



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Kateřina Smítalová

**Kvantově-mechanické výpočty hydridů přechodných
kovů; porovnání vibrační analýzy s experimentálními daty**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, DrSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2018

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V

dne.....

podpis

Poděkování

První a největší dík patří mému školiteli za jeho pomoc a konzultace, které poskytoval kdykoliv to bylo možné. Bez jeho cenných rad by tato práce nemohla vzniknout. Chci poděkovat také svému příteli za jeho pomoc, podporu a rezistenci proti veškerým mým špatným náladám. Třetí dík patří Metacentru za poskytnutí výpočetních kapacit, bez kterých by nikdy práce nemohla vzniknout z čistě technických důvodů.

Název práce: Kvantově-mechanické výpočty hydridů přechodných kovů; porovnání vibrační analýzy s experimentálními daty

Autor: Kateřina Smítalová

Katedra / Ústav: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, DrSc., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: Tato práce porovnává výsledky čtyř teoretických metod výpočtu molekulových orbitalů v pěti vybraných bázích, které se liší svojí velikostí, s experimentálními daty. Jako referenční molekuly byly zvoleny dvouatomové hydridy přechodných kovů. Mezi vlastnosti, které byly porovnávány s experimentem, patří meziatomová vzdálenost, disociační energie, vybraná vibrační data a anharmonicity.

Výpočty nerespektující teorii relativity poskytovaly nefyzikální výsledky. Bylo potvrzeno, že teorie vázaných klastrů je nejpřesnější ze zkoumaných metod teoretických výpočtů. Přesnosti bází korespondovaly s jejich velikostí.

Přidáním několika polarizačních orbitalů k jedné z menších zkoumaných bází byly podstatně vylepšeny její výsledky. Dokonce bylo docíleno podobné přesnosti, jaké dosahovala největší zkoumaná báze. Její výpočetní čas byl ale významně kratší.

Klíčová slova: kvantově-mechanické výpočty, báze, diatomika

Title: Quantum mechanical study of transition metal hydrides; comparison of vibrational analysis with experimental data

Author: Kateřina Smítalová

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, DrSc., Department of Chemical Physics and Optics

Abstract: This thesis compares the results of four theoretical methods to calculate the molecular orbitals against the experimental data. The calculations were carried out in five basis sets, differing mainly in size, upon the set of reference molecules – diatomic hydrides of transition metals. The values, compared to the experiment, include interatomic distance, dissociation energy, anharmonicity and selected vibrational data.

Calculations ignoring the theory of relativity provided unusable results. Coupled cluster method was confirmed as the most accurate one and the accuracy of the basis sets was corresponding with their sizes.

Results of one of the smaller-sized basis sets were significantly improved with the addition of several polarizing orbitals. Keeping the calculation times significantly shorter, its accuracy was similar to the largest of the used basis sets.

Keywords: quantum-mechanical calculations, basis set, diatomic molecule

Obsah

Obsah.....	1
Úvod.....	2
1 Metody kvantové mechaniky.....	3
1.1 Bornova-Oppenheimerova aproximace.....	3
1.2 Použití bází.....	4
1.3 Metody výpočtů.....	5
1.4 Pseudopotenciály.....	7
1.5 Diatomika.....	7
2 Metodika a postupy.....	11
2.1 Vybrané báze.....	11
2.2 Hledání multiplicity základního stavu.....	12
2.3 Tvorba křivky Morseho potenciálu.....	13
2.4 Vyhodnocení získaných křivek.....	13
3 Výsledky.....	16
3.1 Zjištění multiplicit.....	16
3.2 ANO báze.....	17
3.3 Porovnání metod.....	19
3.4 Porovnání bází.....	26
Závěr.....	35
Seznam použité literatury.....	2
Seznam tabulek.....	39
Seznam obrázků.....	40
Seznam použitých zkratk.....	41
Přílohy.....	42

Úvod

Hartreeho-Fockova metoda je jeden ze základních přístupů pro kvantově-mechanické výpočty molekul. Může na ni navázat několik dalších postupů. Vždy se hledá vlnová funkce systému v Hilbertově prostoru funkcí. Využívá se toho, že je jednodušší hledat ji jako posloupnost koeficientů bázových vektorů v tomto prostoru. Počítače ale nedokáží pracovat s plnou (nekonečnou) bází tohoto prostoru, proto se pro popis vlnové funkce používají tzv. neúplné báze (ve skutečnosti se jedná pouze o lineárně nezávislou množinu funkcí).

Pro rozsáhlé systémy je optimální neúplná báze jednoduchá, ale dostatečně přesná. Jednoduchost se v tomto případě chápe ve smyslu časové náročnosti výpočtu, přesnost jako blízkost výsledku výpočtu k výsledku experimentu.

Cílem této práce je porovnat několik vybraných bází, které se liší svojí velikostí, časovou náročností výpočtu a dalšími prvky. Některé z nich jsou často používané. Jako referenční molekuly pro porovnávání bází byly v této práci zvoleny hydridy přechodných kovů, které mají dvě hlavní výhody. Systémy, které jsou sestavené ze dvou atomů, nejsou rozsáhlé, proto se při výběru báze v podstatě nemuselo brát v úvahu časové hledisko výpočtu. Druhou výhodou je shrnutí všech experimentálně zjištěných vlastností diatomik v jednom díle [1]. Mezi vlastnosti hydridů, které byly porovnávány s experimentem, patří meziatomová vzdálenost, disociační energie, vybraná vibrační data a anharmonicity.

Experimentální data jsou v literatuře uvedena pouze pro některé z hydridů kovů, výpočty ale byly provedeny systematicky pro všechny hydridy šesté až dvanácté skupiny od čtvrté do šesté periody.

1 Metody kvantové mechaniky

V kvantové teorii je chování molekul popsáno vlnovou funkcí $\psi(\mathbf{x}, t)$, závislou na souřadnicích \mathbf{x} a času t . Pro stacionární stavy v dobrém přiblížení [2] platí nečasová Schrödingerova rovnice

$$\hat{H} \psi = E \psi, \quad (1)$$

kde \hat{H} je hamiltonián příslušný popisované molekule a E je její vlastní energie.

Hamiltonián molekuly se skládá z příspěvků kinetické energie všech částic a elektrostatických interakcí

$$\hat{H} = - \sum_A^N \frac{\Delta_A}{2M_A} - \sum_i^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_A^N \sum_i^n \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2)$$

kde Δ_A je kinetická energie jader, Δ_i je kinetická energie elektronů, M_A značí hmotnost A -tého jádra, Z_A a Z_B označuje náboj jader, R_{AB} a r_{ij} jsou použity pro velikosti vzdáleností mezi všemi páry jader, resp. elektronů. r_{iA} značí vzdálenosti mezi jádrem a elektrony sečtené přes všechny páry elektron-jádro.

Předchozí rovnice je uvedena v tzv. atomových jednotkách. Jsou definovány tak, že hmota elektronu m_e , jeho (elementární) náboj e , redukovaná Planckova konstanta \hbar a Coulombova konstanta $1/(4\pi\epsilon_0)$ jsou rovny jedné.

1.1 Bornova-Oppenheimerova aproximace

Díky tomu, že jádra jsou přibližně 2000krát těžší než elektrony, se okamžitě nabízí představa malých lehkých elektronů poletujících v elektrostatickém potenciálu těžkých nehybných jader [2,3]. V matematickém smyslu je tímto způsobem vlnová funkce separována na dvě části $\psi_{kl}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi_l(\mathbf{R}) \phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, kde $\chi_l(\mathbf{R})$ představuje vlnovou funkci jader a $\phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ označuje vlnovou funkci elektronů, která sama o sobě sice závisí na rozmístění jader v prostoru, ale vzhledem k vlnové funkci už jsou tyto polohy pevně zadaná a neměnná čísla (konstanty).

Použitím nastíněné separace vlnové funkce na vlnovou rovnici (1) s hamiltoniánem (2) dostaneme soustavu dvou rovnic

$$\begin{aligned}
H_e \phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = & \left(- \sum_i^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_A^N \sum_i^n \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3) \\
\left(- \sum_A^N \frac{\Delta_A}{2M_A} + E_k(\mathbf{R}) \right) \chi_l(\mathbf{R}) = & E_{kl} \chi_l(\mathbf{R}) .
\end{aligned}$$

Separace vlnové funkce na elektronovou a jadernou část z důvodu jejich rozdílných hmotností se nazývá Bornova-Oppenheimerova aproximace.

1.2 Použití bází

Na jakoukoliv vlnovou funkci $\psi(\mathbf{x}, t)$ molekuly se dá nahlížet jako na neznámou funkci z Hilbertova prostoru funkcí. Protože je tento prostor úplný, lze jakoukoliv vlnovou funkci vyjádřit přesně a jednoznačně rozkladem do vybrané báze tohoto prostoru

$$\psi = \sum_k c_k \varphi_k , \quad (4)$$

kde φ_k jsou bázové funkce Hilbertova prostoru a c_k jsou jejich koeficienty.

Na jednu stranu se tím hledání transformuje na jednodušší hledání posloupnosti čísel (jednoznačně přiřazených koeficientů funkce v dané bázi). Na stranu druhou, protože prostor vlnových funkcí je nekonečnědimenzionální, je postup ztížen hledáním nekonečně mnoha takových čísel. S tímto problémem se výpočetní kapacity nedokáží dobře vypořádat, proto se obvykle používá konečná báze. Přesnost výsledků potom závisí nejen na počtu prvků v dané bázi, ale také na vhodnosti vybrané báze pro daný problém.

Používaná metoda k určení molekulových orbitalů se nazývá MO-LCAO (*molecular orbitals as a linear combination of atomic orbitals*). Spočívá v tom, že jako bázové funkce volíme atomové orbitály lokalizované na jednotlivých jádrech. Jak bylo popsáno výše, hledání je omezeno pouze na konečný počet atomových orbitalů.

Jako nejvhodnější kandidát na bázové funkce se zpočátku mohou zdát funkce známé jako analytické řešení pro vodíkupodobný atom. Takové funkce se sice chovají fyzikálně korektně, ale pro vyšší stavy mají komplikované tvary. Druhou možností

jsou Slaterovy funkce. Tyto funkce jsou co do tvaru jednodušší, ale jejich nevýhodou je absence uzlových bodů. Matematické operace jsou s nimi stále podstatně složitější, než je tomu například u ortogonálních Gaussovských funkcí

$$g(\alpha, l, m, \mathbf{r}, \mathbf{R}) = N_g(\alpha, m, l) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) r^l e^{-\alpha(r-\mathbf{R})^2}, \quad (5)$$

anebo kartézských Gaussovských funkcí

$$g(\alpha, n, m, l, \mathbf{r}, \mathbf{R}) = N_g(\alpha, n, m, l) (r_x - R_x)^n (r_y - R_y)^m (r_z - R_z)^l e^{-\alpha(r-\mathbf{R})^2}. \quad (6)$$

Jejich výhoda spočívá ve snadnosti aplikací matematických operací. Bohužel jejich průběh je značně nefyzikální, odpovídá jen pokles k nule v nekonečnu.

Způsob, jakým lze nesprávné chování Gaussovských funkcí obejít, je použít lineární kombinaci několika takových Gaussovských funkcí, díky čemuž se dá nefyzikální chování částečně opravit. Takové báze funkce se nazývají kontrahované Gaussovské funkce (*contracted gaussians*)

$$G_i(n, m, l, \mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{k=1}^d d_{ki} g(\alpha_k, n, m, l, \mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (7)$$

Matematicky se jedná o lineární kombinace kartézských Gaussovských funkcí váženými kontrakčními koeficienty d_{ki} .

1.3 Metody výpočtů

Pro výpočet vlastní energie molekuly lze využít různé přístupy. Ty se liší například svojí výpočetní náročností. V této práci budou představeny a použity tři z nich. První se nazývá Hartreeho-Fockova metoda (HF), druhý je postaven na poruchové teorii (*Møller-Plesset perturbation theory* – MP) a třetí z nich je teorie vázaných klastrů (*coupled cluster* – CC).

1.3.1 Hartreeho-Fockova metoda

HF metoda patří mezi numerické metody kvantové chemie [4,5]. Jde o iterativní numerické řešení bezčasové Schrödingerovy rovnice používané pro molekuly v Bornově-Oppenheimerově aproximaci.

Při výpočtu se využívá vlnové funkce v podobě Slaterova determinantu ϕ , antisymetrického součinu jednoelektronových vlnových funkcí, kterou je nutné odhadnout. Dále výpočet pokračuje nalezením vlastní hodnoty energie základního stavu použitím variačního principu

$$E|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle, \quad (8)$$

kde hamiltonián je ve tvaru (2). Po zavedení takzvaných Coulombických, J_k , a výměnných operátorů K_k , výpočet rovnice (8) spěje k zavedení tzv. Fockova operátoru

$$\hat{F} = \hat{H}^{CORE} + \sum_k J_k - K_k, \quad (9)$$

kde \hat{H}^{CORE} značí hamiltonián interakcí daného elektronu s jádry a jeho kinetickou energií. Iterativní postup je nutné použít, protože se při výpočtu objevují nelineární příspěvky výměnných a Coulombických integrálů.

1.3.2 Poruchová teorie

MP zpřesňuje výsledky HF metody. Je založena na rozdělení hamiltoniánu na neporušenou část \hat{H}_0 a část „zanedbatelně malou“, poruchu [6]. Operátor \hat{H}_0 reprezentován sumou Fockových operátorů [5].

Protože Hartreeho-Fockovy rovnice berou v úvahu pouze to, že elektrony se pohybují ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů, je porucha právě rozdíl mezi zprůměrovaným polem a polem, které vznikne započítáním přesných poloh ostatních elektronů.

Porucha prvního řádu je už do HF rovnic zahrnuta, proto první korekční příspěvek této metody je až porucha druhého řádu, dále značená MP2. Výpočet energie základního stavu podle poruchové teorie do druhého řádu $E_0^{(2)}$ popisuje rovnice

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle\psi_0^{(0)}|\hat{P}|\psi_n^{(0)}\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad (10)$$

kde $\psi_0^{(0)}$ a $\psi_n^{(0)}$ jsou vlastní vlnové funkce neporušeného hamiltoniánu s jejich příslušejícími energiemi $E_0^{(0)}$ a $E_n^{(0)}$ a \hat{P} je operátor poruchy.

1.3.3 Teorie vázaných klastrů

CC teorie zpřesňuje vlnovou funkci získanou pomocí HF metody [7]. Vlnová rovnice pro metodu CC ϕ_{CC} se vypočítá pomocí rovnice

$$|\phi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\phi\rangle, \quad (11)$$

kde \hat{T} je takzvaný klastrový operátor definovaný jako součet excitačních operátorů

$$\hat{T} = \sum_{\mu} \hat{T}_{\mu} = \sum_{\mu} t_{\mu} \hat{t}_{\mu}, \quad (12)$$

kde t_{μ} jsou koeficienty excitačních operátorů \hat{t}_{μ} , které mohou excitovat vlnovou funkci do prvního stavu \hat{t}_1 , do druhého stavu \hat{t}_2 nebo i do vyšších stavů.

Metoda *coupled cluster single and double excitations* (CCSD) obsahuje pouze excitační operátory, které obsahují jednu nebo dvakrát excitované stavy. Metoda *coupled cluster with single and double plus non-iterative triple excitations* (CCSD(T)) obsahuje proti CCSD navíc i excitační operátory, které excitují vlnovou funkci základního stavu dané molekuly třikrát.

1.4 Pseudopotenciály

Předchozí nerelativistický přístup se dá bez větších chyb uplatnit pouze pro lehké atomy s několika málo (cca 26) elektrony v obalu. K přesnému výpočtu by bylo nutné použít Diracovu rovnici, jejíž výpočetní čas bývá extrémně dlouhý. Z tohoto důvodu se zavádějí do výpočtů pseudopotenciály. Tato metoda nahrazuje vnitřní relativistické elektrony pevně daným potenciálem. Výhodou použití pseudopotenciálu je zmenšení počtu elektronů, o které se musíme starat v rámci výpočtu Schrödingerovy rovnice pro elektrony. Obvykle se pseudopotenciály získávají přesným relativistickým výpočtem.

1.5 Diatomika

Diatomika jsou molekuly tvořené dvěma atomy. Dvě jádra kmitají okolo svých rovnovážných poloh v určité vzdálenosti od sebe. Tuto vibrační úlohu můžeme popsat několika různými způsoby, které se vzájemně liší mírou zjednodušení a fyzikální přesností. V této práci budou představeny pouze dva z nich, a to lineární harmonický (LH) a Morseho (M) oscilátor [8].

1.5.1 Lineární harmonický oscilátor

Na molekulu složenou ze dvou atomů se dá hledět jako na LH oscilátor s potenciálem ve tvaru

$$V_{LH}(x) = \frac{1}{2}k(x - r_{LH})^2 + A, \quad (13)$$

kde x označuje okamžitou vzdálenost a r_{LH} označuje střední vzdálenost mezi jádry, k je kladná konstanta charakterizující molekulu, odpovídá tuhosti vazby mezi atomy, kdyby mezi nimi byla malá kmitající pružina a A je konstanta, která může být i nulová. Atomy popsané tímto potenciálem kmitají okolo rovnovážné polohy na různých energetických hladinách. Tento model vůbec nepřipouští existenci nevázaného stavu, protože potenciál směrem do nekonečna strmě stoupá.

Hamiltonián lineárního harmonického oscilátoru má tvar

$$\hat{H}_{LH} = \frac{\hat{p}^2}{2M_d} + V_{LH}(\hat{x}), \quad (14)$$

kde M_d značí redukovanou hmotnost dvouatomové molekuly. Výpočtem vlastního problému pro energie n -tého stavu se dospěje k hodnotám pro energie

$$E_{nLH} = h\nu_{LH} \left(\frac{1}{2} + n \right), \quad (15)$$

kde h značí Planckovu konstantu a ν frekvenci kmitů. Odtud už se triviálně položením $n = 0$ dopočítá energie základního stavu $E_{0LH} = 1/2 h\nu_{LH}$.

Zbývá už jen dopočítat frekvenci kmitání harmonického oscilátoru ν_{LH} okolo rovnovážné polohy, pro kterou platí vztah

$$\nu_{LH} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M_d}}. \quad (16)$$

1.5.2 Morseho oscilátor

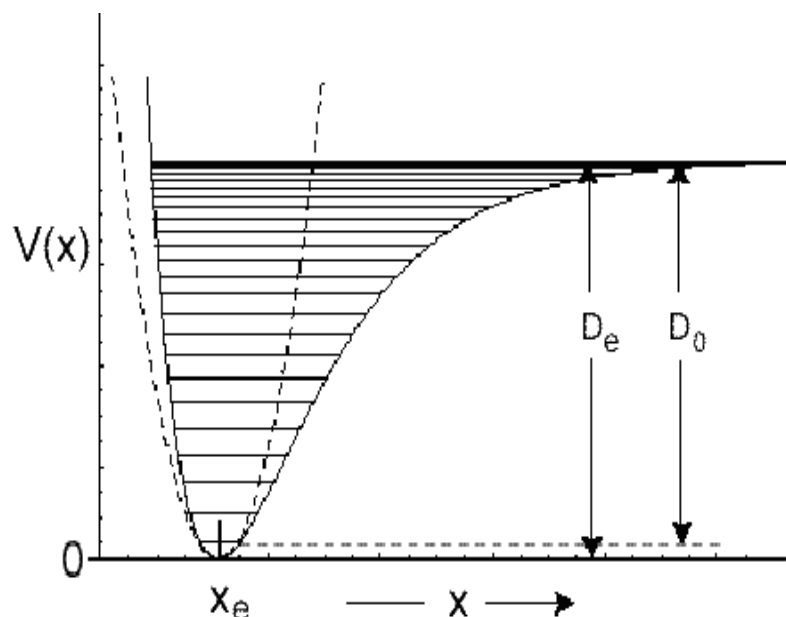
Fyzikálně korektnější aproximaci představuje Morseho oscilátor [9], jehož potenciál lze psát ve tvaru

$$V_M(x) = D_{eM}(1 - e^{-a(x-r_M)})^2. \quad (17)$$

Jeho průběh je nastíněn na obrázku 1. V tomto případě se limita potenciálu v nekonečno blíží konkrétní hodnotě D_{eM} , která má význam disociační energie. Je vhodné zavést i D_0 , rozdíl mezi D_{eM} a energií základního stavu. Vzdálenost r_M odpovídá takové vzdálenosti, při níž křivka Morseho potenciálu nabývá svého minima, harmonické délce vazby. Konstanta a je charakteristická pro danou molekulu.

Pro Morseho oscilátor nabývá hamiltonián tvar

$$\hat{H}_M = \frac{\hat{p}^2}{2M_d} + V_M(\hat{x}). \quad (18)$$



Obrázek 1: Průběh Morseho potenciálu; plnou čarou je naznačen průběh Morseho potenciálu, vodorovné čáry ukazují rozložení energetických hladin. Přerušovanou čarou je pak naznačen průběh potenciálu lineárního harmonického oscilátoru. Obrázek je převzatý ze zdroje [10].

Když se opět řeší vlastní problém, vycházejí vlastní energie Morseho oscilátoru ve tvaru

$$E_{nM} = h\nu_M \left(n + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{h\nu_M}{2\sqrt{D_{eM}}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right)^2. \quad (19)$$

Protože mezi charakterizačními konstantami k a a platí vztah $k = 2a^2D_{eM}$, dá se frekvence kmitů v tomto případě přepsat vztahem

$$\nu_M = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2a^2D_{eM}}{M_d}}. \quad (20)$$

Morseho potenciál není symetrický, proto se dají pomocí této aproximace počítat i anharmonicity. Definuje se konstanta anharmonicity β_M

$$\beta_M = \frac{h\nu_M}{4D_{eM}}. \quad (21)$$

Díky takto definované konstantě anharmonicity je možné zapsat energii základního stavu, kterou dostaneme dosazením $n = 0$ do rovnice (19)

$$E_{0M} = \frac{1}{2} h\nu_M \left(1 - \frac{1}{2} \beta_M \right), \quad (22)$$

kdy za harmonickou část této energie považujeme první člen tohoto výrazu.

Pro porovnávání s experimentálními hodnotami je užitečné si ještě definovat anharmonickou konstantu $\omega_e x_{eM}$ předpisem

$$\omega_e x_{eM} = 2\pi\beta_M \nu_M. \quad (23)$$

Stejně jako u lineárního harmonického oscilátoru, u Morseho oscilátoru neleží energie základního stavu v minimu energie. Kvůli nesymetrii Morseho potenciálu střed základní energetické hladiny neleží nad minimem energie, ale je posunutý o jistou délku Δr , která se nazývá anharmonická korekce na délku vazby. Anharmonickou délku vazby pak popisuje výraz

$$r_{aM} = r_M + \Delta r. \quad (24)$$

Je zřejmé, že čím vyšší je stav molekuly, tím větší je anharmonická korekce na délku vazby.

Z matematických vlastností Morseho potenciálu je možné odvodit rovnost pro anharmonickou délku vazby tak, že nalezneme takové dvě vzdálenosti x , ve kterých je hodnota Morseho potenciálu přesně rovna E_{0M} a hledaná délka je aritmetický průměr nalezených vzdáleností.

2 Metodika a postupy

Cílem této práce je porovnat experimentálně zjištěná data z [1] s hodnotami, které poskytne výpočet kvantově-mechanickými metodami popsany v kapitole 1.3 v různých bázích. Nebylo s nimi nijak manipulováno, s výjimkou převedení čísel do odpovídajících jednotek. Přestože experimentální data k hydridům přechodných kovů jsou dostupná pouze pro některé z nich, výpočty byly provedeny systematicky pro hydridy prvků z šesté až dvanácté skupiny od čtvrté do šesté periody.

V rámci výpočetních operací byl pro veškeré prováděné kvantově-mechanické výpočty použit program *Gaussian* [11, 12] a v něm dostupné funkce. Všechny fity byly provedeny programem *Gnuplot* [13] metodou nejmenších čtverců.

2.1 Vybrané báze

Báze byly vybírány s ohledem na jejich různorodost. Volba padla na báze, které se dají vyhledat na webu [14,15]: *Stuttgart RSC 1997 ECP* (SDD3), *LANL2DZ ECP* (LAN), *cc-pV5Z-PP ECP* (SDD5), a „*all-electron*“ báze *ANO-RCC* (ANO). Poslední z bází je *Stuttgart RSC 1997 ECP + 2fg polarizační funkce* (S2FG).

2.1.1 SDD3

Tato báze [16] používá k popisu přechodných kovů pseudopotenciály. Ty v sobě zahrnují všechny f a nevalenční d elektrony a všechny s a p elektrony, které nejsou součástí dvou nejvyšších slupek. Každému z počítaných atomů přísluší 6 s, 5 p a 3 d orbitalů. Kontrahované (jsou popsány více než jednou gaussovskou funkcí) jsou z toho pouze po jednom setu s a d orbitalů a dva sety p orbitalů. Výpočet v této bázi nebyl dlouhý, trval v řádech několika desítek minut procesorového (CPU) času.

2.1.2 LAN

LAN [17, 18] patří mezi často používané báze. Pseudopotenciál se pro šestou až jedenáctou skupinu vztahuje na stejnou skupinu elektronů jako báze SDD3. Zbylé elektrony jsou popisovány třemi s, třemi sadami p a dvěma sadami d orbitalů. Pro dvanáctou skupinu už pseudopotenciál zahrnuje všechny elektrony s výjimkou jedné s, jedné p a jedné d slupky. Oproti ostatním kovům jejich popis obsahuje po jedné sadě s, p a d orbitalů navíc. Výhodou této báze je rychlost, se kterou poskytuje výsledky. Výsledky byly už za půl až dvě minuty CPU času.

2.1.3 SDD5

Na výpočty v této bázi [19, 20, 21] byl spotřebován nejdelší výpočetní čas ze všech vybranýchází, jeden až dva týdny CPU času na jeden hydrid přechodného kovu. Všechny atomy jsou v této bázi shodně popsány sedmi sadami s a p orbitalů, z nichž šest je obecně kontrahováno (*generally contracted*). Dále báze obsahuje pět kontrahovaných a jednu nekontrahovanou sadu d orbitalů. Ze zbývajících deseti sad polarizačních orbitalů není žádná kontrahovaná a jsou mezi nimi čtyři sady f, tři sady g, dvě sady h a jedna sada i. Pseudopotenciál této báze opět popisuje všechny s a p elektrony nepatřící do nejvyšších dvou slupek, pro šestou periodu obsahuje f orbitaly a nevalenční d orbitaly.

Pro tuto bázi nebyla k dispozici data pro atomy chromu, manganu, železa, kobaltu a niklu.

2.1.4 ANO

Jedná se o jedinou z vybranýchází [22, 23], která nenahrazuje žádný z elektronů pseudopotenciálem. Počty sad orbitalů pro každý atom (nezávisle na periodu) jsou: 10 s, 9 p, 8 d, 6 f, 4 g, 2 h. Výpočet jednoho hydridu v této bázi trvalo 4-7 dnů CPU času. Z důvodů diskutovaných později jsou v této bázi výsledky pouze pro kovy čtvrté periody. Pro hydridy kovů vyšších period jsme nedospěli k vyhodnoceníhodným výsledkům.

2.1.5 S2FG

SDD3 báze byla obohacena o tři sady polarizačních orbitalů, konkrétně o dvě sady f a o jednu sadu g orbitalů. Exponenty pro nové orbitaly zoptimalizoval prof. Burda způsobem popsaným v literatuře [24]. Zbytek báze kovu přesně odpovídá bázi popsané v podkapitole 2.1.1. K tomu byla doplněna odpovídající báze pro vodík, konkrétně byla použita báze *6-311G(2df,2pd)* [25]. Výpočty v této bázi trvaly několik desítek minut.

2.2 Hledání multiplicity základního stavu

Tato práce se věnuje pouze molekulám v základním stavu. Základní stav je definován jako stav s nejnižší možnou energií. Každému stavu molekuly přísluší jeho multiplicita. Pro hledání multiplicit základního stavu byla použita báze SDD3. Jako

možné multiplicity byla určena přirozená čísla menší než 8. Příkaz, jímž byla požadovaná multiplicita hledána, má tvar „#p *CCSD/Gen Pseudo=Read Opt=MaxStep=60 Freq*“ (část *Pseudo=Read* je použita pouze u bází popsanych pseudopotenciály, náboj a multiplicita byly pevně zadány o dva řádky níže). Výstupní soubor mimo jiné uvádí meziatomovou vzdálenost minima potenciální energie, hodnota této potenciální energie a frekvenční analýzu. Porovnáním hodnot potenciální energie pro různé multiplicity bylo nalezeno její globální minimum.

Pokud je mezi základním a prvním excitovaným stavem (multiplicita s druhou nejnižší energií) malý rozdíl, byla multiplicita základního stavu hledána pro každý takový hydrid ve všech bázích zvlášť a byl určován základní stav v závislosti na dané bázi. Jako malý rozdíl byla stanovena hranice 0,25 eV (6,0 kcal/mol).

2.3 Tvorba křivky Morseho potenciálu

Podúloha, kterou je třeba vyřešit, je stanovení potenciální energie molekuly v závislosti na meziatomové vzdálenosti vodíku a kovu v hydridu. Pro následné prokládání křivky potenciály je výhodné, když v oblasti minima této křivky jsou body hustější než v jiných oblastech. Pro Morseho potenciál větší hustota bodů v okolí minima umožňuje přesnější průběh křivky tímto důležitým místem. Pro prokládání parabolou bude zase k dispozici více hodnot okolo minima s dostatečně malým rozdílem energie, aby se ještě neprojevovaly anharmonicity reálné molekuly.

Předchozí program byl spuštěn pro vybranou multiplicitu v každé bázi zvlášť. Následně byl zadán nový výpočet téže molekuly, tentokrát s příkazovým řádkem „#p *CCSD(T)/Gen Pseudo=Read Scan*“. Díky tomuto příkazu se vypočítala potenciální energie při zadaných meziatomových vzdálenostech vybraného hydridu. Ty už byly upravovány pro každou bázi a každý hydrid zvlášť. Proces se nazývá skenování. Výstupní soubor uvádí potenciální energie vypočítané pomocí metod HF, MP2, CCSD i CCSD(T).

2.4 Vyhodnocení získaných křivek

Překopírováním výstupu do tabulky vzniknou čtyři křivky (pro každou metodu vlastní) potenciální energie V v závislosti na meziatomové vzdálenosti vodíku a kovu x . V následujícím kroku je třeba se na křivky podívat kritickým okem a očividně nesprávné (nefyzikálně se chovající) hodnoty daleko od minima z dalších

úvah vyškrtnout. Je to důležité zejména v případech, kdy potenciál směrem k nekonečnu strmě klesá. Tím trpí zejména poruchová metoda při výpočtu atomů jedenácté skupiny. U jedenácté skupiny byly výpočty automaticky prováděny „closed shell“ systémem. Je možné, že pokud bychom výpočet provedli „open shell“ systémem, mohly by se výsledky zlepšit.

Pro potřeby prokládání Morseho potenciálem byla křivka posunuta na ose energie tak, aby potenciální energie v minimu křivky byla nulová. V tomto tvaru byla proložena funkcí

$$V(x) = A(1 - e^{-B(x-C)})^2.$$

Porovnáním se vztahem pro Morseho oscilátor (17) je okamžitě vidět, že parametr A odpovídá disociační energii. Chyba fitu, která se liší pro každý jednotlivý parametr každého jednotlivého proložení, je pro tento koeficient zhruba 2 %. Parametr C , který má uvedenou chybu fitu přibližně 0,5 %, odpovídá harmonické délce vazby r_M . Třetí z koeficientů, B , odpovídá konstantě a . Dá se tedy přepočítat podle vztahu (20) na frekvenci kmitů. Uvedená chyba tohoto parametru je asi 2 %. S pomocí vztahů (21-24) se vypočítá konstanta anharmonicity, energie základního stavu (pokud je v rovnici (22) brán v potaz pouze první člen, bude nazvána harmonická energie, pokud jsou brány v potaz oba členy, jedná se o tzv. anharmonickou energii), konstanta $\omega_e x_{eM}$ a nakonec i anharmonická délka vazby. Tabelované hmotnosti jednotlivých atomů potřebné k výpočtu byly převzaty z literatury [26].

Pro fitování potenciálem LH oscilátoru byla křivka posunuta stejně jako výše. V okolí minima bylo vybráno pět až sedm bodů, které byly fitovány funkcí

$$V(x) = \frac{1}{2}B(x - C)^2.$$

Když tuto funkci porovnáme s potenciálem LH oscilátoru (13), parametr C má opět význam harmonické délky vazby r_{LH} pro tento potenciál. Koeficient B odpovídá konstantě k , která se dá přepočítat pomocí rovnice (16) na frekvenci kmitů molekuly. Uvedené chyby fitu jsou zhruba 5% pro parametr B a 0,1% pro parametr C . Ve větší chybě parametru B se pravděpodobně projevuje nesymetrie skutečného potenciálu, což potenciál ve tvaru paraboly nedokáže zohlednit.

Disociační energie D_e se dá spočítat i z křivky potenciální energie (*potential energy surface* – PES). Prakticky byla stanovena tak, že se od hodnoty potenciální energie posledního spočítaného bodu odečetla hodnota potenciální energie v optimální

vzdálenosti. Takto vypočítaná disociační energie bude dále značena dolním indexem P .

Disociační energie D_e byla kromě již uvedených způsobů také stanovena jako rozdíl celkové energie hydridu daného kovu a celkové energie samostatných atomů, ze kterých se skládá. Tímto způsobem vypočítaná disociační energie bude nadále označovaná dolním indexem A .

Pro celkové hodnocení přesnosti metody nebo kvality báze se ukázalo jako vhodné využít RMSD (*root-mean-square deviation*) popisující rozdíl teoretických a experimentálně získaných hodnot

$$RMSD_v = \sqrt{\frac{1}{P-1} \sum_P (v_E - v_T)^2} \quad (25)$$

kde index v značí, pro kterou veličinu je $RMSD$ počítáno, P je počet prvků, které srovnáváme, v_T jsou teoreticky napočítané hodnoty této veličiny a v_E jsou experimentálně zjištěná data.

3 Výsledky

V této kapitole jsou prezentovány výsledky spočítaných hodnot. Nejprve jsou porovnány přesnosti jednotlivých kvantově-mechanických metod. Ve zbylých podkapitolách jsou pro stručnost uvedeny už jen výsledky nejpřesnější metody.

3.1 Zjištění multiplicit

Podle počtu elektronů systému je možná buď lichá, nebo sudá multiplicita systému. Tabulka 1 ukazuje potenciální energie hydridů kovů spočítané pro různé multiplicity, kdy nulová hladina energie je položena k potenciální energii základního stavu (byla použita celkem spolehlivá báze SDD3). V tabulce je zřejmý trend snižování multiplicity základního stavu pro hydridy atomů těch kovů, které mají plněji d slupku. U hydridů technecia a rhenia je rozdíl energie stavů s multiplicitou 5 a 7 malý. Proto byla vybírána multiplicita stavu s nižší energií pro každou bázi zvlášť. Všechny výsledné multiplicity hydridů kovů se od základní multiplicity kovů samotných liší přesně o jedničku, což je teoreticky očekávatelný výsledek.

	E_2	E_4	E_6	E_8	výsledná multiplicita
chrom	3,43	1,68	0	1,73	6
molybden	2,88	1,79	0		6
wolfram	2,48	KO	0		6
železo	2,93	0,74	0		6
ruthenium	2,13	0,97	0		4
osmium	1,76	0,48	0		4
nikl	0	0,49	4,60		2
palladium	0	2,55	7,59		2
platina	0	3,16	6,89		2
zinek	0	4,40	14,90		2
kadmium	0	3,95	15,18		2
rtuť	0	4,29	13,77		2
	E_1	E_3	E_5	E_7	výsledná multiplicita
mangan	5,89	4,74	2,19	0	7
technecium	3,95	2,58	0,14	0	5,7
rhenium	3,68	2,22	0,16	0	5,7
kobalt	2,25	0	0,32		3
rhodium	0,77	0	2,04		3
iridium	0,89	0	1,53		3
měď	0	2,53	6,46		1
stříbro	0	1,89	8,34		1
zlato	0	3,89	8,32		1

Tabulka 1: Energie E (v eV) stavů hydridů kovů s multiplicitou uvedenou v indexu vztahená k základnímu stavu. KO značí nekonzvergující výsledek pro daný hydrid.

Všechny báze s výjimkou SDD5 udávají pro základní stav hydridu technecia multiplicitu 7, v SDD5 bázi je to multiplicita 5. Všechny báze s výjimkou SDD3 udávají pro základní stav hydridu rhenia multiplicitu 5. SDD3 báze udává multiplicitu 7. Výpočty těchto molekul jsou ve všech následujících tabulkách uváděny s těmito multiplicitami.

3.2 ANO báze

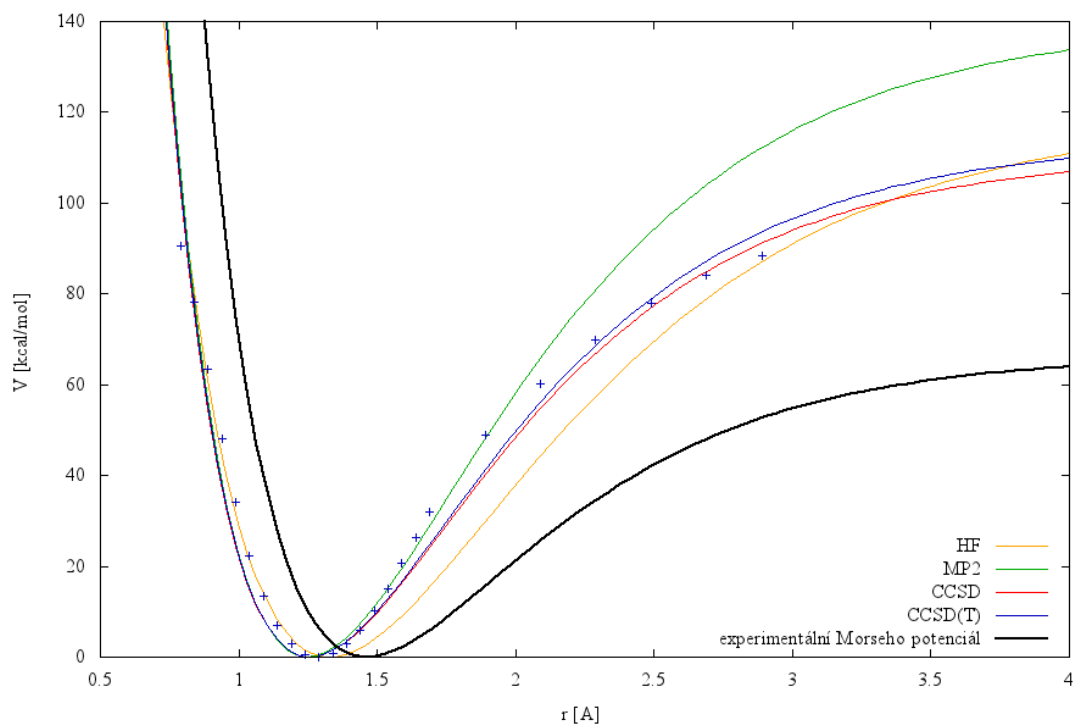
Jak již bylo řečeno, tato báze nepracuje s pseudopotenciály, všechny elektrony jsou tedy popisovány molekulovými orbitaly. Do výpočtu vstupuje až 81 elektronů (pro hydrid rtuti). Výpočet nebere v úvahu relativistické efekty, což je problém zejména u hydridů přechodných kovů páté a šesté periody, jejichž vnitřní elektrony se chovají do značné míry relativisticky. Kvůli zanedbání tohoto efektu se začnou hlavně vnitřní elektrony podle výpočtu chovat úplně jinak, než by odpovídalo reálnému chování. Do molekulových orbitalů vnitřních slupek kovu se nezanedbatelně kombinují i atomové orbitaly vodíku. Molekula se tak polarizuje a Mullikenovy náboje na jednotlivých atomech se pohybují v řádu jednotek. To vede ke zvýšení elektrostatického přitahování atomů, které se následně projeví hlavně zkracováním délky vazby a navýšením disociační energie.

Zkoušeli jsme získat alespoň nějaká data pro všechny zkoumané hydridy, ale pro hydridy páté a šesté periody se délka vazby zkrátila natolik, že došlo k selhání výpočtu. Tendence zkracování délky vazby se projevila i v dokončených výpočtech. Jak ukazuje tabulka 2, všechny délky vazeb vychází oproti experimentu malé a všechny disociační energie zase vysoké. Protože výpočty v této bázi vedou k nekorektním výsledkům pro délky vazeb a disociační energie, nemá smysl z nich počítat frekvence kmitů případně další veličiny charakterizující molekulu. V tabulce je také použitý pouze popis Morseho potenciálem, protože kvůli celkově nesprávnému tvaru křivky nemá smysl vybírat několik bodů v okolí minima křivky na proložení parabolickým potenciálem.

Obrázek 2 ukazuje proložení teoreticky spočítané potenciální energie Morseho potenciálem. Nejvíce odlišný tvar oproti Morseho potenciálu má křivka v okolí svého minima, kde je na obě strany patrné strmé stoupání, které proložení Morseho potenciálem nedokáže přesně vystihnout.

	r	r_G	r_M	D_e	D_{eA}	D_{eM}
chrom		1,525	1,527		64,1	71,2
mangan	1,731	1,450	1,453	<55,3	60,7	67,7
železo		1,304	1,260		98,6	84,8
kobalt	2,542	0,912	0,967		246,7	236,9
nikl	1,474	0,813	0,845	<71,4	382,8	386,5
měď	1,463	1,289	1,257	66,6	99,7	115,0
zinek	1,595	0,991	0,851	19,6	424,4	475,7

Tabulka 2: Délky vazeb (v Å) a disociační energie v bázi ANO (v kcal/mol); r značí tabelovanou hodnotu délky vazby, r_G jsou minima potenciální energie, r_M je minimum křivky z proložení Morseho potenciálem, D_e je tabelovaná hodnota disociační energie, D_{eA} je disociační energie spočítaná jako rozdíl celkové energie atomů a hydridu a D_{eM} je disociační energie spočítaná z proložení Morseho potenciálem. Všechna data jsou napočítaná metodou CCSD(T).



Obrázek 2: Závislost potenciální energie hydridu mědi na vzájemné vzdálenosti atomů mědi a vodíku; pro výpočet byla použita báze ANO-RCC. Černě je zakreslen průběh křivky s dosazenými koeficienty přepočítanými z experimentálních dat.

3.3 Porovnání metod

Pro porovnání přesnosti čtyř výše zmíněných metod výpočtu jsou použity pouze hydridy šesti atomů v každé bázi, ke kterým jsou všechna experimentální data uvedena v tabulce 3. Těmito prvky jsou měď, zinek, stříbro, kadmium, zlato a rtuť. Experimentální data jsou sice k dispozici i pro některé další kovy, pro ty ale nebyla spočítána data ve všech bázích. Proto budou kvůli lepší porovnatelnosti výsledků v této podkapitole vynechány. V této kapitole bude opět k popisu molekuly použit pouze Morseho oscilátor. Tabelaované jsou délky vazeb, disociační energie, frekvence kmitů a konstanta $\omega_e x_{eM}$.

	r	D_e	ν	$\omega_e x_{eM}$
mangan	1,731	<55,3	45	
kobalt	1,542		(57)	
nikl	1,474	<71,4	58	
měď	1,463	66,6	58	6,9
stříbro	1,617	57,6	53	6,4
zlato	1,524	71,4	69	4,1
zinek	1,595	19,6	48	10,4
kadmium	1,761	15,6	43	8,7
rtuť	1,738	8,7	42	15,6

Tabulka 3: Přehled tabelaovaných hodnot převzatých z literatury [1], které byly převedeny do jednotek používaných v rámci této práce; r (v Å) značí délku vazby, D_e je disociační energie, ν (v THz) značí frekvenci kmitů a $\omega_e x_{eM}$ (v THz) je anharmonická konstanta. Číslo v kulaté závorce je podle [1] nepřesné. Pro některé disociační energie jsou uvedeny pouze horní odhady.

Tabulky 4-7 obsahují spočítaná porovnatelná data, jedna tabulka pro jednu bázi. Už bez použití statistických metod je vidět, že teorie vázaných klastrů bude poskytovat lepší výsledky než HF nebo MP2 metoda. Poruchová metoda obvykle zmenšuje meziatomové vzdálenosti. Totéž platí i pro metodu vázaných klastrů. Ta navíc dost často snižuje zdatelně disociační limitu. Ve vibračních datech nejsou podobné trendy na první pohled patrné.

SDD3 báze

měď'	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e X_{eM}$
HF	1,559	1,563	88,6	52	4,6
MP2	1,489	1,494	94,0	59	5,4
CCSD	1,508	1,514	61,7	55	7,3
CCSD(T)	1,500	1,506	57,5	56	8,1
stříbro	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e X_{eM}$
HF	1,719	1,724	82,6	48	3,3
MP2	1,673	1,678	81,4	51	4,3
CCSD	1,683	1,690	52,7	49	7,4
CCSD(T)	1,677	1,684	47,9	49	7,5
zlato	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e X_{eM}$
HF	1,607	1,612	88,9	63	6,6
MP2	1,580	1,585	90,2	66	7,2
CCSD	1,584	1,590	65,1	63	9,1
CCSD(T)	1,582	1,588	61,1	63	9,6
zinek	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e X_{eM}$
HF	1,609	1,619	23,2	48	14,9
MP2	1,575	1,585	22,9	51	16,8
CCSD	1,620	1,630	21,0	45	14,2
CCSD(T)	1,621	1,631	20,6	44	14,3
kadmium	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e X_{eM}$
HF	1,772	1,784	18,7	44	15,8
MP2	1,746	1,757	18,5	47	17,8
CCSD	1,790	1,802	17,7	41	14,2
CCSD(T)	1,792	1,804	17,5	41	14,2
rtuť'	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e X_{eM}$
HF	1,789	1,802	13,3	42	19,5
MP2	1,757	1,771	12,4	44	23,8
CCSD	1,809	1,823	12,8	38	17,2
CCSD(T)	1,813	1,827	12,5	38	17,2

Tabulka 4: Hodnoty zkoumaných veličin pro porovnání s experimentem spočítané v bázi SDD3; r_M (v Å) značí meziatomovou vzdálenost, r_{Ma} (v Å) označuje meziatomovou vzdálenost zkorigovanou o anharmonicitu, D_{eM} (v kcal/mol) je disociační energie, ν_M (v THz) je frekvence kmitů molekuly a $\omega_e X_{eM}$ (v THz) je anharmonická konstanta definovaná výše. K získání všech těchto výsledků bylo použito proložení Morseho potenciálem.

LAN báze

měď	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,559	1,564	88,6	52	4,6
MP2	1,489	1,494	94,0	59	5,5
CCSD	1,508	1,514	61,7	55	7,3
CCSD(T)	1,500	1,506	57,5	56	8,1
stříbro	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,750	1,755	100,7	47	3,4
MP2	1,720	1,726	82,2	49	4,3
CCSD	1,710	1,720	43,2	46	7,5
CCSD(T)	1,717	1,725	43,1	46	7,3
zlato	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,614	1,619	115,5	64	5,2
MP2	1,593	1,598	93,6	65	6,7
CCSD	1,585	1,591	60,9	62	9,6
CCSD(T)	1,582	1,588	56,6	62	10,2
zinek	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,656	1,666	25,9	44	11,0
MP2	1,644	1,654	25,9	44	11,1
CCSD	1,694	1,706	18,7	38	11,6
CCSD(T)	1,696	1,707	18,4	38	11,7
kadmium	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,779	1,790	20,2	42	12,8
MP2	1,783	1,794	20,5	41	12,3
CCSD	1,838	1,850	18,1	36	10,9
CCSD(T)	1,842	1,853	17,7	36	10,9
rtuť	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,819	1,834	11,4	35	16,1
MP2	1,844	1,857	15,2	35	12,2
CCSD	1,908	1,925	8,3	28	14,5
CCSD(T)	1,915	1,932	8,0	28	14,5

Tabulka 5: Hodnoty zkoumaných veličin pro porovnání s experimentem spočítané v bázi LAN; r_M (v Å) značí meziatomovou vzdálenost, r_{Ma} (v Å) označuje meziatomovou vzdálenost zkorigovanou o anharmonicitu, D_{eM} (v kcal/mol) je disociační energie, ν_M (v THz) je frekvence kmitů molekuly a $\omega_e x_{eM}$ (v THz) je anharmonická konstanta definovaná výše. K získání všech těchto výsledků bylo použito proložení Morseho potenciálem.

SDD5 báze

měď'	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,543	1,548	84,1	54	5,3
MP2	1,441	1,446	102,4	65	6,2
CCSD	1,467	1,473	72,6	60	7,3
CCSD(T)	1,450	1,456	65,6	61	8,5
stříbro	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,676	1,682	78,1	55	5,7
MP2	1,586	1,591	91,0	62	6,3
CCSD	1,609	1,616	63,1	57	7,6
CCSD(T)	1,598	1,604	53,0	56	8,8
zlato	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,558	1,563	96,0	70	7,7
MP2	1,492	1,496	117,9	80	8,1
CCSD	1,515	1,520	86,2	73	9,4
CCSD(T)	1,510	1,516	74,9	72	10,5
zinek	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,591	1,601	23,1	48	15,1
MP2	1,531	1,540	28,8	54	15,1
CCSD	1,559	1,569	24,6	51	15,6
CCSD(T)	1,558	1,568	23,7	50	15,9
kadmium	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,756	1,767	18,5	44	15,4
MP2	1,704	1,714	21,3	47	15,4
CCSD	1,729	1,740	20,0	45	15,4
CCSD(T)	1,731	1,742	18,9	44	15,7
rtuť'	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,765	1,780	10,2	37	20,0
MP2	1,714	1,731	8,2	38	26,1
CCSD	1,728	1,743	10,9	40	22,0
CCSD(T)	1,731	1,747	9,7	39	23,5

Tabulka 6: Hodnoty zkoumaných veličin pro porovnání s experimentem spočítané v bázi SDD5; r_M (v Å) značí meziatomovou vzdálenost, r_{Ma} (v Å) označuje meziatomovou vzdálenost zkorigovanou o anharmonicitu, D_{eM} (v kcal/mol) je disociační energie, ν_M (v THz) je frekvence kmitů molekuly a $\omega_e x_{eM}$ (v THz) je anharmonická konstanta definovaná výše. K získání všech těchto výsledků bylo použito proložení Morseho potenciálem.

S2FG báze

měď	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,542	1,547	90,7	55	5,0
MP2	1,435	1,440	102,1	64	6,0
CCSD	1,450	1,456	70,8	60	7,6
CCSD(T)	1,437	1,443	66,9	61	8,4
stříbro	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,712	1,717	88,4	50	4,3
MP2	1,603	1,608	95,8	56	5,0
CCSD	1,622	1,628	64,2	54	6,7
CCSD(T)	1,609	1,616	55,8	54	7,8
zlato	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,580	1,585	99,6	67	6,8
MP2	1,488	1,492	115,4	78	7,9
CCSD	1,505	1,510	82,5	73	9,6
CCSD(T)	1,495	1,501	72,3	73	10,9
zinek	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,620	1,630	24,2	44	11,9
MP2	1,532	1,540	31,6	51	12,5
CCSD	1,563	1,573	26,9	48	12,6
CCSD(T)	1,560	1,570	26,5	48	12,8
kadmium	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,783	1,793	22,2	41	11,2
MP2	1,732	1,742	28,1	44	10,2
CCSD	1,746	1,757	21,5	42	12,2
CCSD(T)	1,749	1,759	20,9	41	12,3
rtuť	r_M	r_{Ma}	D_{eM}	ν_M	$\omega_e x_{eM}$
HF	1,780	1,792	18,5	40	12,9
MP2	1,696	1,708	17,1	43	15,8
CCSD	1,726	1,738	16,7	41	15,4
CCSD(T)	1,727	1,739	16,2	41	15,5

Tabulka 7: Hodnoty zkoumaných veličin pro porovnání s experimentem spočítané v bázi S2FG; r_M (v Å) značí meziatomovou vzdálenost, r_{Ma} (v Å) označuje meziatomovou vzdálenost zkorigovanou o anharmonicitu, D_{eM} (v kcal/mol) je disociační energie, ν_M (v THz) je frekvence kmitů molekuly a $\omega_e x_{eM}$ (v THz) je anharmonická konstanta definovaná výše. K získání všech těchto výsledků bylo použito proložení Morseho potenciálem.

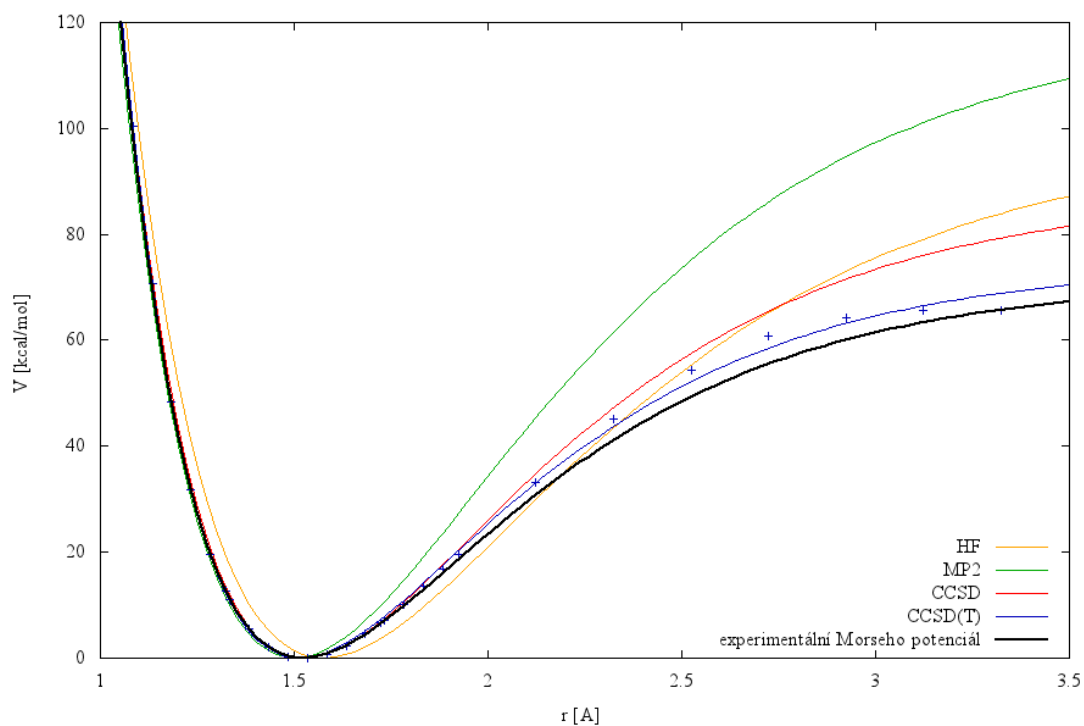
Statisticky zpracovaná data uvádí tabulka 8. Po výpočtu *RMSD* přes šest vybraných hydridů zjistíme, že konzistentně nejnižší čísla dávají metody CCSD a CCSD(T). Tyto dvě úpravy jsou navzájem srovnatelné. Poruchová metoda do druhého řádu výrazné zlepšení neposkytuje. V bázích SDD5 a S2FG toto platí bez výhrad, v bázi SDD3 dává poruchová teorie velmi dobrá čísla pro délky vazeb, frekvence a konstantu $\omega_e x_{eM}$. Ve srovnávání hodnot v LAN bázi nelze objektivně určit, která metoda poskytuje lepší čísla, protože se odpověď různí veličina od veličiny.

Kvůli zestručnění a zpřehlednění tabulek v dalším oddíle budou zbylé výsledky uváděny pouze pro metodu CCSD(T). Je brána objektivně za nejpřesnější z použitých metod.

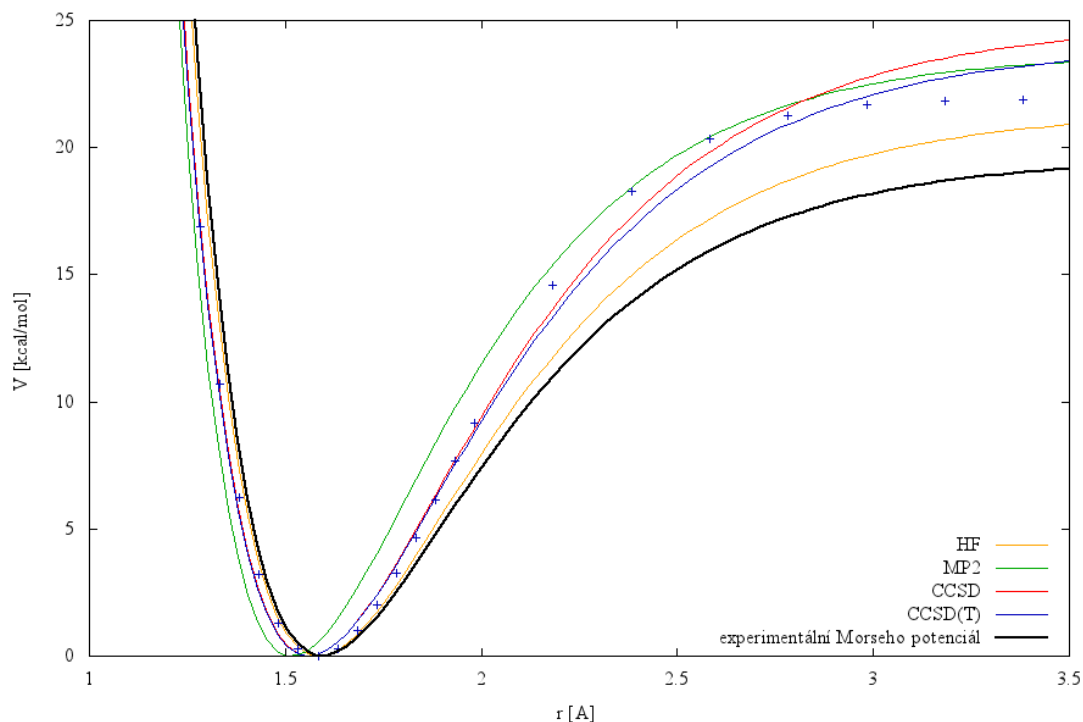
SDD3 báze	<i>RMSDr_M</i>	<i>RMSDr_{Ma}</i>	<i>RMSD_{DeM}</i>	<i>RMSD_{v_M}</i>	<i>RMSD$\omega_e x_{eM}$</i>
HF	0,077	0,083	17,1	4	4,5
MP2	0,040	0,044	18,4	3	6,4
CCSD	0,058	0,067	4,7	4	3,8
CCSD(T)	0,056	0,066	7,8	4	4,0
LAN báze	<i>RMSDr_M</i>	<i>RMSDr_{Ma}</i>	<i>RMSD_{DeM}</i>	<i>RMSD_{v_M}</i>	<i>RMSD$\omega_e x_{eM}$</i>
HF	0,107	0,113	32,6	6	2,2
MP2	0,087	0,095	18,8	5	2,9
CCSD	0,115	0,127	10,1	10	2,8
CCSD(T)	0,117	0,129	11,9	10	3,1
SDD5 báze	<i>RMSDr_M</i>	<i>RMSDr_{Ma}</i>	<i>RMSD_{DeM}</i>	<i>RMSD_{v_M}</i>	<i>RMSD$\omega_e x_{eM}$</i>
HF	0,049	0,055	16,4	3	4,5
MP2	0,046	0,037	30,6	8	6,2
CCSD	0,023	0,016	8,14	3	5,3
CCSD(T)	0,025	0,017	3,6	3	6,2
S2FG báze	<i>RMSDr_M</i>	<i>RMSDr_{Ma}</i>	<i>RMSD_{DeM}</i>	<i>RMSD_{v_M}</i>	<i>RMSD$\omega_e x_{eM}$</i>
HF	0,065	0,072	22,3	3	2,5
MP2	0,042	0,034	31,7	5	2,2
CCSD	0,020	0,013	8,2	2	3,1
CCSD(T)	0,025	0,018	5,2	2	3,7

Tabulka 8: Tabulka *RMSD* pro porovnání zkoumaných metod výpočtu. r_M (v Å) značí meziatomovou vzdálenost, r_{Ma} (v Å) označuje meziatomovou vzdálenost zkorigovanou o anharmonicitu, D_{eM} (v Å) je disociační energie, v_M (v THz) je frekvence kmitů molekuly a $\omega_e x_{eM}$ (v THz) je konstanta anharmonicity.

Na obrázcích 3 a 4 jsou rozdíly graficky vidět. Je vidět, že metody HF a MP2 v některých případech neposkytují přesné hodnoty pro minimum křivky. CCSD(T) proložená Morseho potenciálem bývá v dobré shodě s experimentální křivkou Morseho potenciálu (viz hydrid zlata). I přesto, že se disociační limity teoreticky vypočítaných bodů mohou celkem dobře shodovat (viz hydrid zinku disociační energie spočítané postupy MP2, CCSD a CCSD(T)), experimentální hodnota se od tohoto výsledku může velmi lišit. Podobné grafy pro ostatní ze zbývajících šesti atomů je možné nalézt v příloze 1.



Obrázek 3: Hydrid zlata spočítaný v SDD5 bázi různými metodami je fitovaný Morseho potenciálem. Pro úplnost jsou modrými křížky zvýrazněné body spočítané metodou CCSD(T) a černě je zakreslen průběh křivky s dosazenými koeficienty přepočítanými z experimentálních dat.



Obrázek 4: Hydrid zinku spočítaný v SDD5 bázi různými metodami je fitovaný Morseho potenciálem. Pro úplnost jsou modrými křížky zvýrazněné body spočítané metodou CCSD(T) a černě je zakreslen průběh křivky s dosazenými koeficienty přepočítanými z experimentálních dat.

3.4 Porovnání bází

V této kapitole budou všechny výsledky uvedeny pouze pro metodu CCSD(T), protože ostatní metody jsou méně přesné.

V tabulce 9 jsou uvedeny teoretické hodnoty meziatomových vzdáleností. První odhad, který většinou dostaneme, je optimální délka vazby. Ve všech bázích jde o celkem přesný odhad délky vazby, které se později získají proložením Morseho a LH potenciálem. Výraznější rozdíly se vyskytují pouze u LAN báze.

Je zřejmé, že anharmonická korekce Morseho fitu ve všech případech zvyšuje teoretickou délku vazby, to odpovídá očekávanému chování. Samotná korekce délky je ve všech případech malá, nepřesahuje 1% absolutní hodnoty celkové vzdálenosti. Meziatomová vzdálenost podle LH oscilátoru se blíží hodnotám podle Morseho potenciálu, je mu blíže než optimální meziatomová vzdálenost. Proložení LH

potenciálem je tedy možné využít jako jednoduché přiblížení proložení Morseho křivkou, aniž by bylo potřeba složitějších fitů.

Báze SDD3 a LAN uvádějí vyšší meziatomové vzdálenosti než báze SDD5 a S2FG, a to v řádu desetin angströmu. Rozdíly mezi bázem SDD5 a S2FG jsou ale stále větší, než je chyba jejich fitu, jedná se asi o 0,01 Å. U technecia a rhenia se liší odhad délky vazby v závislosti na multiplicitě, se kterou daná báze počítá. Anharmonická korekce na délku vazby sice těmito dvěma bázím pomáhá přiblížit se experimentálním hodnotám, přesto zde zůstávají určité neshody s experimentem. Shoda je největší u SDD5 báze, poněkud překvapivě se experimentální hodnoty nejlépe shodují s výsledky získané pomocí proložení LH potenciálu. Může to být způsobené nedostatečnou přizpůsobivostí Morseho křivky, která by se potenciálně dala odstranit použitím Morseho polynomu.

Pro disociační energie uvedené v tabulce 10 udávají obě metody relativně nízké chyby, ale hodnoty získané různými způsoby se liší více. Nejvíce se liší u báze SDD3, a to v průměru o 10 kcal/mol. S výjimkou jednoho případu platí, že disociační energie z proložení Morseho křivkou je větší, než je limita PES. Je možné, že systematické nadhodnocování je způsobeno nepřizpůsobivostí Morseho potenciálu v kombinaci s tím, že chybí body ve větších vzdálenostech (a ve velké většině případů nemá smysl je počítat, protože metody daleko od minima selhávají). V některých případech (nejčastěji k tomu dochází u palladia) jsou disociační energie získané proložem Morseho potenciálem a pomocí PES vysoko nad výpočtem stanovenou disociační energií. To by mohlo být způsobené tím, že se nepodařilo najít základní energetický stav (u atomů takový problém nebyl, lineární kombinace atomových orbitalů byly pro ně ve všech bázích relativně průhledné a navíc jsou známy jejich elektronové konfigurace základního stavu, takže se správnost jeho nalezení dala snadno ověřit).

	SDD3				LAN			
	r_G	r_M	r_{Ma}	r_{LH}	r_G	r_M	r_{Ma}	r_{LH}
chrom	1,674	1,702	1,707	1,680	1,752	1,737	1,745	1,759
molybden	1,777	1,774	1,780	1,784	1,792	1,781	1,789	1,799
wolfram	1,759	1,758	1,764	1,766	1,764	1,750	1,756	1,771
mangan	1,789	1,779	1,786	1,796	1,822	1,790	1,799	1,828
technecium	1,856	1,855	1,862	1,863	1,891	1,861	1,868	1,897
rhenium	1,843	1,841	1,850	1,852	1,691	1,675	1,683	1,697
železo	1,730	1,722	1,731	1,737	1,771	1,739	1,749	1,777
ruthenium	1,643	1,643	1,650	1,651	1,709	1,662	1,669	1,673
osmium	1,616	1,608	1,614	1,626	1,627	1,612	1,619	1,635
kobalt	1,572	1,571	1,578	1,577	1,617	1,606	1,613	1,624
rhodium	1,614	1,617	1,623	1,621	1,628	1,712	1,720	1,737
iridium	1,564	1,561	1,566	1,582	1,572	1,557	1,563	1,582
nikl	1,554	1,552	1,558	1,561	1,535	1,519	1,525	1,536
palladium	1,596	1,596	1,602	1,598	1,670	1,602	1,608	1,609
platina	1,558	1,561	1,567	1,567	1,566	1,564	1,570	1,575
měď	1,506	1,495	1,506	1,509	1,560	1,548	1,554	1,562
stříbro	1,682	1,677	1,684	1,686	1,727	1,717	1,725	1,731
zlato	1,585	1,582	1,588	1,593	1,592	1,582	1,588	1,600
zinek	1,631	1,621	1,631	1,642	1,692	1,696	1,707	1,700
kadmium	1,804	1,792	1,804	1,813	1,833	1,842	1,853	1,843
rtuť	1,820	1,813	1,827	1,831	1,883	1,915	1,932	1,806
	SDD5				S2FG			
chrom					1,636	1,649	1,654	1,639
molybden	1,730	1,718	1,724	1,733	1,726	1,712	1,718	1,730
wolfram	1,707	1,693	1,698	1,711	1,690	1,675	1,681	1,694
mangan					1,728	1,706	1,714	1,732
technecium	1,658	1,647	1,653	1,659	1,802	1,779	1,786	1,806
rhenium	1,626	1,601	1,607	1,630	1,610	1,592	1,598	1,613
železo					1,667	1,645	1,653	1,671
ruthenium	1,591	1,582	1,588	1,593	1,578	1,570	1,576	1,582
osmium	1,572	1,550	1,555	1,574	1,556	1,536	1,541	1,561
kobalt					1,520	1,510	1,516	1,520
rhodium	1,556	1,547	1,553	1,556	1,550	1,542	1,548	1,552
iridium	1,523	1,503	1,508	1,530	1,502	1,487	1,492	1,510
nikl					1,504	1,495	1,501	1,504
palladium	1,528	1,522	1,528	1,527	1,521	1,517	1,522	1,522
platina	1,516	1,510	1,515	1,524	1,499	1,492	1,497	1,505
měď	1,465	1,450	1,456	1,462	1,446	1,437	1,443	1,445
stříbro	1,627	1,598	1,604	1,625	1,621	1,609	1,616	1,621
zlato	1,524	1,510	1,516	1,529	1,494	1,495	1,501	1,450
zinek	1,583	1,558	1,568	1,589	1,575	1,560	1,570	1,578
kadmium	1,753	1,731	1,742	1,761	1,768	1,749	1,759	1,775
rtuť	1,742	1,731	1,747	1,755	1,725	1,727	1,739	1,734

Tabulka 9: Vypočítané hodnoty meziatomových vzdáleností, kde r_G (v Å) je uvedena jako optimální vzdálenost, r_M (v Å) je meziatomová vzdálenost z fitu Morseho potenciálem, r_{Ma} (v Å) navíc koriguje anharmonicity, r_{LH} (v Å) je získána z fitu potenciálem LH oscilátoru.

	SDD3			LAN		
	D_{eA}	D_{eM}	D_{eP}	D_{eA}	D_{eM}	D_{eP}
chrom	40,8	79,1	55,2	36,9	40,7	36,0
molybden	43,7	51,7	43,1	40,7	44,1	39,7
wolfram	58,2	68,0	54,4	59,0	60,0	53,0
mangan	27,8	38,4	27,8	26,3	30,7	26,0
techneciu	34,9	49,1	34,7	32,5	38,6	32,2
rhenium	26,4	36,5	26,4	30,3	33,3	30,2
železo	24,1	35,2	24,1	22,2	25,0	22,0
ruthenium	56,5	59,0	48,7	46,7	51,9	47,5
osmium	43,6	56,6	44,0	40,8	46,9	40,6
kobalt	30,5	58,9	34,1	44,4	48,6	43,4
rhodium	54,4	61,4	51,0	35,7	35,1	33,1
iridium	55,3	72,2	55,6	51,5	57,7	51,3
nikl	39,4	60,2	40,6	53,6	59,6	51,0
palladium	45,0	71,3	54,0	43,3	65,3	59,4
platina	71,4	80,9	59,6	69,7	74,4	76,2
měď	54,4	57,5	48,7	49,5	50,0	45,3
stříbro	44,5	47,9	39,2	41,2	43,1	37,2
zlato	56,8	61,1	47,9	56,4	56,6	52,8
zinek	14,7	20,6	15,1	12,1	18,4	12,3
kadmium	12,6	17,5	12,9	11,0	17,7	11,1
rtuť	8,8	12,5	9,3	3,7	8,0	7,01
	SDD5			S2FG		
chrom				50,7	80,8	68,4
molybden	55,7	62,6	54,1	54,6	60,3	53,7
wolfram	74,2	76,8	65,7	76,9	75,0	66,6
mangan				38,0	42,9	37,7
techneciu	48,0	66,4	58,3	44,8	51,2	44,4
rhenium	48,8	53,4	48,7	49,7	55,1	49,7
železo				33,6	37,5	33,4
ruthenium	61,1	70,6	63,6	61,3	70,0	63,9
osmium	62,5	70,8	62,3	64,6	71,8	64,5
kobalt				58,6	63,8	57,8
rhodium	68,3	74,3	66,7	67,1	72,1	66,2
iridium	75,3	83,7	75,0	77,7	85,8	77,5
nikl				60,8	66,3	59,9
palladium	53,8	83,4	74,5	54,5	81,0	74,1
platina	91,3	90,3	81,0	83,2	89,2	82,6
měď	64,9	65,6	56,9	65,7	66,9	59,3
stříbro	54,6	53,0	45,7	54,3	55,8	45,7
zlato	73,7	74,9	65,6	73,2	72,3	65,0
zinek	22,0	23,7	21,9	23,0	26,5	22,9
kadmium	17,6	18,9	17,5	18,7	20,9	18,6
rtuť	9,1	9,7	9,0	14,8	16,2	14,6

Tabulka 10: Vypočítané hodnoty disociačních energií D_e (v kcal/mol), kde hodnoty s indexem A jsou počítané jako rozdíl energie volných a vázaných atomů, M pochází z fitu Morseho potenciálem a s indexem P jsou získány z PES

Teoreticky získané hodnoty frekvencí kmitů jsou shrnuty v tabulce 11 spolu s dalšími daty, konstantami β_M a ω_{ex_eM} . Chyba LH fitu byla stanovena vysoká, 5%, v tomto případě je oddůvodnitelná nesymetrií reálného potenciálu. V rámci tohoto fitu byla snaha brát body co nejbližší minimu, aby se případné nesymetrie projevovaly co nejméně.

Z tabulky 11 je navíc patrné, že ve většině případů se od sebe vypočítané hodnoty frekvencí liší méně než o svou chybu fitu (jsou 5% pro LH, 2% pro M), i přesto se dá všimnout toho, že pro SDD5 bázi dává výpočet podle Morseho potenciálu systematicky vyšší odhady. U ostatních bází nic takového není pozorováno. Teoretické výpočty v bázi S2FG jsou velmi blízké hodnotám získaným pomocí báze SDD5.

Konstanta ω_{ex_eM} , která je uvedena také v tabulce 11, se řádově shoduje s experimentálními daty. Lepšího výsledku nebylo dosaženo. Všechny ale systematicky tuto konstantu nadhodnocují, nejvíce SDD5 báze. Pro úplnost je uvedena i konstanta β_M , fakticky se ale jedná o škálovaný podíl předchozích dvou veličin.

V tabulce 12 jsou uvedeny energie základního stavu vztažené k minimu energie křivky. Harmonické energie jak LH, tak M oscilátoru, jsou v teoretické shodě, v naprosté většině případů se liší jen velmi málo. Když ale k M oscilátoru připočteme anharmonicitu, energie se celkem výrazně sníží, nejvýrazněji u LAN báze.

	SDD3				LAN			
	ν_M	ν_{LH}	ω_{eM}	β_M	ν_M	ν_{LH}	ω_{eM}	β_M
chrom	46	48	4,1	0,014	43	42	6,8	0,025
molybden	49	49	7,0	0,023	47	46	7,6	0,025
wolfram	55	54	6,5	0,019	54	52	7,4	0,021
mangan	43	43	7,1	0,026	41	41	8,2	0,032
techneciu	44	44	5,9	0,021	42	41	7,0	0,026
rhenuium	44	47	8,1	0,029	52	52	12,3	0,038
železo	43	44	8,0	0,029	41	42	10,0	0,039
rutheniu	55	55	7,7	0,022	53	52	8,0	0,024
osmium	64	69	10,7	0,027	61	61	11,8	0,031
kobalt	51	51	6,6	0,021	48	47	7,2	0,024
rhodium	56	55	7,5	0,022	44	38	8,3	0,030
iridium	69	70	9,8	0,023	67	65	11,7	0,028
nikl	52	49	6,7	0,020	55	53	7,6	0,022
palladium	57	60	6,8	0,019	56	52	7,3	0,020
platina	68	68	8,5	0,020	68	65	9,2	0,022
měď	56	55	8,1	0,023	51	50	7,9	0,024
stříbro	49	48	7,5	0,024	46	45	7,3	0,025
zlato	63	63	9,7	0,024	62	59	10,3	0,026
zinek	44	42	14,3	0,051	38	41	11,7	0,049
kadmium	41	41	14,2	0,055	36	40	10,9	0,048
rtuť	38	40	17,2	0,072	28	31	14,5	0,083
	SDD5				S2FG			
chrom					53	53	5,2	0,015
molybden	53	53	6,8	0,020	54	53	7,2	0,021
wolfram	60	58	7,0	0,018	61	60	7,5	0,019
mangan					48	46	7,9	0,026
techneciu	57	55	7,3	0,020	49	47	6,9	0,023
rhenuium	66	64	12,4	0,029	65	66	11,4	0,028
železo					48	47	9,3	0,031
rutheniu	61	58	7,8	0,020	61	59	8,1	0,021
osmium	71	71	10,5	0,024	72	72	10,8	0,024
kobalt					57	54	7,5	0,021
rhodium	63	59	7,9	0,020	63	60	8,1	0,021
iridium	79	74	10,9	0,022	78	77	10,7	0,022
nikl					57	55	7,4	0,021
palladium	65	61	7,5	0,019	65	61	7,8	0,019
platina	75	73	9,2	0,020	77	75	9,9	0,021
měď	61	58	8,5	0,022	61	59	8,4	0,022
stříbro	56	52	8,8	0,025	54	52	7,8	0,023
zlato	72	68	10,5	0,023	73	74	10,9	0,024
zinek	50	50	15,9	0,050	48	50	12,8	0,043
kadmium	44	45	15,7	0,056	41	43	12,3	0,047
rtuť	39	42	23,5	0,096	41	44	15,5	0,060

Tabulka 11: Vypočítané hodnoty frekvencí kmitů ν (v THz) v Morseho a LH přiblížení, z Morseho fitu odvozené konstanty β_M a ω_{eM} (v THz).

	SDD3			LAN		
	E_{harmM}	E_{anhM}	E_{harmLH}	E_{harmM}	E_{anhM}	E_{harmLH}
chrom	2,21	1,70	2,30	2,05	1,74	1,99
molybden	2,34	1,78	2,34	2,26	1,78	2,19
wolfram	2,59	1,76	2,59	2,59	1,75	2,49
mangan	2,03	1,78	2,06	1,95	1,79	1,94
techneciu	2,10	1,86	2,10	2,02	1,86	1,95
rhenium	2,11	1,84	2,26	2,49	1,68	2,49
železo	2,06	1,73	2,09	1,94	1,74	1,99
ruthenium	2,62	1,65	2,60	2,51	1,66	2,47
osmium	3,03	1,61	3,27	2,90	1,62	2,90
kobalt	2,43	1,57	2,41	2,30	1,61	2,24
rhodium	2,65	1,62	2,63	2,10	1,72	1,82
iridium	3,28	1,56	3,32	3,20	1,56	3,12
nikl	2,47	1,55	2,32	2,61	1,52	2,51
palladium	2,72	1,60	2,86	2,68	1,60	2,46
platina	3,22	1,56	3,22	3,22	1,57	3,08
měď	2,65	1,50	2,60	2,44	1,55	2,38
stříbro	2,33	1,68	2,30	2,18	1,72	2,13
zlato	2,98	1,58	2,99	2,97	1,58	2,81
zinek	2,11	1,63	2,02	1,80	1,70	1,95
kadmium	1,94	1,80	1,95	1,70	1,85	1,91
rtuť	1,80	1,82	1,89	1,32	1,93	1,48
	SDD5			S2FG		
chrom				2,50	1,65	2,51
molybden	2,54	1,72	2,50	2,56	1,71	2,51
wolfram	2,85	1,69	2,78	2,92	1,68	2,84
mangan				2,26	1,71	2,21
techneciu	2,70	1,65	2,63	2,32	1,78	2,24
rhenium	3,16	1,60	3,04	3,09	1,59	3,13
železo				2,30	1,65	2,25
ruthenium	2,89	1,58	2,79	2,92	1,57	2,82
osmium	3,36	1,55	3,38	3,43	1,54	3,43
kobalt				2,69	1,52	2,59
rhodium	2,98	1,55	2,84	2,98	1,54	2,84
iridium	3,72	1,50	3,54	3,73	1,49	3,65
nikl				2,72	1,50	2,61
palladium	3,09	1,52	2,91	3,09	1,52	2,92
platina	3,55	1,51	3,47	3,66	1,49	3,57
měď	2,90	1,45	2,76	2,93	1,45	2,79
stříbro	2,66	1,60	2,47	2,56	1,61	2,45
zlato	3,45	1,51	3,25	3,46	1,50	3,52
zinek	2,39	1,56	2,36	2,27	1,57	2,36
kadmium	2,12	1,74	2,12	1,97	1,75	2,07
rtuť	1,85	1,74	2,01	1,95	1,73	2,12

Tabulka 12: Vypočítané hodnoty energií nulových kmitů základního stavu molekuly E (v kcal/mol). Index M se vztahuje k výpočtům s Morseho potenciálem, LH k výpočtům s potenciálem lineárního harmonického oscilátoru. Index $harm$ označuje harmonické energie, do výpočtu energie s indexem anh byly zahrnut i druhý člen energie základního stavu Morseho oscilátoru.

V tabulce 13 je uvedeno porovnání *RMSD* všech veličin porovnatelných s experimentem. U všech zkoumaných veličin kromě konstanty ω_{ex_eM} je patrné, že nejpřesněji vystihuje experiment báze SDD5, je následována bází S2FG. Báze SDD3 poskytuje v některých případech až řádově horší výsledky. Nejmenší shodu s experimentem dává LAN báze. Je zajímavé, že hodnoty *RMSD* báze S2FG jsou mnohem blíže hodnotám *RMSD* báze SDD5 než hodnotám *RMSD* báze SDD3, přestože báze S2FG byla vytvořena z báze SDD3.

Je vidět, že z několika různých odhadů délky vazby nejlépe odpovídají optimalizované hodnoty (r_G). *RMSD* délky vazby podle LH oscilátoru (r_{LH}) jsou menší než *RMSD* délky vazby podle M oscilátoru (r_M), přestože je LH přiblížení fyzikálně méně korektní. Pro lepší báze anharmonická korekce tuto nedokonalost alespoň částečně vynahrazuje.

Podle očekávání nejlepší shodu s experimentem v disociační energii dává ta stanovená výpočtem (D_{eA}). Proložení Morseho potenciálem (D_{eM}) dává *RMSD* poněkud horší. Stanovovat disociační energii pomocí PES se neukazuje jako užitečné, jejich *RMSD* jsou ve větších bázích řádově vyšší než ty získané výpočtem.

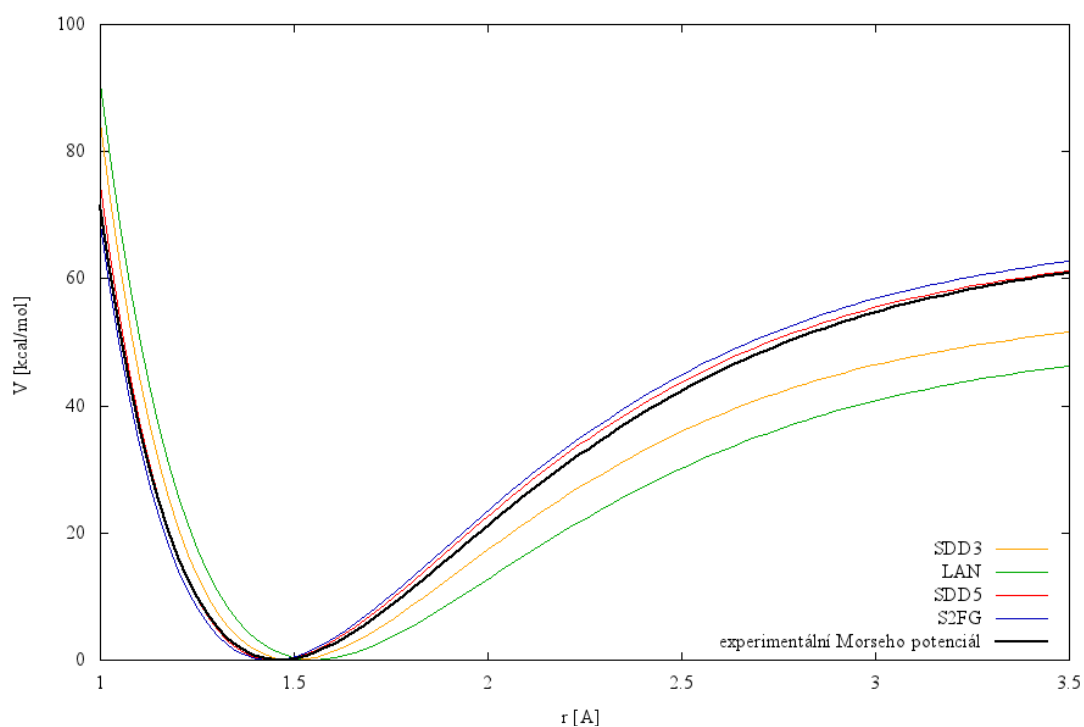
RMSD frekvencí podle Morseho oscilátoru (ν_M) jsou u S2FG báze podle této statistiky lepší než SDD5. I u lepších bází jsou *RMSD* frekvencí kmitání zhruba na úrovni 10% celkové frekvence kmitů. V tomto případě jsou patrné rozdíly mezi bází SDD5 a LAN, nicméně, pro jednu bázi jsou odchylky frekvencí spočítané přes LH nebo přes M oscilátor velmi podobné.

RMSD ω_{ex_eM} jsou ve všech bázích zhruba stejně velké jako jejich absolutní hodnota, nemá tedy smysl z nich vyvozovat nějaké závěry.

Grafy Morseho potenciálů v různých bázích s experimentální Morseho křivkou jsou na obrázku 5 pro hydrid mědi, zbytek je k nalezení v příloze 2.

	$RMSDr_G$	$RMSDr_M$	$RMSDr_{Ma}$	$RMSDr_{LH}$
SDD3	0,063	0,056	0,066	0,071
LAN	0,111	0,117	0,129	0,101
SDD5	0,008	0,025	0,017	0,009
S2FG	0,019	0,025	0,018	0,017
	$RMSD_{DeA}$	$RMSD_{DeM}$	$RMSD_{DeP}$	
SDD3	10,7	7,8	21,5	
LAN	13,4	11,9	20,7	
SDD5	2,2	3,6	20,4	
S2FG	3,8	5,2	20,5	
	$RMSDv_M$	$RMSDv_{LH}$	$RMSD\omega_{ex_e M}$	
SDD3	4	5	4,0	
LAN	10	9	3,1	
SDD5	3	1	6,2	
S2FG	2	3	3,7	

Tabulka 13: Tabulka $RMSD$ pro porovnání bází; r_G (v Å) je optimální vzdálenost, r_M (v Å) je meziatomová vzdálenost z fitu Morseho potenciálem, r_{Ma} (v Å) navíc koriguje anharmonicity, r_{LH} (v Å) je získána z fitu potenciálem harmonického oscilátoru, D_e je disociační energie (v kcal/mol), kde hodnoty s indexem A jsou počítané jako rozdíl energie volných a vázaných atomů, M pochází z fitu Morseho potenciálem a s indexem P jsou získány z PES, v_M (v THz) jsou frekvence kmitů z proložení Morseho potenciálem, v_{LH} (v THz) jsou frekvence kmitů z proložení LH potenciálem a $\omega_{ex_e M}$ (v THz) je anharmonická konstanta.



Obrázek 5: Graf hydridu mědi spočítaný ve čtyřech různých bázích metodou CCSD(T) je fitovaný Morseho potenciálem. Pro úplnost je černě zakreslen průběh křivky s dosazenými koeficienty přepočítanými z experimentálních dat.

Závěr

Bylo potvrzeno, že teorie vázaných klastrů poskytuje nejlepší výsledky. Výpočty pomocí CCSD a CCSD(T) jsou si při teoretickém výpočtu hydridů přechodných kovů téměř rovnocenné.

Bylo potvrzeno, že výpočty bez použití relativity dávají nefyzikální výsledky, konkrétně zkracují meziatomové vzdálenosti a neúměrně zvyšují disociační energii. Nejpravděpodobnější příčina je kombinování vodíkových orbitalů do molekulových orbitalů vnitřních elektronů přechodného kovu.

Ve srovnání bází měla nejmenší shodu s experimentem báze LAN, nejlepší shodu má báze SDD5. Tento výsledek se dal předpovídat podle jejich velikostí. Přestože je báze S2FG postavena na základu báze SDD3, pouze byly přidány tři sady polarizačních orbitalů, a její výpočetní čas se blíží spíše jejímu výpočetnímu času (v řádu několika minut), výsledky se naopak blíží spíše bázi SDD5 (s výpočetním časem v řádu několika dnů). Tyto výsledky nejlépe vystihuje tabulka 13.

Seznam použité literatury

1. HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*. Princeton, N.J. : D. Van Nostrand, **1955**. ISBN 978-0894642685.
2. SKÁLA, L. *Kvantová teorie molekul*. Praha: Karolinum, **1995**. ISBN 80-7184-007-6.
3. BORN, M., OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*. **1927**, 389, 457. ISSN 0003-3804.
4. SZABO, A., OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chem.: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, Inc.: Mineola, New York, **1996**. ISBN-13 978-0486691862.
5. ŠEBESTA, F. *Computational Study of Organometallic Interactions with Models of DNA/RNA and Proteins Using Tools of Quantum Chemistry and Molecular Mechanics*. Praha, **2017**. Disertační práce. Univerzita Karlova.
6. ZAMASTIL, J., BENDA, J. *Kvantová mechanika a elektrodynamika*. Praha: Univerzita Karlova v Praze, nakladatelství Karolinum, **2016**. ISBN 978-80-246-3223-0.
7. ČÍŽEK, J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. *The Journal of Chemical Physics*. **1966**, 45, 4256. ISSN 0021-9606.
8. PIELA, L. *Ideas of quantum chemistry*. 2nd ed. Waltham: Elsevier, **2014**. ISBN 978-0-444-59436-5.
9. *Morse Oscillator*. [online]. The University of Chicago, ©2018 [cit. 18.4.2018]. Dostupné z: <https://tdqms.uchicago.edu/sites/tdqms.uchicago.edu/files/uploads/ReferenceMaterial/Morse%20Oscillator.pdf>.
10. *The Morse Potential* [online]. [cit. 18.4.2018]. Dostupné z: http://anna-alekseeva.com/portfolio_en/quchem83.html.
11. *Gaussian* [online]. Gaussian, Inc., ©2018 [cit. 25.4.2018]. Dostupné z: <http://gaussian.com/>
12. FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., SCALMANI, G., BARONE, V., MENNUCCI, B., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., CARICATO M., LI X., HRATCHIAN H. P., IZMAYLOV A. F., BLOINO J., ZHENG, G., SONNENBERG, J. L., HADA,

- M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., VREVEN, T., MONTGOMERY, J. A. Jr., PERALTA, J. E., OGLIARO, F., BEARPARK, M., HEYD, J. J., BROTHERS, E., KUDIN, K. N., STAROVEROV, V. N., KEITH, T., KOBAYASHI, R., NORMAND, J., RAGHAVACHARI, K., RENDELL, A., BURANT, J. C., IYENGAR, S. S., TOMASI, J., COSSI, M., REGA, N., MILLAM, J. M., KLENE, M., KNOX, J. E., CROSS, J. B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERS, R., STRATMANN, R. E., YAZYEV, O., AUSTIN, A. J., CAMMI, R., POMELLI C., OCHTERSKI, J. W., MARTIN, R. L., MOROKUMA, K., ZAKREWSKI, V., VOTH, G. A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J. J., DAPPRICH, S., DANIELS, A. D., FARKAS, O., FORESMAN, J. B., ORTIZ, J. V., CIOSLOWSKI, J., FOX, D. J, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
13. *Gnuplot Homepage* [online]. ©2018 [cit. 25.4.2018]. Dostupné z: <http://www.gnuplot.info/>
 14. SCHUCHARDT, K. L., DIDIER, B. T., ELSETHAGEN, T., SUN, L., GURUMOORTHY, V., CHASE, J., LI, J., WINDUS, T. L. J., Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences. *The Journal of Chemical Information and Modeling*. **2007**, 47(3), 1045. ISSN 1549-9596.
 15. FELLER, D., The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations. *Journal of Computational Chemistry*. **1996**, 17(13), 1571. ISSN 0192-8651.
 16. BERGNER, A., DOLG, M., KÜCHLE W., STOLL, H., PREUSS, H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17. *Molecular Physics*. **2006**, 80(6), 1431. ISSN 1362-3028.
 17. SCHAEFER, H. F., DUNNING, T. H. Jr., HAY, P. J. *Methods of Electronic Structure Theory*. New York: Springer US, **1977**. 3rd edition. ISBN 978-1-4757-0887-5.
 18. HAY, J., WADT, W. R. Ab initio effective core Potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*. **1985**, 82, 299 ISSN 0021-9606
 19. PETERSON, K.A., FIGGEN D., DOLG M., STOLL H. Energy-consistent relativistic pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 4d

- elements Y-Pd. *Journal of Chemical Physics*. **2007**, 126, 124101. ISSN 0021-9606.
20. FIGGEN D., PETERSON K.A., DOLG M., STOLL H. Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 5d elements Hf-Pt. *Journal of Chemical Physics*. **2009**, 130, 164108. ISSN 0021-9606.
21. DUNNING T.H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *Journal of Chemical Physics*. **1989**, 90, 1007 ISSN 0021-9606.
22. WIDMARK P.-O., MALMQVIST P.-Å., ROOS B. O, Density-matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis-sets for correlated molecular wave-functions. *Theoretica chimica acta*. **1990**, 77, 291. ISSN 0040-5744.
23. ROOS O., LINDH R., MALMQVIST P.-Å. VERYAZOV V., WIDMARK P.-O. New relativistic ANO basis sets for transition metal atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2005**, 109, 6575. ISSN 1089-5639.
24. BURDA, J. V., ZEIZINGER, M., ŠPONER, J., LESZCZYNSKI, J., Hydration of cis- and trans-platin: A pseudopotential treatment in the frame of a G3-type theory for platinum complexes. *Journal of Chemical Physics*. **2000**, 113, 2224. ISSN 0021-9606.
25. KRISHNAN R., BINKLEY J.S., SEEGER R., POPLE, *Journal of Chemical Physics*. **1980**, 72, 650 ISSN 0021-9606.
26. ATKINS, P. W., DE PAULA, J. *Fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, **2013**. ISBN 978-80-7080-830-6.

Seznam tabulek

Tab. 1: Energie stavů s danou multiplicitou	16
Tab. 2: Délky vazeb a disociační energie spočítané v bázi ANO metodou CCSD(T)	18
Tab. 3: Přehled tabelovaných hodnot	19
Tab. 4: Hodnoty zkoumaných veličin pro porovnání s experimentem v bázi SDD3	20
Tab. 5: Hodnoty zkoumaných veličin pro porovnání s experimentem v bázi LAN	21
Tab. 6: Hodnoty zkoumaných veličin pro porovnání s experimentem v bázi SDD5	22
Tab. 7: Hodnoty zkoumaných veličin pro porovnání s experimentem v bázi S2FG	23
Tab. 8: Tabulka <i>RMSD</i> pro porovnání zkoumaných metod výpočtu	24
Tab. 9: Vypočítané hodnoty meziatomových vzdáleností	28
Tab. 10: Vypočítané hodnoty disociačních energií	29
Tab. 11: Vypočítané hodnoty frekvencí kmitů a konstant β_M a $\omega_e x_{eM}$	31
Tab. 12: Vypočítané hodnoty energií	32
Tab. 13: Tabulka <i>RMSD</i> pro porovnání bází	34

Seznam obrázků

Obr. 1: Průběh Morseho potenciálu	9
Obr. 2: Závislost potenciální energie diatomika na vzájemné vzdálenosti mědi a vodíku v bázi ANO metodou CCSD(T)	18
Obr. 3: Hydrid zlata spočítaný v SDD5 bázi různými metodami	25
Obr. 4: Hydrid zinku spočítaný v SDD5 bázi různými metodami	26
Obr. 5: Graf hydridu mědi spočítaný metodou CCSD(T) ve 4 různých bázích . .	34

Seznam použitých zkratek

HF – Hartreeho-Fockova (metoda)

MP – poruchová teorie

MP2 – poruchová metoda do druhého řádu

CC – teorie vázaných klastrů

CCSD – *coupled cluster single and double excitations*

CCSD(T) – *coupled cluster with single and double excitations plus non-iterative triple excitations*

LH – lineární harmonický (oscilátor)

M – Morseho (oscilátor)

PES – *potential energy surface*

SDD3 – báze Stuttgart RSC 1997 ECP

LAN – báze LANL2DZ ECP

SDD5 – báze cc-pV5Z-PP ECP

ANO – báze ANO-RCC

S2FG – báze Stuttgart RSC 1997 ECP s přidáním dvěma sadami f a jednou sadou g polarizačních orbitalů

CPU – procesorový (čas)

RMSD – root mean square difference

Přílohy

Příloha 1: Grafy hydridů spočítaných v SDD5 bázi různými metodami

Příloha 2: Grafy hydridů spočítaných v různých bázích metodou CCSD(T)