experimentálních hodnot redoxních potenciálů (odchylka činí zhruba 0.1 V). V případě komplexů osmia si ale teoretické hodnoty stojí při srovnání s jejich experimentálními protějšky výrazně hůř. Odchylka předpovědí je +200 až +400 mV (teoreticky předpovězené hodnoty jsou systematicky vyšší, alespoň u molekul, pro které je známa i experimentální hodnota). [146] Vzhledem k tomu, že absolutní hodnoty redoxních potenciálů se pro zde zkoumané komplexy pohybují v rozmezí 0.1 až 1.5 V, může v některých případech tvořit podobná odchylka i více než 50 procent celkové hodnoty. Proto se pro kvantitativně přesné předpovědi hodnot redoxních potenciálů i pro komplexy těžších přechodných kovů zdá být nezbytné zjistit, odkud tato chyba v předpovědi pramení. Nás zmíněná zjištění vedla k domněnce, že systematická chyba v teoreticky předpovězených hodnotách redoxního potenciálu pramení z nezahrnutí relativistických efektů, především spin-orbitální interakce.

Jakým způsobem může nezahrnutím SOC docházet k systematickému posunu hodnot redoxního potenciálu je znázorněno na obrázku 32. Vzhledem k obsazení d orbitalů ruthenia a osmia elektrony mají komplexy jejich dvojmocných (redukovaných) forem jako

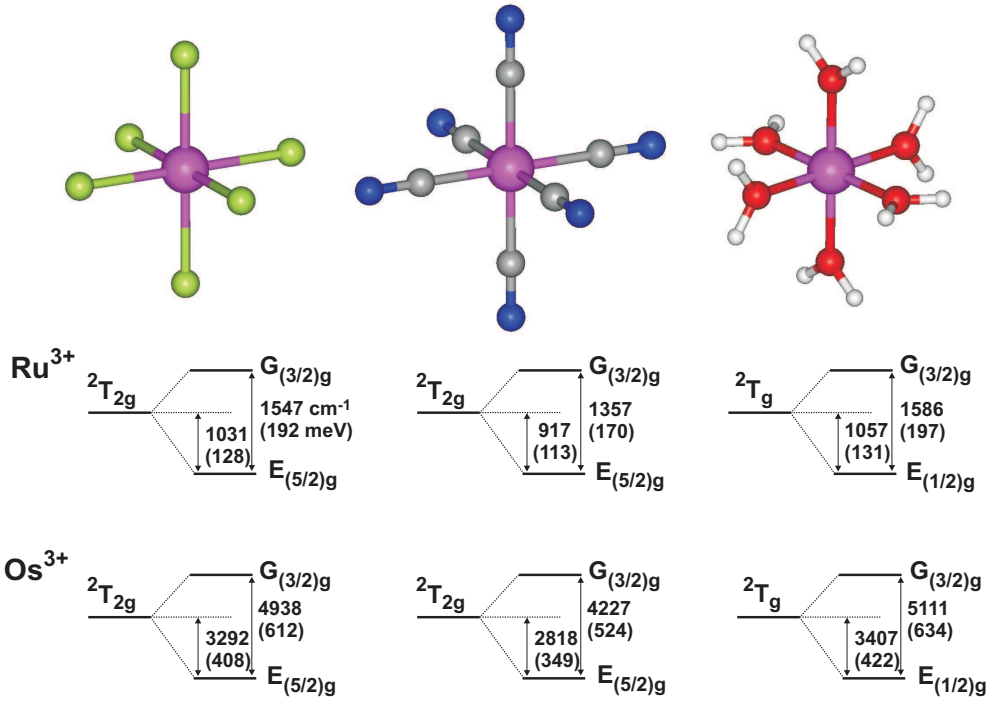


Obrázek 32: Schematické znázornění vlivu spin-orbitální vazby na energie nejnižších stavů v oktaedrických Ru(Os)$^{2+/3+}$ komplexech.

základní stav nedegenerovaný singlet (d^6 konfigurace na kovu). V případě trojmocných (oxidovaných) forem je základním stavem dublet (d^5 konfigurace), který je v ideálním oktaedrickém uspořádání třikrát degenerovaný ($^2T_{2g}$). Vlivem spin-orbitální vazby mezi těmito třemi dublety dojde k částečnému sejmutí jejich degenerace, přičemž jeden z nich je stabilizován a zbylé dva destabilizovány. V tomto tzv. přiblížení nultého řádu, kdy uvažujeme pouze vliv nejnižších stavů (samotný singlet na jedné straně a tři dublety na straně druhé), tedy bezesporu dojde vlivem spin-orbitální vazby ke změně velikosti redoxního potenciálu, protože energie nejnižšího dubletu se sníží a energie singletu zůstane nezměněna. Vzhledem k tomu, že u většiny zde zkoumaných komplexů je stabilnější jejich redukovaná forma, dojde ke snížení kladné hodnoty jejich redoxního potenciálu. Interakce těchto nejnižších stavů samozřejmě nejsou ve skutečnosti jediné, které budou hodnotu redoxního potenciálu ovlivňovat. Proto je třeba v dalším přiblížení uvažovat i vliv spin-orbitální interakce s vyššími stavy. Pokud by ovšem vliv vyšších stavů byl buď výrazně menší než vliv stavů zahrnutých v přiblížení nultého řádu, a nebo se pro redukovanou a oxidovanou formu navzájem kompenzoval, byla by změna hodnoty redoxního potenciálu dominantně určena spin-orbitální vazbou mezi nejnižšími dublety oxidované formy, která způsobuje jejich rozštěpení.

Abychom zjistili, jestli je tato myšlenka správná a rozštěpení dubletů může vést k dostatečně velké změně hodnoty redoxního potenciálu, nejprve jsme se zabývali výpočty na modelových systémech. Těmi pro naše účely byly hexaaqua, hexachloro a hexakyano komplexy trojmocného ruthenia a osmia v O_h nebo T_h symetrii. Z výsledků těchto vý-

počtů, které jsou shrnuty na obrázku 33, je zřejmé, že k dostatečnému posunu hodnoty



Obrázek 33: Struktury $[MCl_6]^{3-}$, $[M(CN)_6]^{3-}$ a $[M(H_2O)_6]^{3+}$ komplexů, které byly získány pomocí DFT optimalizace dodržující O_h, respektive T_h symetrii. Při optimalizaci jsme použili PBE funkcionál [147], def2-SVP bázi včetně pseudopotenciálů pro Ru a Os [83, 84] a RI-J aproximaci [148, 149]. Hodnoty štěpení $^2T_{2g}$ (O_h) a ^2T_g (T_h) dubletů (v cm^{-1}) pocházejí z CASSI/CASPT2/CASSCF(5,3) výpočtů v ANO-RCC bázi s kombinovanou kontrakcí (TZP pro ruthenium a osmium a DZP pro ostatní atomy) [85, 86]. V závorkách jsou uvedeny hodnoty v meV.

redoxního potenciálu skutečně docházet může. V případě komplexů ruthenia odpovídá stabilizace nejnižšího dubletu ($E_{(5/2)g}$ nebo $E_{(1/2)g}$) posunu v hodnotě redoxního potenciálu v průměru okolo -120 mV, u komplexů osmia -390 mV. Tyto hodnoty se pohybují přesně v rozmezí, jaké můžeme očekávat za předpokladu, že dřívější rozdíly mezi teoretickými a experimentálními hodnotami pramení z nezahrnutí spin-orbitální vazby.

V reálných geometriích bude situace trochu jiná, protože zde budou díky Jahn–Tellerovu efektu [150] nejnižší dublety rozštěpeny díky porušení symetrie i pokud nezapočítáme SOC. Jak se ovšem ukazuje, ve většině zkoumaných případů není snížení negativního posunu hodnoty redoxního potenciálu způsobené tím, že jsou dublety rozštěpeny již před započtením SOC, příliš významné. Výsledky výpočtů vlivu SOC na energie nejnižších dubletů a hodnotu redoxního potenciálu jsou pro vybrané komplexy v jejich rovnovážných C_1 geometriích uvedeny v tabulce 23. Zde jsme pro naše účely vybrali šest různých komplexů. Kromě tří již zmíněných jsou to hexaammin, tris(ethylendiamin) a tris(bipyridyl) komplexy ruthenia a osmia. Největší rozdíl oproti symetrickým verzím komplexů pozorujeme u hexaaqua komplexů ruthenia i osmia, u nichž dochází k největ-

komplex	2^2A	3^2A	$2E_{1/2}$	$3E_{1/2}$	ΔE^0
$[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$	3996	5131	4068	5485	-18
$[RuCl_6]^{4-/3-}$	92	214	1500	1613	-116
$[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$	407	487	1467	1712	-94
$[Ru(en)_3]^{2+/3+}$	1284	1326	1770	2186	-56
$[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}$	1821	1829	2120	2547	-42
$[Ru(CN)_6]^{4-/3-}$	286	296	1336	1474	-92
$[Os(H_2O)_6]^{2+/3+}$	4756	6324	6139	8591	-151
$[OsCl_6]^{4-/3-}$	202	272	4863	4970	-387
$[Os(NH_3)_6]^{2+/3+}$	610	638	4862	5125	-362
$[Os(en)_3]^{2+/3+}$	1721	1858	4975	5391	-280
$[Os(bipy)_3]^{2+/3+}$	2265	2281	5138	5445	-250
$[Os(CN)_6]^{4-/3-}$	293	305	4286	4367	-333

Tabulka 23: Excitační energie (v cm^{-1}) nerelativistických (2. a 3. sloupec) a relativistických (4. a 5. sloupec) stavů a posun hodnoty redoxního potenciálu (v mV) pro vybrané komplexy v jejich rovnovážných geometriích. Všechny hodnoty pocházejí z CASSI/CASPT2/CASSCF(5,3) výpočtů v ANO-RCC bázi s TZP/DZP kontrakcí.

šímu rozštěpení dubletů vlivem porušení symetrie ($\sim$5000 cm^{-1}). Díky tomu má spin-orbitální vazba menší vliv na energii základního stavu a negativní posun hodnoty redoxního potenciálu je výrazně menší než v případě symetrických komplexů (u osmia -151 mV oproti -422 mV při T_h symetrii). U ostatních komplexů nedochází vzhledem k výrazně menšímu štěpení jejich tří nejnižších dubletů vlivem narušení symetrie k tak velkému poklesu a posun hodnoty redoxního potenciálu se pohybuje v rozmezí -42 až -116 mV u komplexů ruthenia a -250 až -387 mV u komplexů osmia.

Abychom dále prozkoumali vliv vyšších stavů na posuny hodnot redoxního potenciálu, provedli jsme sérii MRCI-SD výpočtů s referenčními vlnovými funkcemi CASSCF(5,5) pro trojmocné a CASSCF(6,5) pro dvojmocné komplexy. Výsledky těchto výpočtů jsou shrnuty v tabulce 24. Zde uvádíme pouze výsledky pro výpočty s menším počtem stavů od jednotlivých multiplicit. Abychom si mohli být jisti, že se ignorováním vyšších stavů nedopouštíme příliš velké chyby, provedli jsme též sérii výpočtů s postupně se zvyšujícím počtem zahrnutých stavů. Jejich výsledky nasvědčují tomu, že stabilizace základního stavu konverguje u zkoumaných systémů při relativně malém množství zahrnutých stavů a užití metody sumace přes stavy se zde zdá být dobře opodstatněné. Jak z výsledků v tabulce 24 vidíme, ze dvou dříve nastíněných hypotéz o možném vlivu vyšších stavů se zde uplatňuje druhá. Vliv vyšších stavů na stabilizaci stavu základního rozhodně není zanedbatelný. Například u hexaaqua komplexů je stabilizace způsobená vyššími stavy větší, než stabilizace způsobená pouze dublety D_2 a D_3, a to jak u oxidované, tak redu-

	ΔE_{stab} [cm^{-1}]			
	1^1A (S_0)	1^2A (D_1)		
komplex	$S_{2-15}, T_{1-10}, 5_{1-5}$	D_2, D_3	$D_{4-15}, Q_{1-10}, 6_1$	Δ_{SD} [mV]
$[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$	-219	-449	-243	-3
$[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$	-372	-170	-375	-0.3
$[Ru(CN)_6]^{4-/3-}$	-41	-799	-136	-12
$[Os(NH_3)_6]^{2+/3+}$	-1629	-3399	-1878	-31
$[Os(H_2O)_6]^{2+/3+}$	-2686	-1539	-2888	-25
$[Os(CN)_6]^{4-/3-}$	-110	-2476	-261	-19

Tabulka 24: Stabilizace základního stavu a posun hodnoty redoxního potenciálu způsobený rozdílnou stabilizací S_0 a D_1 stavů po započítání SOC s vyššími stavy (nezahrnuje stabilizaci způsobenou stavy D_2 a D_3) u vybraných komplexů ruthenia a osmia. Výsledky pocházejí z MRCI/CASSCF(5,5) (CASSCF(6,5) v případě dvojmocných kovů) výpočtů s *a posteriori* selekcí konfigurací [32–35] v TZV-DKH bázi [36, 83, 84].

kované formy. Jak si ale můžeme všimnout, pokud srovnáme hodnoty ve 2. a 4. sloupci, stabilizace způsobená pouze vyššími stavy (bez zahrnutí vlivu stavů D_2 a D_3) je velmi podobná pro redukovanou i oxidovanou formu. Tím pádem se vliv vyšších stavů navzájem kompenzuje a největší vliv na posuny hodnot redoxního potenciálu má u námi zkoumaných komplexů stabilizace základního dubletu způsobená spin-orbitální interakcí s dublety D_2 a D_3. Tento fakt je v tabulce demonstrován v posledním sloupci, který má význam dodatečného posunu hodnoty redoxního potenciálu způsobeného zahrnutím vlivu pouze vyšších stavů. Hodnoty tohoto dodatečného posunu se pohybují řádově pouze v desítkách mV, a navíc vedou ve všech uvedených případech k další relativní stabilizaci dubletu vůči singletu, tedy opět k negativnímu posunu hodnoty redoxního potenciálu.

V této práci jsme ukázali, jakým způsobem může spin-orbitální vazba ovlivňovat hodnoty redoxního potenciálu komplexů přechodných kovů. Přestože jsme se zde omezili pouze na oktaedrické komplexy dvojmocného a trojmocného ruthenia a osmia, lze si představit, že podobné systematické posuny hodnot redoxního potenciálu bychom pravděpodobně mohli pozorovat i u komplexů jiných přechodných kovů s vhodnou kombinací multiplicit a rozložení nejníže ležících stavů jejich redukovaných a oxidovaných forem. Zatímco u komplexů ruthenia naše výsledky předpovídají průměrný systematický posun ΔE^0 způsobený SOC zhruba -70 mV, u komplexů osmia je to zhruba -300 mV. Dále naše výsledky napovídají, že vliv vyšších stavů se pro redukované a oxidované formy navzájem kompenzuje a změna redoxního potenciálu je způsobena především interakcemi mezi třemi blízko sebe ležícími dublety oxidovaných forem komplexů. Díky zahrnutí vlivu spin-orbitální vazby jsou námi nyní předpovězené hodnoty redoxního potenciálu v mno-

hem lepším souhlasu s experimentem. Vzhledem k tomu se zdá být nezbytné, především u komplexů nejtěžších přechodných kovů, brát SOC při podobných výpočtech vždy do úvahy.

Detailnější informace mohou být nalezeny v přiloženém **ČLÁNKU II**.

Stručné shrnutí praktických poznatků:

1. Ze znalosti obsazení d orbitalů kovu v redukované a oxidované formě komplexu lze předem odhadnout, jestli spin-orbitální vazba může mít výraznější vliv na hodnotu redoxního potenciálu. Navíc je možné usoudit, zdali její zahrnutí povede k pozitivnímu nebo negativnímu posunu jeho hodnoty.
2. Pro první odhad velikosti vlivu spin-orbitální vazby stačí spočítat rozdíl v míře stabilizace základních stavů redukované a oxidované formy způsobené jejich interakcemi s blízko ležícími stavy (například na CASSCF úrovni).
3. Pokud chceme postihnout i vliv vyšších stavů, který se obecně nemusí pro redukovanou a oxidovanou formu komplexu navzájem kompenzovat, pravděpodobně nejvýhodnější je použít některou z dostupných MRCI metod (v ideálním případě spin-orbitální MRCI). V případě MRCI výpočtů s *a posteriori* selekcí konfigurací nedoporučujeme používat spektroskopicky zaměřené metody selekce (například MRDDCI či SORCI), protože tyto metody výběru konfigurací vedou k velké chybě u maticových prvků spin-orbitální vazby.
4. Především u sloučenin těžších přechodných kovů doporučujeme vliv spin-orbitální vazby na hodnotu redoxního potenciálu vždy zahrnout.
5. Přesnějších hodnot lze především u sloučenin těžších přechodných kovů dosáhnout použitím DKH1 nebo DKH2 operátoru spin-orbitální vazby, zahrnutím skalárních relativistických efektů a použitím větší báze s relativistickou kontrakcí.

4.2.3 Jsou oktaedrické komplexy ruthenia a osmia vždy nízkospinové?

Na práci o vlivu spin-orbitální vazby na redoxní potenciály oktaedrických $Ru(Os)^{2+/3+}$ komplexů jsme navázali další prací zabývající se vlastnostmi elektronových stavů těchto molekul. Dobré pochopení jejich vlastností bylo totiž v poslední době výrazně motivováno vývojem nových materiálů a nanotechnologie. [151, 152] Jak je známo, komplexy těžších přechodných kovů (ze $4d$ a $5d$ řady) s d^6 konfigurací na kovu jsou diamagnetické, protože jejich základní stav je singlet s konfigurací uzavřených slupek. [15] Z toho důvodu se zdá zajímavé naše zjištění, že komplex $[RuCl_6]^{4-}$ má v geometrii z vakua jako základní stav kvintet na DFT i MRCI úrovni. Za jistých podmínek by se podle našich výsledků mohl komplex chovat v externím magnetickém poli paramagneticky a jednalo by se o příklad solvatochromismu a solvatomagnetismu (vliv solventu na elektrické a magnetické vlastnosti molekul). [153–155] Proto jsme se zabývali vlivem solventu popsaného pomocí modelu polarizovaného kontinua (PCM - zkratka pochází z anglického „polarized continuum model“) na vlastnosti elektronových stavů komplexů ruthenia a osmia.

Jako první jsme zkoumali excitační energie spinově zakázaných i dovolených přechodů pomocí TD-DFT [156–159] pro šest různých komplexů ruthenia a osmia, $[M(H_2O)_6]^{2+/3+}$, $[MCl_6]^{4-/3-}$, $[M(NH_3)_6]^{2+/3+}$, $[M(en)_3]^{2+/3+}$, $[M(bipy)_3]^{2+/3+}$ a $[M(CN)_6]^{4-/3-}$ (M = Ru, Os). Rozložení nejníže ležících stavů různých multiplicit pocházející z těchto výpočtů je uvedeno v tabulce 25. Jak jsme již zmínili, pro *in vacuo* geometrii $[RuCl_6]^{4-}$ komplexu předpovídají DFT výpočty základní stav kvintet. Pokud ovšem provedeme stejný výpočet v solvatované geometrii (pro solvataci jsme použili model COSMO [160, 161] s dielektrickou konstantou odpovídající vodnému prostředí, $\varepsilon_r = 80$), základním stavem je singlet v souladu s experimentálními zjištěními. Tyto dvě geometrie se liší vazebnými délkami Ru–Cl vazeb (rozdíl je 0.2 Å - 2.66 Å v *in vacuo* geometrii a 2.46 Å v solvatované geometrii). Prodloužení Ru–Cl vazeb při přechodu z vody do vakua vede k oslabení ligandového pole způsobeného chloridovými anionty. Jeho oslabení je natolik silné, že převáží obsazení d orbitalů kovu, které v souladu s Hundovým pravidlem maximální multiplicity pozorujeme u samotného kationtu Ru^{2+}, tedy obsazení jeho d orbitalů čtyřmi nepárovými elektrony vedoucí k multiplicitě kvintetu.

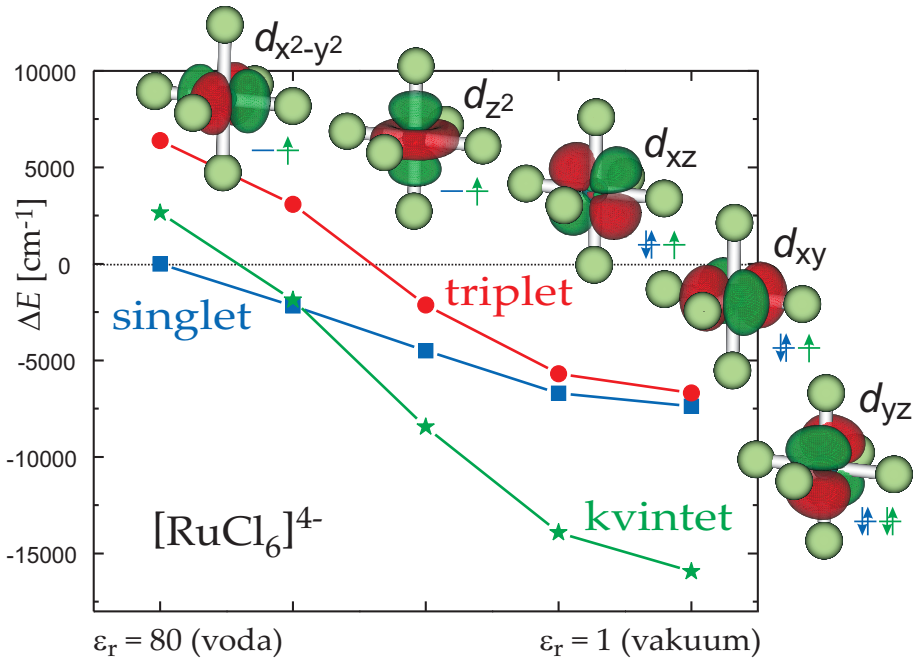
Z výsledků dále vidíme (viz tabulka 25), že excitační energie pro zkoumané komplexy dobře korespondují se silou ligandového pole, tedy se známou spektrochemickou řadou ($Cl^- < H_2O < NH_3 <$ en $<$ bipy $< CN^-$). To platí především pro excitační energie přechodů ze stavů s nejnižší do stavů s nejvyšší uvedenou multiplicitou. Lepší souhlas se spektrochemickou řadou než v případě přechodů do stavů se „střední“ multiplicitou (tripletů či kvartetů) lze dle našeho názoru vysvětlit menší mírou multikonfiguračního charakteru stavů s nejvyšší multiplicitou. Vzhledem k tomu, že velikost diskutovaných

	$Ru(Os)^{2+}$		$Ru(Os)^{3+}$	
komplex	$S_0 - T_1$	$S_0 - 5_1$	$D_1 - Q_1$	$D_1 - 6_1$
$[RuCl_6]^{4-/3-}$	1839	-870	6387	9803
$[RuCl_6]^{4-/3-}$ solv. geom.	6964	9740	8647	13803
$[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$	12560	19116	13534	22280
$[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}$	18091	42965	25489	50974
$[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$	20676	36911	20647	37364
$[Ru(en)_3]^{2+/3+}$	21753	39601	22345	40471
$[Ru(CN)_6]^{4-/3-}$	31904	67375	36436	69311
$[OsCl_6]^{4-/3-}$	3777	3057	8579	13882
$[Os(H_2O)_6]^{2+/3+}$	16765	27807	17286	30878
$[Os(bipy)_3]^{2+/3+}$	15479	37515	25156	49313
$[Os(NH_3)_6]^{2+/3+}$	25459	46960	25229	46249
$[Os(en)_3]^{2+/3+}$	26420	49666	27418	49620
$[Os(CN)_6]^{4-/3-}$	36460	80435	45265	82351

Tabulka 25: Excitační energie (v cm^{-1}) nejnižších stavů různých multiplicit pro vybrané komplexy ruthenia a osmia. Hodnoty pocházejí z DFT výpočtů s B3LYP [79–82] funkcionálem a def2-TZVP bází [83, 84].

excitačních energií je přímým důsledkem rozštěpení hladin d orbitalů kovu (t_{2g} a $e_g{}^*$ v ideálním oktaedrickém uspořádání) způsobeného ligandovým polem, lze usoudit, že i přes všechny své limitace popisuje DFT sílu ligandového pole u námi zkoumané série ligandů uspokojivě, alespoň na kvalitativní úrovni (zachování trendů v souladu s experimentem). Za povšimnutí též stojí, že excitační energie jsou s výjimkou bipyridylového ligandu systematicky vyšší pro komplexy osmia.

Protože si jsme vědomi zanedbání multikonfiguračního charakteru stavů při jejich DFT popisu, zkoumali jsme rozložení nejnižších stavů též pomocí MRCI s *a posteriori* selekcí konfigurací [32–35]. V této části práce jsme se omezili na komplexy s Cl^- ligandy, u kterých v případě Ru^{2+} předpovídá DFT pro *in vacuo* geometrii základní stav kvintet. Pro hexachloro komplexy jsme studovali závislost excitačních energií na délce Ru–Cl a Os–Cl vazeb, která reprezentuje vliv permitivity prostředí na jejich geometrie. Z obrázku 34, v kterém uvádíme tuto závislost pro $[RuCl_6]^{4-}$ komplex, je patrné, že i MRCI výsledky nasvědčují tomu, že by tento komplex mohl mít v prostředích s nižší dielektrickou konstantou základní stav kvintet (předpověď byla nedávno potvrzena i výsledky CASPT2 výpočtů). Díky tomu by bylo možné měnit jeho magnetické a spektroskopické vlastnosti změnou solventu, přičemž naše výpočty předpovídají, že k těmto změnám by mělo docházet při $\varepsilon_r \approx 60$. Kromě základního kvintetu leží pod nejnižším singletem $[RuCl_6]^{4-}$ komplexu v *in vacuo* geometrii ještě dva další kvintety. Tyto tři nejníže ležící stavy se



Obrázek 34: Závislost relativních energií nejnižších stavů tří vybraných multiplicit na vazebné délce Ru–Cl reprezentované relativní permitivitou prostředí. Dále jsou na obrázku uvedeny orbitaly aktivního prostoru a jejich obsazení ve vysokospinovém stavu komplexu $[RuCl_6]^{4-}$. Data pocházejí z MRCI/CASSCF(6,5)/TZV-DKH výpočtů, u kterých byla zahrnuta spin-orbitální vazba.

vlivem spin-orbitální vazby štěpí na 15 podhladin, které leží energeticky relativně velmi blízko sebe. Vzhledem k tomu nelze vyloučit, že by mezi některými z nich mohlo docházet k silné vibronické vazbě, která by základní kvintet ještě dále stabilizovala (tzv. pseudo Jahn–Tellerův efekt).

U zbylých tří zkoumaných komplexů, $[RuCl_6]^{3-}$, $[OsCl_6]^{4-}$ a $[OsCl_6]^{3-}$, předpovídají výpočty nízkospinový základní stav pro celé uvažované rozmezí hodnot relativní permitivity prostředí. I zde pozorujeme v průběhu snižování dielektrické konstanty (prodlužování M–Cl vazeb) stabilizaci stavů o vyšší multiplicitě relativně vůči nízkospinovému stavu. Ovšem vzhledem k tomu, že excitační energie přechodu z nízkospinového do vysokospinového stavu je u těchto komplexů ve vodném prostředí výrazně vyšší, stabilizace vysokospinového stavu nestačí k tomu, aby se stal stavem základním. To je částečně způsobeno i tím, že u komplexů $Ru(Os)^{3+}$ iontů je základní dublet stabilizován jeho spin-orbitální interakcí s dalšími dvěma nízko ležícími dublety pocházejícími z $^2T_{2g}$ stavu symetrického oktaedrického uspořádání.

V této práci jsme ukázali, že DFT i MRCI výpočty předpovídají v závislosti na dielektrické konstantě implicitního solventu pro $[RuCl_6]^{4-}$ komplex základní stav o různé multiplicitě, singlet ve vodném prostředí a kvintet ve vakuu. Toto zjištění naznačuje mož-

nost měnit elektrické a magnetické vlastnosti zmíněného komplexu změnou dielektrické konstanty solventu. Dle optimalizací geometrií se dále zdá, že komplex je ve vakuu v tripletovém i kvintetovém stavu nestabilní a dochází k jeho spontánní disociaci. Tím pádem by též mohl být příkladem komplexu zajímavého z fotochemického hlediska (exciplexu). Pro zbylé komplexy ruthenia a osmia s Cl^- ligandy výpočty předpovídají nízkospinové základní stavy v souladu s výsledky experimentálních pozorování. Dále jsme zjistili, že DFT excitační energie řady $Ru(Os)^{2+/3+}$ komplexů s různými ligandy relativně dobře korespondují se spektrochemickou řadou. Z toho lze usoudit, že i DFT, přes všechny své limitace, poskytuje v tomto případě uspokojivé výsledky.

Více informací je uvedeno v přiloženém **ČLÁNKU III**.

Stručné shrnutí praktických poznatků:

1. V některých případech mohou metody založené na vlnové funkci popsané jedním determinantem poskytovat kvalitativně správný popis i pro multikonfigurační problém. Pokud ovšem chceme z jejich výsledků činit hlubší závěry, měly by dle našeho názoru být nejprve ověřeny některou z metod respektujících multikonfigurační charakter elektronových stavů (například MRCI či CASPT2).
2. Pokud lze předpokládat vliv rozpouštědla na popisovanou vlastnost molekuly, měli bychom jeho vliv zahrnout přinejmenším pomocí modelu polarizovaného kontinua. Někdy se ovšem může ukázat, že implicitní solvent neposkytuje dostatečně dobrý popis. V takových případech je nutné explicitní zahrnutí často i nezanedbatelného množství molekul rozpouštědla do výpočtu.

5 Závěr

V této práci se zabýváme vybranými vlastnostmi elektronových stavů molekul, které nemají konfiguraci uzavřených slupek. Přestože jejím cílem je především hlubší pochopení chování tohoto typu sloučenin, práce se nezaměřuje na detailní rozbor již známých faktů, ale snaží se přinést nové myšlenky a poznatky podpořené výsledky na úrovni *ab initio* kvantové chemie. Ačkoliv je práce rozdělena do dvou částí, které se zabývají relativně velmi odlišným typem sloučenin, pojítkem mezi oběma částmi jsou molekulární vlastnosti vyplývající přímo z jejich základní elektronové struktury. Mezi tyto vlastnosti patří například jiná než singletová multiplicita základního elektronového stavu, multikonfigurační charakter elektronových stavů, stavy blížící se degeneraci se stavem základním či mechanismy chemických reakcí ovlivněné více než jedním elektronovým stavem.

V první části práce prezentujeme naše výsledky v oblasti převážně organické chemie zabývající se biradikály. Zde se zaměřujeme na dvě zajímavé vlastnosti související s jejich elektronovou strukturou - vliv těžkého atomu na velikost spin-orbitální vazby a vliv porušení parity na štěpení složek nejnižšího tripletu. V prvním projektu této části ukazujeme, že doposud ojediněle pozorovaného jevu, inverzního vlivu těžkého atomu na spin-orbitální vazbu, by mohlo být v methylkarbenech možné dosáhnout pouhou změnou kvality substituentu. Ukazujeme, že na rozdíl od brommethylkarbenu, jehož bromový substituent se zdá být nositelem normálního vlivu těžkého atomu, protože po jeho substituci dochází ke zvýšení spin-orbitální vazby, substituce GeH_3 skupinou vede u methylkarbenu ke snížení velikosti spin-orbitální vazby, tedy k inverznímu vlivu těžkého atomu. Tento efekt, způsobený substitucí germylovou skupinou, má v první řadě za následek snížení pravděpodobnosti nezářivého spinově zakázaného S_0/T_1 přechodu. Naše výpočty dále naznačují, že by obdobným způsobem mohlo docházet i ke snížení intenzity zářivého S_0/T_1 přechodu. Příčinou kvalitativně rozdílného vlivu bromového a germylového substituentu je jejich odlišná elektronová struktura, především absence volných elektronových párů u GeH_3 skupiny. Rozklady maticových prvků dále ukazují, že příspěvky ke spin-orbitální vazbě pocházejí u obou substituentů především z interakcí p orbitalů. Naše výsledky naznačují, že je vliv těžkého atomu ve studovaných molekulách velmi dobře aditivní a tudíž lze dosáhnout jeho výrazného zesílení vícenásobnou substitucí. U některých námi navržených molekul, karbenů či silylenů, tak lze dosáhnout snížení velikosti spin-orbitální vazby až na zlomek její hodnoty pro nesubstituovanou molekulu. Takto velké snížení velikosti spin-orbitální vazby by vedlo ke snížení pravděpodobnosti spinově zakázaného přechodu až o jeden či více řádů.

V druhém projektu naznačujeme způsob, jakým by bylo možné měřit vliv porušení symetrie parity, které má za následek odlišné vlastnosti enantiomerů, na posunech elek-

tronových energií složek nejnižšího tripletu u chirálních biradikálů. V našem přístupu plně těžíme z faktu, že elektronové přechody mezi složkami tripletu, u nichž je vliv porušení parity o 2 až 3 řády větší než u přechodů vibračních, spadají do infračervené části spektra, která je pro měření efektů způsobených slabou interakcí příhodná. Ze studovaných molekul se jako nejlepší kandidáti pro měření jeví sloučeniny založené na těžších analozích aminonitreniového kationtu, především molekuly založené na fragmentu –GaH–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi<. U těchto molekul je nejen vysoká šance, že budou mít tripletový základní stav, ale hlavně u nich dochází vlivem porušení parity k rozštěpení hodnoty parametru D nejnižšího tripletu zhruba 10000 Hz. Výsledky dále podporují náš předpoklad, že vliv porušení parity na štěpení v nulovém poli tripletu T_1 bude dominantně určen jeho interakcemi s blízko ležícím singletem S_0, který je pro snadno předvídatelné posuny energií složek tripletu v jednotlivých enantiomerech klíčový. V neposlední řadě v této práci diskutujeme, jakým způsobem lze vliv porušení parity maximalizovat výběrem vhodné konformace –GaH–$\ddot{\text{B}}\text{i}^{\oplus}$–Bi< fragmentu, a ukazujeme několik navržených struktur, u kterých by vliv porušení parity mohl dosahovat kýžené velikosti.

Druhá část práce shrnuje výsledky našeho bádání na poli chemie sloučenin přechodných kovů. Zde se zabýváme spektroskopickými vlastnostmi modelů katalytického centra metaloenzymu „multicopper oxidázy“ a vlastnostmi nejnižších elektronových stavů komplexů ruthenia a osmia. V prvním projektu této části ukazujeme, jakým způsobem mohou *ab initio* výpočty respektující multikonfigurační charakter elektronových stavů pomáhat při rozhodování mezi jednotlivými kandidáty na meziprodukty katalytického cyklu enzymatických reakcí. Přinášíme výsledky MS-CASPT2 výpočtů nejnižších elektronových stavů pro modelové systémy reprezentující uspořádání aktivního centra metaloenzymu „multicopper oxidázy“ pro několik navržených meziproduktů jeho katalytického cyklu, které slouží k přímé konfrontaci s experimentálními daty. Použitá metodika předpovídá multiplicitu základního stavu ve shodě s experimentem pro všechny zkoumané struktury (navržené struktury meziproduktů a dva komplexy s velmi podobným strukturním motivem) a poukazuje na nutnost použití multikonfiguračních metod pro správný popis elektronových stavů molekul tohoto typu. Naše výsledky napovídají, že NI_C je lepším kandidátem na skutečnou strukturu nativního intermediátu, a podporují tím výsledky dřívějších experimentálních i teoretických prací. Dále naše výpočty uvádějí na pravou míru QM/MM předpověď multiplicity základního stavu PI_C strukturního motivu a přinášejí tak odpovědi na některé doposud otevřené otázky.

Poslední projekty zahrnuté v práci se zabývají oktaedrickými komplexy dvojmocného a trojmocného ruthenia a osmia. Zde v první řadě ukazujeme, jakým způsobem ovlivňuje spin-orbitální vazba hodnoty jejich redoxních potenciálů. Obdobně jako v případě

biradikálů vycházíme z předpokladu, že klíčovou roli hraje několik málo nejnižších stavů, v tomto případě 3 blízko sebe ležící dublety trojmocných forem, mezi nimiž je silná spin-orbitální interakce. Ukazujeme, že takové uspořádání elektronových stavů vede ke stabilizaci nejnižšího dubletu, která má za následek systematické snížení velikosti redoxního potenciálu. Toto snížení činí u komplexů lehčího ruthenia obvykle méně než 100 mV, v případě těžšího osmia ovšem dosahuje v závislosti na typu ligandů hodnot až 400 mV. Předpovězené hodnoty redoxního potenciálu jsou po zahrnutí spin-orbitální vazby ve výrazně lepším souladu s hodnotami experimentálními a zahrnutí relativistických efektů se proto především u komplexů nejtěžších přechodných kovů zdá být pro jejich přesné předpovědi nutností. Dále ukazujeme, že přestože mají vyšší excitované stavy prostřednictvím spin-orbitální vazby výrazný vliv na energie nejnižších stavů, jejich vliv se pro redukované a oxidované formy komplexů téměř přesně kompenzuje a hodnoty redoxního potenciálu jsou vlivem vyšších stavů ovlivněny jen velmi málo.

V neposlední řadě přinášíme zajímavou předpověď pro $[RuCl_6]^{4-}$ komplex. Tento komplex by podle DFT i MRCI výpočtů měl mít v prostředí s nižší dielektrickou konstantou vysokospinový, kvintetový, základní stav, na rozdíl od vodného prostředí, kde je jeho základním stavem singlet. Díky tomu by změna dielektrické konstanty prostředí, například změna rozpouštědla, mohla vést ke změně jeho elektrických a magnetických vlastností a komplex by mohl být příkladem látek s takzvaně solvatochromickými a solvatomagnetickými vlastnostmi.

V závěru každého projektu se navíc snažíme přinést několik prakticky zaměřených poznatků, ke kterým jsme došli v průběhu naší práce. Tyto poznatky by mohly být užitečné například pro čtenáře začínající s danou tématikou.

6 Reference

[1] Moss, R. A.; Platz, M. S.; Jones Jr., M., Eds. *Reactive Intermediate Chemistry.* John Wiley & Sons, New York, 2004.

[2] Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules.* VCH Publishers, New York, 1995.

[3] Bertrand, G. in *Reactive Intermediate Chemistry*, Moss, R. A.; Platz, M. S.; Jones Jr., M., Eds. John Wiley & Sons, New York, 2004, pp. 329–373.

[4] Vignolle, J.; Cattoën, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3333–3384.

[5] Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3479–3511.

[6] Modarelli, D. A.; Platz, M. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 470–475.

[7] Doering, W. von E.; Buttery, R. G.; Laughlin, R. G.; Chaudhuri, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 3224–3224.

[8] Turro, N. J.; Cha, Y.; Gould, I. R.; Padwa, A.; Gasdaska, J. R.; Tomas, M. *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 4415–4417.

[9] Padwa, A.; Rosenthal, R. J.; Dent, W.; Filho, P.; Turro, N. J.; Hrovat, D. A.; Gould, I. R. *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 3174–3180.

[10] Salem, L.; Rowland, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1972**, *11*, 92–111.

[11] Michl, J. *Mol. Photochem.*, **1972**, *4*, 257–286.

[12] Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3568–3579.

[13] Andreini, C.; Bertini, I.; Rosato, A. *Bioinformatics*, **2004**, *20*, 1373–1380.

[14] Messerschmidt, A.; Huber, R.; Wieghardt, K.; Poulos, T., Eds. *Handbook of Metalloproteins.* John Wiley & Sons, New York, 2001.

[15] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry 4th ed.* John Wiley & Sons, New York, 1980.

[16] Schrödinger, E. *Phys. Rev.*, **1926**, *28*, 1049–1070.

[17] Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **1927**, *84*, 457–484.

[18] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1928**, *24*, 89–110.

[19] Fock, V. *Z. Phys.*, **1930**, *61*, 126–148.

[20] Fock, V. *Z. Phys.*, **1930**, *62*, 795–805.

[21] Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.*, **1980**, *48*, 157–173.

[22] Siegbahn, P. E. M.; Almlöf, J.; Heiberg, A.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 2384–2396.

[23] Roos, B. O. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **1980**, *14*, 175–189.

[24] Siegbahn, P. E. M.; A., H.; Roos, B. O.; Levy, B. *Phys. Scr.*, **1980**, *21*, 323–327.

[25] Olsen, J.; Roos, B. O.; Jørgensen, P.; Jensen, H. J. A. *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 2185–2192.

[26] Malmqvist, P.-Å.; Rendell, A.; Roos, B. O. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5477–5482.

[27] Davidson, E. R. *J. Comput. Phys.*, **1975**, *17*, 87–94.

[28] Grein, F.; Chang, T. C. *Chem. Phys. Lett.*, **1971**, *12*, 44–48.

[29] Grein, F.; Banerjee, A. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **1975**, *9*, 147–154.

[30] Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Comp. Mat. Sci.*, **2003**, *28*, 222–239.

[31] Neese, F.; Petrenko, T.; Ganyushin, D.; Olbrich, G. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 288–327.

[32] Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Theor. Chim. Acta*, **1974**, *35*, 33–58.

[33] Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Theor. Chim. Acta*, **1975**, *39*, 217–228.

[34] Buenker, R. J.; Krebs, S. in *Recent Advances in Multireference Methods*, Hirao, K., Ed. World Scientific, Singapore, 1999, pp. 1–29.

[35] Neese, F. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 9428–9443.

[36] Neese, F. ORCA: An ab Initio, DFT, and Semiempirical SCF-MO Package, University of Bonn, Bonn, Germany, 2007.

[37] Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5483–5488.

[38] Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 1218–1226.

[39] Forsberg, N.; Malmqvist, P.-Å. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *274*, 196–204.

[40] Finley, J.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *288*, 299–306.

[41] Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc. A*, **1928**, *117*, 610–624.

[42] Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc. A*, **1928**, *118*, 351–361.

[43] Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys. (N.Y.)*, **1974**, *82*, 89–155.

[44] Hess, B. A. *Phys. Rev. A*, **1986**, *33*, 3742–3748.

[45] Jansen, G.; Hess, B. A. *Phys. Rev. A*, **1989**, *39*, 6016–6017.

[46] Kývala, M. SOSS program pro výpočty relativistických efektů a vlivu porušení parity v molekulách, zatím nepublikováno.

[47] Kývala, M. DKH2 operátory spin-orbitální vazby a porušení parity, zatím nepublikováno.

[48] Vahtras, O.; Engström, M.; Schimmelpfennig, B. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *351*, 424–430.

[49] Hess, B. A.; Marian, C. M.; Wahlgren, U.; Gropen, O. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *251*, 365–371.

[50] Christiansen, O.; Gauss, J.; Schimmelpfennig, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 965–971.

[51] Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. NBO 5.0 program, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001.

[52] Kramers, H. A. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **1930**, *33*, 959–972.

[53] Hegstrom, R. A.; Rein, D. W.; Sandars, P. G. H. *J. Chem. Phys.*, **1980**, *73*, 2329–2341.

[54] Misetich, A. A.; Buch, T. *J. Chem. Phys.*, **1964**, *41*, 2524–2529.

[55] Turro, N. J.; Kavarnos, G.; Fung, V.; Lyons Jr., A. L.; Cole Jr., T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1392–1394.

[56] Solov'ev, K. N.; Borisevich, E. A. *Usp. Fiz. Nauk*, **2005**, *175*, 247–270.

[57] Pohland, A.; Yang, G. C. *J. Agric. Food Chem.*, **1972**, *20*, 1093–1099.

[58] Khasawnen, L. M.; Winefordner, G. D. *Talanta*, **1988**, *35*, 267–270.

[59] Gastilovich, E. A.; Serov, S. A.; Korol'kova, N. V.; Klimenko, V. G. *Opt. Spectrosc.*, **2000**, *88*, 313–315.

[60] Gastilovich, E. A.; Serov, S. A.; Korol'kova, N. V.; Klimenko, V. G. *J. Mol. Struct.*, **2000**, *553*, 243–253.

[61] Gastilovich, E. A.; Klimenko, V. G.; Korol'kova, N. V.; Nurmukhametov, R. N. *Opt. Spectrosc.*, **2008**, *105*, 489–495.

[62] Fisher, J. J.; Michl, J. nepublikovaná data.

[63] Havlas, Z.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5606–5607.

[64] Sohlberg, K.; Yarkony, D. R. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 9520–9524.

[65] Sohlberg, K.; Yarkony, D. R. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 3166–3173.

[66] Sohlberg, K.; Yarkony, D. R. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 3070–3076.

[67] Matsika, S.; Pitzer, R. M. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 1652–1656.

[68] Pellow, R.; Vala, M. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 5612–5621.

[69] Zeringue, K.; Shakhsemampour, J.; Rivoal, J. C.; Vala, M. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *78*, 2231–2239.

[70] Vala, M.; Zeringue, K.; Shakhsemampour, J.; Rivoal, J. C.; Pyzalski, R. *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 2401–2406.

[71] Armstrong, S.; Grinter, R.; McCombie, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1981**, *77*, 123–133.

[72] Gruen, D. M.; Gaudioso, S. L.; McBeth, R. L.; Lerner, J. L. *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 89–99.

[73] Collingwood, J. C.; Day, P.; Denning, R. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1973**, *69*, 591–607.

[74] Atanasov, M.; Rauzy, C.; Baettig, P.; Daul, C. A. *Int. J. Quantum Chem.*, **2005**, *102*, 119–131.

[75] Parrot, R.; Boulanger, D. *Phys. Status Solidi B*, **1997**, *201*, 405–412.

[76] Boulanger, D.; Parrot, R.; Cherfi, Z. *Phys. Rev. B*, **2004**, *70*, 075209.

[77] Fisher, J. J.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 583–584.

[78] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *162*, 165–169.

[79] Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098–3100.

[80] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785–789.

[81] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648–5652.

[82] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 11623–11627.

[83] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 2571–2577.

[84] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297–3305.

[85] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 6575–6579.

[86] Widmark, P.-O.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta*, **1990**, *77*, 291–306.

[87] Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1007–1023.

[88] Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 7667–7676.

[89] Lee, T. D.; Yang, C. N. *Phys. Rev.*, **1956**, *104*, 254–258.

[90] Wu, C. S.; Ambler, E.; Hayward, R. W.; Hoppes, D. D.; Hudson, R. P. *Phys. Rev.*, **1957**, *105*, 1413–1415.

[91] Garwin, R. L.; Lederman, L. M.; Weinrich, M. *Phys. Rev.*, **1957**, *105*, 1415–1417.

[92] Barkov, L. M.; Zolotorev, M. S. *Sov. Phys.–JETP*, **1980**, *52*, 360–369.

[93] Meekhof, D. M.; Vetter, P.; Majumder, P. K.; Lamoreaux, S. K.; Fortson, E. N. *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, *71*, 3442–3445.

[94] Edwards, J. N. H.; Phipp, S. J.; Baird, P. E. G.; Nakayama, S. *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *74*, 2654–2657.

[95] Vetter, P.; Meekhof, D. M.; Majumder, P. K.; Lamoreaux, S. K.; Fortson, E. N. *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *74*, 2658–2661.

[96] Laerdahl, J. K.; Schwerdtfeger, P. *Phys. Rev. A*, **1999**, *60*, 4439–4453.

[97] Berger, R.; Quack, M. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 3148–3158.

[98] Quack, M.; Stohner, J. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, 3807–3810.

[99] Laerdahl, J. K.; Schwerdtfeger, P.; Quiney, H. M. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, 3811–3814.

[100] Schwerdtfeger, P.; Laerdahl, J. K.; Chardonnet, C. *Phys. Rev. A*, **2002**, *65*, 042508.

[101] Schwerdtfeger, P.; Gierlich, J.; Bollwein, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1293–1296.

[102] Faglioni, F.; Lazzeretti, P. *Phys. Rev. A*, **2003**, *67*, 032101.

[103] Schwerdtfeger, P.; Bast, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1652–1653.

[104] Berger, R.; van Wüllen, C. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 134316.

[105] Laerdahl, J. K.; Wesendrup, R.; Schwerdtfeger, P. *ChemPhysChem*, **2000**, *1*, 60–62.

[106] Holzwarth, R.; Udem, T.; Hänsch, T. W.; Knight, J. C.; Wadsworth, W. J.; Russell, P. S. J. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, 2264–2267.

[107] Shelkovnikov, A.; Grain, C.; Nguyen, C.; Butcher, R. J.; Amy-Klein, A.; Chardonnet, C. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **2001**, *73*, 93–98.

[108] Crassous, J.; Monier, F.; Dutasta, J.-P.; Ziskind, M.; Daussy, C.; Grain, C.; Chardonnet, C. *ChemPhysChem*, **2003**, *4*, 541–548.

[109] Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 11099–11112.

[110] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken,

V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03. Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.

[111] Xu, F. *Biochemistry*, **1996**, *35*, 7608–7614.

[112] Davies, G. J.; Ducros, V. in *Handbook of Metalloproteins*, Messerschmidt, A.; Huber, R.; Wieghardt, K.; Poulos, T., Eds. John Wiley & Sons, New York, 2001, pp. 1359–1368.

[113] Malkin, R.; Malmström, B. G. *Adv. Enzymol.*, **1970**, *33*, 177–243.

[114] Crichton, R. R.; Pierre, J.-L. *BioMetals*, **2001**, *14*, 99–112.

[115] de Silva, D. M.; Askwith, C. C.; Eide, D.; Kaplan, J. *J. Biol. Chem.*, **1995**, *270*, 1098–1101.

[116] Outten, F. W.; Huffman, D. L.; Hale, J. A.; O'Halloran, T. V. *J. Biol. Chem.*, **2001**, *276*, 30670–30677.

[117] Messerschmidt, A. in *Multicopper oxidases*, Messerschmidt, A., Ed. World Scientific, Singapore, 1997, pp. 23–80.

[118] Solomon, E. I.; Sundaram, U. M.; Machonkin, T. E. *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2563–2605.

[119] Shin, W.; Sundaram, U. M.; Cole, J. L.; Zhang, H. H.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3202–3215.

[120] Lee, S.-K.; George, S. D.; Antholine, W. E.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6180–6193.

[121] Rulíšek, L.; Solomon, E. I.; Ryde, U. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5612–5628.

[122] Yoon, J.; Mirica, L. M.; Stack, T. D. P.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13680–13693.

[123] Pierloot, K.; Dumez, B.; Widmark, P.-O.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta*, **1995**, *90*, 87–114.

[124] Solomon, E. I.; Chen, P. I.; Metz, M.; Lee, S.-K.; Palmer, A. E. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4570–4590.

[125] Yoon, J.; Mirica, L. M.; Stack, T. D. P.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12586–12595.

[126] Mirica, L. M.; Stack, T. D. P. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2131–2133.

[127] Yoon, J.; Solomon, E. I. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8076–8086.

[128] Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098–3100.

[129] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822–8824.

[130] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 650–654.

[131] Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.*, **1983**, *4*, 294–301.

[132] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5829–5835.

[133] Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab initio molecular orbital theory.* John Wiley & Sons, New York, 1986.

[134] Noodleman, L.; Norman Jr., J. G. *J. Chem. Phys.*, **1979**, *70*, 4903–4906.

[135] Noodleman, L. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 5737–5743.

[136] Schmidt am Bush, M.; Knapp, E. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15730–15737.

[137] Kettle, L. J.; Bates, S. P.; Mount, A. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 195–201.

[138] Patterson, E. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2025–2031.

[139] Li, J.; Fisher, C. L.; Chen, J. L.; Bashford, D.; Noodleman, L. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4694–4702.

[140] Baik, M.-H.; Friesner, R. A. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 7407–7412.

[141] Moens, J.; Roos, G.; Jaque, P.; De Proft, F.; Geerlings, P. *Chem.—Eur. J.*, **2007**, *13*, 9331–9343.

[142] Rulíšek, L.; Havlas, Z. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 149–157.

[143] Gilson, H. S. R.; Krauss, M. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 6525–6532.

[144] Elias, B.; Kirsch-De Mesmaeker, A. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1627–1641.

[145] Xu, L.-C.; Shi, S.; Li, J.; Liao, S.-Y.; Zheng, K.-C.; Ji, L.-N. *Dalton Trans.*, **2008**, 291–301.

[146] Vrábel, M.; Hocek, M.; Havran, L.; Fojta, M.; Votruba, I.; Klepetářová, B.; Pohl, R.; Rulíšek, L.; Zendlová, L.; Hobza, P.; Shih, I.; Mabery, E.; Mackman, R. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1752–1769.

[147] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865–3868.

[148] Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *240*, 283–290.

[149] Eichkorn, K.; Weigen, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chim. Acta*, **1997**, *97*, 119–124.

[150] Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. Roy. Soc.*, **1937**, *161*, 220–235.

[151] Delgadillo, A.; Arias, M.; Leiva, A. M.; Loeb, B.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5721–5723.

[152] Marton, A.; Clark, C. C.; Srinivasan, R.; Freundlich, R. E.; Sarjeant, A. A. N.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 362–369.

[153] Nemykin, V. N.; Makarova, E. A.; Grosland, J. O.; Hadt, R. G.; Koposov, A. Y. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 9591–9601.

[154] Ward, M. D. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 3128–3141.

[155] Sato, Y.; Ohkoshi, S.-I.; Arai, K.-I.; Tozawa, M.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14590–14595.

[156] Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, *52*, 997–1000.

[157] Gross, E. K. U.; Kohn, W. *Adv. Quantum Chem.*, **1990**, *21*, 255–291.

[158] Casida, M. E. in *Recent Advances in Density Functional Methods*, Chong, D. P., Ed. World Scientific, Singapore, 1995, pp. 155–192.

[159] Gross, E. K. U.; Dobson, J. F.; Petersilka, M. *Top. Curr. Chem.*, **1996**, *181*, 81–172.

[160] Klamt, A.; Schuurmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, 799–805.

[161] Schäfer, A.; Klamt, A.; Sattel, D.; Lohrenz, J. C. W.; Eckert, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 2187–2193.

7 Přílohy

Seznam přiložených publikací:

ČLÁNEK I:

Chalupský, J.; Neese, F.; Solomon, E. I.; Ryde, U.; Rulíšek, L.: „Multireference Ab Initio Calculations on Reaction Intermediates of the Multicopper Oxidases“ *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 11051–11059.

ČLÁNEK II:

Srnec, M.; Chalupský, J.; Fojta, M.; Zendlová, L.; Havran, L.; Hocek, M.; Kývala, M.; Rulíšek, L.: „Effect of Spin–Orbit Coupling on Reduction Potentials of Octahedral Ruthenium(II/III) and Osmium(II/III) Complexes“ *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10947–10954.

ČLÁNEK III:

Srnec, M.; Chalupský, J.; Rulíšek, L.: „Are Octahedral Ruthenium(II/III) and Osmium(II/III) Complexes Always Low-Spin?“ *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2008**, *73*, 1231–1244.

ČLÁNEK I

Inorg. Chem. **2006**, *45*, 11051−11059

Multireference Ab Initio Calculations on Reaction Intermediates of the Multicopper Oxidases

Jakub Chalupský,[†] Frank Neese,[‡] Edward I. Solomon,[§] Ulf Ryde,[||] and Lubomír Rulíšek*[,†]

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, and Gilead Sciences Research Center at IOCB, Flemingovo nam. 2, 166 10 Praha 6, Czech Republic, Department of Theoretical Chemistry, Lund University, Chemical Center, P.O. Box 124, S-221 00 Lund, Sweden, Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California 94305, and Institut für Pysikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Wegelerstrasse 12, D-53115 Bonn, Germany

Received October 12, 2006

The multicopper oxidases (MCOs) couple the four-electron reduction of dioxygen to water with four one-electron oxidations of various substrates. Extensive spectroscopic studies have identified several intermediates in the MCO catalytic cycle, but they have not been able to settle the structures of three of the intermediates, viz. the native intermediate (NI), the peroxy intermediate (PI), and the peroxy adduct (PA). The suggested structures have been further refined and characterized by quantum mechanical/molecular mechanical (QM/MM) calculations. In this paper, we try to establish a direct link between theory and experiment, by calculating spectroscopic parameters for these intermediates using multireference wave functions from the multistate CASPT2 and MRDDCI2 methods. Thereby, we have been able to reproduce low-spin ground states ($S = 0$ or $S = 1/2$) for all the MCO intermediates, as well as a low-lying ($\sim$150 cm^{-1}) doublet state and a doublet–quartet energy gap of $\sim$780 cm^{-1} for the NI. Moreover, we reproduce the zero-field splitting ($\sim$70 cm^{-1}) of the ground ^{2}E state in a D_3 symmetric hydroxy-bridged trinuclear Cu(II) model of the NI and obtain a quantitatively correct quartet–doublet splitting (164 cm^{-1}) for a μ_3-oxo-bridged trinuclear Cu(II) cluster. All results support the suggestion that the NI has an O^{2-} atom in the center of the trinuclear cluster, whereas both the PI and PA have an O_2^{2-} ion in the center of the cluster, in agreement with the QM/MM results and spectroscopic measurements.

1. Introduction

The multicopper oxidases (MCO) couple four one-electron oxidations of a substrate with the four-electron reduction of molecular oxygen to water:[1,2]

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \xrightarrow[4Cu^{2+}]{} 2H_2O \qquad (1)$$

The most studied members of this family are laccase (Lc),[3,4] ascorbate oxidase (AO),[5] ceruloplasmin (Cp),[6] Fet3p (along with Cp exhibiting ferroxidase activity),[7] and CueO (part of the copper regulation system).[8]

All known MCOs contain at least four copper ions, denoted according to their spectroscopic characteristics as type 1 (T1), type 2 (T2), and type 3 (T3). The type 1 copper ion (Cu1) is located at the substrate-binding site and is coordinated to one cysteine (Cys) and two histidine (His) residues. In most structures, it also binds to a fourth weak axial ligand, typically methionine. It exhibits a strong absorption band around 600 nm arising from a $S_{Cys} \rightarrow Cu^{II}$ charge-transfer excitation, which gives rise to the intense blue

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: rulisek@uochb.cas.cz. Phone (fax): +420-220-183-263(299).
[†] Academy of Sciences of the Czech Republic.
[‡] Bonn University.
[§] Stanford University.
[||] Lund University.

(1) Messerschmidt, A. In *Multicopper oxidases*; Messerschmidt, A., Ed.; World Scientific: Singapore, River Edge, NJ, 1997; pp 23−80.
(2) Solomon, E. I.; Sundaram, U. M.; Machonkin, T. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563−2605.
(3) Xu, F. *Biochemistry* **1996**, *35*, 7608−7614.
(4) Davies, G. J.; Ducros, V. In *Handbook of Metalloproteins*; Messerschmidt, A., Huber, R., Wieghardt, K., Poulos, T, Eds.; Wiley: New York, 2001; pp 1359−1368.
(5) Malkin, R.; Malmström, B. G. *Adv. Enzymol.* **1970**, *33*, 177−243.
(6) Crichton, R. R.; Pierre, J.-L. *BioMetals* **2001**, *14*, 99−112.
(7) de Silva, D. M.; Askwith, C. C.; Eide, D.; Kaplan, J. *J. Biol. Chem.* **1995**, *270*, 1098−1101.
(8) Outten, F. W.; Huffman, D. L.; Hale, J. A.; O'Halloran, T. V. *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 30670−30677.

10.1021/ic0619512 CCC: $33.50 © 2006 American Chemical Society
Published on Web 12/06/2006

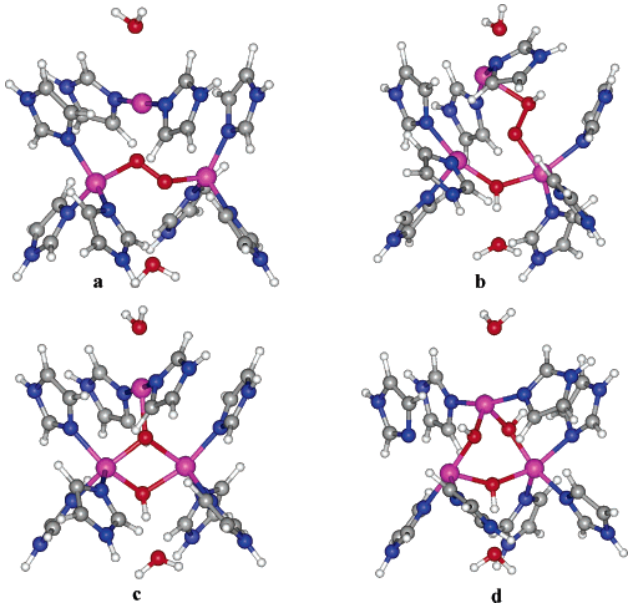


Figure 1. Structural models of the peroxy (PI) and native (NI) intermediates as suggested by spectroscopic measurements and QM/MM calculations: (a) PI_C; (b) PI_S; (c) NI_C; (d) NI_S.[12,14,21]

color of the copper oxidases. The type 2 copper ion (Cu2) is located at one vertex of a trinuclear copper cluster (cf. Figure 1). It is bound to two His residues from the protein and to a solvent molecule, which is OH^-.[9] The two T3 copper ions have three His ligands each and are bridged by a solvent molecule in the oxidized state. They form an antiferromagnetically coupled pair and show a characteristic 330 nm absorption band arising from an $OH^- \rightarrow Cu^{II}$ charge-transfer transition.[10] The four electrons necessary for the reduction of dioxygen are shuttled from Cu1 to the trinuclear cluster, where the reduction of O_2 takes place. The two sites are connected by a His−Cys−His peptide link (where Cys is a ligand of Cu1 and each of the two His residues is bound to one of the two T3 copper ions), which span a Cu−Cu distance of ∼13 Å.

Detailed mechanistic information has been provided by a number of spectroscopic techniques.[11−16] Specifically, two intermediates—peroxy intermediate (PI[11]) and native intermediate (NI[14])—have been observed. PI has been best characterized as the peroxide moiety bound in the trinuclear $(Cu^I)(Cu^{II})_2$ T2−T3 copper (i.e., two electrons have been transferred from the copper ions in the fully reduced state

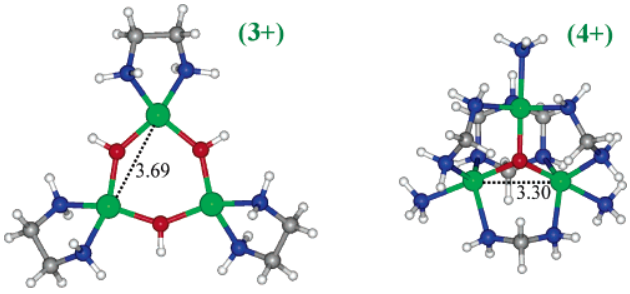


Figure 2. Structures of the TrisOH and the μ_3-O complexes, models of the NI_S and NI_C binding modes of the native intermediate. Experimental spectra have recently been reported for these two models.[17,19,20] The TrisOH complex actually contained six *tert*-butyl groups (one on each nitrogen atoms), but these have been truncated to hydrogens in our model. The net charges of the complexes are +3 and +4, respectively.

to incoming dioxygen molecule). It has an $S = 0$ ground state. Further, the NI has been shown to be a four-electron-reduced hydroxide product of the O−O bond cleavage, bound to a fully oxidized trinuclear cluster.[14] It has a total spin of 1/2 and shows electronic coupling over all three copper ions in the trinuclear cluster. The NI decays to the resting oxidized state, but this process is so slow that it is believed that it is the NI, and not the oxidized resting state, that is the catalytically relevant fully oxidized form of the enzyme.[14]

For both NI and PI, two different structural models are compatible with the spectroscopic studies. One suggestion of the PI has O_2^{2-} bound in the center of the trinuclear cluster, with one oxygen atom coordinated to Cu2 and the other binding between the two T3 Cu ions (PI_C; Figure 1a). The other alternative has a HO_2^- ion at the periphery of the trinuclear cluster, with the unprotonated oxygen atom bridging between Cu2 and one of the two T3 Cu ions (PI_S; Figure 1b). Likewise, one possible model for the NI contains an O^{2-} ion in the center of the trinuclear cluster, coordinating to all three Cu ions (NI_C; Figure 1c). The other alternative has three OH^- ions (two from a complete reduction of O_2), each bridging two of the Cu ions in the trinuclear cluster (NI_S; Figure 1d).

Therefore, two possible inorganic models of the NI have been synthesized and studied experimentally, a 3-fold D_3-symmetric trinuclear tris(μ-hydroxy)tricopper(II) cluster (TrisOH) and a C_3-symmetric μ_3-oxo-bridged trinuclear Cu(II) model (μ_3O), depicted in Figure 2.[17−20]

Comparative variable-temperature, variable-field MCD studies indicated that the latter structure is the best model of the native intermediate.[20]

Recently, a detailed QM/MM (combined quantum mechanics and molecular mechanics) study was published, based on the crystal structure of CueO at 1.4 Å resolution.[21] In this, all the four structural alternatives of the NI and PI could be obtained (Figure 1), but the energies indicated that PI is most stable with the peroxide in the center of the cluster

(9) Quintanar, L.; Yoon, J.; Aznar, C. P.; Palmer, A. E.; Andersson, K. K.; Britt, R. D.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13832−13845.
(10) Spira-Solomon, D. J.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6421−6432.
(11) Shin, W.; Sundaram, U. M.; Cole, J. L.; Zhang, H. H.; Hedman, B; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3202−3215.
(12) Palmer, A. E.; Lee, S.-K.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6591−6599.
(13) Palmer, A. E.; Quintanar, L.; Severance, S.; Wang, T.-P.; Kosman, D. J.; Solomon, E. I. *Biochemistry* **2002**, *41*, 6438−6448.
(14) Lee, S.-K.; George, S. D.; Antholine, W. E.; Hedman, B; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6180−6193.
(15) Torres, J.; Svistunenko, D.; Karlsson, B.; Cooper, C. E.; Wilson, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 963−967.
(16) Solomon, E. I.; Chen, P. I.; Metz, M.; Lee, S.-K.; Palmer, A. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4570−4590.
(17) Yoon, J.; Mirica, L. M.; Stack, T. D. P.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12586−12595.
(18) Mirica, L. M.; Stack, T. D. P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2131−2133.
(19) Yoon, J.; Solomon, E. I. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8076−8086.
(20) Yoon, J.; Mirica, L. M.; Stack, T. D. P.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13680−13693.
(21) Rulíšek, L.; Solomon, E. I.; Ryde, U. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5612−5628.

(PI_C; Figure 1a). Likewise, the NI most likely corresponds to the μ_3-oxo-bridged structure (NI_C), depicted in Figure 1c.

In summary, the combination of spectroscopic techniques and QM/MM calculations has led to a structural characterization of the intermediates in the reaction cycle of MCO. Despite all these achievements, some uncertainty still remains concerning the details of the reaction mechanism of O_2 reduction in MCOs. First, the spectroscopic data provide detailed insight into the electronic structures of the intermediates and these should be correlated to the calculations. Second, DFT methods were used for the description of the quantum system in the QM/MM study. This is the method of choice for model bioinorganic systems comprising up to ~200 atoms, but it suffers from known deficiencies, such as a less accurate treatment of spin states with a multireference character and the overestimation of the electron delocalization, especially for mixed-valence states.[22,23] This may lead to errors of ~25 kJ·mol^{-1} in spin states splitting energies.[24] Also, since many low-spin states are broken-symmetry solutions with the eigenvalue of $\hat{S}^2$ deviating significantly from what is expected for the pure spin states, the use of spin projection techniques is a necessary to obtain physically correct properties. Thus, the triplet state ($S = 1$) was predicted to be lower in energy than singlet state ($S = 0$) for the most plausible model of the PI (formally in the $Cu^ICu^{II}_2$ oxidation state), in contrast to experiments,[11] which has been the major problem in the otherwise unambiguous structural assignment.[21]

In this study, we attempt to provide a direct link to the experimental results by calculating spectroscopic parameters of the QM/MM protein structures by correlated multireference methods (CASPT2, MRDDCI2) with the inclusion of spin−orbit coupling (SOC). Concomitantly, the methods are carefully tested on the two inorganic Cu_3 models of the NI.[17−20] These calculations have enabled us to characterize the nature of the ground and excited electronic states, to further support the assignment of structures to the observed intermediates, and to discuss the reaction mechanism of the MCOs.

2. Computational Details

Multireference CASPT2/CASSCF and RAS-SI Calculations. All the multireference calculations, i.e., the complete active space self-consistent field (CASSCF),[25] complete active space second-order perturbation theory (CASPT2),[26] and multistate CASPT2 (MS-CASPT2) calculations, were carried out with the MOLCAS 6.0 program suite.[27] Throughout, the ANO-S basis set (contracted as [6s4p3d2f] for Cu, [3s2p1d] for O and N, and [2s] for H) has been used.[28]

The computational protocol consisted of several steps: (i) state-specific calculations of the ground states (singlets for the PI and doublets for the other systems) and the lowest excited states of higher multiplicities (triplets and quartets), followed by CASPT2 calculations; (ii) state-averaged calculations of the first four excited states of both multiplicities for the NI, PI, and PA (an analog of PI with all three Cu's oxidized; vide infra), and the oxidized resting state, followed by MS-CASPT2; (iii) calculations of the spin−orbit coupling (SOC) among all the states calculated in previous step using the RAS-SI (restricted active space−state interactions) program.[29] To improve the accuracy of the spin−orbit state energies, CASPT2 energies were used in the main diagonal of the spin−orbit interaction matrix. These calculations were carried out only for systems for which experimental data are known, in an effort to obtain a direct comparison between theory and experiment.

For all systems, the active space in the CASSCF calculations comprised all d electrons in the occupied d orbitals of the three copper atoms, i.e., 15 orbitals containing 27 or 28 d electrons (depending on the redox state of the copper cluster). Since four of the five d orbitals on each copper atom are essentially doubly occupied, we also tested calculations with three electrons in three active orbitals. This did not lead to any significant difference in the description of the lowest states, so we can conclude that a CASSCF(3,3) calculation is quantitatively sufficient for the description of the low-lying quartet and doublet states that can be obtained within this small active space. However, since the calculations with the larger active space could be done at essentially identical computational cost, all the reported results have been obtained with larger active space. In all CASSCF calculations, a level shift of 1.5 to 4.5 a.u. was used to improve the convergence of the multireference wave function. In the CASPT2 calculations, an imaginary level shift of 0.2 a.u. was used to eliminate intruder states.

MRDDCI2 Calculations. In addition to the CASPT2 calculations, multireference difference dedicated CI calculations with up to two degrees of freedom (MRDDCI2)[30,31] were performed on top of a CASSCF(3,3) reference wave functions. The calculations were carried out with the TZVP basis set on Cu and SV(P) on all other atoms.[32] The MRDDCI2 calculations were of the individually selecting type using a configuration selection threshold of 10^{-7} au. These calculations were done with the ORCA program.[33]

DFT Calculations. Density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) calculations were carried out with the Turbomole 5.7 software.[34] Two functionals have been used: Becke−Perdew86 (BP86),[35] expedited by expanding the Coulomb interactions in an auxiliary basis set, the resolution-of-identity (RI) approximation,[36,37] and Becke's three-parameter hybrid functional B3LYP,[38] as implemented in Turbomole.[39] These calculations

(22) Barone, V.; Bencini, A.; Ciofini, I.; Daul, C. A.; Totti, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8357−8365.
(23) Lundberg, M.; Siegbahn, P. E. M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, Art. No. 224103.
(24) Reiher, M.; Salomon, O.; Hess, B. A. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48−55. Reiher, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6928−6935.
(25) Roos, B. O.; Taylor, P. R. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157−173.
(26) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218−1226.
(27) Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 222−239.
(28) Pierloot, K.; Dumez, B.; Widmark, P.-O.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 87−114.
(29) Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 230−240.
(30) Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9428−9443.
(31) Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33−43.
(32) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571−2577.
(33) Neese, F. *ORCA-An ab initio, Density Functional and Semiempirical program package*, version 2.4; Max-Planck-Insitut für Bioanorganische Chemie: Mülheim an der Ruhr, Germany, 2004.
(34) Treutler, O.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346−354.
(35) (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098−3100. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822−8824.
(36) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283−289.
(37) Eichkorn, K.; Weigen, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119−124.
(38) (a) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785−789. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648−5652. (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623−11627.
(39) Hertwig, R. H.; Koch, W. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 345−351.

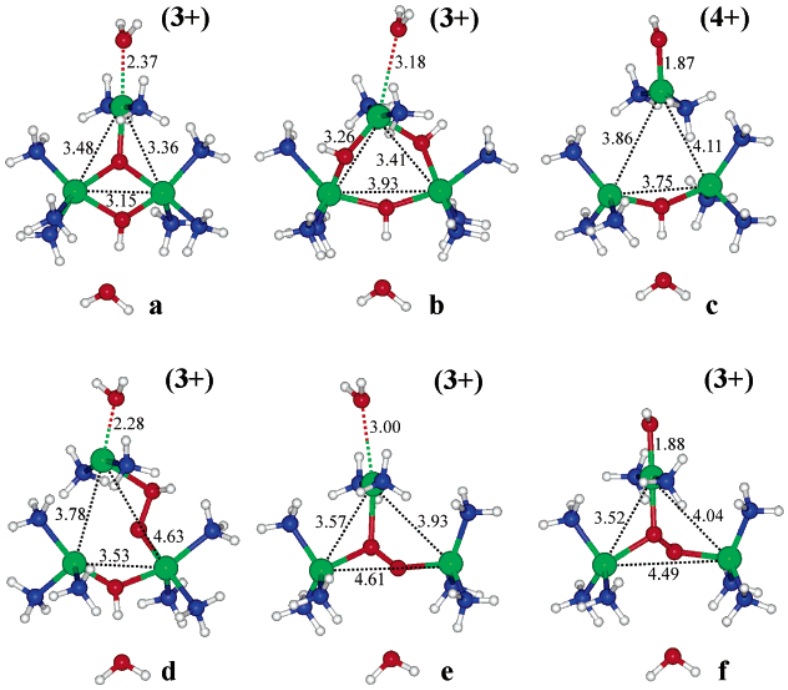


Figure 3. Six models of possible intermediates in the reaction cycle of the MCOs studied in this investigation, the native intermediate in the NI_C (a) and NI_S (b) binding modes, the oxidized resting state (c), the peroxy intermediate in the PI_S (d) and PI_C (e) binding modes, and the noncatalytic peroxy adduct in the PA_C binding mode (f). All distances are in Å. The total charges of the studied complexes are denoted as well.

employed the 6−311+G(2d,2p) basis set[40] on all atoms except Cu, for which the DZP basis set of Schäfer et al. was used, enhanced with s-, p-, d-, and f-type functions with coefficients 0.0155 (s), 0.174 (p), 0.046199 (p), 0.132 (d), 0.39 (f), and 3.55 (f).[41,42] Both ferromagnetically ($S = 3/2$ or 1) and antiferromagnetically coupled states ($S = 1/2$ or 0) were studied.[43] The broken-symmetry approach was employed to obtain the low-spin states.[44]

Model Systems. In this investigation, we have studied the TrisOH and μ_3O model complexes that represent models of the two alternative binding models of the NI and have been studied experimentally (Figure 2).[16−19] In addition, six QM/MM models of MCO intermediates were considered in this study. The latter ones are shown in Figure 3. It can be seen that, in all of them, the histidine side chains were represented by NH_3 ligands (to save computer time in these very time-consuming calculations; the results of these calculations[21] justify this approximation a posteriori). We included two models for the NI (which is in the Cu^{II}_3 redox state), viz. either with O^{2-} in the center of the cluster and OH^- as a bridging ligand (NI_C, Figure 3a) or with three OH^- ligands bridging each of three Cu−Cu pairs (NI_S, Figure 3b). Both models have water as the Cu2 ligand. In addition, the consensus model of the resting oxidized state (Ox, Figure 3c, also in the Cu^{II}_3 state) was considered, with OH^- both as the Cu2 and bridging ligand. Two models were tested for the PI, viz. either with O_2^{2-} binding in the center of the trinuclear cluster (PI_C, Figure 3e) or with HO_2^- binding on the side between Cu2 and one T3 copper ion (PI_S, Figure 3d). Both models have a water ligand on Cu2 and the PI_S model has also a bridging OH^- ligand between the two T3 ions. These intermediates are in the formal $Cu^ICu^{II}_2$ redox state. Finally, a model similar to the PI_C was also used for the peroxy adduct (PA, Figure 3f), i.e., with the same atoms but in the Cu^{II}_3 redox state. PA is not a catalytic intermediate, instead it is formed upon the addition of peroxide to the Ox state. This state has also been spectroscopically characterized,[45] and it played a major role in the discussions about the nature of the PI,[21] because it shares most of spectroscopic characteristics with the PI. The excellent agreement of the PI_C and PA_C QM/MM structures (especially the Cu−Cu distances, which are very sensitive to the redox state of the copper atoms and the coordination of the other ligands) and the marked energetic preference of the PA_C state over other alternative PA structures studied have served as further evidence for the structural assignment of the PI_C mode to the PI. All six models included a water molecule, which is hydrogen-bonded to the T3 bridging OH^- ligand (if present). In the nomenclature adopted in ref 21, the six model systems are Ox = Ox{OH^-,OH^-}, PI_C = PI{H_2O,-,O_2^{2-}:$C_{3'}$}, PI_S = PI{H_2O,OH^-,HO_2^-:$S_{23'}$}, PA_C = PA{H_2O,-,O_2^{2-}:$C_{3'}$}, NI_C = NI{H_2O,OH^-,O^{2-}:C}, and NI_S = NI{H_2O,OH^-,OH^-:S_{23},OH^-:$S_{23'}$}.

The coordinates of these models and the most plausible protonation states were taken from our previous QM/MM optimizations.

(40) (a) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650−654. (b) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294−301.

(41) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829−5835.

(42) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, PI. v. R.; Pople, J. A. *Ab initio molecular orbital theory*; Wiley-Interscience: New York, 1986.

(43) Because we have used the unrestricted Kohn-Sham (KS) formalism, the resulting KS determinants are not eigenfunctions of the $\hat{S}^2$ operator. While the deviation from the pure $S = 3/2$ (or $S = 1$ for peroxy) states is negligible for the ferromagnetically coupled states, the antiferromagnetically coupled states deviate significantly from pure $S = 1/2$ (or $S = 0$) states, which can only be described by multireference wave functions. Nevertheless, this approach is routinely used in the studies of antiferromagnetically coupled model complexes representing metal sites in proteins. The reported values are unrestricted DFT energies without spin projection. The broken-symmetry technique can be used to correct the energies of the antiferromagnetically coupled (AF) states, viz. $E_{AF} = E_F - 3/2(E_F - E_{BS})$ for all three coppers coupled and $E_{AF} = E_F - 2(E_F - E_{BS})$ for two coppers coupled (e.g., peroxy intermediate), where E_F and E_{BS} are the energies of the ferromagnetically coupled state and the broken symmetry solution of the AF state, respectively, whereas E_{AF} is the corrected energy of the AF state.

(44) Noodleman, L.; Peng, C. Y.; Case, D. A.; Mouesca, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 199−244.

(45) Sundaram, U. M.; Zhang, H. H.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12525−12540.

Table 1. Calculated Doublet−Quartet (Singlet−Triplet for PI) Energy Gaps for the Six Studied Models Complexes of the MCO Trinuclear Active Site[a]

	ΔE_{LS-HS}		
system	protein[b]	imidazole[c]	NH_3[d]
NI_C	38.3	42.2	33.2
NI_S	25.9	25.1	29.0
Ox	18.6	17.9	12.5
PI_S	43.7	44.0	49.1
PI_C	−14.0	−13.5	−13.9
PA_C	26.5	23.9	26.8

[a] All values are in kJ•mol^{-1}. A positive value indicates that the low-spin state is more stable. [b] QM/MM energy difference between low-spin (LS) and high-spin (HS) states [c] In vacuo energy difference between HS and LS (at QM/MM geometries). [d] In vacuo energy difference between HS and LS, with NH_3 groups instead of imidazoles used to model copper-binding histidine residues.

However, all atoms in the imidazole groups were deleted except the donor nitrogen atoms and three hydrogen atoms were added. Therefore, the Cu−N distances are identical for those in the QM/MM optimizations, whereas, for the N−H bonds and the H−N−H angles, standard equilibrium values for ammonia ligated to divalent ions were used, viz 1.026 Å and 105.7°.[46]

3. Results and Discussion

3.1. Relevance of Model Systems. The first question to be answered is whether spectroscopic parameters, calculated in vacuum on small truncated models with NH_3 representing the His ligands, reproduce those that would be calculated (if feasible) or measured experimentally for the whole protein. We have considered this question by calculating the energy difference between the two lowest spin states of the six considered model complexes (singlet and triplet states for the PI and the ferro- and antiferromagnetically coupled quartet and doublet states for the other models). These calculations were performed with the DFT/BP86 method, either with the full QM/MM imidazole models in the protein (i.e., including a point charge model of the surroundings) or in vacuum or with the truncated NH_3 model in vacuum. The results in Table 1 show that the energy difference between the two spin states changes minimally (less than 4 kJ•mol^{-1} in all cases and with a mean absolute difference, MAD, of 1 kJ•mol^{-1}) if calculated with the imidazole model in the protein or in vacuum. The effect of the replacement of imidazole with NH_3 is somewhat larger (up to 9 kJ•mol^{-1}; MAD 4 kJ•mol^{-1}). However, due to error cancellation, the most important comparison, imidazole models in the protein vs NH_3 ligands in vacuo, yields a maximum deviation of 6 kJ•mol^{-1} and a MAD of 3 kJ•mol^{-1}. Thus, the effect of the truncation of the system on the spin splitting energies is small.

This finding is essential not only for the subsequent discussion but also for the verification of the recent experimental work[19,20] that is based on the assumption that the studied inorganic model complexes (also with amine, rather than imidazole, ligands) reproduce the electronic and spectroscopic properties of the MCO intermediates in an accurate way. Also, it shows that the rather high charge (i.e., 3+ or 4+) of the model complexes does not significantly influence the spin-splitting energies as demonstrated by the comparison of in vacuo and QM/MM values (in which the charge is compensated by at least two negative second sphere residues, viz. ref 21).

3.2. Character of the Electronic Ground States: Exchange Couplings. The recently published QM/MM structures of various alternatives for the intermediates in MCO catalytic cycle[21] showed an excellent agreement with available EXAFS data and crystal structures. Moreover, the QM/MM energies of the various isomers strongly favored the PI_C coordination mode for PI (Figure 3e) and the NI_C mode for NI (Figure 3a). However, the triplet state was predicted to be the electronic ground state in disagreement with the experimental data for PI_C (cf., Table 1). This could be attributed to the inherent inaccuracy of current DFT functionals and the fact that single-determinantal methods yield broken-symmetry states ($M_s = 0$ in case of PI) rather than the pure spin states. While broken-symmetry methods have been widely used to deduce the sequence of pure spin states through mapping to Heisenberg Hamiltonians, it is desirable to rigorously calculate the multiplets of spin-coupled systems such as the present ones. This can be accomplished by multireference ab initio methods. Such methods are known to be computationally demanding. However, the case of three magnetically interacting Cu^{2+} ions is relatively straightforward, because there are only three open-shells (three electrons in three orbitals) to be considered (vide infra). Therefore, state-specific CASSCF and CASPT2 calculations were carried out (see Table 4). These multireference methods correctly describe the electronic configurations of both low- and high-spin states and yield eigenfunctions of the $<S^2>$ operator. Since, to our best knowledge, no rigorous multireference treatment of trinuclear copper clusters has been reported before, we begin with the description of the character of the low- and high-spin wave functions for the intermediates.

As mentioned in the methods section, the Cu^{II}_3 system can as a first approximation be described by three electrons in three active orbitals. From this, the existence of one quartet (with the spin-function $|\alpha\alpha\alpha>$) and two low-lying doublet configuration state functions (CSFs; one way to construct linearly independent and orthogonal spin-functions for this case is to choose $1/\sqrt{6}(-2|\alpha\alpha\beta> + |\alpha\beta\alpha> + |\beta\alpha\alpha>)$ and $1/\sqrt{2}(-|\alpha\beta\alpha> + |\beta\alpha\alpha>)$) can be qualitatively predicted, but the energies of the electronic states arising from these CSF's can only be obtained from quantum chemical calculations (or from experiments). Indeed, the CASPT2/CASSCF-(27,15) calculations correctly predict a low-spin ground electronic state for all the six systems studied (cf., Table 4). Moreover, 12 orbitals in the active space remain almost doubly occupied in the first two doublet and the first quartet states. Thus, the three unpaired electrons that are responsible for the (anti)ferromagnetic exchange coupling between the centers are confined to the three orbitals depicted in Figure 4a for the model complex TrisOH (which is essentially a symmetric analogue of native intermediate in the NI_S binding mode). Moreover, in Figure 4b, the two partly occupied orbitals of the PI_C model are shown, to illustrate the dominant contribution to the antiferromagnetically coupled ground-state wave function of the PI.

It can be seen that low-lying doublet states in the TrisOH complex can be well described as a four-configuration

(46) Rulíšek, L.; Havlas, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10428−10439.

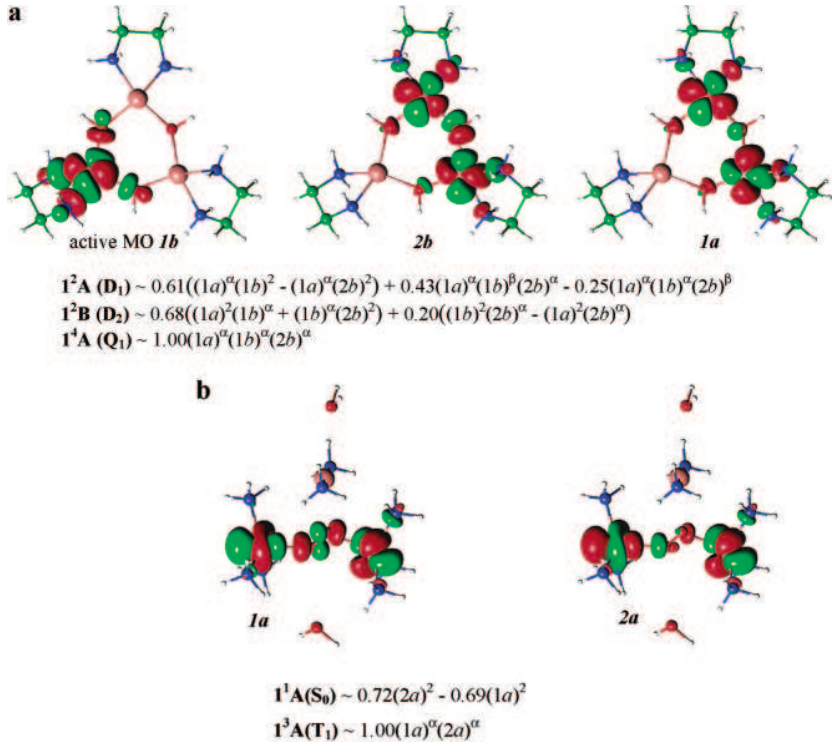


Figure 4. Visualization of the three partially occupied active orbitals in the TrisOH complex and the two partially occupied active orbitals for the PI_C binding mode of peroxy intermediate (together with the CI expansion coefficients). The $N^{2S+1}X$ term used in the figure denotes the *N*th state of a symmetry X and $(2S + 1)$ spin multiplicity.

problem, dominated (in both D_1 and D_2) by symmetric and antisymmetric combination of MOs composed mainly of copper d orbitals with a small contribution of ligand orbitals, as depicted in Figure 4a. For the PI (Figure 4b), it can be seen that the two orbitals responsible for the antiferromagnetic coupling have dominant contributions from the d orbitals of the two T3 Cu ions (presumably with dominant d_{z^2} character) and the ground-state singlet is their antisymmetric combination. On the other hand, the wave functions for the high-spin states (triplets, quartets) have purely single-reference character.

3.3. Low-Lying Excited States and Zero-Field Splitting Parameters. Experimentally, a low-lying (150 cm^{-1}) excited doublet state has been observed for the NI,[14] leading to the requirement of models in which all three Cu ions are directly bridged, either by a μ_3-oxo group or by three OH^- bridges as in the NI_C and NI_S models, respectively. Calculations can provide a direct link to experimental values, because we can calculate the excitation energies of the second doublet state for two alternative binding modes of the NI (Figure 3a,b) and compare them with the spectroscopic observations.

Let us first assess the accuracy of the calculated values. To this aim, we have carried out calculations of doublet−quartet gaps and zero-field splitting parameters of the two inorganic model complexes that represent the two alternative binding models of the native intermediate and have been studied experimentally in detail: a 3-fold D_3-symmetric trinuclear tris-μ_2-hydroxy-bridged copper cluster (TrisOH)[17] and a C_3-symmetric μ_3-oxo-bridged structure (μ_3O), depicted in Figure 2.

The lowest quartet and the two lowest (degenerate) doublet states of TrisOH in D_3 symmetry are $^4A_2$ and ^2E.[47] The ^2E state splits into two Kramers doublets by SOC.[48] A consistent value of the zero-field splitting (ZFS), $\Delta \approx 65$ cm^{-1} (where Δ is a energy separation of the Kramers doublets), has been obtained experimentally.[17] With RAS-SI calculations of the SOC between the nonrelativistic electronic states computed at the MS-CASPT2/CASSCF(27,15) level, we obtained $\Delta = 71$ cm^{-1}, in excellent agreement with the experimental data. The excitation energies of the SOC-perturbed states originating in the three lowest nonrelativistic states of each spatial and spin symmetry (i.e., 24 states in total) are summarized in Table 2.

In contrast, it has been found experimentally that the lowest electronic state of the μ_3-O model system is quartet ^4A, with the lowest doublet ^2E lying 164 cm^{-1} higher in energy.[20] This is in excellent agreement with the calculated values of the doublet−quartet splitting in Table 3, which is 165 cm^{-1} without and 145 cm^{-1} with the inclusion of SOC. The calculations predict a ZFS for the lowest quartet state of $2D = -37$ cm^{-1}, which is somewhat larger than $2D = -5$ cm^{-1} determined experimentally.[19] It can be noticed that the sign of D can be estimated by observing that the relativistic ground state has ~75% character of the $S = 3/2$, $M_S = \pm 3/2$ state and ~25% of the $S = 3/2$, $M_S = \pm 1/2$ state, whereas the second state originating in the nonrelativistic ^4A state has ~75% character of the $S = 3/2$, $M_S = \pm 1/2$ state and ~25% of the $S = 3/2$, $M_S = \pm 3/2$ state. The discrepancy of 32 cm^{-1} (0.4 kJ/mol^{-1}) between theory and experiment can be attributed to two factors: our computa-

(47) Tsukerblat, B. S. *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy*; Academic Press: London, 1994.
(48) Tsukerblat, B. S.; Belinskii, M. I.; Fainzil'berg, V. E. *Sov. Sci. Rev. B Chem.* **1987**, *9*, 337−481.

Table 2. Low-Lying Excited States of the TrisOH Model Complex[a]

MS-CASPT2		SO-states	
state	ΔE	state	ΔE
1^2A	0	$1E_{1/2}$[b]	0
1^2B	27[c]	$2E_{1/2}$	71
1^4A	196	$3E_{1/2}$	196
		$4E_{1/2}$	234
2^2B	7931	$5E_{1/2}$	8173
3^2B	7937	$6E_{1/2}$	8197
2^2A	7954	$7E_{1/2}$	8217
4^2B	8000	$8E_{1/2}$	8273
3^2A	8029	$9E_{1/2}$	8314
4^2A	8049	$10E_{1/2}$	8364
2^4A	8821	$11E_{1/2}$	9019
		$12E_{1/2}$	9093
1^4B	8850	$13E_{1/2}$	9143
		$14E_{1/2}$	9162
2^4B	10990	$15E_{1/2}$	11016
		$16E_{1/2}$	11186
3^4B	12031	$17E_{1/2}$	12362
		$18E_{1/2}$	12510
4^4B	19774	$19E_{1/2}$	20083
		$20E_{1/2}$	20147
3^4A	19831	$21E_{1/2}$	20179
		$22E_{1/2}$	20278
4^4A	22123	$23E_{1/2}$	22463
		$24E_{1/2}$	22471

[a] The complex was studied in C_2 symmetry. Both nonrelativistic MS-CASPT2(27,15) energies of doublet and quartet states and relativistic-SOC corrected-energy values are listed. All values are in cm^{-1}. [b] All the relativistic states belong to the irreducible representation $E_{1/2}$ of the double group C_2^2. [c] Owing to limitations in CASPT2 procedure in MOLCAS, we had to use the largest Abelian subgroup of D_3 symmetry (C_2). This results in the splitting of degenerate ^2E ground state into a ^2A and a ^2B states, which split by 27 cm^{-1} at the MS-CASPT2 level. This is an artifact of higher states entering the state-averaged calculations. This can be demonstrated by state-specific CASPT2 calculations that give a splitting of 0.1 and 4 cm^{-1} between ^2A and ^2B states at the CASSCF and CASPT2 levels, respectively.

Table 3. Low-Lying Excited States of the μ_3O Model Complex, Assumed To Attain C_s Symmetry[a]

MS-CASPT2		SO-states	
state	ΔE	state	ΔE
$1^4A''$	0	$1E_{1/2}$	0
		$2E_{1/2}$	37
$1^2A'$	164	$3E_{1/2}$	145
$1^2A''$	165	$4E_{1/2}$	174
$2^2A''$	8296	$5E_{1/2}$	8365
$2^4A''$	8346	$6E_{1/2}$	8438
		$7E_{1/2}$	8484
$3^2A''$	8358	$8E_{1/2}$	8538
$2^2A'$	8416	$9E_{1/2}$	8619
$3^2A'$	8456	$10E_{1/2}$	8692
$3^4A''$	8705	$11E_{1/2}$	8901
		$12E_{1/2}$	9119
$1^4A'$	14571	$13E_{1/2}$	14739
		$14E_{1/2}$	14791
$2^4A'$	15892	$15E_{1/2}$	15998
		$16E_{1/2}$	16035
$3^4A'$	24048	$17E_{1/2}$	24201
		$18E_{1/2}$	24238

[a] Both nonrelativistic MS-CASPT2(27,15) energies of doublet and quartet states and relativistic-SOC corrected-energy values are listed. All values are in cm^{-1}.

tional protocol based on state-averaged CASPT2 calculations that has been used throughout this work (see footnote of Table 2) and the fact that we have enforced C_s symmetry onto the C_3-symmetric μ_3-O complex, which was necessary to make the CASPT2 calculations feasible (since no Abelian subgroup of C_3 other than C_1 exists). The latter effect can be estimated to be 5−10 cm^{-1} from Table S2, where both C_s and C_3 symmetric μ_3-O complexes were studied with the less expensive MRDDCI2 method.

We conclude that very good agreement has been achieved between the computed and experimentally determined values for the splitting of the ^2E state in TrisOH complex and quartet−doublet gap in μ_3-O complex. This gives us a confidence in our calculated excitation energies of the intermediates in the reaction cycle of MCO, which are summarized in Tables 4 and 5.

First, we note that, in all cases, the low-spin state (i.e., singlet for PI and doublet for the rest of the systems) is the ground state. The quartets (or triplets for PI) come quite close in energy, 212−837 cm^{-1}. In particular, the calculated small singlet−triplet gap (348 cm^{-1}) for PI_C structure (the most likely candidate for the peroxy intermediate) is a plausible explanation for the incorrect prediction of the ground state in the DFT calculations,[21] which has been a major problem in the assignment of this structure to the observed PI. Thus, we show here that the incorrectly predicted triplet ground state is indeed an anticipated shortcoming of DFT method rather than an inherent property of this structural arrangement.

For all Cu^{II}_3 systems, the second excited-state is also a doublet. Owing to the small excitation energies (123−404 cm^{-1}), the doublets can be expected to be thermally populated at room temperature. On the other hand, such a low-lying state is not calculated for any of two PI structures, for which the second singlet states are found at 1360 and 7239 cm^{-1}, respectively. Experimentally, a D_1-D_2 splitting of ∼150 cm^{-1} is observed for the NI.[14] This is in a good agreement with the calculated values of 130 and 165 cm^{-1} for NI_C and NI_S, respectively. The quartet states are then calculated at 568 and 343 cm^{-1} above the doublet ground states, respectively (these values are obtained from CASPT2 calculations on top of state-specific CASSCF wave functions). To further increase the accuracy of the calculated values, we report (in Table 5) the SOC perturbed states for the two structural alternatives of the NI.

It can be seen that two D_2 states ($2E_{1/2}$) have excitation energies of 169 and 153 cm^{-1}, respectively, whereas the quartets splits into two doublets at (428, 475) and (202, 220) cm^{-1}. Therefore, it can be concluded that both structural alternatives are quantitatively consistent with the experimentally observed low-lying doublet state at ∼150 cm^{-1}, whereas the NI_C binding mode is in better agreement with the experimental estimate (obtained by magneto−structural correlation analysis) of a quartet state[21] at $-3J \approx 780$ cm^{-1} (calculated at 568 cm^{-1}).

An interesting observation can be made when comparing the μ_3O and NI_C structures. Assuming similar effects are exerted by the ligand field, the only difference in coordination geometry between the two complexes is the presence of the OH^- bridge between Cu3 and Cu3′ copper ions in NI_C. Still, this perturbation is enough to change the ground state multiplicity from a quartet to a doublet (similar effect has been shown by lowering O^{2-} ion into Cu_3 molecular plane in μ_3O; viz. ref 19). Therefore, care must be taken when comparing results acquired on structurally similar species or using them for the prediction of complex biomolecular structures.

Table 4. Calculated Excitation Energies of All the Studied Model Complexes Calculated by the MS-CASPT2(27,15) (or (28,15) in the Case of PI) Method[a]

spin	state	NI_C	NI_S	Ox	PI_S	PI_C	PA_C
LS[b]	1	0	0	0	0	0	0
	2	130	165	404	7239	1360	123
	3	10113	9804	5876	9945	2069	4432
	4	10347	9819	5900	10074	2810	4459
	5	14199	11713	6226	12294	3440	18303
HS[c]	1[d]	419 (568)	212 (343)	490 (491)	837 (796)	348 (279)	283 (178)
	2	10531	7759	5804	7133	1406	4440
	3	14423	9970	5835	9915	2224	18397
	4	14809	11722	11432	16607	3420	22608

[a] All values are in cm^{-1}. [b] The low-spin state (LS) is singlet for PI and doublet for oxidized resting state, NI, and PA. [c] The high-spin state (HS) is triplet for PI and quartet for oxidized resting state, NI, and PA. [d] Values in parentheses are the results of state-specific CASPT2 calculations.

Table 5. Calculated (Relativistic) Excitation Energies of the Two Structural Alternatives for Native Intermediate with the Inclusion of Spin−Orbit Coupling, Calculated by RAS-SI/MS-CASPT2(27,15)[a]

state	NI_C	NI_S
$1E_{1/2}$	0	0
$2E_{1/2}$	169	153
$3E_{1/2}$	428	202
$4E_{1/2}$	475	220
$5E_{1/2}$	10264	7797
$6E_{1/2}$	10493	7798
$7E_{1/2}$	10686	9829
$8E_{1/2}$	10691	9845
$9E_{1/2}$	14363	9996
$10E_{1/2}$	14579	9997
$11E_{1/2}$	14601	11748
$12E_{1/2}$	14965	11758
$13E_{1/2}$	14984	11759

[a] All values are in cm^{-1}.

A short discussion can be devoted to methodological aspects of the reported calculations. The CASPT2 method used here is considered to be one of the most accurate of available methods that can be used for the study of systems of up to ∼50 atoms. However, this method is relatively expensive and competing alternatives, such as TD-DFT (which is 1 or 2 orders of magnitude faster), are always considered as the methods of the first choice. In the Supporting Information (Table S1), we demonstrate that TD-DFT approach fails completely and does not predict any low-lying doublet states for Cu^{II}_3 clusters. The reason for this failure is simply the inability to describe the reference low-spin state, which is a broken-symmetry state in DFT, whereas it is a multiconfigurational state in a rigorous treatment. On the other hand, the more recently developed methods SORCI (spectroscopically oriented CI)[28] and the even simpler MRDDCI2 method[29] give results of accuracy comparable to that of CASPT2 (MRDDCI2 values are listed in Table S2) with the exception of the PI_C intermediate, for which the MRDDCI2 method predicts the singlet state to be slightly higher in energy than the triplet (by 21 cm^{-1}) and reverses the order of quartet and doublet states in the μ_3-O complex (by 37 cm^{-1}). However, given the extremely delicate balance of the spin state energetics studied, the small basis sets used, and the considerably reduced computational cost, the results should be considered very reasonable.

In conclusion, we recommend the methodology used here, i.e., CASPT2 calculations of the electronic spectrum at the QM/MM optimized protein geometries, or the much cheaper and only slightly less accurate MRDDCI2//QM/MM(DFT) variant.

3.4. Notes on the Reaction Cycle of MCOs. Previous experimental and computational studies have pointed out two possible modes for the binding of O_2 to the trinuclear Cu_3 cluster: in the center of the cluster or on the Cu2−CuT3 side, as are represented by the PI_C and PI_S models.[11,21] All other alternatives, such as the apical binding of O_2 to any of the T3 copper ions, are not even local minima on the QM/MM potential energy surface. Comparing the QM/MM energies for PI_C and PI_S,[21] we predicted that the former binding mode of O_2 is more stable[21] by ∼80 kJ·mol^{-1}. Moreover, the structures of PI_C and PA_C are essentially identical (cf. Figure 3e,f), which is fully consistent with the experimentally observed similarity in most of spectroscopic characteristics.[21,45] The remaining problem that prevented an assignment of the PI_C model to the observed peroxy intermediate has been the incorrectly predicted spin multiplicity of its electronic ground state at the DFT level (i.e., triplet state was lower in energy than singlet, in contrast to experiment). This problem is resolved here, as it is clearly shown by the more accurate multiconfigurational ab initio method (MS-CASPT2) that singlet state is the true ground electronic state of the PI_C model, and this finding is in agreement with the experimental observations.

Following the reaction path, the existence of a transient species, NI′, has been postulated, which is probably formed by proton-coupled electron-transfer process. This transient species would be at the redox level of the NI, but the remaining two electrons needed for the cleavage of the O−O bond still reside on the copper ions (i.e., the cluster is in the $Cu^{II}Cu^{I}_2$ state and T1 Cu is oxidized). The actual cleavage of the dioxygen bond and the formation of the NI is a two-electron process,[14] and our calculations[21] indicated that the peroxide needs to be protonated first, since the barrier for the cleavage of O_2^{2-} (unprotonated moiety) was too high.[21] As has been shown here, both structural alternatives for NI, NI_C and NI_S, have a low-lying doublet state at ∼150 cm^{-1}, whereas NI_C has a quartet state at 568 cm^{-1}, which is acceptably close to the experimental estimate of 780 cm^{-1} (in NI_S, the quartet is predicted at 343 cm^{-1}). This, together with our previous energetic estimate that the binding arrangement in NI_C is ∼140 kJ·mol^{-1} more stable than that in NI_S,[21] strongly indicates that NI_C is the correct model for the native intermediate in the reaction cycle of MCO. All the above arguments can be summarized in the graphical form of the MCO reaction cycle, schematically depicted in Figure 5, which is consistent with all available experimental

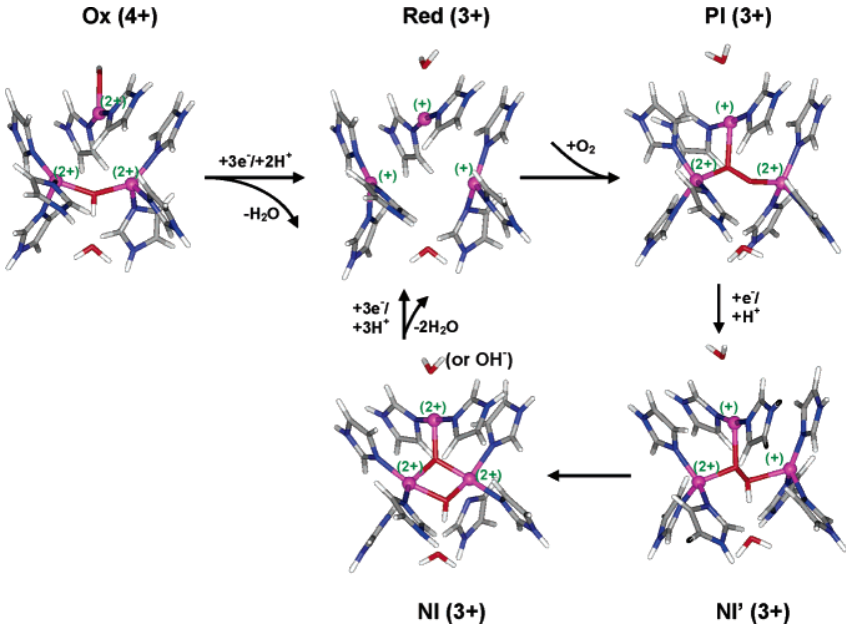


Figure 5. Structural model of the reaction cycle in MCOs, starting from the resting oxidized state, through the reduced state to the peroxy intermediate, then to the so-called NI′ transient state (with one electron transferred from T1 Cu), and finally to the native intermediate.

observations[11,14,20] as well as theoretical calculations (QM/MM modeling[21] and this spectroscopic study).

Considering the spin patterns throughout the cycle, the triplet reactant (i.e., the singlet Cu^{I}_3 cluster with an incoming $^3O_2$ molecule) is immediately converted to a singlet state (PI) and the rest of the reaction occurs along the $S = 0$ or $S = 1/2$ low-spin surface (see also ref 49 for the role of antiferromagnetic coupling along the O_2 binding coordinate). This is probably an important factor for the overall reaction rate (the rate-determining step is the formation of the PI with $k \approx 2 \times 10^6$ $M^{-1}\cdot s^{-1}$).

What remains to be understood in the reaction cycle of MCOs is the re-reduction of NI to the reduced state. This issue will be addressed in a forthcoming study.

4. Conclusions

In this work, we report the results of multireference calculations of spectroscopic parameters for model complexes representing the intermediates in the reaction cycle of the MCOs. To our best knowledge, this is the first study reporting rigorous multireference quantum chemical treatment of trinuclear copper complexes mimicking the active site in MCOs.

First, we have shown that the truncation of the model system from the protein into a small model site where imidazoles are represented by ammonia does not significantly influence the values of low-spin/high-spin energy splitting, which is an important finding both for the reported calculations and for the experimental work carried out for small inorganic models. Second, the character of the multireference electronic ground state of the studied Cu_3 clusters has been analyzed, yielding insight into the nature of the wave function describing the bonding in these complexes. Third, excellent agreement between experimental data and theoretical calculations has been obtained for the inorganic TrisOH and μ_3O model complexes, which gives us confidence in our calculated data for the enzyme intermediates. Fourth, the calculations have allowed us to address the binding arrangements in the PI and NI states, and the results confirm our previous estimates which were based on energy arguments. In particular, the low-spin states were predicted as the ground states in all the intermediates studied as found experimentally. Fifth, a good agreement between theory and experiment is found for the lowest excited doublets of NI. Finally, a comparison of experiments and theory allows us to provide a detailed structural model for the reaction cycle of MCOs, which would have been difficult to achieve from either experiments or theory alone.

Acknowledgment. This work has been supported by grants from the Swedish Research Council, NIH DK-31450, LC512 (MSMT CR), and 203/05/0936 (GA CR). It has also been supported by computational resources from Lunarc at Lund University Computer Center. We thank Prof. Björn O. Roos and Dr. Mojmír Kývala for helpful discussions concerning the multireference (CASSCF and CASPT2) treatment of polynuclear metal centers and the relativistic effects (SOC) in quantum chemistry.

Supporting Information Available: The equilibrium geometries of all the studied molecules and TD-DFT and MRDDCI2 excitation energies for the six studied MCO intermediates. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

IC0619512

(49) Metz, M.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4938−4950.

ČLÁNEK II

J|A|C|S
ARTICLES

Published on Web 07/23/2008

Effect of Spin−Orbit Coupling on Reduction Potentials of Octahedral Ruthenium(II/III) and Osmium(II/III) Complexes

Martin Srnec,[†] Jakub Chalupský,[†] Miroslav Fojta,[‡] Lucie Zendlová,[†] Luděk Havran,[‡] Michal Hocek,[†] Mojmír Kývala,*[,†] and Lubomír Rulíšek*[,†]

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Centre for Complex Molecular Systems and Biomolecules, Gilead Sciences Research Center & IOCB, Flemingovo náměstí 2, 166 10 Praha 6, Czech Republic, and Institute of Biophysics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Královopolská 135, 612 65 Brno, Czech Republic

Received January 25, 2008; E-mail: kyvala@uochb.cas.cz; lubos@uochb.cas.cz

Abstract: Reduction potentials of several $M^{2+/3+}$ (M = Ru, Os) octahedral complexes, namely, $[M(H_2O)_6]^{2+/3+}$, $[MCl_6]^{4-/3-}$, $[M(NH_3)_6]^{2+/3+}$, $[M(en)_3]^{2+/3+}$ $[M(bipy)_3]^{2+/3+}$, and $[M(CN)_6]^{4-/3-}$, were calculated using the CASSCF/CASPT2/CASSI and MRCI methods including spin−orbit coupling (SOC) by means of first-order quasi-degenerate perturbation theory. It was shown that the effect of SOC accounts for a systematic shift of approximately −70 mV in the reduction potentials of the studied ruthenium (II/III) complexes and an approximately −300 mV shift for the osmium(II/III) complexes. SOC splits the sixfold-degenerate $^2T_{2g}$ ground electronic state (in ideal octahedral symmetry) of the M^{3+} ions into the $E_{(5/2)g}$ Kramers doublet and $G_{(3/2)g}$ quartet, which were calculated to split by 1354−1573 cm^{-1} in the Ru^{3+} complexes and 4155−5061 cm^{-1} in the Os^{3+} complexes. It was demonstrated that this splitting represents the main contribution to the stabilization of the M^{3+} ground state with respect to the closed-shell $^1A_{1g}$ ground state in M^{2+} systems. Moreover, it was shown that the accuracy of the calculated reduction potentials depends on the calculated solvation energies of both the oxidized and reduced forms. For smaller ligands, it involves explicit inclusion of the second solvation sphere into the calculations, whereas implicit solvation models yield results of sufficient accuracy for complexes with larger ligands. In such cases (e.g., $[M(bipy)_3]^{2+/3+}$ and its derivatives), very good agreement between the calculated (SOC-corrected) values of the reduction potentials and the available experimental values was obtained. These results led us to the conclusion that especially for $Os^{2+/3+}$ complexes, inclusion of SOC is necessary to avoid systematic errors of ∼300 mV in the calculated reduction potentials.

Introduction

Quantum-chemical calculations of reduction potentials of transition-metal compounds require accurate predictions of both the enthalpic and entropic terms in the free energy difference ($\Delta G_{ox/red}$) between the oxidized and reduced forms.[1] The entropic terms can be predicted by calculating the corresponding partition functions in the ideal-gas approximation, whereas the solvation free energies are often calculated using implicit solvation models implemented in popular quantum-chemical programs.[2] The accuracy of the calculated enthalpic terms mostly depends on the approximations adopted in the electronic structure calculations.[3] Fairly accurate predictions of the reduction potentials (E^0) for species consisting of second- and third-row atoms of the main groups have been obtained using nonrelativistic calculations.[4] However, an extensive part of electrochemistry concerns transition-metal compounds possessing unpaired d electrons, and hence, spin-dependent relativistic effects can significantly contribute to their ground-state energies, especially for metals in the second and third transition-metal periods. Spin−orbit coupling (SOC) is the most important of these effects. It clearly dominates the zero-field splitting (ZFS) of spin-degenerate nonrelativistic electronic states (except for spatially nondegenerate doublets) of most transition-metal-containing molecules. According to Kramers' theorem, spatially nondegenerate doublets do not split in the absence of an external magnetic field.[5] Although the electronic structures and reactivities of second- and third-row transition-metal compounds have been extensively studied (for a review, see ref 6 and references therein), SOC effects have not always been taken into account. This is the case for several studies dealing with calculations of the reduction potentials of solvated transition-

[†] Institute of Organic Chemistry and Biochemistry.
[‡] Institute of Biophysics.

(1) Schmidt am Bush, M.; Knapp, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15730–15737.
(2) Kettle, L. J.; Bates, S. P.; Mount, A. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 195–201.
(3) Patterson, E. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2025–2031.
(4) Uudsemaa, M.; Tamm, T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9997–10003.
(5) Kramers, H. A. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **1930**, *33*, 959.
(6) Neese, F.; Petrenko, T.; Ganyushin, D.; Olbrich, G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 288–327.
(7) Li, J.; Fisher, C. L.; Chen, J. L.; Bashford, D.; Noodleman, L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4694–4702.
(8) Baik, M.-H.; Friesner, R. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7407–7412.
(9) Moens, J.; Roos, G.; Jaque, P.; De Proft, F.; Geerlings, P. *Chem.—Eur. J.* **2007**, *13*, 9331–9343.
(10) Rulíšek, L.; Havlas, Z. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 149–157.

10.1021/ja800616s CCC: $40.75 © 2008 American Chemical Society

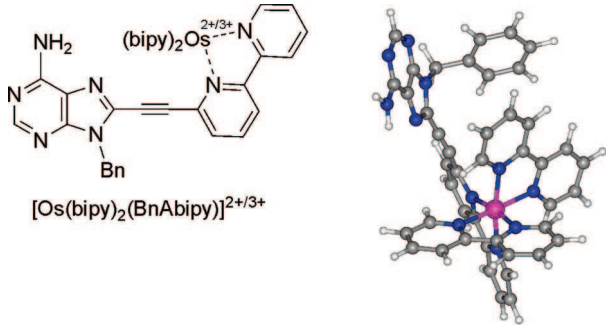


Figure 1. Chemical formula and equilibrium structure of the $[Os(bipy)_2(BnAbipy)]^{2+/3+}$ complexes as obtained from the DFT/def2-SVP (including an ECP for Os) geometry optimization. The Os−N distances are 2.07−2.11 Å for Os^{2+} and 2.07−2.13 Å for Os^{3+}.

metal ions[7–9] or the spectroscopic properties of octahedral transition-metal complexes.[10,11]

Recently, there has been a growing interest in lanthanide and actinide compounds,[12–14] whose chemical behavior is dramatically influenced by SOC.[15] For example, it has been shown that the SOC contribution to gas-phase reaction energies is 0.2% for the Fe^{2+}/Fe^{3+} system,[15] whereas SOC accounts for ∼36% for the UO_2^{2+}/UO_2^{+} system and markedly influences the corresponding Gibbs free energy.

In our previous work, values of the reduction potentials of a series of $[Ru(bipy)_2X]^{2+/3+}$ complexes (where X stands for an ethynyl-, 4-boronophenyl-, [(9-benzyladenine-8-yl)ethynyl]-, or [4-(9-benzyladenine-8-yl)phenyl]bipyridine or phenanthroline) were calculated and compared to the corresponding experimental values.[16] Very good agreement between experiment and theory (a standard deviation of 0.13 V) was obtained. Theoretical calculations thus have predictive power for new Ru(II) complexes, though it might be difficult to reproduce differences smaller than 0.05 V. This is an important finding, since these complexes represent model compounds for electrochemical DNA labeling.[17,18] Quantum-chemical calculations can therefore assist in the search for new types of complexes with tailor-made reduction potentials.

However, the agreement was significantly poorer for the $[Os(bipy)_2(BnAbipy)]^{2+/3+}$ (BnAbipy = [(9-benzyladenine-8-yl)ethynyl]bipyridine) redox pair (Figure 1), whose calculated reduction potential deviated by +427 mV from the experimental value. Qualitative considerations led us to the hypothesis that the discrepancy was caused by neglecting SOC among the three near-degenerate Kramers doublets (or, in ideal octahedral symmetry, by ZFS of the $^2T_{2g}$ ground state) of the Os^{3+} complex. Since the singlet ground state ($^1A_{1g}$) of the Os^{2+} complex is not affected at all in the zero-order model defined by neglecting all but the near-degenerate states, the extra stabilization of the oxidized form compared to the reduced form should give rise to a negative shift of the reduction potential.

Therefore, the aim of this study was a rigorous quantum-chemical treatment of both the $Ru^{2+/3+}$ and $Os^{2+/3+}$ complexes. Accurate calculations must allow for relativistic effects, most importantly for SOC, which is not included in the standard density functional theory/effective core potential (DFT/ECP) model. Five types of complexes were studied, covering the most prototypical $M^{2+/3+}$ (M = Ru, Os) systems: (i) hexahydrates of $M^{2+/3+}$ as the reference states; (ii) small models of $[M(bipy)_3]^{2+/3+}$, i.e., $[M(NH_3)_6]^{2+/3+}$ and $[M(en)_3]^{2+/3+}$; (iii) $[M(bipy)_3]^{2+/3+}$; (iv) $[MCl_6]^{4-/3-}$; and (v) $[M(CN)_6]^{4-/3-}$. CASSCF/CASPT2/CASSI- and MRCI-based first-order quasi-degenerate perturbation theory (QDPT), which includes both SOC effects and the multireference character of the wave function, was used.

Computational Methods

Multireference CASSCF/CASPT2/CASSI Calculations. The complete active space self-consistent field (CASSCF),[19] complete active space second-order perturbation theory (CASPT2),[20] and multistate CASPT2 (MS-CASPT2) calculations were carried out using the MOLCAS 7.0 program.[21] For all of the atoms, the ANO-RCC basis set (contracted to [8s7p5d3f2g] for Os, [7s6p4d2f1g] for Ru, [3s2p1d] for C, N, and O, and [2s1p] for H) was used.[22] The second-order Douglas−Kroll−Hess (DKH2) one-electron spinless Hamiltonian was applied for all of the calculations in order to allow for spin-free (one-component) relativistic effects.[23–25] To address the basis-set effects, Table S1 in the Supporting Information provides a comparison of various schemes for contraction of the ANO-RCC basis set, which demonstrates that the basis set used (which is essentially TZP for metals and DZP for other elements, denoted as TZP/DZP) yielded converged results. In fact, reasonably accurate results were obtained using only the DZP contraction (see Table S1).

The computational protocol consisted of several steps: (i) geometry optimization using the DFT approach and a small basis set (the RI-J PBE/def2-SVP level, as described in DFT/ECP Calculations, below); (ii) calculation of single-point energies of the oxidized complexes using the CASSCF method with the five-electrons-in-three-orbitals [(5,3)] active space that defines our zero-order (crystal-field) model;[26] (iii) calculation of SOC among all of the states calculated in step (ii), using the complete active space state interaction (CASSI) method and solving the generalized

(11) Gilson, H. S. R.; Krauss, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6525–6532.
(12) Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2919–2927.
(13) Gagliardi, L.; Roos, B. O. *Nature* **2005**, *433*, 848–851.
(14) Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å.; Gagliardi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17000–17006.
(15) Tsushima, S.; Wahlgren, U.; Grenthe, I. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9175–9182.
(16) Vrábel, M.; Hocek, M.; Havran, L.; Fojta, M.; Votruba, I.; Klepetářová, B.; Pohl, R.; Rulíšek, L.; Zendlová, L.; Hobza, P.; Shih, I.; Mabery, E.; Mackman, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1752–1769.
(17) Elias, B.; Kirsch-De Mesmaeker, A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1627–1641.
(18) Xu, L.-C.; Shi, S.; Li, J.; Liao, S.-Y.; Zheng, K.-C.; Ji, L.-N. *Dalton Trans.* **2008**, 291–301.
(19) Roos, B. O.; Taylor, P. R. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157–173.
(20) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218–1226.
(21) Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 222–239.
(22) (a) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575–6579. (b) Widmark, P.-O.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291–306.
(23) Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys. (N.Y.)* **1974**, *82*, 89–155.
(24) Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742–3748.
(25) Jansen, G.; Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 6016–6017.
(26) The choice of the minimum active space was fairly straightforward once we realized that all of the studied complexes have well-defined low-spin ground states (either doublets or singlets) with five or six valence d electrons in the three metal t_{2g} MOs and that the two metal e_g* MOs typically do not represent the lowest unoccupied MOs for complexes of second-and third-row transition metals. By adding the two metal e_g* MOs to the minimum active space, we would allow for the effect of the $(t_{2g})^{n-k}(e_g)^k$ configurations ($k = 1-4$, $n = 5$ or 6) on the electronic energies and wave functions of the three lowest-energy doublets while ignoring the effect of more-favorable configurations resulting from the distribution of some of the d electrons into the low-lying ligand MOs. Even if the complexes have no symmetry, the minimum active space ensures that the three near-degenerate highest occupied MOs emerge as suitable linear combinations of the five metal d atomic orbitals from the CASSCF optimization.

eigenvalue problem of first-order QDPT [taking the atomic mean-field integral (AMFI) spin−orbit Hamiltonian[27,28] as the perturbation] to obtain the SOC-corrected quasi-relativistic energies.[29] To improve the accuracy of the calculations, the CASPT2 energies were used on the main diagonal of the two-component Hamiltonian matrix.

In all of the CASSCF calculations, a level shift of 0.1 au was used in order to improve convergence. In the CASPT2 calculations, none of the orbitals were frozen, and an imaginary level shift of 0.1 au was used to eliminate intruder states.[30]

MRCI Calculations. The multireference configuration interaction (MRCI) calculations with a posteriori selection of configurations[31–34] and the CASSCF calculations used for generating input molecular orbitals (MOs) for the subsequent MRCI calculations were carried out using the ORCA 2.6.35 program.[35] These calculations used the TZV-DKH basis set, which is based on Ahlrichs' TZVP basis set (contracted to [17s11p8d3f] for Os, [12s10p5d] for Ru, [8s4p1d] for Cl, [6s3p1d] for N, O, and C, and [3s1p] for H)[36] and contracted for relativistic calculations by Neese.[35] Spin-free relativistic effects were included in all of the calculations through the DKH2 Hamiltonian.

The MRCI calculations were performed in several steps using the DFT/ECP equilibrium geometries [see also step (i) in the previous section]: (i) state-specific CASSCF calculations with a (6,5) active space for the singlet ground state of the M^{2+} complexes and state-averaged CASSCF(5,5) calculations for the three lowest doublets of the M^{3+} complexes, carried out to generate the input MOs for MRCI; (ii) calculations of MRCI-SD wave functions and energies for the three lowest-energy doublets originating in the degenerate $^2T_{2g}$ state (in ideal O_h symmetry) and of the stabilization of the lowest-energy doublet due to SOC by means of first-order QDPT; (iii) calculations of the energy stabilizations of the singlet and doublet ground states of the M^{2+} and M^{3+} complexes, respectively, due to SOC with higher states of appropriate spin multiplicities (up to quintets for M^{2+} and sextets for M^{3+}) by means of first-order QDPT.

Thresholds for configuration selection of 10^{-5} au for the reference CI space [(6,5) and (5,5) for the M^{2+} and M^{3+} complexes, respectively) and of 10^{-6} au for the CI-SD space were used, which presumably should be a good approximation to the so-called second-order CI (MRCI-SD with a CAS reference space without a posteriori selection of configuration). Orbital windows of −3 to 3 au for the Ru complexes and −1.9 to 2 au for the Os complexes were used in the MRCI calculations. The exact mean-field spin−orbit Hamiltonian was used.[27] The reason that we used the larger active spaces [(6,5) and (5,5)] as reference spaces in MRCI is that the MOs are not relaxed in the course of the MRCI calculation, and therefore, it is safer to include all five metal d-like MOs in the reference active space for nonsymmetric complexes in order to prevent errors arising from an inappropriate choice of the MO basis.

DFT/ECP Calculations. All of the DFT calculations reported in this study were carried out using the Turbomole 5.8 program.[37] The Perdew−Burke−Ernzerhof (PBE)[38] and hybrid three-parameter Becke's (B3LYP)[39] functionals were used throughout. The calculations were expedited by expanding the Coulomb integrals in an auxiliary basis set [the resolution-of-identity (RI-J) approximation].[40,41] All of the geometry optimizations were carried out using the def2-SVP basis set,[36] whereas the single-point energies were recomputed in the def2-TZVP basis set (triple-ζ valence with two polarization functions on each atom).

To allow for solvation effects, the conductor-like screening model (COSMO) method[42,43] was used with a dielectric constant corresponding to that of water ($\varepsilon_r = 80$) or of an equimolar mixture of water and acetonitrile ($\varepsilon_r = 57$) in the case of the $[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}$ and $[Os(bipy)_2L]^{2+/3+}$ complex. The Gibbs free energy was then calculated as the sum of four contributions:

$$G = E_{el} + G_{solv} + E_{ZPE} - RT\ln(q_{trans}q_{rot}q_{vib}) \quad (1)$$

where E_{el} is the in vacuo energy of the system (at the B3LYP/def2-TZVP//RI-PBE/def2-SVP level), G_{solv} is the solvation free energy (at the RI-PBE/def2-SVP level), E_{ZPE} is the zero-point energy, and $-RT\ln(q_{trans}q_{rot}q_{vib})$ accounts for the entropic terms and the thermal correction to the enthalpy obtained from a frequency calculation using the same method and software as for the geometry optimization [at the RI-PBE/def2-SV(P) level, 298 K, and 1 atm using the ideal-gas approximation].[44]

The reduction potentials (in V) were then calculated according to the equation:

$$E^0 = 27.21(G_{ox} - G_{red}) - 4.34\ \text{V} \quad (2)$$

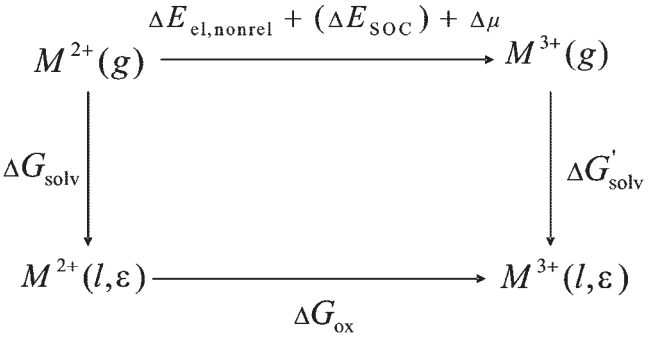
where G_{ox} and G_{red} are the free energies (in au) of the oxidized and reduced forms, respectively, calculated according to eq 1 and 4.34 V is the absolute redox potential of the standard hydrogen electrode.[45]

Results and Discussion

To achieve the above goal, several types of calculations were carried out. First, we demonstrated that DFT/ECP calculations yield reasonably accurate reduction potentials for Ru(II/III) complexes once solvation effects are addressed appropriately (which may involve inclusion of the second solvation shell into the calculations), whereas a systematic shift of reduction potentials occurs for Os(II/III) complexes. Next, model structures of the $[M(CN)_6]^{3-}$, $[MCl_6]^{3-}$, and $[M(H_2O)_6]^{3+}$ complexes attaining O_h or T_h symmetries were studied in order to demonstrate the SOC effects on their lowest electronic states ($^2T_{2g}$ or ^2T_g). Third, analogous results for the Jahn−Teller-distorted complexes (i.e., all of the studied systems attaining

(27) Hess, B. A.; Marian, C. M.; Wahlgren, U.; Gropen, O. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 365–371.
(28) Schimmelpfenning, B. AMFI Program; University of Stockholm: Stockholm, 1996.
(29) Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 230–240.
(30) (a) Roos, B. O.; Andersson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 215–243. (b) Forsberg, N.; Malmqvist, P.-Å. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 196–204.
(31) Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Theor. Chim. Acta* **1974**, *35*, 33–58.
(32) Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Theor. Chim. Acta* **1975**, *39*, 217–228.
(33) Buenker, R. J.; Krebs, S. In *Recent Advances in Multireference Methods*; Hirao, K., Ed.; World Scientific: Singapore, 1999; p 1.
(34) Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9428–9443.
(35) Neese, F. ORCA: An ab Initio, DFT, and Semiempirical SCF-MO Package; University of Bonn: Bonn, Germany, 2007.
(36) (a) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577. (b) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *7*, 3297–3305.
(37) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
(38) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
(39) (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100. (b) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789. (c) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. (d) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
(40) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290.
(41) Eichkorn, K.; Weigen, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chim. Acta* **1997**, *97*, 119–124.
(42) Klamt, A.; Schuurmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799–805.
(43) Schäfer, A.; Klamt, A.; Sattel, D.; Lohrenz, J. C. W.; Eckert, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2187–2193.
(44) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley: New York, 1999.
(45) Llano, J.; Ericsson, L. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4707–4713.

Scheme 1. Thermodynamic Cycle Used for the Calculation of ΔG_{ox}, the Gibbs Free Energy Corresponding to the Oxidation of an $[M^{2+}X_6]$ Complex, in an Equimolar Mixture of Water and Acetonitrile ($\varepsilon_r = 57$) or in Pure Water ($\varepsilon_r = 80$)[a]



[a] The difference between the electronic energies, $\Delta E_{el,nonrel} + \Delta E_{SOC}$, along with the enthalpic and entropic corrections included in $\Delta\mu$ [$\Delta\mu = E_{ZPE} - RT \ln(q_{trans}q_{rot}q_{vib})$] determines the gas-phase free energy of the oxidation. The solvation free energies ΔG_{solv} and $\Delta G_{solv}'$ are taken into account via the implicit-solvent COSMO method.

Table 1. Reduction Potentials E^0 (V) for $[M^{2+}X_6]/[M^{3+}X_6]$ Couples, Calculated According to the Thermodynamic Cycle Shown in Scheme 1, along with Individual Energetic Contributions (eV) to the Gibbs Free Energy Corresponding to the Oxidation of M^{2+} [a]

complex	ΔE_{el}	$\Delta\Delta G_{solv}$	$\Delta\mu$	E^0(calc)	E^0(exp)
$[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$	15.76	−10.02	−0.16	1.231	0.230[b]
$[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}\cdot(H_2O)_{12}$	11.20	−6.41	0.02	0.466	0.230
$[RuCl_6]^{4-/3-}$	−9.37	12.63	0.21	−0.863	
$[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$	14.56	−9.83	0.08	0.470	0.100[b]
$[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}\cdot(H_2O)_{14}$	10.26	−6.35	0.35	−0.088	0.100
$[Ru(en)_3]^{2+/3+}$	13.66	−8.87	0.01	0.456	0.210[b]
$[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}$	11.95	−6.32	−0.01	1.282	1.302,[c] 1.24[b]
$[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}\cdot(H_2O)_{27}$	9.69	−4.31	0.17	1.219	1.302, 1.24
$[Ru(CN)_6]^{4-/3-}$	−7.56	12.30	−0.05	0.342	0.860[b]
$[Os(H_2O)_6]^{2+/3+}$	14.95	−9.96	−0.19	0.460	
$[OsCl_6]^{4-/3-}$	−10.04	12.60	0.23	−1.550	
$[Os(NH_3)_6]^{2+/3+}$	14.00	−9.80	0.01	−0.132	
$[Os(en)_3]^{2+/3+}$	13.16	−8.84	0.02	−0.003	
$[Os(bipy)_3]^{2+/3+}$	11.72	−6.38	0.01	1.005	0.80[b]
$[Os(bipy)_2L]^{2+/3+}$	11.15	−5.32	−0.07	1.424[c]	0.997[c,d]
$[Os(CN)_6]^{4-/3-}$	−7.68	12.26	−0.05	0.190	

[a] The electronic energies, ΔE_{el}, were calculated at the B3LYP/def2-TZVP level, and $\Delta\Delta G_{solv}$ ($=\Delta G_{solv}' - \Delta G_{solv}$) and $\Delta\mu$ were obtained at the RI-PBE/def2-SVP level. The $[RuX_n]^{2+/3+}\cdot(H_2O)_k$ notation stands for the $[RuX_n]^{2+/3+}$ complex with k water molecules in the second solvation shell. [b] From ref 46 ($\varepsilon_r = 80$). [c] From ref 16 [an equimolar mixture of water and acetonitrile ($\varepsilon_r = 57$) was used in order to reproduce the experimental conditions]. [d] L = BnAbipy; see Figure 1.

their C_1 equilibrium geometries) were obtained. Finally, to provide a proof of the principle, the results of the MRCI-based first-order QDPT calculations on model $[M(NH_3)_6]^{2+/3+}$, $[M(CN)_6]^{4-/3-}$, and $[M(H_2O)_6]^{2+/3+}$ complexes were compiled to demonstrate the effect of higher excited states on the energy of the ground state (singlet for Ru^{2+}/Os^{2+} and doublet for Ru^{3+}/Os^{3+}).

DFT/ECP Calculations of the $Ru^{2+/3+}$ and $Os^{2+/3+}$ Reduction Potentials. The Gibbs free energies corresponding to the process of oxidation have been calculated as depicted in Scheme 1. The results of the DFT/ECP calculations, including the individual terms contributing to the value of ΔG_{ox}, are presented in Table 1.

The electronic energy differences between the oxidized and reduced forms, ΔE_{el}, and the differences in the solvation Gibbs free energies, $\Delta\Delta G_{solv}$, are the largest terms, and they partially compensate for each other, as expected for ionization and solvation energies of charged species. The differences in rotational−vibrational Gibbs free energies, $\Delta\mu$, are much smaller ($|\Delta\mu| \approx 0.01-0.23$ eV).

In the last column of Table 1, available experimental data are shown as well. It can be seen that accurately reproducing the experimental values is an extremely difficult task (an error of 100 mV corresponds to an error of 9.6 kJ mol^{-1}, which is well within the error bars of the quantum-chemical and solvation methods used for the calculations of the three terms contributing to the total ΔG_{ox}). In practice, a comparison is usually done for a series of chemically similar compounds (using the simplest system as an internal calibration), such as the one reported in our previous work on a series of $[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}$ derivatives.[16] Nevertheless, three observations can be derived from the data presented in Table 1.

First, the calculated values depend on the size of the system. The best agreement was obtained for the largest redox couple, $[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}$ ($\Delta_{exp/calc} \approx 50$ mV). The agreement was poorer for the smaller $[Ru(en)_3]^{2+/3+}$ and $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ systems ($\Delta_{exp/calc} \approx 246$ and 370 mV, respectively), whereas the largest deviation ($\Delta_{exp/calc} \approx 1$ V) was found for the reference state, $[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$. Quantum-chemical calculations of $[Ru(H_2O)_n]^{2+/3+}$ reduction potentials were addressed in detail by Cramer and Truhlar,[47] who concluded that inclusion of explicit water molecules in the second solvation shell is necessary to obtain a reduction potential of ∼0.2 V, in agreement with the experiment. To further elaborate on this hypothesis, we demonstrated that (i) the calculated reduction potentials strongly depend on the accuracy of the calculated solvation energies (as pointed out by the above authors) and (ii) the implicit solvation models yield reasonably accurate solvation energies for larger ligands, so it is not necessary to include the explicit second solvation shell into the calculations in those cases. To this end, calculations were carried out for the $[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}\cdot(H_2O)_{12}$, $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}\cdot(H_2O)_{14}$, and $[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}\cdot(H_2O)_{27}$ systems, i.e., for a subset of the studied complexes with k water molecules in the second solvation shell. The equilibrium geometries of these systems can be found in the Supporting Information (together with a detailed description of the protocol used to obtain the starting geometries of the systems), whereas the calculated energies and reduction potentials are listed in Table 1. Indeed, the deviation between the calculated values of E^0 was largest for the $\{[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}/[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}\cdot(H_2O)_{12}\}$ pair (−0.78 V), followed by the $\{[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}/[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}\cdot(H_2O)_{14}\}$ pair (−0.56 V); the difference was very small for the $\{[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}/[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}\cdot(H_2O)_{27}\}$ pair (0.06 V).

Second, in spite of the fact that only one comparison is available for the formal (4−) → (3−) oxidation process (see Table 1), it seems that the reduction potentials for this process were underestimated by ∼0.5 V. We obtained identical systematic errors in our attempts to calculate reduction potentials of ferrocene derivatives attached to a DNA strand or to a nucleotide where the presence of four negative charges on the triphosphate moiety led to a negative shift of 0.5−0.7 V (the experimental data are reported in ref 48, and the computational data are not shown). Both of the above points demonstrate that it is essential to accurately calculate the solvation energy. This goal can be achieved by using several explicit solvent molecules

(46) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
(47) Jaque, P.; Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5783–5799.

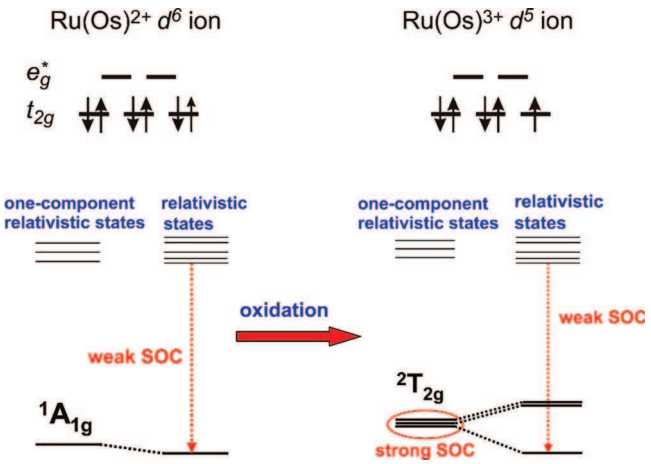


Figure 2. Schematic representation of SOC effects on the values of the reduction potentials of $Ru^{2+/3+}$ and $Os^{2+/3+}$ octahedral complexes. The strong SOC within the degenerate $^2T_{2g}$ state results in extra stabilization of the doublet ground state of the Ru^{3+} and Os^{3+} complexes with respect to the singlet ground state of the Ru^{2+} and Os^{2+} complexes. This causes a negative shift of the reduction potentials.

(as demonstrated above) and/or by using more-advanced solvation models that involve several empirical parameters (e.g., COSMO-RS).[49] However, improvement of the $\Delta\Delta G_{solv}$ term in ΔG_{ox} is not the primary scope of this work.

Third, there was a noticeable deviation in the $Os^{2+/3+}$ reduction potentials, which were apparently overestimated by ~200−400 mV. Since excellent agreement between the calculations and experiments was obtained in our calculations of the analogous ruthenium systems,[16] this discrepancy led us to consider the neglect of SOC as a possible systematic error. The qualitative considerations, which are schematically illustrated in Figure 2, and the respective results from the calculations are discussed in the next section.

Model Structures of the $[M(CN)_6]^{4-/3-}$, $[MCl_6]^{4-/3-}$, and $[M(H_2O)_6]^{2+/3+}$ Complexes Attaining O_h or T_h Symmetries. Qualitatively, SOC effects on the values of the reduction potentials of octahedral d^6 ions of the second- and third-row transition metals (i.e., $d^6 \rightarrow d^5$ processes) can be estimated from the electronic ground-state configurations of the reduced and oxidized forms of the complexes (see Figure 2). It is known that octahedral Ru^{2+} and Os^{2+} complexes have singlet ground states ($^1A_{1g}$),[50] which are not influenced by SOC in the zero-order approximation defined by neglecting all of the excited states (i.e., using essentially the crystal-field model). Their oxidized counterparts, the corresponding Ru^{3+} and Os^{3+} complexes, are expected to have $^2T_{2g}$ ground states (or ^2T_g in T_h symmetry). SOC then splits this sixfold-degenerate state (twofold in the spin variable and threefold spatially) into the Kramers doublet $E_{(5/2)g}$ stabilized by SOC and the fourfold-degenerate $G_{(3/2)g}$ state destabilized by SOC [these states are $E_{(1/2)g}$ and $G_{(3/2)g}$, respectively, in T_h symmetry). The stabilization of the ground state by SOC is a consequence of the fact that the spin−orbit Hamiltonian is Hermitian and has a purely imaginary spatial part. Hence, its expectation values in states described by real wave functions are both real and purely imaginary and thus equal to zero. As a result, the matrix of the spin−orbit Hamiltonian in a basis consisting of the real eigenfunctions of the one-component relativistic Hamiltonian has vanishing diagonal elements. Since diagonalization of the matrix does not alter its trace, splitting of a manifold of degenerate one-component relativistic states due to SOC among them always leads to stabilization of the lowest-energy level, while the centroid of the split levels remains unchanged. Moreover, inclusion of higher excited states into the perturbation expansion further decreases the energy of the ground state, E, according to the relation

$$E = E_0 + \langle\Psi_0|\hat{H}_{SO}|\Psi_0\rangle + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{|\langle\Psi_i|\hat{H}_{SO}|\Psi_0\rangle|^2}{E_0 - E_i} \qquad (3)$$

where

$$\langle\Psi_0|\hat{H}_{SO}|\Psi_0\rangle = 0 \qquad (4)$$

Since the zero-order ground-state energy E_0 is smaller than E_i for all i, the value of E is always smaller than E_0.

To quantify these effects, first-order QDPT calculations with a zero-order space consisting of the three state-averaged CASSCF(5,3) wave functions for the $^2T_{2g}$ ground state were carried out. The results for the $[M(CN)_6]^{3-}$, $[MCl_6]^{3-}$, and $[M(H_2O)_6]^{3+}$ complexes are depicted in Figure 3. The $[M(H_2O)_6]^{3+}$ complex is not strictly octahedral but rather belongs to the point group T_h when the geometrical arrangement of the ligands depicted in Figure 3 is considered. However, the sixfold degeneracy is not lifted in this point group, and thus, all of the conclusions apply for this complex as well.

As discussed qualitatively above, it can be seen that SOC splits the O_h $^2T_{2g}$ [T_h ^2T_g] state into the $E_{(5/2)g}$ [$E_{(1/2)g}$] and $G_{(3/2)g}$ states. The magnitude of the splitting was 1354−1573 cm^{-1} for the Ru(III) complexes and 4155−5061 cm^{-1} for the Os(III) complexes. The stabilization of the ground state was then 0.112−0.130 eV for the Ru(III) systems and 0.343−0.418 eV for the Os(III) systems. Accordingly, the zero-order estimates of the effect of SOC on the reduction potentials of the octahedral Ru(II/III) and Os(II/III) complexes are approximately −120 mV for Ru and −390 mV for Os.

SOC Effects in Nonsymmetrical $Ru^{2+/3+}$ and $Os^{2+/3+}$ Complexes. In order to further elaborate these ideas and bring them closer to the real systems, the analogous approach was adopted in order to calculate the shifts in the reduction potentials in the set of representative $Ru^{2+/3+}$ and $Os^{2+/3+}$ complexes attaining their equilibrium C_1 geometries (see Figures 3 and 4). First-order QDPT calculations with a zero-order space consisting of the three state-averaged CASSCF(5,3) wave functions for the three near-degenerate Kramers doublets originating in the $^2T_{2g}$ ground state were carried out and compared with the one-component relativistic values (having the CASPT2 energies used in the main diagonal of the two-component Hamiltonian matrix). The results are summarized in Table 2. Because of the loss of symmetry, the $^2T_{2g}$ state of the M^{3+} complexes splits into three Kramers doublets even in the one-component relativistic calculations. The lowest-energy doublet is further stabilized by SOC (see eqs 3 and 4 above).

For most of the complexes, the negative shifts in the reduction potentials correspond to the shifts calculated for the octahedral

(48) Brázdilová, P.; Vrábel, M.; Pohl, R.; Pivoňková, H.; Havran, L.; Hocek, M.; Fojta, M. *Chem.—Eur. J.* **2007**, *13*, 9527–9533.
(49) Klamt, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224–2235.
(50) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed.; Wiley: New York, 1980.
(51) (a) Bernhard, P.; Burgi, H.-B.; Hauser, J.; Lehmann, H.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3936–3941. (b) Biner, M.; Burgi, H.-B.; Ludi, A.; Rohr, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5197–5203. (c) Otsuka, T.; Takahashi, N.; Fujigasaki, N.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Kaizu, Y. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1340–1347.

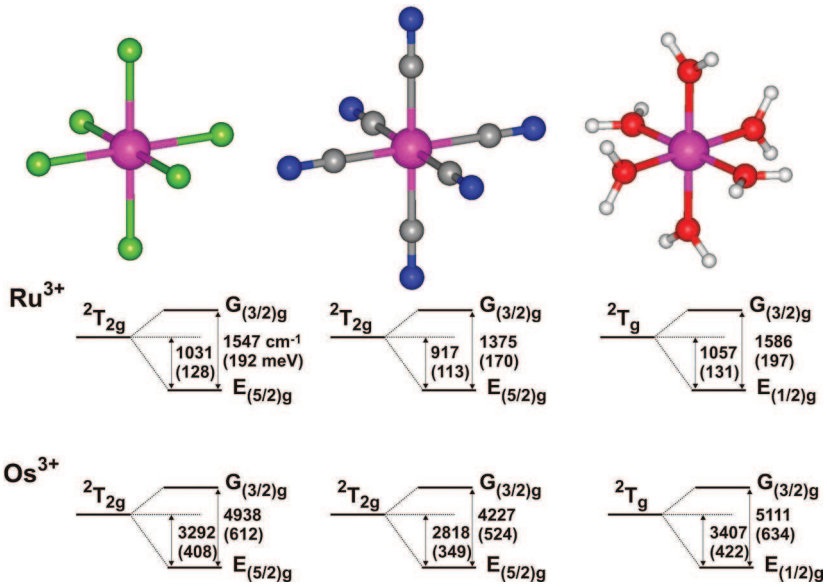


Figure 3. Structures of the octahedral $[M(CN)_6]^{4-/3-}$, $[MCl_6]^{4-/3-}$, and $[M(H_2O)_6]^{2+/3+}$ complexes obtained from the DFT/def2-SVP (including ECPs for Ru and Os) constrained geometry optimization. The splitting of the O_h $^2T_{2g}$ [T_h ^2T_g] degenerate state into the $E_{(5/2)g}$ [$E_{(1/2)g}$] and $G_{(3/2)g}$ states, calculated using the CASSCF(5,3)/CASPT2/CASSI method and the TZP/DZP basis set, is depicted as well. The metal−ligand distances are 2.07, 2.46, and 2.04 Å (2.09, 2.49, and 2.06 Å) for Ru−C, Ru−Cl, and Ru−O (Os−C, Os−Cl, and Os−O), respectively.

complexes. They are slightly smaller, which is a consequence of the symmetry splitting of the one-component relativistic states (the magnitude of the SOC between two states is inversely proportional to the difference in the energies of these states; see eq 3 above). This effect is most pronounced for the hexahydrates of $Ru^{2+/3+}$ and $Os^{2+/3+}$, which have the largest symmetry splitting (∼5000 cm^{-1}), resulting in the smallest values of SOC stabilization of the ground states of the oxidized forms.

In our zero-order approximation, SOC has no effect on the ground-state electronic structure of the reduced (singlet) form of the ruthenium/osmium complexes. This approximation is based on the assumption that the lowest-energy triplet states of M^{2+}, which arise from excitations from the highest occupied metal t_{2g} or t_g MOs to the metal e_g* MOs (assuming the ideal O_h or T_h symmetry, respectively), lie sufficiently high in energy. Analogously, it is believed that SOC of the doublet ground state of M^{3+} with the higher excited states (doublets, quartets, sextets) is less significant because of the large energy gap between the t_{2g} (or t_g) and e_g* MOs. However, the typical situation is more complicated. For example, the deep colors of $[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}$ (red) and $[Os(bipy)_3]^{2+/3+}$ (dark-green to black) indicate that there are some ligand MOs that lie between the metal t_{2g} (or t_g) and e_g* orbitals. Nevertheless, we can still consider the zero-order model as appropriate for the given purpose, for at least three reasons. First, SOC among the three near-degenerate doublets arising from the distribution of five electrons in the three t_{2g} (or t_g) orbitals is always strong. Second, SOC between the singlet or doublet ground states of the studied complexes and the higher excited states arising from excitations of an electron from the metal t_{2g} (or t_g) orbital to any of the ligand MOs [possibly lying in the gap between the t_{2g} (or t_g) and e_g* orbitals] should be small, as it typically relies on tiny two-center spin−orbit integrals and only minor contributions from one-center spin−orbit integrals. Third, even if the influence of higher excited states is larger than expected on the basis of the two previous arguments, there is a reasonable chance that the resulting stabilizations of the ground states are nearly the same in both the oxidized and reduced forms of the studied complexes, and thus, these stabilizations will likely compensate for each

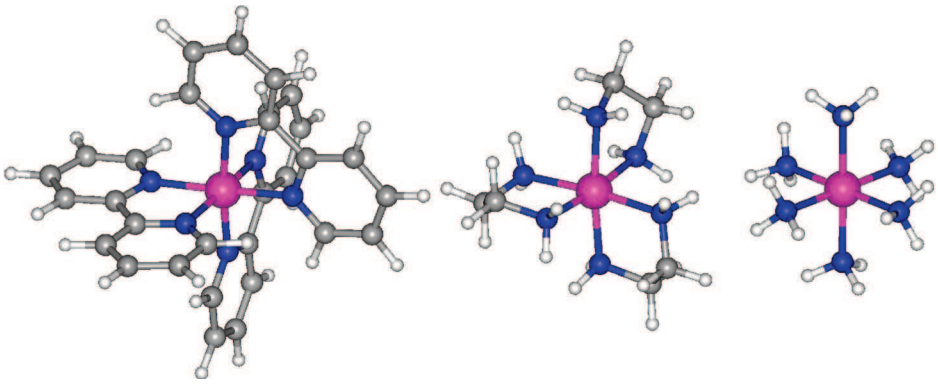


Figure 4. Equilibrium structures of the $[M(bipy)_3]^{2+/3+}$, $[M(en)_3]^{2+/3+}$, and $[M(NH_3)_6]^{2+/3+}$ complexes obtained from the DFT/def2-SVP (including ECPs for Ru and Os) optimizations. The metal−ligand distances are ∼2.06, 2.14, and 2.13 Å for Ru^{2+}−N_{bipy}, Ru^{2+}−N_{en}, and Ru^{2+}−N_{NH_3} (2.08, 2.16, and 2.15 Å for Os^{2+}), compared to 2.07, 2.12, and 2.11 Å for Ru^{3+}−N_{bipy}, Ru^{3+}−N_{en}, and Ru^{3+}−N_{NH_3} (2.09, 2.15, and 2.14 Å for Os^{3+}). The calculated equilibrium distances are in very good agreement with the experimental values (an average deviation of 0.01−0.03 Å).[51]

Table 2. Calculated One-Component Relativistic (without SOC) and Two-Component Relativistic (with SOC) Energy Splittings of the Ideally Degenerate $^2T_{2g}$ State into Three Kramers Doublets, Obtained Using the CASSCF(5,3)/CASPT2/CASSI Method and the TZP/DZP Basis Set[a]

complex	2^2A	3^2A	$2E_{1/2}$	$3E_{1/2}$	ΔE^0
$[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$	3996	5131	4068	5485	−18
$[RuCl_6]^{4-/3-}$	92	214	1500	1613	−116
$[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$	407	487	1467	1712	−94
$[Ru(en)_3]^{2+/3+}$	1284	1326	1770	2186	−56
$[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}$	1821	1829	2120	2547	−42
$[Ru(CN)_6]^{4-/3-}$	286	296	1336	1474	−92
$[Os(H_2O)_6]^{2+/3+}$	4756	6324	6139	8591	−151
$[OsCl_6]^{4-/3-}$	202	272	4863	4970	−387
$[Os(NH_3)_6]^{2+/3+}$	610[b]	638	4862	5125	−362
$[Os(en)_3]^{2+/3+}$	1721	1858	4975	5391	−280
$[Os(bipy)_3]^{2+/3+}$	2265[b]	2281	5138	5445	−250
$[Os(CN)_6]^{4-/3-}$	293[b]	305	4286	4367	−333

[a] Excitation energies (columns 2−5) are in cm^{-1}. The reference energy (0 cm^{-1}) for the values in columns 2 and 3 is the energy of the relativistic ground state (1^2A) for the one-component relativistic calculations, and that for the values in columns 4 and 5 is the energy of the relativistic ground state ($1E_{1/2}$, where $E_{1/2} = B_{1/2} \oplus B_{1/2}$ stands for the reducible representation of the double group C_1^2) for the two-component relativistic calculations. The energy difference ΔE^0 (in mV) between the two ground states (1^2A and $1E_{1/2}$) is then shown in column 6; it corresponds to the shift in the reduction potential due to SOC. [b] CASSCF(5,3)/CASPT2/CASSI/TZP/DZ values.

other. In the next section, these qualitative arguments are addressed quantitatively.

Contribution of Higher Excited States to the Stabilization of the Singlet and Doublet Ground States Due to SOC. In order to estimate the effect of higher excited states that may contribute to the stabilization of the ground state, it is essential to consider both the SOC matrix elements and the energy differences between the interacting states: the SOC stabilization is proportional to the square of the SOC matrix elements and inversely proportional to the energy differences. To this end, a series of MRCI calculations were carried out for the model complexes $[M(NH_3)_6]^{2+/3+}$, $[M(H_2O)_6]^{2+/3+}$, and $[M(CN)_6]^{4-/3-}$. Subsequent first-order QDPT calculations with the one-electron mean-field spin−orbit Hamiltonian taken from the perturbation to the one-component relativistic Hamiltonian yielded estimates of the influence of higher excited states on the stabilization of the 1^1A_{1g} and 1^2T_{2g} (1^1A and 1^2A in the case of nonsymmetrical systems) states as a result of SOC.

Table 3 summarizes the calculated values of the stabilization of the singlet ground state by all of the considered excited states and that of the lowest-energy doublet state by the D_2 and D_3 states only and by all of the considered excited states; the numbers of states taken into account to interact with both of the ground states are also included. A more detailed examination is presented in Tables S3 and S4 in the Supporting Information. There, it is demonstrated that the stabilization of the singlet and doublet ground states is essentially converged with respect to the number of interacting states and that an identical picture is obtained from MRCI-based QDPT calculations using natural orbitals as the MO basis. Therefore, these supplementary calculations essentially confirm the overall picture that can be obtained from Table 3.

Two observations can be made on the basis of the values presented in Table 3. First, the stabilization of the ground doublet by the D_2 and D_3 states is usually the dominant contribution to the overall stabilization. Second, and more importantly, the difference between the S_0 and D_1 stabilizations due to higher excited states is 3−95 cm^{-1} for the studied $Ru^{2+/3+}$ complexes

Table 3. Calculated Values of the Stabilization of the Singlet Ground State (1^1A) by SOC with Higher Excited States of Various Spin Multiplicities and the Stabilization of the Lowest-Energy Doublet State (1^2A) by SOC with only the 2^2A (=D_2) and 3^2A (=D_3) states (the Near-Degenerate Counterparts of 1^2A) and with Higher Excited States[a]

	ΔE_{stab} (cm^{-1})[b]				
	1^1A (=S_0)[c]	1^2A (=D_1)[c]			
complex	S_{1-15}, T_{1-10}, 5_{1-5}[d]	D_2, D_3[d]	D_{2-15}, Q_{1-10}, 6_1[d]	D_{4-15}, Q_{1-10}, 6_1[d,e]	Δ_{SD} (mV)[f]
$[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$	−219	−449	−692	−243	3
$[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$	−372	−170	−545	−375	0.3
$[Ru(CN)_6]^{4-/3-}$	−41	−799	−935	−136	12
$[Os(NH_3)_6]^{2+/3+}$	−1629	−3399	−5277	−1878	31
$[Os(H_2O)_6]^{2+/3+}$	−2686	−1539	−4427	−2888	25
$[Os(CN)_6]^{4-/3-}$	−110	−2476	−2737	−261	19

[a] The CAS(5,5)/MRCI/TZV-DKH method for M^{3+} ions [CAS(6,5)/MRCI/TZV-DKH for M^{2+} ions] was applied, using the computational protocol described in Computational Methods. [b] ΔE_{stab} is the stabilization energy of state X due to SOC: $\Delta E_{stab} = E_{rel\text{-}SOC}(X) - E_{non\text{-}rel}(X)$. [c] Ground state; the notation for one-component relativistic states has been used. [d] Interacting states, denoted as follows: singlets (S), doublets (D), triplets (T), quartets (Q), quintets (5), and sextets (6). [e] Stabilization of D_1 by all but the two near-degenerate excited states D_2 and D_3. [f] Δ_{SD} is the difference between the stabilization of S_0 from all of the excited states and that of D_1 from all but the two near-degenerate excited states D_2 and D_3: $\Delta_{SD} = \Delta E_{stab}(S_0$; all states) − [$\Delta E_{stab}(D_1$; D_2, D_3 only) − $\Delta E_{stab}(D_1$; all states)]. Positive values indicate that D_1 is stabilized to a greater extent than S_0 by the interaction with higher-energy states.

and 151−248 cm^{-1} for the $Os^{2+/3+}$ complexes. Therefore, it seems that neglecting these effects may introduce errors of ∼10 mV in the reduction potentials of Ru complexes and ∼30 mV for Os complexes. In both cases, this accounts for ∼10% of the overall SOC effect on the value of the reduction potentials. This supports the idea that the first estimates of the effect of SOC on the values of the $Ru^{2+/3+}$ and $Os^{2+/3+}$ reduction potentials (as provided by the CASPT2/CASSI-based QDPT calculation with minimum active space) are sufficiently accurate.

Conclusions

In this work, we have shown that the SOC splitting of the $^2T_{2g}$ state (in ideal O_h symmetry) into the $E_{(5/2)g}$ doublet and $G_{(3/2)g}$ quartet states shifts the values of the reduction potentials of octahedral ruthenium and osmium complexes by $\Delta E^0(Ru) \approx -120$ mV and $\Delta E^0(Os) \approx -390$ mV (or by −70 and −300 mV, respectively, in the case of symmetry-perturbed systems). We have also shown that the stabilization of the oxidized form originating from this splitting of its $^2T_{2g}$ ground state should play a decisive role in shifting of the values of the reduction potentials by SOC, as the contribution from higher excited states is believed to be smaller and, importantly, of approximately the same magnitude for both the reduced and oxidized forms. Last but not least, we have demonstrated that accurate predictions of reduction potentials must allow for an accurate treatment of solvation energies, especially in the case of smaller ligands, such as water or ammonia; such a treatment involves explicit inclusion of the second solvation shell. However, it seems that the solvation effects are adequately described by PCM-like (or implicit solvation) models in the case of larger ligands, for which the calculated (and SOC-corrected) values of the reduction potentials were in a good agreement with the experimental values. This demonstrates that accurate predictions of reduction potentials for the $Ru^{2+/3+}$ and especially the $Os^{2+/3+}$ redox couples must allow for the effect of SOC, since its neglect leads to the aforementioned systematic error in the calculated values.

Acknowledgment. We gratefully acknowledge financial support by the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (Research Projects Z40550506, Z50040507, LC512, and LC06035) and by the Grant Agency of the Czech Republic (Grants 203/05/0936 and 203/05/0043).

Supporting Information Available: Equilibrium geometries and molecular energies of all the studied molecules (for all of the methods used) and tables describing the basis-set dependence of the calculated CASSCF(5,3)/CASPT2/CASSI energy splittings and the convergence of MRCI values with the number of excited states. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

JA800616S

ČLÁNEK III

ARE OCTAHEDRAL RUTHENIUM(II/III) AND OSMIUM(II/III) COMPLEXES ALWAYS LOW-SPIN?

Martin SRNEC[1], Jakub CHALUPSKÝ[2] and Lubomír RULÍŠEK[3,*]

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Gilead Sciences & IOCB Research Center, Flemingovo nám. 2, 166 10 Prague 6, Czech Republic; e-mail: [1] srnec@uochb.cas.cz, [2] chalupsky@uochb.cas.cz, [3] lubos@uochb.cas.cz

Received May 2, 2008
Accepted June 17, 2008
Published online October 6, 2008

Dedicated to Professor Rudolf Zahradník on the occasion of his 80th birthday.

The influence of geometrical changes on the spin multiplicity of the ground states of the octahedral ruthenium(II/III) and osmium(II/III) complexes is investigated using the TD-DFT and MRCI methods. On the example of the $[RuCl_6]^{4-}$ complex, we show that only after the optimisation of the molecular geometry in a solvent (using a polarised continuum model), which shortens the M–L bond lengths by ~0.2 Å, is the correct order of spin states obtained (i.e. a singlet is correctly predicted to be the ground state). On the contrary, in terms of the *in vacuo* optimised geometries of this negatively charged species, both the DFT and MRCI calculations predict a quintet ground state. This finding is further analysed by calculating the low- and high-spin potential energy curves corresponding to an elongation of the M–L distance, which makes it possible to predict the critical point at which the crossing of the two spin states occurs. Finally, it is complemented by the TD-DFT calculations of the lowest excited states in each spin multiplicity for a series of prototypical ligands. It is demonstrated that the calculated results correlate well with the known strengths of the ligand field. The two findings presented in this work are a small contribution to our understanding of the electronic structure and properties of the octahedral ruthenium(II/III) and osmium(II/III) complexes, which are relevant both in biomolecular and material sciences.

Keywords: Ruthenium complexes; Osmium; Spin state; Electronic spectra; Spin-orbit coupling; Solvatochromism; Spin density; DFT calculations; MRCI.

The octahedral complexes of ruthenium and osmium in their common oxidation states (II/III) have been the subject of many theoretical and experimental investigations[1–5]. The growing interest in their physicochemical properties has been mostly stimulated by the recent developments in material sciences and nanotechnology[6,7]. The vast amount of experimental information is complemented by quantum chemical calculations and by an

Collect. Czech. Chem. Commun. 2008, Vol. 73, No. 10, pp. 1231–1244
© 2008 Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
doi:10.1135/cccc20081231

analysis of their electronic structure, which not only leads to a better interpretation of the experimental results but also provides fundamental insight into the molecular properties of these compounds[8–11].

Our theoretical endeavours to understand the details of the electronic structure of the octahedral Ru(II/III) and Os(II/III) complexes were initiated by theoretical calculations of the reduction potentials of a series of $[Ru(bipy)_2X]^{2+/3+}$ complexes (where X stands for ethynyl-, 4-boronophenyl-, [(9-benzyladenin-8-yl)ethynyl]- and [4-(9-benzyl-adenin-8-yl)phenyl]-bipyridines or phenanthrolines)[12]. Reasonable agreement between experiment and theory (a standard deviation of 0.13 V) allowed us to conclude that the theoretical calculations may posses some predictive power for the Ru(II) complexes and may assist in the search for new types of complexes with the desired values of their reduction potentials (e.g. candidates for electrochemical DNA labelling)[13].

Moreover, it has been shown that the significantly poorer agreement between the calculated values of the reduction potentials for the $[OsL_6]^{2+/3+}$ complexes obtained using standard density functional methods (with the effective core potentials to account for the scalar relativistic effects) is caused by the neglect of the spin-orbit coupling (SOC), which accounts for the systematic shifts in the reduction potentials of approximately –70 mV for the ruthenium(II/III) complexes and approximately –300 mV for the osmium(II/III) complexes[14]. More precisely, the SOC splits the three near-degenerate Kramers' doublets (which in an ideal octahedral symmetry corresponds to the zero-field splitting of the $^2T_{2g}$ ground state) in the Os^{3+} (Ru^{3+}) oxidation state and thus provides the extra stabilisation of the oxidised form when compared to the reduced form, which gives rise to a negative shift of the reduction potential. The equilibrium geometries of some representatives of the studied complexes are depicted in Fig. 1.

In this study, we present several interesting findings related to the electronic and geometrical structure of the octahedral $Ru^{2+/3+}$ and $Os^{2+/3+}$ complexes. First, the excitation spectra calculated using the TD-DFT and MRCI methods for the six model complexes and various spin multiplicities are presented, and their dependence on the ligand-field strength is discussed. The model complexes include the most prototypical $Ru(Os)^{2+/3+}$ systems (i) hexahydrates of $Ru^{2+/3+}$ and $Os^{2+/3+}$, (ii) $[M(NH_3)_6]^{2+/3+}$ and $[M(en)_3]^{2+/3+}$, (iii) $[MCl_6]^{4-/3-}$, (iv) $[M(CN)_6]^{4-/3-}$ and (v) $[M(bipy)_3]^{2+/3+}$ (in all these cases M = Os, Ru). Second, we demonstrate the effect of the molecular geometry on the energy differences between the different spin states and on the multiplicity of the ground electronic state. This effect is most profound for neg-

atively charged and weak ligand-field complexes, such as the $[MX_6]^{4-/3-}$ systems (X = F, Cl, Br), and is analysed on the example of $[MCl_6]^{4-/3-}$. We show that the inclusion of the solvent effect into the calculations via the polarised continuum model (PCM) scheme changes the multiplicity of the ground electronic state. It is an interesting example of the solvatochromism and solvatomagnetism, i.e. the effect of a solvent on the electronic and magnetic properties of molecular systems[15–17].

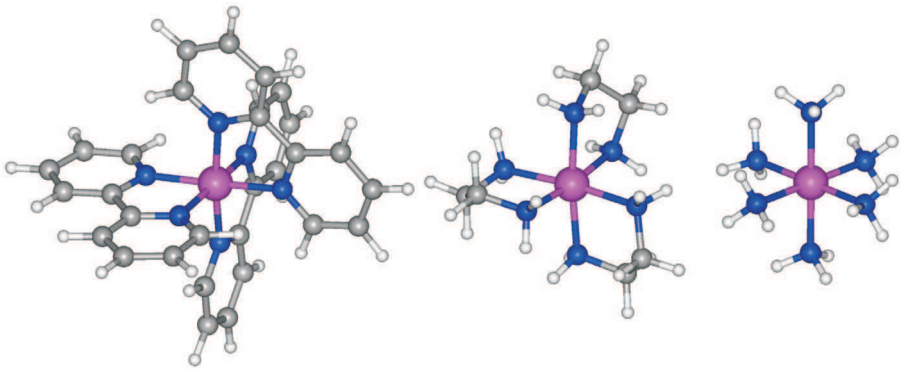


FIG. 1
The equilibrium structures of three representatives of the octahedral Ru(II/III) and Os(II/III) complexes: $[M(bipy)_3]^{2+/3+}$, $[M(en)_3]^{2+/3+}$ and $[M(NH_3)_6]^{2+/3+}$. The geometry optimisation was carried out at the DFT(PBE)/def2-SVP (including effective core potentials (ECPs) for Ru and Os) level. The metal–ligand distances are approximately 2.06, 2.14 and 2.13 Å for Ru^{2+}–N_{bipy}, Ru^{2+}–N_{en} and Ru^{2+}–N_{NH3} (2.08, 2.16 and 2.15 Å for Os^{2+}–N_{bipy}, Os^{2+}–N_{en} and Os^{2+}–N_{NH3}) and 2.07, 2.12 and 2.11 Å for Ru^{3+}–N_{bipy}, Ru^{3+}–N_{en} and Ru^{3+}–N_{NH3} (2.09, 2.15 and 2.14 Å for Os^{3+}–N_{bipy}, Os^{3+}–N_{en} and Os^{3+}–N_{NH3}) (cf. ref.[14])

COMPUTATIONAL METHODS

DFT/ECP Calculations

All the density functional theory (DFT) calculations reported in the study were carried out using the Turbomole 5.8 program[18]. The Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)[19] and Becke's three-parameter hybrid (B3LYP)[20] functionals were used throughout. The calculations using a generalised gradient approximation (i.e. a non-hybrid functional, in our case PBE) were further expedited by expanding the Coulomb integrals in an auxiliary basis set, by a so-called resolution-of-identity (RI-J) approximation[21,22]. All the geometry optimisations were carried out using the def2-SVP basis set[23], whereas the

single-point energies were recomputed in a larger basis set, def2-TZVP (triple-zeta valence with two polarisation functions on each atom)[23].

To enable the solvation effects, the conductor-like screening model (COSMO) method[24,25] was used with the dielectric constant corresponding to water (ε_r = 80) as implemented in Turbomole 5.8.

TD-DFT Calculations

In order to interpret and predict the spectra of the studied molecules, the TD-DFT method[26–29] employing the Turbomole program[30] was used in conjunction with the PBE and B3LYP functionals and def2-TZVP basis set.

MRCI Calculations

The multireference configuration interaction (MRCI) calculations with an *a posteriori* selection of configurations[31–34], and the CASSCF calculations used for generating input molecular orbitals for the subsequent MRCI were carried out using the ORCA 2.6.35 program[35]. The TZV-DKH basis set was used, which is based on Ahlrichs' TZVP basis set (contracted to [17s11p8d3f] for Os, [12s10p5d] for Ru and [8s4p1d] for Cl)[36], and contracted Neese's for relativistic calculations[35]. Spin-free relativistic effects were included in all the calculations through the DKH2 Hamiltonian.

The MRCI calculations were performed in several steps using the DFT/ECP equilibrium geometries: (i) the state-specific CASSCF (6 electrons in 5 orbitals) calculations for the singlet ground state of the Ru^{2+}/Os^{2+} complexes and the state-averaged CASSCF (5-in-5) calculations for the three lowest doublets of the Ru^{3+}/Os^{3+} complexes, carried out to generate the input molecular orbitals for the MRCI; (ii) MRCI calculations of the energy stabilisation of the singlet and doublet ground states of the Ru^{2+}/Os^{2+} and Ru^{3+}/Os^{3+} complexes, respectively, due to the SOC with higher states of the appropriate spin multiplicities (up to quintets for Ru^{2+}/Os^{2+} and sextets for Ru^{3+}/Os^{3+}), performed by means of the first-order QDPT using the mean-field spin-orbit Hamiltonian[37] as perturbation. The second-order Douglas–Kroll–Hess (DKH2) one-electron spinless Hamiltonian was applied to all the calculations to account for spin-free (one-component) relativistic effects[38–40].

Threshold values for the configuration selection of 10^{-5} a.u. for the reference space ((6-in-5) for the M^{2+} and (5-in-5) for the M^{3+} complexes) and of 10^{-5} a.u. for the CI-SD space were used, which should presumably be a good approximation to the so-called second-order CI (MRCI-SD with a CAS

reference space without an *a posteriori* selection of configuration). An orbital window from –3 to 3 a.u. for the Ru complexes and from –1.9 to 2 a.u. for the Os complexes was used in the MRCI calculations.

RESULTS AND DISCUSSION

Excitation Energies in the Octahedral Ru(II/III) and Os(II/III) Complexes. TD-DFT Calculations

A series of TD-DFT calculations has been carried out to obtain the excitation energies in all of the studied complexes ($[M(H_2O)_6]^{2+/3+}$, $[M(NH_3)_6]^{2+/3+}$, $[M(en)_3]^{2+/3+}$, $[MCl_6]^{4-/3-}$, $[M(CN)_6]^{4-/3-}$ and $[M(bipy)_3]^{2+/3+}$, M = Os, Ru). The results of the TD-DFT calculations are summarised in Tables I and II. In general, the TD-DFT method is considered as a fairly cheap and in some cases a reasonably accurate method for the calculations of excitation spectra. Its drawbacks are well known and include systems and excitations with a multireference character. Additionally, the method poorly describes double (and higher) excitations from the ground-state wave function. Nevertheless, it still often captures the trends and main characteristics of the spectrum. This can be demonstrated by good agreement of the calculated value of the most intensive MLCT peak in the $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ complex (S_7 and S_8 excitations in Table II) of 434 nm (23000 cm^{-1}) with the experimental value in an aqueous solution (452 nm, corresponding to 22120 cm^{-1})[41]. Furthermore, it can be seen that the density of the excited states and excitation energies strongly depend on the nature of the ligand. The smallest excitation energies, including singlet–triplet (S–T), singlet–quintet (S–5), doublet–quartet (D–Q) and doublet–sextet (D–6) gaps are found for the lowest-field ligand (Cl^-), i.e. for the $[RuCl_6]^{4-/3-}$ and $[OsCl_6]^{4-/3-}$ complexes. In $[RuCl_6]^{4-}$ attaining the *in vacuo* equilibrium geometry, the DFT calculations even predict the high-spin state (quintet) to be the ground state. This is a consequence of both the weak ligand field exercised by Cl^- ligands and the larger metal–ligand distances caused by the high negative charge of these complexes. The splitting of t_{2g} and e_g^* metal d-orbitals is then small enough to allow Hund's rule to prevail (and bring the electronic structures closer to the isolated ion, namely a high-spin quintet). Only after considering the equilibrium geometry in solvent (which leads to the shortening of the Ru–Cl bonds by ~0.2 Å due to the screening of the highly negative total charge of the system), is the low-spin state correctly predicted to be the ground state. The series continues with complexes containing oxygen as the donor atom (hexaaqua complexes), bipyridyl complexes (because of

TABLE I

The energy gaps between the ground state and the lowest states of the higher spin multiplicities for the Ru^{2+}/Os^{2+} (triplets – T, quintets – 5) and Ru^{3+}/Os^{3+} (quartets – Q, sextets – 6) complexes, calculated at the DFT(PBE,B3LYP)/def2-TZVP level of theory. All values are in cm^{-1}

System	S–T PBE	S–5 PBE	S–T B3LYP	S–5 B3LYP	System	D–Q PBE	D–6 PBE	D–Q B3LYP	D–6 B3LYP
$[Ru(bipy)_3]^{2+}$	16892	38950	18091	42965	$[Ru(bipy)_3]^{3+}$	23792	47039	25489	50974
$[RuCl_6]^{4-}$	1838	–104	1839	–870	$[RuCl_6]^{3-}$	6633	10825	6387	9803
$[RuCl_6]^{4-}$ solv. geom.	6944	10420	6964	9740	$[RuCl_6]^{3-}$	8827	14742	8647	13803
$[Ru(en)_3]^{2+}$	22426	41786	21753	39601	$[Ru(en)_3]^{3+}$	23575	43570	22345	40471
$[Ru(H_2O)_6]^{2+}$	12664	20062	12560	19116	$[Ru(H_2O)_6]^{3+}$	13620	23547	13534	22280
$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$	21233	38779	20676	36911	$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$	21812	40336	20647	37364
$[Ru(CN)_6]^{4-}$	28811	64996	31904	67375	$[Ru(CN)_6]^{3-}$	37789	72560	36436	69311
$[Os(bipy)_3]^{2+}$	14559	35299	15479	37515	$[Os(bipy)_3]^{3+}$	21762	44719	25156	49313
$[OsCl_6]^{4-}$	3530	3063	3777	3057	$[OsCl_6]^{3-}$	8528	14174	8579	13882
$[Os(en)_3]^{2+}$	25831	50499	26420	49666	$[Os(en)_3]^{3+}$	27896	51366	27418	49620
$[Os(H_2O)_6]^{2+}$	16594	27981	16765	27807	$[Os(H_2O)_6]^{3+}$	16982	31074	17286	30878
$[Os(NH_3)_6]^{2+}$	24409	47443	25459	46960	$[Os(NH_3)_6]^{3+}$	25860	47858	25229	46249
$[Os(CN)_6]^{4-}$	35035	75084	36460	80435	$[Os(CN)_6]^{3-}$	41219	83257	45265	82351

TABLE II

The energies of the lowest excited states of the different spin multiplicities for the Ru^{2+}/Os^{2+} (singlets, triplets) and Ru^{3+}/Os^{3+} (doublets, quartets) complexes, calculated at the DFT(B3LYP)/def2-TZVP level of theory. All values are in cm^{-1}, the lowest state of a given spin multiplicity has been assigned a value of 0 cm^{-1}

System	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}
$[Ru(bipy)_3]^{2+}$	20089	20218	20222	21671	21824	21836	23041	23047	24793	26420
$[RuCl_6]^{4-}$	8101	8135	8158	13174	13238	13264	34845	34854	34869	35182
$[Ru(en)_3]^{2+}$	27193	27446	28037	31912	32140	32424	33238	33336	33467	35833
$[Ru(H_2O)_6]^{2+}$	19061	19095	19115	24491	24497	25328	35986	36134	36144	44870
$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$	26307	26319	26488	29429	29664	29736	31492	31546	31721	38531
$[Ru(CN)_6]^{4-}$	35082	35090	35091	35111	35125	35134	35155	35200	35223	35888
$[Os(bipy)_3]^{2+}$	17435	18217	18227	19823	19840	20157	21761	21763	23389	24173
$[OsCl_6]^{4-}$	9492	9538	9556	14056	14133	14182	30846	30892	30946	40243
$[Os(en)_3]^{2+}$	27700	29553	29753	30978	31349	32175	32911	33824	34115	34671
$[Os(H_2O)_6]^{2+}$	22655	22658	22679	26724	26734	28425	30128	30993	31000	40309
$[Os(NH_3)_6]^{2+}$	25119	25584	25724	30110	30159	30417	34172	34328	34679	35181
$[Os(CN)_6]^{4-}$	38177	38182	38188	41771	41787	42205	42222	42228	42257	44236

TABLE II
(*Continued*)

System	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	D_8	D_9	D_{10}	D_{11}
$[Ru(bipy)_3]^{3+}$	2784	2808	14268	14277	14534	23392	23396	23426	24162	24175
$[RuCl_6]^{3-}$	1352	1415	9515	10221	10459	11380	14258	15576	15850	18662
$[Ru(en)_3]^{3+}$	2299	2465	25567	26198	26301	27246	27844	27983	28849	30290
$[Ru(H_2O)_6]^{3+}$	4348	6279	17023	17542	17793	19928	22722	23156	23188	26802
$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$	1583	1699	24034	24710	24826	25701	28953	30571	30919	34321
$[Ru(CN)_6]^{3-}$	930	966	19833	20428	20509	23292	23437	23526	25403	25458
$[Os(bipy)_3]^{3+}$	3000	3009	16206	16219	16429	23284	23299	23359	25040	25283
$[OsCl_6]^{3-}$	1073	1131	11727	12294	12428	13177	15915	17084	17526	20067
$[Os(en)_3]^{3+}$	2457	2696	30213	30723	30839	31668	31825	31968	32736	34371
$[Os(H_2O)_6]^{3+}$	5032	7305	20758	21923	22179	24039	25971	26106	26844	29121
$[Os(NH_3)_6]^{3+}$	1696	1815	28549	29131	29212	29976	32865	34374	34641	37864
$[Os(CN)_6]^{3-}$	863	895	21484	22015	22032	24155	24311	24331	26253	26265
	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7				
$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$	3095	3372	3711	8689	17839	17871				
	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_7				
$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$	2551	2970	3177	18123	28675	28941				
$[Os(NH_3)_6]^{3+}$	2726	3096	3153	25880	28748	30875				

low-lying, empty ligand π* orbitals) and sp^3-nitrogen containing species (NH_3, en); by far the highest excitation energies are found for the $[Os(CN)_6]^{4-/3-}$ system. When comparing Os and Ru ions, it is worth mentioning that the excitation energies are in general slightly higher for the former (with the exception of the bipyridyl complexes).

Excitation Energies in the $[MCl_6]^{4-/3-}$ Complexes (M = Ru, Os). MRCI Calculations

The MRCI calculations were carried out with the aim of further investigating the above phenomenon that was observed for the hexachloro ruthenium(II) complex, i.e. the existence of a low-lying quintet state, which becomes the ground state of the *in vacuo* (gas-phase) structure of this highly charged system. Figure 2 depicts the dependence of the energy of the three electronic states of various spin multiplicities (each of them being the lowest in the given spin multiplicity) on the molecular geometry (M–L distance). How their relative order changes when passing from the gas phase to the structure stabilised in the implicit-water environment is also demonstrated. The SOC effect on these three states is considered within a window of 15 singlet, 10 triplet and 5 quintet states (for Ru^{2+}/Os^{2+}), or of 15 doublet, 10 quartet and single sextet states (for Ru^{3+}/Os^{3+}). All the intermediate structures were obtained by an interpolation of the molecular geometries between the *in vacuo* and solvent structures.

Owing to the spin crossover, the $[RuCl_6]^{4-}$ species seems to be the most attractive. While this complex is predicted to be diamagnetic (a closed-shell d^6 system) in a water-like environment (near $\varepsilon_r = 80$) which is in agreement with the general observation for the d^6 octahedral transition metal complexes in the 4d and 5d series[42], the species can become hypothetically paramagnetic (an open-shell system with four unpaired d electrons) with the decreasing dielectric constant of a solvent. Hence, there is an exciting possibility to tune the magnetic properties and electronic spectrum via solvent effects (the latter are called the solvatochromic and solvatomagnetic effects). Some arguments explaining this electronic (and potentially magnetic) dependence were given in the previous section. Regarding the *in vacuo* equilibrium structure, it can be noticed that the three quintet states (which split into 15 sublevels due to the SOC in the C_1 symmetry) actually lie below the lowest singlet state. Besides the above mentioned effect of weak crystal field of the chloride ligands that causes the spin crossover, the existence of these fifteen states in the range of 1000–1100 cm^{-1} can also suggest the strong vibronic couplings between two (or more) of them,

which would lead to a further stabilisation of the lowest quintet state (i.e. to the pseudo Jahn–Teller effect). It is apparent for the $[RuCl_6]^{4-}$ complex that even though the SOC effect on the absolute energies of the lowest states is generally small, its manifestation is most pronounced in the *in vacuo* geometry (ε_r = 1 in Fig. 2). The triplet state (which splits into three sublevels due to the SOC) becomes more stable than the lowest singlet

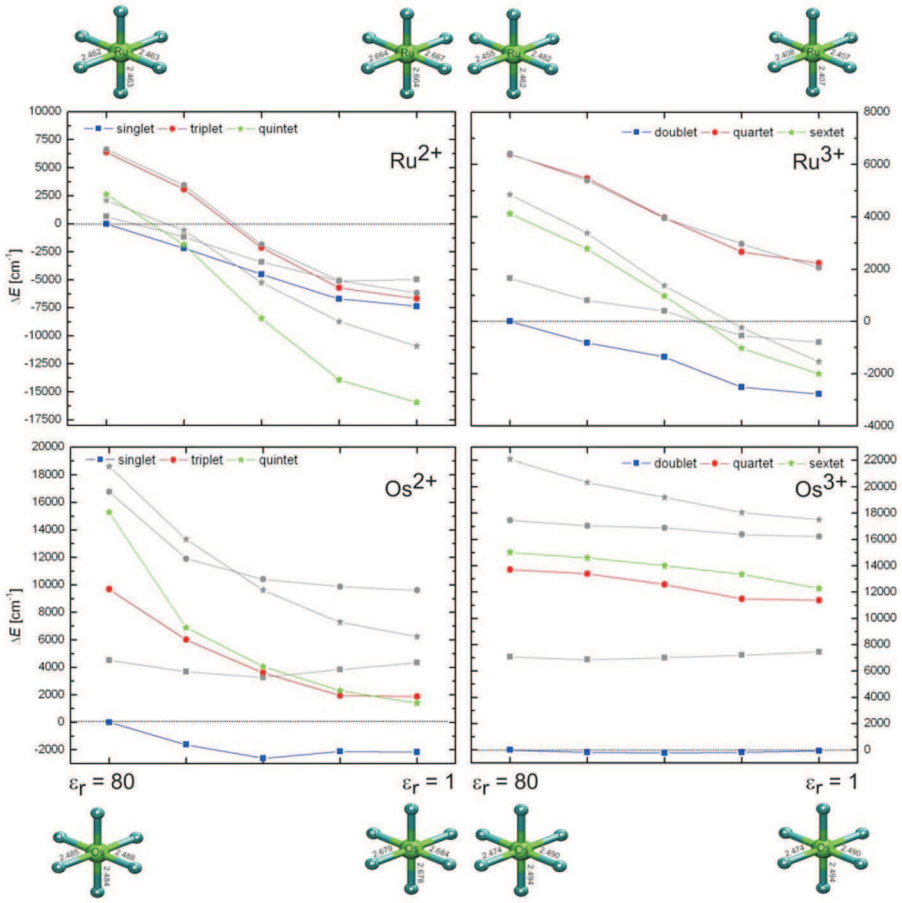


FIG. 2
The energies of the lowest electronic states of each multiplicity with respect to the change in the geometry (M–L distances) of the $[RuCl_6]^{4-/3-}$ and $[OsCl_6]^{4-/3-}$ complexes. Two extreme equilibrium structures (obtained from the *in vacuo* and implicit solvent optimisations) with their bond distances (in Å) are depicted for each of the studied complexes. The coloured and grey curves correspond to the SOC-corrected and spin-free relativistic energies, respectively

state. The ordering of the studied electronic states is less complicated in the $[OsCl_6]^{4-}$ complex, which remains diamagnetic in the range of the studied geometrical changes. The monotonous contraction of the singlet–triplet and singlet–quintet gaps when passing from the '*solvated*' to the '*in vacuo*' geometries can be attributed to the weakening ligand field and the diminishing gap between the t_{2g} and e_g^* orbitals.

Both paramagnetic $[RuCl_6]^{3-}$ and $[OsCl_6]^{3-}$ species have been stabilised in a doublet state for all the geometries. In an ideal octahedral symmetry, the SOC splits the six times (three times in the spatial and twice in the spin component) degenerate $^2T_{2g}$ state into three Kramers' doublets. This is reflected by the near-degeneracy of the three lowest-lying Kramers' doublets in the real, symmetry-perturbed (C_1) complexes. As a consequence, a stabilisation of the ground state by the SOC is more profound than in the Ru^{2+}/Os^{2+} analogues. Although the three doublets remain the lowest-lying states in all the $[OsCl_6]^{3-}$ geometries studied, this is not true for $[RuCl_6]^{3-}$. In the *in vacuo* limit, three out of six sublevels of the zero-field split sextet lie between the doublet ground state and the first two excited doublets.

However, when discussing the small energy differences between the states of various multiplicities, one has to be aware of two limitations inherent in the calculations. First, a fair judgment would be that neither MRCI nor DFT can yield results of sufficient accuracy to assign the nature of the ground state clearly if the energy differences between the states with different multiplicities are below 0.1 eV (800 cm^{-1}), i.e. when they are comparable with the error bar of the methods[43]. Second, it has been shown that for the smaller $Ru^{2+/3+}$ and $Os^{2+/3+}$ complexes, the PCM-like models can suffer from certain limitations, usually manifested in the incorrect description of the system's energetics[14,44]. As a consequence, these models do not yield sufficiently accurate values of the reduction potentials or other quantities which depend on the accuracy of the calculated values of solvation energies (e.g. the reduction potential of the $[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$ system)[44]. As a possible solution to this deficiency, it has been proved that the addition of several explicit solvent molecules (a second solvation shell) generally improves the calculated values of the solvation energies[14,44]. Nevertheless, for the purposes of this work (i.e. establishing the effect of solvent on molecular geometry), we consider the PCM models as a sufficiently accurate approximation.

CONCLUSIONS

In this study, we have presented the results of TD-DFT and MRCI (including spin-orbit coupling) calculations for the prototypical octahedral ruthenium(II/III) and osmium(II/III) complexes. First, we have shown that the TD-DFT excitation energies correlate well with the empirical ligand-field strength of the studied ligands (and with the experimental data when available). In the case of the hexachloro ruthenium(II) complex, this surprisingly led to an inversion of the spin multiplicity of its ground state in the *in vacuo* equilibrium geometry, and that in both the DFT and MRCI/QDPT calculations. The inclusion of the solvent effect into the calculations via the polarised continuum model (PCM) scheme then changes the equilibrium geometry of this complex and reverses the multiplicity of the ground electronic state with a closed shell singlet being correctly predicted as the ground state.

However, our findings suggest the tempting possibility of changing the electronic and magnetic properties of some of the $[MX_6]^{4-}$ systems (X = F, Cl, Br) via the solvatochromic or solvatomagnetic effects (changing the dielectric constant of the solvent). Also, it did not escape our notice that the $[RuCl_6]^{4-}$ complex in its lowest triplet and quintet states is unstable and spontaneously dissociates in the *in vacuo* geometry optimization. It invokes the idea of the existence of photochemically interesting system – exciplex. This property of hexachloro ruthenium(II) complex will be further investigated.

Last but not least, two important phenomena that have not been discussed here but have been noticed in the equilibrium structures of the studied complexes are the Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller effects, which distort the molecular geometries of some of these octahedral complexes. However, this issue will be addressed elsewhere.

Supporting Information Available

The equilibrium geometries of all the studied molecules are available free of charge via doi:10.1135/cccc20081231.

We gratefully acknowledge the financial support of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (research projects Z40550506 and LC512).

REFERENCES

1. Jeon S., Bruice T. C.: *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4843.
2. Xu L.-C., Shi S., Li J., Liao S.-Y., Zheng K.-C., Ji L.-N.: *Dalton Trans.* **2008**, 291.
3. Elias B., Kirsch-De Mesmaeker A.: *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1627.
4. Xu L.-C., Li J., Shen Y., Zheng K.-C., Ji L.-N.: *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 273.
5. de Groot M. T., Koper M. T. M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1023.
6. Delgadillo A., Arias M., Leiva A. M., Loeb B., Meyer G. J.: *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5721.
7. Marton A., Clark C. C., Srinivasan R., Freundlich R. E., Sarjeant A. A. N., Meyer G. J.: *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 362.
8. Blumberger J., Sprik M.: *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6793.
9. Uudsemaa M., Tamm T.: *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9997.
10. Baik M.-H., Friesner R. A.: *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7407.
11. Moens J., Roos G., Jaque P., De Proft F., Geerlings P.: *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9331.
12. Vrábel M., Hocek M., Havran L., Fojta M., Votruba I., Klepetářová B., Pohl R., Rulíšek L., Zendlová L., Hobza P., Shih I., Mabery E., Mackman R.: *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1752.
13. Brázdilová P., Vrábel M., Pohl R., Pivoňková H., Havran L., Hocek M., Fojta M.: *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9527.
14. Srnec M., Chalupský J., Zendlová L., Hocek M., Havran L., Fojta M., Kývala M., Rulíšek L.: *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10947.
15. Nemykin V. N., Makarova E. A., Grosland J. O., Hadt R. G., Koposov A. Y.: *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9591.
16. Ward M. D.: *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 3128.
17. Sato Y., Ohkoshi S.-I., Arai K.-I., Tozawa M., Hashimoto K.: *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14590.
18. Ahlrichs R., Bär M., Häser M., Horn H., Kölmel C.: *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
19. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.: *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
20. a) Becke A. D.: *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) Lee C. T., Yang W. T., Parr R. G.: *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; c) Becke A. D.: *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; d) Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J.: *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
21. Eichkorn K., Treutler O., Öhm H., Häser M., Ahlrichs R.: *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
22. Eichkorn K., Weigen F., Treutler O., Ahlrichs R.: *Theor. Chim. Acta* **1997**, *97*, 119.
23. a) Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R.: *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571; b) Weigend F., Ahlrichs R.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
24. Klamt A., Schuurmann G.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
25. Schäfer A., Klamt A., Sattel D., Lohrenz J. C. W., Eckert F.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2187.
26. Runge E., Gross E. K. U.: *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
27. Gross E. K. U., Kohn W.: *Adv. Quantum Chem.* **1990**, *21*, 255.
28. Casida M. E. in: *Recent Advances in Density Functional Methods* (D. P. Chong, Ed.), Vol. 1. World Scientific, Singapore 1995.
29. Gross E. K. U., Dobson J. F., Petersilka M.: *Top. Curr. Chem.* **1996**, *181*, 81.
30. Furche F., Ahlrichs R., Wachsmann C., Weber E., Sobanski A., Vögtle F., Grimme S.: *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1717.
31. Buenker R. J., Peyerimhoff S. D.: *Theor. Chim. Acta* **1974**, *35*, 33.
32. Buenker R. J., Peyerimhoff S. D.: *Theor. Chim. Acta* **1975**, *39*, 217.

33. Buenker R. J., Krebs S. in: *Recent Advances in Multireference Methods* (K. Hirao, Ed.), p. 1. World Scientific, Singapore 1999.
34. Neese F.: *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9428.
35. Neese F.: *ORCA. An ab initio, Density Functional, and Semiempirical Program Package*. University of Bonn, Bonn 2007.
36. a) Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R.: *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571; b) Weigend F., Ahlrichs R.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
37. Hess B. A., Marian C. M., Wahlgren U., Gropen O.: *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 365.
38. Douglas M., Kroll N. M.: *Ann. Phys. (N. Y.)* **1974**, *82*, 89.
39. Hess B. A.: *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742.
40. Jansen G., Hess B. A.: *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 6016.
41. Hanazaki I., Nagakura S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2312.
42. Cotton F. A., Wilkinson G.: *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed. Wiley, New York 1980.
43. Aquilante F., Malmqvist P.-A., Pedersen T. B., Ghosh A., Roos B. O.: *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 694.
44. Jaque P., Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G.: *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5783.