

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Daniel Šimsa

**Výpočet energetického rozštěpení mezi
singletovým a tripletovým stavem oxyallylového
diradikálu pomocí multireferenčních metod
spražených klastrů**

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jiří Pittner, Dr. rer. nat.
Studijní program: Chemie

Praha 2011

Děkuji vedoucímu práce Mgr. Jiřímu Pittnerovi, Dr. rer. nat. za ochotu a vstřícnost při řešení problémů. Děkuji také svým rodičům, za permanentní podporu.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 3. 6. 2011

Daniel Šimsa

Název práce: Výpočet energetického rozštěpení mezi singletovým a tripletovým stavem oxyallylového diradikálu pomocí multireferenčních metod sprážených klastrů

Autor: Daniel Šimsa

Katedra (ústav): Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jiří Pittner, Dr. rer. nat.

e-mail vedoucího: jiri.pittner@jh-inst.cas.cz

Abstrakt: V předložené práci je studován energetický rozštěp mezi nejnižším singletovým a tripletovým elektronovým stavem oxyallylového diradikálu použitím Brillouinovi-Wignerovi a Mukherjeeho multireferenční metody vázaných klastrů. Výsledné energetické rozštěpy a vibrační stavy jsou porovnány s experimentálními hodnotami získanými měřeními fotoelektronových spekter publikovanými nedávno v [1].

Klíčová slova: oxyallylový diradikál, multireferenční metody, vázané klastry, Brillouin-Wigner, Mukherjee

Title: Multireference coupled cluster study of energy splitting between singlet and triplet state of oxyallyl diradical

Author: Daniel Šimsa

Department: Department of Physical and Macromolecular Chemistry

Supervisor: Mgr. Jiří Pittner, Dr. rer. nat.

Supervisor's e-mail address: jiri.pittner@jh-inst.cas.cz

Abstract: In the present work the energy gap between low-lying singlet and triplet electronic states are studied using Brillouin-Wigner and Mukherjee multireference coupled cluster methods. The calculated energy gaps and vibration states are compared with experimental data of photoelectron spectra reported recently in [1]

Keywords: oxyallyl diradical, multireference methods, coupled clusters, Brillouin-Wigner, Mukherjee

Obsah

1	Úvod	6
2	Základní poznatky a metody kvantové chemie	7
2.1	Základní aproximace v kvantové chemii	7
2.1.1	Elektrostatický hamiltonián	7
2.1.2	Bornova-Oppenheimerova aproximace	7
2.1.3	Hartreeho-Fockova metoda	8
2.1.4	MO-LCAO	9
2.2	Korelační energie	9
2.2.1	Dynamická a statická korelace	9
2.3	Size-extenzivita	10
2.4	Variační a poruchové metody výpočtu dynamické korelace	10
2.4.1	Metoda konfigurační interakce	10
2.4.2	Poruchová teorie	10
2.5	Metoda vázaných klastrů	11
2.6	Multireferenční zobecnění Hartreeho-Fockovy a poruchové metody	12
2.6.1	CASSCF	12
2.6.2	CASPT	13
2.7	Multireferenční metody vázaných klastrů	13
2.7.1	MR-BWCC	14
2.7.2	MR-MkCC	14
3	Oxyallylový diradikál a výpočet energetického rozštěpení	15
3.1	Oxyallylový diradikál a jeho vlastnosti	15
3.2	Fotoelektronové spektrum	16
3.3	Teoretická studie OXA	17
3.3.1	Plocha potenciální energie	17
3.3.2	Charakter některých molekulových orbitalů	18
3.3.3	Aktivní prostor	18
3.3.4	Výpočetní detaily	19
4	Diskuse výsledků	20
4.1	Vibrační stavy a interpretace spektra	20
4.2	Energetické rozštěpení mezi singletovým a tripletovým stavem . .	20
4.3	Interpretace výsledků	22

5 Závěr	23
A Druhé kvantování	26
A.1 Zavedení kreačních a anihilačních operátorů	26
A.2 Hamiltonián v druhém kvantování	27
B Souhrnné informace	28
B.1 Cyklopropanon – 1A_1	28
B.2 Oxyallyl – 1A_1 tranzitní stav	29
B.3 Oxyallyl – 3B_2	30

Kapitola 1

Úvod

Ve 20. letech 20. století byla zformulována kvantová mechanika, která se rychle rozvinula a zásadním způsobem změnila vývoj nejen fyziky, ale i chemie. Až kvantová teorie podala vysvětlení, proč elektrony (záporně nabité částice, které by se podle zákonů klasické elektrodynamiky měly odpuzovat) mohou tvořit chemickou vazbu.

Využití poznatků kvantové mechaniky a částečně i kvantové teorie pole pro předpovídání a vysvětlování chemických jevů se ukázalo velice úspěšné, což dalo vzniknout novému oboru – kvantové chemii.

Velký rozmach zaznamenává kvantová chemie s rozvojem počítačů. S možností řešit velké množství rovnic v krátkém čase se rozrůstá nejen množství systémů, které se stávají pro kvantovou chemii přístupné, ale je též možné výpočty zpřesňovat a předpovídat i jemné efekty.

Speciální třídou systémů jsou diradikály, které dlouhou dobu odolávaly pokusům teoretiků o kvantitativní i kvalitativní popis jejich chování. Problémy, se kterými se člověk musí vypořádat, plynou z jejich multireferenčního charakteru a malých energetických rozdílů mezi elektronovými stavy.

V této práci navazujeme na článek [1] o oxyallylovém diradikálu. Jeho autoři provedli měření fotoelektronových spekter a určili energetický rozdíl mezi singletním a tripletním stavem. Příslušné výpočty vysvětlující naměřené spektrum provedli na úrovni funkcionálu hustoty a multireferenční poruchové teorie druhého řádu. V průběhu práce na tomto tématu byly publikovány další články zabývající se stejným systémem [2] a [3]. V našem přístupu používáme pro interpretaci spekter multireferenční metody vázaných klastrů.

V kapitole 2 jsou shrnuty základní poznatky kvantové chemie, potřebné pro výpočty v této práci. V kapitole 3 je popsána molekula oxallylového diradikálu a jsou zde podrobně rozebrány všechny výpočty. Nakonec se v kapitole 4 diskutují získané výsledky.

Kapitola 2

Základní poznatky a metody kvantové chemie

Při studiu stacionárních stavů nerelativistických systémů kvantové mechaniky vycházíme z bezčasové Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (2.1)$$

kde \hat{H} je hamiltonián, který plně definuje problém. Jeho vlastní vektory $|\Psi\rangle$, resp. vlastní čísla E popisují stavy systému, resp. jeho energii.

Analytické řešení rovnice (2.1) je známo pouze pro nejjednodušší případy (jako např. atom vodíku). Pokud se tedy chceme zabývat složitějšími problémy, musíme se uchýlit k přibližným metodám.

2.1 Základní aproximace v kvantové chemii

V této části probereme zanedbání, kterých se při používání běžných kvantověchemických metod dopouštíme.

2.1.1 Elektrostatický hamiltonián

Nepřesné je už to, že používáme nerelativistickou kvantovou teorii. Místo Diracovy rovnice vycházíme z rovnice Schrödingerovy (2.1). Určitým mezikrokem by bylo zahrnout do hamiltoniánu relativistické opravy (jako např. závislost hmotnosti na rychlosti, spin-orbitální interakce, atd.). Všechny tyto efekty zanedbáme, stejně jako všechny neelektrostatické interakce (např. spinspinovou, s vnějšími poli, apod.)

Jediné, co nám v hamiltoniánu zůstalo, jsou kinetická energie a elektrostatické interakce všech zúčastněných částic.

2.1.2 Bornova-Oppenheimerova aproximace

Hamiltonián se zanedbáními z předchozí podsekce lze obecně vyjádřit vztahem

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.2)$$

kde \hat{T}_n , resp. \hat{T}_e jsou kinetické energie jader resp. elektronů a \hat{V}_{nn} , \hat{V}_{en} , \hat{V}_{ee} jsou potenciální energie elektrostatické interakce mezi jádry (n) a elektrony (e).

Díky tomu, že elektrony mají podstatně menší hmotnost než jádra, dává smysl model, ve kterém se rychle pohybující elektrony okamžitě přizpůsobí změně poloh jader. Ta naopak vytvářejí elektrostatické pole a „cítí“ pouze střední hodnotu pole elektronů.

Tato aproximace se nazývá Bornova-Oppenheimerova a v jejím důsledku se hamiltonián (2.2) redukuje na

$$\hat{H}_{B-O} = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.3)$$

kde \hat{V}_{nn} je konstanta určená pouze (pevnou) konfigurací jader. Ve všech výpočtech v této práci používáme Bornovu-Oppenheimerovu aproximaci.

2.1.3 Hartreeho-Fockova metoda

Hartreeho-Fockova metoda (HF) umožňuje najít aproximativní vlnovou funkci základního stavu, resp. obsazené spinorbitaly χ_i , které skládáme do jediného Slaterova determinantu (viz příloha A). Princip HF metody je založen na nahrazení dvouelektronového operátoru ($1/r_{12}$) efektivním jednoelektronovým operátorem (\hat{v}^{HF}). Hledáme tedy pohyb jednoho elektronu (ve vzorcích zdůrazněné označením (1)) ve zprůměrovaném poli zbylých elektronů.

Místo hamiltoniánu diagonalizujeme tzv. Fockův operátor $\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \hat{v}^{\text{HF}}(1)$, přičemž

$$\hat{h}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{en}(1) \quad (2.4)$$

je jednoelektronová část elektrostatického hamiltoniánu v B-O aproximaci a

$$\hat{v}^{\text{HF}}(1) = \sum_i^{\text{occ}} \hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1) \quad (2.5)$$

je aproximativní elektronový Hartreeho-Fockův potenciál. Vystupují v něm coulombický ($\hat{J}_p(1)$) a výměnný ($\hat{K}_p(1)$) operátor, definované působením na spinorbital χ_q následujícím způsobem

$$\hat{J}_p(1)\chi_q = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_p^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_p(2) \right] \chi_q, \quad (2.6)$$

$$\hat{K}_p(1)\chi_p = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_p^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_q(2) \right] \chi_p. \quad (2.7)$$

Integro-diferenciální rovnici (vlastní problém pro operátor $\hat{f}(1)$)

$$\hat{f}(1)|\chi_p\rangle = \epsilon_p|\chi_p\rangle \quad (2.8)$$

nazveme Hartreeho-Fockova rovnice.

Řešení Hartreeho-Fockových rovnic pro systémy s uzavřenými slupkami (closed shell) se dá najít jednodušším způsobem, pokud požadujeme stejné prostorové

části spinorbitalů pro elektrony ve s α a β spinem. Tuto metodu označujeme RHF (restricted Hartree-Fock).

V případě systémů s otevřenými slupkami se používají dva různé přístupy. Pokud umožníme, aby spinorbitaly ve stejné slupce měly různé prostorové části, nazveme tuto metodu UHF (unrestricted Hartree-Fock). Problémem tohoto přístupu je, že vlnová funkce není vlastní funkcí operátoru \hat{S}^2 . Výsledná multiplicita je větší, než je na počátku zadáno. Tomuto efektu se říká spinová kontaminace.

V případě, že na systém s otevřenou slupkou klademe stejnou podmínku jako v RHF přístupu, nazveme tuto metodu ROHF (restricted open shell Hartree-Fock). Takto dostaneme vlastní funkci operátoru \hat{S}^2 , ale vlnová funkce už není jediný Slaterův determinant.

Podrobně popsání odvození Hartreeho-Fockových rovnic a diskuse souvisejících problémů lze nalézt např. v knize [4] na stranách 108-229.

2.1.4 MO-LCAO

Přestože jsme v předchozích podsekcích provedli značná přiblížení, nejsme obecně schopni najít analytické tvary spinorbitalů ani pro atomy. Proto hledáme řešení jako rozvoj spinorbitalů do předem dané (z principu konečné a tedy neúplné) báze. Tento přístup se označuje zkratkou MO-LCAO (molecular orbitals - linear combination of atomic orbitals).

V této práci používáme standardní korelačně konzistentní Dunningovy báze (cc-pVNZ) popsání v [5].

2.2 Korelační energie

S použitím aproximací stručně vyložených v předchozí sekci jsme schopni spočítat energie stavů mnoha molekul. Jak se však ukazuje, v mnoha případech jsou takto spočítané hodnoty a naměřená data značně odlišné. Proto definujeme tzv. korelační energii E_{cor} jako

$$E_{\text{cor}} = E_{\text{nr}} - E_{\text{HF}}, \quad (2.9)$$

kde E_{nr} je hodnota přesné nerelativistické energie elektrostatického B-O hamiltoniánu a E_{HF} je limita HF energie (přesněji HF energie v limitě nekonečné báze).

2.2.1 Dynamická a statická korelace

Hlavní problém leží v aproximaci členu $1/r_{12}$ Hartreeho-Fockovým potenciálem \hat{v}^{HF} . Ten totiž umožňuje, aby se dva elektrony s různým spinem ocitly libovolně blízko, což je z fyzikálního hlediska (kvůli Coulombické repulzi) špatně. Správné popsání vzájemné interakce elektronů nazveme dynamickou korelací. Výpočtem dynamické korelace se zabývají tzv. post-Hartreeho-Fockovské metody.

Použití jediného Slaterova determinantu v Hartreeho-Fockově metodě může být někdy zcela nevhodné i jako výchozí aproximace. Přestože v mnoha případech je tento popis dostatečný, při popisu disociace nebo pokud systém obsahuje kvazidegenerované HOMO (highest occupied molecular orbital) a LUMO (lowest

unoccupied molecular orbital) orbitaly, metoda RHF selhává. Pro správný popis je potřeba použít více Slaterových determinantů (tzv. multireferenční přístup). Tomuto jevu říkáme statická korelace.

2.3 Size-extenzivita

O metodě řekneme, že je size-extenzivní, pokud je energie lineárně škálována s počtem elektronů. To znamená, že energie systému složeného z N neinteragujících identických podsystémů je rovna N -násobku energie jednoho podsystému.

2.4 Variační a poruchové metody výpočtu dynamické korelace

2.4.1 Metoda konfigurační interakce

Tradiční přístup k výpočtu dynamické korelace se nazývá konfigurační interakce, neboli CI (configurational interaction). Vlnová funkce se hledá rozvojem do Slaterových determinantů. Použijeme-li formalismus druhého kvantování (viz. příloha A), můžeme CI vlnovou funkci Ψ_{CI} napsat ve tvaru

$$|\Psi_{\text{CI}}\rangle = \left(c + \sum_{a,i} c_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i + \sum_{a<b, i<j} c_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j + \dots \right) |\Phi_0\rangle, \quad (2.10)$$

kde c, c_i^a, \dots jsou rozvojové koeficienty a $|\Phi_0\rangle$ je referenční funkce (Slaterův determinant základního stavu).

Problémem je, že tzv. full CI, tedy zahrnutí všech možných excitací, je pro většinu systémů výpočetně příliš náročné. Pokud rozvoj omezíme (zahrneme např. jen mono a bi excitace – tzv. CISD), nebude metoda size-extenzivní.

2.4.2 Poruchová teorie

Poruchová teorie PT (perturbation theory) se používá, pokud neznáme analytické řešení nějakého systému, ale můžeme si příslušný hamiltonián rozdělit na části

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (2.11)$$

tj. na neporušený hamiltonián \hat{H}_0 , který je analyticky řešitelný (s vlastní funkcí $|\Psi^{(0)}\rangle$ a energií $E^{(0)}$) a na tzv. poruchu \hat{V} .

Přesnou vlnovou funkci $|\Psi_{\text{PT}}\rangle$ si můžeme napsat jako rozvoj

$$|\Psi_{\text{PT}}\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + |\Psi^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.12)$$

Stejně tak rozvineme energii E příslušnou k vlnové funkci $|\Psi_{\text{PT}}\rangle$

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (2.13)$$

Za předpokladu, že porucha je dostatečně malá ve srovnání s neporušeným hamiltoniánem, jsou malé i opravy k původní vlnové funkci a energii.

Existují různé způsoby výpočtu oprav $E^{(i)}$. Nejběžnější je tzv. RSPT (Rayleigh-Schrödinger PT), která je size-extenzivní. V kvantové chemii se pro

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}(i) \quad (2.14)$$

a

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} - \hat{v}^{\text{HF}} \quad (2.15)$$

(tím pádem $|\Psi^{(0)}\rangle = |\Phi_0\rangle$), používá zkratka MP n (Møller-Plesset PT), kde n značí řád, do kterého poruchy počítáme.

Druhým přístupem je tzv. BWPT (Brillouin-Wigner PT), která size-extenzivní není a navíc dostáváme vzorce ve tvaru $E = f(E)$, takže se musí řešit iterativně. Na druhou stranu je jednodušší a dá se využít v kombinaci s jinými iteračními metodami.

2.5 Metoda vázaných klastrů

Metoda vázaných klastrů CC (coupled cluster) pro výpočet korelační energie byla pro kvantovou chemii poprvé navržena J. Čížkem v práci [6].

Vlnovou funkci si napíšeme jako

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = \left(\hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots \right) |\Phi_0\rangle, \quad (2.16)$$

přičemž \hat{T} je klastrový operátor, který je součtem mono, bi a vyšších excitací

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n, \quad (2.17)$$

kde jednotlivé členy jsou dány vztahem

$$\hat{T}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\substack{i,j,\dots \\ a,b,\dots}} t_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \dots \hat{a}_j \hat{a}_i. \quad (2.18)$$

Koeficienty $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ se nazývají klastrové amplitudy. Díky použití předpisu ve tvaru exponenciely v rovnici (2.16) je metoda size-extenzivní.

Máme-li hamiltonián v normálním uspořádání \hat{H}_N (viz. příloha A), plyne přímo ze Schrödingerovy rovnice (2.1) vztah

$$\hat{H}_N|\Psi\rangle = E_{\text{cor}}|\Psi\rangle. \quad (2.19)$$

Dosazením z (2.16) a dalšími úpravami dostaneme vztah pro výpočet korelační energie

$$\langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{\text{cor}}. \quad (2.20)$$

Použitím tzv. Hausdorffova rozvoje nebo diagramatické techniky upravíme (2.20) do numericky použitelného tvaru.

Pro výpočet korelační energie je potřebné znát klastrové amplitudy $t_{ij\dots}^{ab\dots}$, které se získají z tzv. amplitudových rovnic.

$$\langle \Phi_0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_b \dots e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Phi \rangle = 0. \quad (2.21)$$

V praxi se kvůli numerické náročnosti omezuje klastrový rozvoj (2.17). Např. zkratka CCSD znamená zahrnutí mono a bi excitací ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$). Protože použití metody CCSDT bývá příliš náročné, používá se často metoda CCSD(T), kde jsou přičteny příspěvky triexcitací ze čtvrtého a částečně pátého řádu RSPT. Jinou možností je linearizace klastrových rovnic pro triexcitované amplitudy (např. CCSDT-1).

Obsáhlejší popis metody a podrobné odvození rovnic pro klastrové amplitudy, stejně jako širší souvislosti a srovnání s dalšími metodami lze najít v [7].

2.6 Multireferenční zobecnění Hartreeho-Fockovy a poruchové metody

Všechny předešlé metody byly založeny na předpokladu, že vlnovou funkci lze kvalitativně správně popsat jediným Slaterovým determinanem. Jak již bylo zmíněno v podsekcí 2.2.1 o statické korelaci, v přírodě se vyskytuje mnoho molekul, pro které jednoreferenční metody selhávají. Proto byly vyvinuty tzv. multireferenční metody, které hledají referenční vlnovou funkci ve tvaru více Slaterových determinantů.

V následujících odstavcích zmíníme několik multireferenčních zobecnění dříve vyložených metod.

2.6.1 CASSCF

Multireferenčním zobecněním Hartreeho-Fockovy metody je tzv. MCSCF (multiconfigurational self consistent field). Obecný předpis pro vlnovou funkci MCSCF se podobá té z CI:

$$|\Psi_{\text{MCSCF}}\rangle = \left(c + \sum_{a,i} c_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i + \sum_{a<b, i<j} c_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j + \dots \right) |\Phi_0\rangle. \quad (2.22)$$

Na rozdíl od CI jsou v MCSCF rozvojové koeficienty c, c_i^a, \dots Slaterových determinantů optimalizovány společně s rozvojovými koeficienty MO. Vlnová funkce Ψ_{MCSCF} tak díky větší flexibilitě dává lepší popis systému. Na druhé straně výrazně roste výpočetní náročnost, proto počet zahrnutých konfigurací je mnohem menší než v CI metodě.

Nejčastěji se používá varianta MCSCF zvaná CASSCF (complete active space SCF). V této metodě se rozdělí orbitály na neaktivní, aktivní a virtuální. Vlnovou funkci získáme z (2.22), pokud se omezíme na Slaterovy determinanty získané

všemi možnými excitacemi do a z aktivních orbitalů. Počet Slaterových determinantů se výrazně sníží při požadavku na celkovou symetrii vlnové funkce. Metoda MCSCF obecně size-extenzivní není, CASSCF ano.

MCSCF a CASSCF jsou podrobně vyloženy např. v knize [8] na stranách 177 – 254.

2.6.2 CASPT

Metoda CASPT n (complete active space PT) je zobecnění MP n podobně jako je CASSCF zobecnění HF. Číslo n opět označuje řád poruchového rozvoje. Za neporušený stav se bere vlnová funkce Ψ_{CASSCF} . Detaily ohledně této metody lze najít např. v práci [9]. Při omezení Ψ_{CASSCF} na jediný determinant (tedy na Ψ_{HF}) se CASPT n redukuje na MP n .

Jsou dva možné způsoby jak počítat CASPT2. Provádí-li se výpočet každé konfigurace nezávisle a až nakonec jsou stavy smíseny, označíme metodu jako SS-CASPT2 (single state CASPT2). Pokud jsou všechny konfigurace uvažovány současně, použijeme označení MS-CASPT2 (multi state CASPT2). Tento přístup je výpočetně náročnější, dává však vyváženější výsledky. V textu budeme předponu MS vypouštět.

2.7 Multireferenční metody vázaných klastrů

Nejprve si stručně definujme potřebné operátory a podívejme se na základní předpoklady tzv. Hilbert space multireferenčních metod spřažených klastrů.

Referenční vlnovou funkci předpokládáme ve tvaru

$$|\Phi\rangle = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu} |\Phi_{\mu}\rangle, \quad (2.23)$$

kde $|\Phi_{\mu}\rangle$ jsou referenční konfigurace. Zavedeme si též projekční operátor na modelový prostor

$$\hat{P} = \sum_{\mu=1}^M |\Phi_{\mu}\rangle \langle \Phi_{\mu}|. \quad (2.24)$$

Přesnou vlnovou funkci si můžeme formálně napsat ve tvaru

$$|\Psi_{\text{MRCC}}\rangle = \hat{\Omega} |\Phi\rangle, \quad (2.25)$$

kde $\hat{\Omega}$ se nazývá vlnový operátor.

Dále definujme tzv. efektivní hamiltonián

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \hat{P} \hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}, \quad (2.26)$$

jehož vlastními funkcí jsou lineární kombinace referenčních determinantů $|\Phi_{\mu}\rangle$, ale vlastní energie pro hledaný stav je stejná jako u původního hamiltoniánu \hat{H} .

Vlnový operátor předpokládáme ve tvaru tzv. Jeziorskiho-Monkhorstova předpisu

$$\hat{\Omega} = \sum_{\mu=1}^M e^{\hat{T}(\mu)} |\Phi_{\mu}\rangle \langle \Phi_{\mu}|, \quad (2.27)$$

kde $\hat{T}(\mu)$ je klastrový operátor, jehož výchozí konfigurace je dána stavem $|\Phi_{\mu}\rangle$.

Energii spočteme diagonalizací efektivního hamiltoniánu (2.26) v referenčním prostoru a amplitudové rovnice získáme dosazením předpokladu pro vlnovou funkci (2.25) do Schrödingerovy rovnice (2.1) a dalšími úpravami.

2.7.1 MR-BWCC

Stavově specifická multireferenční Brillouinova-Wignerova metoda spřažených klastrů se řadí mezi Hilbert space multireferenční metody spřažených klastrů. Zobecnění jednoreferenční metody spřažených klastrů na multireferenční je založeno na Brillouinově-Wignerově multireferenční poruchové teorii.

Výhodou BWCC přístupu je, že se amplitudové rovnice řeší zvlášť pro každou referenční konfiguraci, takže náročnost je přibližně M -násobkem náročnosti jednoreferenční metody (diagonalizovat efektivního hamiltoniánu je vzhledem k obvykle nízkému množství referenčních konfigurací nenáročná operace).

Velkou nevýhodou BWCC je, že není size-extenzivní (díky použití Brillouin-Wignerovy poruchové teorie). Proto se používá tzv. a posteriori korekce na size-extenzivitu, která je výpočetně poměrně nenáročná.

2.7.2 MR-MkCC

Stavově specifická multireferenční Mukherjeeho metoda spřažených klastrů se také řadí mezi Hilbert space multireferenční metody spřažených klastrů.

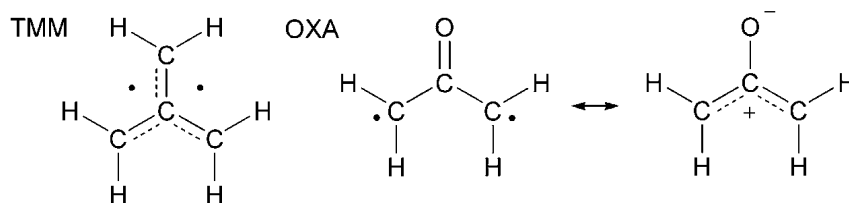
Od BWCC se liší pouze jiným způsobem odvození amplitudových rovnic. Díky tomu je MkCC přesně size-extenzivní. Stále však zůstává neinvariantní vůči rotaci aktivních orbitalů jako všechny metody založené na Jeziorskiho-Monkhorstově předpisu.

Kapitola 3

Oxyallylový diradikál a výpočet energetického rozštěpení

3.1 Oxyallylový diradikál a jeho vlastnosti

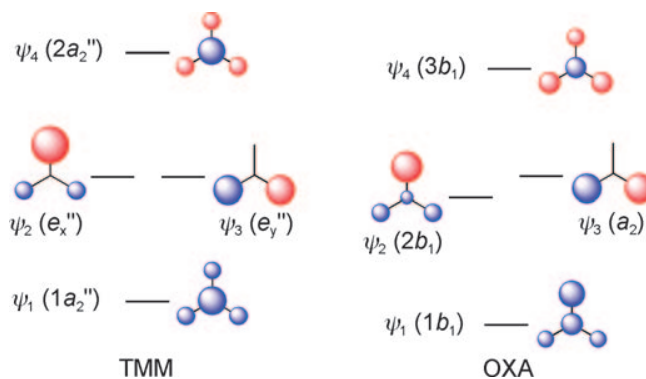
Oxyallyl (OXA) je reaktivní intermediát, jehož výskyt se očekával např. při otvírání cyklopropanového kruhu. Na oxyallyl můžeme nahlížet jako na derivát trimethylenmethanu (TMM).



Obrázek 3.1: Trimethylenmethan (TMM) a oxyallyl (OXA)

Díky degeneraci nejvyšších obsazených molekulových orbitalů (HOMO) je základním stavem molekuly TMM triplet (v souladu s Hundovým pravidlem). Substitucí methenu za kyslík se sníží symetrie molekuly z D_{3h} na C_{2v} . V nové symetrii se díky nepřítomnosti vícedimenzionálních ireducibilních reprezentací ztrácí pravá degenerace.

Na druhou stranu se jedná o izoelektronické molekuly, takže můžeme očekávat jen malý energetický rozdíl mezi orbitaly, které byly v TMM degenerované. Schematické znázornění π -orbitalů si můžeme prohlédnout na Obrázku 3.2 (převzaného z [1]).



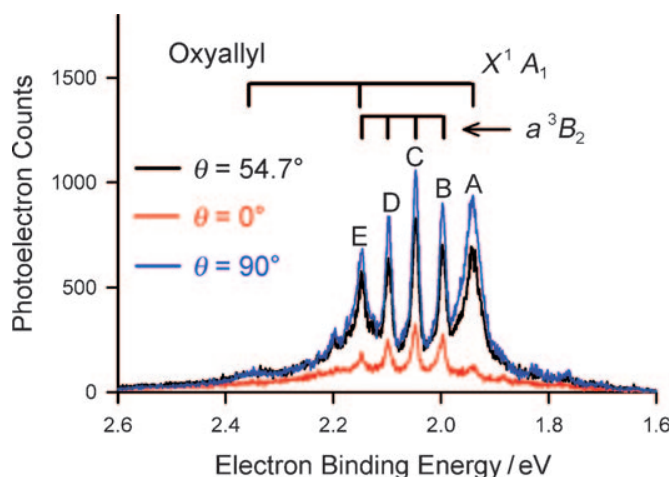
Obrázek 3.2: Tvar π MO pro TMM (D_{3h} symetrie) a OXA (C_{2v})

Přestože byla existence oxyallylu předpovězena už na konci 40. let, jeho jednoznačný experimentální důkaz spolu s fotoelektronovým spektrem byl publikován až v článku [1] v roce 2009.

3.2 Fotoelektronové spektrum

Oxyallylový radikálový aniont byl syntetizován v héliovém prostředí reakcí acetonu s radikálanionty kyslíku ($O^{\bullet-}$). K uvolnění elektronu byl použit UV laser (351,1 nm) při různých úhlech θ daných elektrickým polem laserového svazku a vektorem hybnosti fotoelektronu.

Intenzita fotoelektronů je závislá jak na účinném průřezu molekuly, tak na MO, ze kterého je elektron vyražen. Každý MO má navíc jinou závislost na úhlu θ . Samotné spektrum je na Obrázku 3.3.



Obrázek 3.3: Fotoelektronové spektrum OXA radikálaniontu

Píky B, C, D a E vykazují stejné rozestupy, a to $(405 \pm 10)\text{cm}^{-1}$. Pík A má jednak jinou závislost na úhlu, jednak je výrazně širší. To vede k závěru, že se jedná o dva různé stavy OXA.

U základny píku E je navíc široký pás, který se u základny píků B, C a D nevyskytuje. Relativní vzdálenost mezi středem tohoto rozšíření a píkem A je $(1680 \pm 50)\text{cm}^{-1}$. Podobně rozšířený pás se vyskytuje u vyšších hodnot vazebné energie (ve stejné vzdálenosti).

Vzdálenost mezi prvními dvěma píky (a tedy adiabatický energetický rozdíl mezi základním a excitoaným stavem) je (55 ± 2) meV ($1,3$ kcal·mol⁻¹).

3.3 Teoretická studie OXA

Molekula OXA byla již několikrát zkoumána z teoretického hlediska a ukázalo se, jak velmi záleží na použitých metodách. Např. v práci [10] je OXA studován na úrovni CASSCF a multireferenčního CI se závěrem, že triplet je základní stav a je o 1-2 kcal·mol⁻¹ níže než singlet.

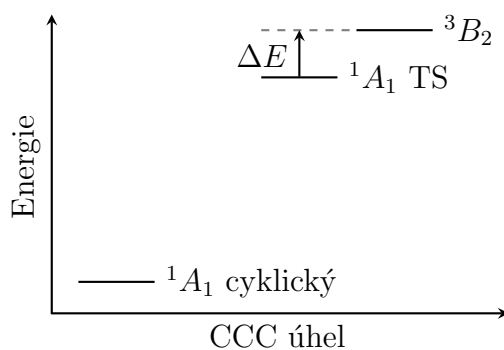
Novější výpočty provedené na úrovni CASPT2 [1] či EOM-SF-CCSD(dT) [2] naznačují opačné pořadí stavů.

Než uvedeme naše výpočty a jejich výsledky, diskutujeme nejprve nutnost použití multireferenčních metod a podíváme se na výsledky studie [2] ohledně plochy potenciální energie (PES) a z toho vyplývající důsledky pro singletový stav.

3.3.1 Plocha potenciální energie

Studie PES (popsaná v [2]) pro stav ¹A₁ (metodou EOM-SF-CCSD/6-31G, UHF) ukázala, že diradikálová struktura s otevřeným cyklem nemá minimum. Nicméně málo zakřivená potenciálová plocha naznačuje, že rovinný tvar ¹A₁ tranzitního stavu by bylo možné ve spektru najít, díky rezonanci ve Franckově–Condonově oblasti. Předpokládaná doba života je 170 fs (tedy doba přibližně 10 kmitů CO vazby). Této době života odpovídá rozšíření spektrální čáry o 200 cm⁻¹.

Schematické znázornění nejnižších elektronových stavů (přesné hodnoty viz Příloha B) s vyznačeným energetickým rozštěpením mezi singletovým a tripletem je na Obrázku 3.4.

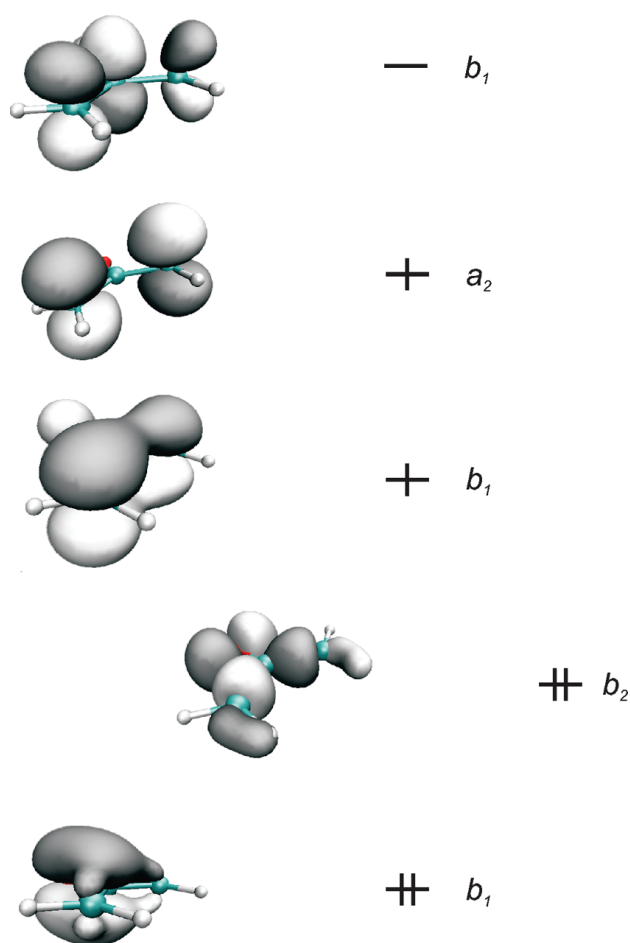


Obrázek 3.4: Dva nejnižší elektronové stavy OXA.

3.3.2 Charakter některých molekulových orbitalů

Na Obrázku 3.5 si můžeme prohlédnout několik MO OXA (převzato z [2]) pro stav 3B_2 . Vidíme, že vyobrazené b_1 a a_2 mají charakter π -orbitalů (nacházejí se mimo rovinu vazeb a jsou antisymetrické vůči C_2 rotaci). Všechny čtyři π -MO jsou lineární kombinací p_z atomových orbitalů (AO) kyslíku a všech tří uhlíků.

Mezi prvním a druhým b_1 leží orbital b_2 z části odpovídající elektronovému páru kyslíku. Tento orbital umožňuje vznik dalších excitovaných tripletových stavů 3B_1 specifických pro OXA, kterými se však v této práci nezabýváme (diskuse viz. [2]). Také mezi $1a_2$ a $3b_1$ se nacházejí orbitály se symetrií a_1 a b_2 , pro další úvahy to je nepodstatné.



Obrázek 3.5: Nejvyšší molekulové orbitály (MO) OXA s v elektronové konfiguraci 3B_2

3.3.3 Aktivní prostor

Pro správný výběr aktivního prostoru nám poslouží diskuse z předchozí podsekcce. Do aktivního prostoru určitě musí patřit HOMO a LUMO orbitály, tedy $2b_1$ a $1a_2$.

Pokud chceme vzít větší aktivní prostor, musíme přidat takové orbitály, které budou s již zvolenými interagovat. Protože $2b_1$ a $1a_2$ mají π charakter, přidáme do aktivního prostoru jediný nižší (obsazený) a nejbližší neobsazený π -orbital. Aktivní prostor je tedy tvořen čtyřmi nejnižšími položenými π -orbitály, tj. $1b_1$, $2b_1$, $1a_2$ a $3b_1$.

V dalším textu budeme tento výběr aktivního prostoru označovat (4,4) za zkratkou metody. Označení znamená, že máme čtyři elektrony v aktivním prostoru složeném ze čtyř orbitalů.

3.3.4 Výpočetní detaily

Optimalizaci geometrie a vibrační frekvence jsme spočetli na úrovni CASPT2(4,4) v cc-pVTZ bázi (s kartézskými gausiány). K těmto výpočtům jsme použili program MOLPRO 2009 [11].

Energetické rozštěpení mezi singletovým a tripletovým stavem jsme určili jako rozdíl adiabatických energií nejnižšího 1A_1 a 3B_2 stavu. Výpočet energie singletového stavu 1A_1 jsme provedli použitím MR-MkCC a MR-BWCC metod. Modelový prostor byl dán dvěma referenčními konfiguracemi $(\text{HOMO})^2 (\text{LUMO})^0$ a $(\text{HOMO})^0 (\text{LUMO})^2$, které byly zformovány z kanonických Hartreeho-Fockových orbitalů. Energii 3B_2 stavu jsme spočetli jednoreferenční CC metodou s referencí složenou z kanonických ROHF orbitalů. Jako bázi jsme vzali cc-pVTZ a poté i cc-pVQZ (obě se sférickými gausiány). Započetli jsme též energii nulových vibrací ZPE (zero point energy). Při výpočtu korelační energie jsme zmrazili čtyři nejnižší orbitály (odpovídající $1s$ orbitalům uhlíku a kyslíku). Speciálně u CCSD(T) a obou MR CCSD(T) výpočtů jsme použili semikanonickou bázi (v případě MR vzhledem k první referenci). Pro výpočet CC a MR-CC energií jsme použili lokální verzi programu ACES II [12].

Souhrnný popis všech stavů, včetně vypsání struktur, vibračních frekvencí a energií, se nachází v Příloze B.

Kapitola 4

Diskuse výsledků

4.1 Vibrační stavy a interpretace spektra

Díky znalosti plochy potenciální energie jsme hledali strukturu 1A_1 tranzitního stavu (podrobně viz podsekcce 3.3.1) se zafixovanou planaritou. Výsledná rovnovážná struktura měla jednu imaginární frekvenci, jejíž amplitudy byly orientovány ve směru vytočení vodíku mimo rovinu molekuly. To je plně ve shodě se závěry v [2], že globálním minimem 1A_1 potenciálové plochy je pouze cyklopropanon (s vodíky vytočenými kolmo na rovinu molekuly).

Vypočtené reálné frekvence jsou také v dobré shodě s fotoelektronovými spektry a závěry učiněnými v [1].

Podélná vibrace C-O vazby 1A_1 tranzitního stavu má metodou CASPT2(4,4)/cc-pVTZ vypočtenou frekvenci 1722 cm^{-1} . Ve spektru na Obrázku 3.3 jsou píky v pravidelné vzdálenosti (1680 ± 50) cm^{-1} od rozšířeného píku A, kterému tedy přiřadíme 1A_1 tranzitní stav. Tomu odpovídá i rozšíření základny píku (v důsledku konečné doby života stavu).

Deformační vibrace C-C-C úhlu pro 3B_2 stav má metodou CASPT2(4,4)/cc-pVTZ určenou frekvenci 402 cm^{-1} . To odpovídá relativní vzdálenosti úzkých píků B, C, D a E o velikosti (405 ± 10) cm^{-1} .

4.2 Energetické rozštěpení mezi singletovým a tripletovým stavem

Pro výpočet energie jsme použili geometrie diskutované výše a pro určení adiabatických energií i ZPE určenou z vypočtených frekvencí. Celkové energie společně s adiabatickým rozštěpením mezi singletovým a tripletovým stavem jsou uvedeny v Tabulce 4.1.

Báze	Metoda	$E(^1A_1)$ [E_h]	$E(^3B_2)$ [E_h]	ΔE [kcal.mol $^{-1}$]
cc-pVTZ	B3LYP ^{1 2}	-191,909601	-191,910469	0,6
cc-pVTZ	CASSCF(4,4) ^{1 3}	-190,806330	-190,811930	3,5
cc-pVTZ	SS-CASPT2(4,4) ^{1 3}	-191,456222	-191,455589	-3,9
cc-pVTZ	CASPT2(4,4) ⁴	-191,465434	-191,467202	1,1
cc-pVTZ	MkCCSD ^{4 5}	-191,475769	-191,481921	3,8
cc-pVTZ	BWCCSD ^{4 5}	-191,485410	-191,481921	-2,1
cc-pVTZ	MkCCSD(T) ^{4 5}	-191,512669	-191,511621	-0,7
cc-pVTZ	BWCCSD(T) ^{4 5}	-191,523621	-191,511621	-7,5
cc-pVTZ	MkCCSDT-1 ^{4 5}	-191,513316	-191,511370	-1,2
cc-pVTZ	BWCCSDT-1 ^{4 5}	-191,523611	-191,511370	-7,7
cc-pVQZ	MkCCSD ^{4 5}	-191,529679	-191,535806	3,8
cc-pVQZ	BWCCSD ^{4 5}	-191,538982	-191,535806	-2,0
cc-pVQZ	MkCCSD(T) ^{4 5}	-191,570076	-191,567684	-1,5
cc-pVQZ	BWCCSD(T) ^{4 5}	-191,580813	-191,567684	-8,2
ZPE		+0,058126	+0,058125	0,0
Experiment ¹				-1,3

¹ Výsledky z [1]

² Geometrie optimalizována použitím B3LYP v cc-pVTZ basis.

³ Geometrie optimalizována použitím CASSCF(4,4) v cc-pVTZ basis.

⁴ Geometrie optimalizována použitím CASPT2(4,4) v cc-pVTZ basis.

⁵ Pro tripletový stav je použita příslušná jednoreferenční metoda.

Tabulka 4.1: Energie singletního a tripletního stavu oxyallylového di-radikálu

Diskutujeme hodnoty z Tabulky 4.1 a jednotlivé metody, které k nim vedly:

- Dříve obdržené výsledky na úrovni B3LYP a CASSCF(4,4) dávají opačné znaménko rozštěpu. Stejně tak pokud místo single state SS-CASPT2(4,4) použijeme CASPT2(4,4) dostaneme špatné pořadí stavů
- Na úrovni mono- a biexcitací dává BWCC v cc-pVTZ bázi správné pořadí stavů a rozdíl kolem -2 kcal.mol $^{-1}$, který leží poblíž experimentální hodnoty. Přidání poruchových triexcitovaných členů výrazně sníží rozdíl na $-7,5$ kcal.mol $^{-1}$. Abychom posoudili přesnost poruchových triexcitací, spočetli jsme energii na úrovni CCSDT-1 a výsledný rozštěp se snížil o dalších 0,2 kcal.mol $^{-1}$.
- Naproti tomu použití MkCCSD předpovídá 1A_1 o 3,3 kcal.mol $^{-1}$ výše než stav 3B_2 . Přidání poruchových triexcitací opět sníží rozštěp a s výsledkem $-0,7$ kcal.mol $^{-1}$. Použití CCSDT-1 sníží rozdíl výrazněji než pro BWCC a to na $-1,2$ kcal.mol $^{-1}$. Po zahrnutí triexcitací dává MkCC výsledky srovnatelné s experimentem $-1,3$ kcal.mol $^{-1}$.
- Zvětšení báze na cc-pVQZ má téměř zanedbatelný efekt na SD úrovni. Po přidání triexcitací sníží rozštěp o 0,7 kcal.mol $^{-1}$ pro BWCCSD(T) a o 0,8 kcal.mol $^{-1}$ pro MkCCSD(T).

4.3 Interpretace výsledků

Jaké závěry můžeme učinit pro multireferenční metody vázaných klastrů?

Přibližně správné hodnoty metody BWCC na SD úrovni můžeme přisoudit tomu, že a posteriori korekce na size-extenzivitu přeceňuje korelační energii a kompenzuje tak chybu v nedostatečném popisu dynamické korelaci. Po zahrnutí triexcitací lépe popíšeme dynamickou korelaci a chyba a posteriori korekce se nemá s čím kompenzovat. Z tohoto důvodu dostáváme příliš velký energetický rozštěp.

Metoda MkCC je přesně size-extenzivní, takže chyba na SD úrovni se nemá s čím kompenzovat, což má za následek i špatné pořadí stavů. Po zahrnutí triexcitací na MkCCSD(T) i MkCCSDT-1 úrovni dostáváme výsledky, které jsou blízko experimentální hodnotě.

Změna báze má značný vliv na změnu výsledků, takže vliv neúplnosti báze není v tomto případě zanedbatelný. Pro získání přesnějších výsledků by bylo zapotřebí CBS extrapolace.

Kapitola 5

Závěr

Na začátku práce jsme připomenuli základní aproximace a metody kvantové chemie s důrazem na metodu vázaných klastrů.

V druhé části jsme popsali molekulu oxyallylu. Rozebrali jsme její vlastnosti a zaměřili jsme se na nejnižší singletový a tripletový stav. Vyobrazili jsme fotoelektronové spektrum naměřené v [1] a probrali jsme závěry z [1], [3] a [2]. Na konci druhé kapitoly jsme popsali podrobnosti našich výpočtů.

V závěrečné části jsme v Tabulce 4.1 uvedli energie vypočtené různými metodami na různých úrovních aproximace. Výsledky pro jednotlivé metody jsme porovnali s experimentální hodnotou a diskutovali jsme problémy a přesnost použitých metod.

V práci jsme potvrdili a podložili novými výpočty interpretaci spektra provedenou v [1], [3] a [2]. K experimentálně naměřenému energetickému rozštěpení mezi singletovým a tripletovým stavem jsme se ve výpočtech nejvíce přiblížili použitím MkCC se zahrnutím triexcitací.

Dalších možností, jak na práci navázat, je několik. Cestou pro další zpřesnění výsledků je použít k výpočtům korelační energie CASSCF(4,4) orbitaly místo kanonických HF. Optimalizace geometrie v cc-pVQZ bázi, či výpočet energie v ještě větší bázi a CBS extrapolace by poskytly další informace o chybě související s neúplností báze.

Literatura

- [1] Takatoshi Ichino, Stephanie M. Villano, Adam J. Gianola, Daniel J. Goebbert, Luis Velarde, Andrei Sanov, Stephen J. Blanksby, Xin Zhou, David A. Hrovat, Weston Thatcher Borden, and W. Carl Lineberger. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48:1–4, 2009.
- [2] Vadim Mozhayskiya, Daniel J. Goebbert, Luis Velarde, Andrei Sanov, and Anna I. Krylov. *J. Phys. Chem. A*, 114:6935–6943, 2010.
- [3] Takatoshi Ichino, Stephanie M. Villano, Adam J. Gianola, Daniel J. Goebbert, Luis Velarde, Andrei Sanov, Stephen J. Blanksby, Xin Zhou, David A. Hrovat, Weston Thatcher Borden, and W. Carl Lineberger. *J. Phys. Chem. A*, 115:1634–1649, 2011.
- [4] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern quantum chemistry*. Dover, Mineola, New York, 1996.
- [5] T. H. Dunning Jr. *Chem. Phys.*, 42:249, 1979.
- [6] Jiří Čížek. *J. Chem. Phys.*, 45:4256, 1966.
- [7] Rodney J. Bartlett and Monika Musial. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. *Rev. Mod. Phys.*, 79:291, 2007.
- [8] Björn O. Roos (Ed.). *Lecture Notes in Quantum Chemistry: European Summer School in Quantum Chemistry*. Springer-Verlag, 1992.
- [9] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- [10] Michael B. Coolidge, Koichi Yamashita, Keiji Morokuma, and Weston Thatcher Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:1751–1754, 1990.
- [11] MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner and P. J. Knowles, with contributions from J. Almlöf, R. D. Amos, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, S. T. Elbert, C. Hampel, R. Lindh, A. W. Lloyd, W. Meyer, A. Nicklass, K. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone, P. R. Taylor, M. E. Mura, P. Pulay, M. Schütz, H. Stoll, and T. Thorsteinsson.

- [12] ACES II is a program product of Quantum Theory Project, University of Florida, J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, D. E. Bernholdt, K.-K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Huber, and R. J. Bartlett. Integral packages included are VMOL (J. Almlöf and P. R. Taylor); VPROPS (P. R. Taylor); and ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen , P. Joergensen, J. Olsen, and P. R. Taylor).
- [13] Lubomír Skála. *Úvod do kvantové mechaniky*. Academia, Praha, 2005.

Příloha A

Druhé kvantování

Antisymetrizační princip není důsledkem základních pěti postulátů nerelativistické kvantové mechaniky [13], proto je nutné ho přidávat axiomatičky. V kvantové chemii se antisymetrie celkové vlnové funkce zajišťuje použitím Slaterových determinantů, v tomto textu značených jako

$$|\chi_i \dots \chi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

kde N je počet elektronů a zároveň počet spinorbitalů $\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k$.

V kvantové teorii pole je Fermiho-Diracova statistika (tedy i celková antisymetrie) jednoduše splněna použitím tzv. kreačních a anihilačních operátorů. Nic nám nebrání stejný formalismus použít i v kvantové chemii a vyhnout se tak Slaterovým determinantům.

Zavedme konvenci, že pro obsazené spinorbitaly budeme používat indexy i, j, k, \dots , pro neobsazené a, b, c, \dots a pro nerozlišené p, q, r, \dots .

A.1 Zavedení kreačních a anihilačních operátorů

Definujme kreační operátor \hat{a}_i^\dagger pomocí působení na libovolný Slaterův determinant $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$ jako

$$\hat{a}_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (\text{A.2})$$

A obdobně definujeme anihilační operátor a_i jako

$$\hat{a}_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (\text{A.3})$$

Pokud kreační operátor působí na Slaterův orbital, kde již stejný spinorbital je, dostaneme nulu

$$\hat{a}_i^\dagger |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = 0. \quad (\text{A.4})$$

Obdobně pokud anihilační operátor působí na Slaterův orbital, kde příslušný spinorbital není, dostaneme taktéž nulu

$$\hat{a}_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0. \quad (\text{A.5})$$

Kreační a anihilační operátory splňují antikomutační relace

$$\{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0, \quad (\text{A.6})$$

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0, \quad (\text{A.7})$$

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad (\text{A.8})$$

kde antikomutátorem $\{\hat{b}, \hat{c}\}$ operátorů \hat{b} a \hat{c} rozumíme $\{\hat{b}, \hat{c}\} = \hat{b}\hat{c} + \hat{c}\hat{b}$.

Zavedme označení $|0\rangle$ pro tzv. vakuum, tedy stav, ve kterém se nenachází žádný opsazený spinorbital (tedy působením libovolného anihilačního operátoru dostaneme nulu). Navíc definujme

$$\langle 0|0\rangle = 1, \quad (\text{A.9})$$

$$\hat{a}_i|0\rangle = \langle 0|\hat{a}_i^\dagger = 0. \quad (\text{A.10})$$

Libovolný stav tedy můžeme zapsat jako

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \dots \hat{a}_l^\dagger |0\rangle = |\chi_i \chi_j \dots \chi_l\rangle. \quad (\text{A.11})$$

Další podrobnosti a ověření základních vlastností lze najít např. v knize [4], str. 89-97.

A.2 Hamiltonián v druhém kvantování

Elektrostatický hamiltonián v B-O aproximaci (po vynechání konstantní jaderné repulze \hat{V}_{nn}) obsahuje jednoelektronovou ($\hat{h} = \hat{T}_e + \hat{V}_{\text{en}}$) a dvouelektronovou (\hat{V}_{ee}) část. S využitím formalizmu druhého kvantování ho můžeme zapsat jako

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|rs\rangle \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_r \hat{a}_s, \quad (\text{A.12})$$

kde h_{pq} je maticový element jednoelektronové části v bázi spinorbitalů a $\langle pq|rs\rangle$ je dvouelektronový integrál definovaný jako

$$\langle pq|rs\rangle = \int \chi_p^*(\mathbf{x}_1) \chi_q^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(\mathbf{x}_1) \chi_s(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (\text{A.13})$$

Hamiltonián v druhém kvantování můžeme užitím Wickova teorému převést do tzv. normálního tvaru (kreační operátory jsou nalevo a anihilační napravo). Operátor \hat{O} uspořádaný do normálního tvaru označíme \hat{O}_N , normálně uspořádaný řetězec kreačních a anihilačních operátorů pak pomocí $\mathcal{N}\{\dots\}$.

Hamiltonián v normálním tvaru má tvar

$$\hat{H} = \langle 0|\hat{H}|0\rangle + \sum_{pq} f_{pq} \mathcal{N}\{\hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q\} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|rs\rangle \mathcal{N}\{\hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_r \hat{a}_s\}, \quad (\text{A.14})$$

Pro další potřeby zavedeme označení

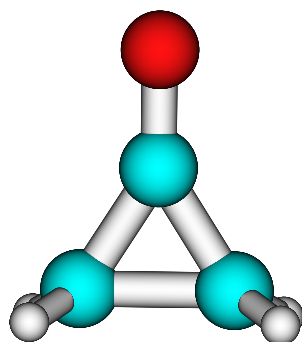
$$\hat{H}_N = \hat{H} - \langle 0|\hat{H}|0\rangle. \quad (\text{A.15})$$

Příloha B

Souhrnné informace

B.1 Cyklopropanon – 1A_1

Optimalizace geometrie a vibrační frekvence:	MP2/cc-pVTZ
Repulzní energie :	108,815843 Hartree
ZPE :	0,061355 Hartree
CCSD/cc-pVTZ energie:	-191,530264 Hartree
CCSD(T)/cc-pVTZ energie:	-191,563685 Hartree

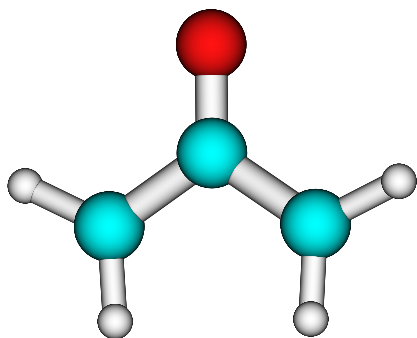


	X	Y	Z
C	0,000000	0,000000	0,298504
O	0,000000	0,000000	1,500656
C	0,000000	0,786198	-0,940210
C	0,000000	-0,786198	-0,940210
H	0,914165	1,276831	-1,242435
H	-0,914165	-1,276831	-1,242435
H	-0,914165	1,276831	-1,242435
H	0,914165	-1,276831	-1,242435

Vibrační frekvence : 308; 515; 627; 702; 736; 960; 1008; 1062; 1069; 1108
[cm⁻¹] 1172; 1426; 1445; 1915; 3170; 3171; 3264; 3276

B.2 Oxyallyl – 1A_1 tranzitní stav

Optimalizace geometrie a vibrační frekvence:	CASPT2(4,4)/cc-pVTZ
Repulzní energie :	104,996702 Hartree
ZPE :	0,058126 Hartree
CASPT2(4,4)/cc-pVTZ energie	-191,465434 Hartree
MkCCSD/cc-pVTZ energie	-191,475769 Hartree
BWCCSD/cc-pVTZ energie	-191,485410 Hartree
MkCCSD(T)/cc-pVTZ energie	-191,512669 Hartree
BWCCSD(T)/cc-pVTZ energie	-191,523621 Hartree
MkCCSDT-1/cc-pVTZ energie	-191,513316 Hartree
BWCCSDT-1/cc-pVTZ energie	-191,523611 Hartree
MkCCSD/cc-pVQZ energie	-191,529679 Hartree
BWCCSD/cc-pVQZ energie	-191,538982 Hartree
MkCCSD(T)/cc-pVQZ energie	-191,570076 Hartree
BWCCSD(T)/cc-pVQZ energie	-191,580813 Hartree

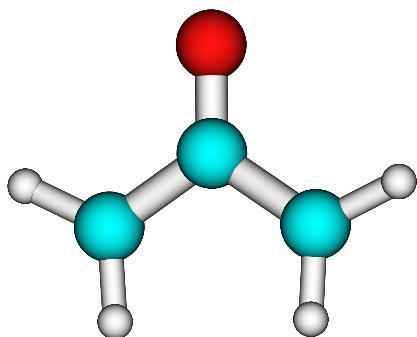


	X	Y	Z
C	0,000000	0,000000	0,081709
O	0,000000	0,000000	1,311014
C	0,000000	1,198874	-0,739351
C	0,000000	-1,198874	-0,739351
H	0,000000	1,136239	-1,816057
H	0,000000	-1,136239	-1,816057
H	0,000000	2,169403	-0,265491
H	0,000000	-2,169403	-0,265491

Vibrační frekvence : 398; 486; 527; 528; 826; 838; 903; 916; 1069; 1288
[cm⁻¹] 1487; 1491; 1722; 3194; 3198; 3319; 3324

B.3 Oxyallyl – 3B_2

Optimalizace geometrie a vibrační frekvence:	CASPT2(4,4)/cc-pVTZ
Repulzní energie :	104,852916 Hartree
ZPE :	0,058125 Hartree
CASPT2(4,4)/cc-pVTZ energie	-191,467202 Hartree
CCSD/cc-pVTZ energie	-191,481921 Hartree
CCSD(T)/cc-pVTZ energie	-191,511621 Hartree
CCSDT-1/cc-pVTZ energie	-191,511370 Hartree
CCSD/cc-pVQZ energie	-191,535806 Hartree
CCSD(T)/cc-pVQZ energie	-191,567684 Hartree



	X	Y	Z
C	0,000000	0,000000	0,009270
O	0,000000	0,000000	1,272031
C	0,000000	1,250613	-0,693481
C	0,000000	-1,250613	-0,693481
H	0,000000	1,297506	-1,771016
H	0,000000	-1,297506	-1,771016
H	0,000000	2,160314	-0,116141
H	0,000000	-2,160314	-0,116141

Vibrační frekvence : 328; 402; 427; 517; 547; 705; 780; 915; 947; 1067
[cm⁻¹] 1340; 1464; 1496; 1504; 3205; 3209; 3330; 3332