

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

Přírodovědecká fakulta

**Katedra fyzikální a makromolekulární chemie**



Diplomová práce

***Ab initio* výpočty molekuly BN a malých polycyklických  
uhlovodíků jednoreferenčními a  
Brillouinovými-Wignerovými multireferenčními  
metodami spřažených klastrů**

Bc. Libor Veis

*Praha 2008*

**Vedoucí diplomové práce:** Mgr. Jiří Pittner, Dr. rer. nat.

**Konzultant:** Prof. RNDr. Petr Čársky, DrSc.

**Studijní obor:** Fyzikální chemie



*Mým rodičům, Martinovi a Danuše*



„Tajemství úspěchu v životě není dělat, co se nám líbí, ale nalézt zalíbení v tom, co děláme.“

*THOMAS ALVA EDISON*



## **Poděkování**

Rád bych poděkoval svému školiteli Mgr. Jiřímu Pittnerovi, Dr. rer. nat. za uvedení do problematiky kvantové chemie, za jeho rady, otevřenost při řešení problémů a trpělivost. Také bych rád poděkoval Prof. RNDr. Petru Čárskému, DrSc. za jeho cenné rady a pomoc.

Dále bych rád poděkoval Mgr. Jiřímu Brabcovi, Mgr. Janu Šmydkemu a Mgr. Ondřeji Demelovi, Ph.D. za jejich vždy obětavou pomoc a rady.

Svým rodičům děkuji za podporu, kterou mi poskytovali nejen během mého dosavadního studia.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pod vedením školitele Mgr. Jiřího Pittnera, Dr. rer. nat. a že jsem všechny použité prameny řádně citoval.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 27. dubna 2008.

Libor Veis





# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teorie vybraných kvantově-chemických metod</b>	<b>3</b>
2.1	Hamiltonián a Bornova-Oppenheimerova aproximace . . . . .	4
2.2	Slaterův determinant a Hartreeho-Fockova metoda . . . . .	5
2.3	Korelační energie . . . . .	8
2.3.1	Dynamická versus statická korelace . . . . .	9
2.4	Size-extensivita . . . . .	10
2.5	Druhé kvantování . . . . .	10
2.5.1	Formalismus druhého kvantování . . . . .	10
2.5.2	Hamiltonián ve druhém kvantování . . . . .	11
2.6	Metoda konfigurační interakce . . . . .	12
2.6.1	Multireferenční zobecnění . . . . .	14
2.7	Metody MCSCF a CASSCF . . . . .	14
2.8	Poruchová metoda . . . . .	15
2.8.1	Møllerova-Plessetova metoda . . . . .	17
2.8.2	Metoda CASPT . . . . .	18
2.9	Metoda spřažených klastrů . . . . .	18
2.9.1	Srovnání metody CC a metody CI . . . . .	21
2.9.2	Srovnání metody CC a poruchové metody . . . . .	22
2.9.3	Parametrizovaná metoda CCSD . . . . .	23
2.10	Stavově specifická multireferenční Brillouinova-Wignerova metoda spřažených klastrů . . . . .	25
2.10.1	Základní principy metody MR BWCC . . . . .	25
2.10.2	Rovnice pro klastrové amplitudy . . . . .	26

2.10.3	Korekce na size-extensivitu . . . . .	28
2.10.4	Implementace . . . . .	29
2.11	Redukované multireferenční metody spřažených klastrů . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Studie molekuly nitridu boru</b>	<b>31</b>
3.1	Úvod . . . . .	31
3.2	Postup výpočtů . . . . .	33
3.3	Výsledky . . . . .	35
3.4	Diskuse výsledků . . . . .	37
3.5	Shrnutí . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Studie malých polycyklických uhlovodíků: <math>C_5H_{2n}</math> (<math>n = 0 - 4</math>)</b>	<b>45</b>
4.1	Úvod . . . . .	45
4.2	Postup výpočtů . . . . .	47
4.3	Výsledky a jejich diskuse . . . . .	48
4.4	Shrnutí . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Studie přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu na cyklopenta-1,3-dien</b>	<b>61</b>
5.1	Úvod . . . . .	61
5.2	Postup výpočtů . . . . .	63
5.3	Výsledky . . . . .	64
5.4	Diskuse výsledků . . . . .	65
5.5	Shrnutí . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>69</b>

## Seznam použitých zkratek

a. u.	...	atomové jednotky
DFT	...	teorie funkcionálu hustoty
HF	...	Hartreeho-Fockova metoda
SCF	...	metoda selfkonzistentního pole
RHF	...	<i>restricted Hartree-Fock</i>
UHF	...	<i>unrestricted Hartree-Fock</i>
ROHF	...	<i>restricted open shell Hartree-Fock</i>
LCAO	...	lineární kombinace atomových orbitalů
HOMO	...	energeticky nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO	...	energeticky nejnižší neobsazený molekulový orbital
CI	...	metoda konfigurační interakce
FCI	...	metoda úplné konfigurační interakce
CID	...	metoda omezené konfigurační interakce s biexcitacemi
CISD	...	metoda omezené konfigurační interakce s mono- a biexcitacemi
MR CI	...	metoda multireferenční konfigurační interakce
MR CID	...	metoda multireferenční konfigurační interakce s biexcitacemi
MCSCF	...	multikonfigurační metoda selfkonzistentního pole
CASSCF	...	<i>complete active space selfconsistent field</i>
RSPT	...	Rayleighova-Schrödingerova poruchová teorie
BWPT	...	Brillouinova-Wignerova poruchová teorie
MP	...	Møllerova-Plessetova metoda
CASPT	...	<i>complete active space perturbation theory</i>
CC	...	metoda spřažených klastrů
CCSD	...	metoda spřažených klastrů s mono- a biexcitacemi
CCSD(T)	...	metoda spřažených klastrů s mono-, bi- a poruchově zahrnutými triexcitacemi
CCSDT	...	metoda spřažených klastrů s mono-, bi- a triexcitacemi
CCSDTQ	...	metoda spřažených klastrů s mono-, bi-, tri- a tetraexcitacemi
CEPA	...	<i>coupled electron-pair approximation</i>
pCCSD	...	parametrizovaná metoda spřažených klastrů s mono- a biexcitacemi
MR BWCC	...	multireferenční Brillouinova-Wignerova metoda spřažených klastrů

MR BWCCSD	...	multireferenční Brillouinova-Wignerova metoda spřažených klastrů s mono- a biexcitacemi
MR BWCCSD(T)	...	multireferenční Brillouinova-Wignerova metoda spřažených klastrů s mono-, bi- a poruchově zahrnutými triexcitacemi
MR BWCCSDT	...	multireferenční Brillouinova-Wignerova metoda spřažených klastrů s mono-, bi- a triexcitacemi
MR pBWCCSD	...	parametrizovaná multireferenční Brillouinova-Wignerova metoda spřažených klastrů s mono- a biexcitacemi
RMR CC	...	redukovaná multireferenční metoda spřažených klastrů
RMR CCSD	...	redukovaná multireferenční metoda spřažených klastrů s mono- a biexcitacemi
RMR CCSD(T)	...	redukovaná multireferenční metoda spřažených klastrů s mono-, bi- a poruchově zahrnutými triexcitacemi
MR ACPF	...	<i>multireference average coupled pair functional</i>
icMR CI	...	metoda vnitřně kontrahované multireferenční konfigurační interakce
cc-pVXZ	...	korelačně konzistentní Dunningovy báze atomových orbitalů [1]
a. p.	...	použitá <i>a posteriori</i> korekce na size-extensivitu
CR-CCSD(T)	...	metoda kompletně renormalizovaných spřažených klastrů s mono-, bi- a poruchově zahrnutými triexcitacemi
IRC	...	vnitřní reakční koordináta (reakční cesta)
ZPE	...	energie nulového bodu
B3LYP	...	metoda DFT s hybridním tříparametrovým funkciónálem B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr)
NMR	...	nukleární magnetická rezonance
GIAO	...	<i>gauge-including atomic orbitals</i>
TMS	...	tetrametylsilan
IR	...	infračervená spektroskopie
FC	...	„zamrzlé“ core (vnitřní) orbitaly
SE	...	energie pnutí

# 1 Úvod

Metoda spřažených klastrů byla v kvantové chemii poprvé představena v roce 1966 českým vědcem Jiřím Čížkem [2]. Od té doby se stala jednou z nejoblíbenějších a nejpoužívanějších kvantově-chemických metod. Tato metoda je oblíbená především pro svoji spolehlivost a přesnost. Jejími nejrozšířenějšími variantami jsou metoda spřažených klastrů s mono- a biexcitacemi (CCSD) a metoda spřažených klastrů s mono-, bi- a poruchově zahrnutými triexcitacemi (CCSD(T)), které byly implementovány do mnoha kvantově-chemických programů. Díky své spolehlivosti jsou počítačovými chemiky často používány jako „černé skříňky“. Metoda CCSD(T), která je použitelná pro malé a středně velké systémy, je považována za „zlatý standard“ jednoreferenčních metod.

U systémů s energeticky blízkými (kvazidegenerovanými) hraničními orbitaly, jako jsou např. biradikály, nicméně tyto metody stejně jako všechny jednoreferenční metody nedosahují příliš dobrých výsledků. V takových případech je výhodnější použití multireferenčního popisu. Ukázalo se, že zobecnění metody spřažených klastrů na multireferenční případy je relativně složité a není jednotné. Existuje více různých přístupů, které navíc mají alespoň jeden z následujících nedostatků: velká výpočetní náročnost, problémy s numerickou nestabilitou nebo size-neextensivita.

Multireferenční Brillouinova-Wignerova metoda spřažených klastrů (MR BWCC), jejíž vývojem a implementací se zabýváme v naší laboratoři, je multireferenčním zobecněním metody spřažených klastrů, které je, jak název napovídá, založeno na multireferenční Brillouinově-Wignerově poruchové teorii. Mezi výhody této metody patří především lineární závislost výpočetní složitosti na počtu referenčních konfigurací a numerická stabilita. Největší nevýhodou je její size-neextensivita. Pro řešení tohoto nedostatku byly vyvinuty korekce na size-extensivitu. Různé varianty této metody byly naší skupinou implementovány do kvantově-chemického programu Aces II [3].

Cílem mojí práce bylo aplikovat jednoreferenční a Brillouinovy-Wignerovy multireferenční metody spřažených klastrů na chemicky relevantní systémy. V případě metody MR BWCC se jedná o molekulu nitridu boru (kapitola 3), která je z důvodu multireferenčního charak-

---

teru nejnižšího singletního stavu vhodná pro testování multireferenčních metod a také přesmyk tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu na cyklopenta-1,3-dien (kapitola 5), který vede přes biradikálový transitní stav se silným multireferenčním charakterem. Jednoreferenční metody spřažených klastrů byly použity ke studiu stability a vlastností sedmi malých polycyklických uhlovodíků s velkým pnutím vazeb a sumárním vzorcem C<sub>5</sub>H<sub>2n</sub>, kde  $n = 0 - 4$  (kapitola 4).

Výsledkům představeným v kapitolách 3, 4 a 5 předchází stručný přehled teorie vybraných kvantově-chemických metod (kapitola 2), které byly použity v rámci výpočtů, či které s nimi bezprostředně souvisí. Jedná se o stručné představení zmíněných metod bez větších teoretických detailů a odvození, které lze nalézt ve standardní kvantově-chemické literatuře [4, 5, 6, 7, 8, 9]. V této kapitole jsou všechny rovnice vyjádřeny v atomových jednotkách (a. u.). Ke značení prostorových a spinově-prostorových proměnných částic je použit tučný font (ne kurzíva). Pro značení spinově-prostorových proměnných částic je použit symbol  $\mathbf{x}$ . Prostorové proměnné částice jsou vyjádřeny symbolem  $\mathbf{r}$ . V této kapitole je také používána v kvantové fyzice běžně rozšířená Diracova symbolika, která zkrátí a zpřehlední zápisy rovnic.

Tato práce byla vytvořena v typografickém systému L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X.

## 2 Teorie vybraných kvantově-chemických metod

Jedním z cílů kvantové chemie je popsat vlastnosti atomů a molekul pomocí aparátu kvantové mechaniky. Abychom mohli daný systém (např. molekulu) popsat, stačí znát jeho vlnovou funkci<sup>1</sup>, kterou získáme, pokud se omezíme na nerelativistickou kvantovou chemii a stacionární stavy, řešením Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i. \quad (2.1)$$

Schrödingerova rovnice je z matematického hlediska charakteristickou rovnicí hermitovského operátoru  $\hat{H}$  (hamiltonián, operátor celkové energie), jehož vlastními funkcemi jsou námi hledané vlnové funkce  $\Psi_i$ , kterým přísluší vlastní čísla  $E_i$  mající význam energií.

Vlastní funkce hamiltoniánu tvoří úplnou ortonormální bázi (omezíme se na nedegenerovaný případ<sup>2</sup> a normované vlnové funkce) tzn., že samotné funkce jsou vzájemně ortonormální

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.2)$$

a libovolnou funkci  $|\Phi\rangle$  můžeme vyjádřit jako lineární kombinaci funkcí této báze

$$|\Phi\rangle = \sum_i C_i |\Psi_i\rangle. \quad (2.3)$$

S výjimkou nejjednodušších systémů, kterým je např. atom vodíku, obecně nelze nalézt přesné analytické řešení příslušné Schrödingerovy rovnice. Proto se kvantová chemie téměř výhradně zabývá přibližným řešením Schrödingerovy rovnice, při němž se využívají variační a poruchové metody kvantové mechaniky.

---

<sup>1</sup>Metoda funkcionálu hustoty (DFT, *density functional theory*) pracuje na místo vlnové funkce s elektronovou hustotou.

<sup>2</sup>V degenerovaném případě, kdy více vlastním funkcím přísluší stejné vlastní číslo, lze bázi vždy zortonormalizovat.

## 2.1 Hamiltonián a Bornova-Oppenheimerova aproximace

Nerelativistický hamiltonián izolované molekuly (tj. systému  $M$  jader a  $N$  elektronů) má tvar

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.4)$$

kde  $\hat{T}_e$  a  $\hat{T}_n$  jsou operátory kinetické energie elektronů a jader

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2}, \quad (2.5)$$

$$\hat{T}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} \quad (2.6)$$

a  $\hat{V}_{ee}$ ,  $\hat{V}_{en}$  a  $\hat{V}_{nn}$  jsou operátory potenciální energie zahrnující coulombické interakce typu elektron-elektron, elektron-jádro a jádro-jádro

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.8)$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.9)$$

kde  $M_A$  a  $Z_A$  značí hmotnost a náboj jádra  $A$ ,  $r_{ij}$  je vzdálenost mezi elektrony  $i$  a  $j$ ,  $r_{iA}$  vzdálenost mezi elektronem  $i$  a jádrem  $A$  a  $R_{AB}$  vzdálenost mezi jádry  $A$  a  $B$ .

Protože poměr hmotností elektronu a jader je velmi malé číslo (pro atom vodíku tento poměr přibližně odpovídá  $5 \cdot 10^{-4}$ ), můžeme předpokládat, že jaderný pohyb bude oproti elektronovému pomalý. Taková představa nám dovoluje rozdělit hamiltonián na elektronovou a jadernou část a elektronovou část řešit odděleně. Elektronová část hamiltoniánu, která závisí na polohách jader pouze parametricky, má tvar

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}. \quad (2.10)$$

Pro celkový hamiltonián platí

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{T}_n. \quad (2.11)$$



Elektronový hamoltonián ( $\hat{H}_{\text{el}}$ ) je hermitovský operátor. Proto jeho vlastní funkce<sup>3</sup>  $\{\varphi_i\}$  tvoří úplnou bázi. Jestliže dosadíme rovnici 2.11 do rovnice 2.1, rozvineme přesnou vlnovou funkci  $\Psi$  (pro jednoduchost se zabýváme pouze jednou vlastní funkcí operátoru  $\hat{H}$ :  $\Psi \sim \Psi_i$ ,  $E \sim E_i$ ) podle  $\{\varphi_i\}$ , pak po provedení dalších úprav [4] získáme původní Schrödingerovu rovnici ve tvaru

$$\left[\hat{T}_{\text{N}} + E_i^{\text{el}}(\mathbf{R}) - E\right]\xi_i(\mathbf{R}) = \sum_j \hat{B}_{ij}\xi_j(\mathbf{R}), \quad i = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.12)$$

kde  $\mathbf{R}$  představuje závislost na všech jaderných souřadnicích,  $E_i^{\text{el}}(\mathbf{R})$  je vlastní číslo operátoru  $\hat{H}_{\text{el}}$  příslušející vlastní funkci  $\varphi_i$ , které díky parametrické závislosti operátoru  $\hat{H}_{\text{el}}$  na jaderných souřadnicích je na těchto souřadnicích také závislé,  $\xi_i(\mathbf{R})$  se interpretují jako jaderné vlnové funkce a operátory  $\hat{B}_{ij}$  představují vazbu mezi elektronovým a jaderným pohybem a mají následující tvar

$$\hat{B}_{ij} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \left[ \langle \varphi_i | \nabla_A | \varphi_j \rangle_r \nabla_A + \frac{1}{2} \langle \varphi_i | \nabla_A^2 | \varphi_j \rangle_r \right]. \quad (2.13)$$

Index  $r$  u obou integrálů na pravé straně této rovnice symbolizuje integraci pouze podle elektronových nikoliv jaderných souřadnic.

Jestliže zanedbáme jakoukoliv vazbu mezi jaderným a elektronovým pohybem (předpokládáme, že elektronový pohyb je naprosto nezávislý na jaderném pohybu), jedná se o Bornovu-Oppenheimerovu aproximaci. V takovém případě nejprve řešíme elektronový problém pro danou konfiguraci jader a pak s použitím elektronové energie  $E_i^{\text{el}}(\mathbf{R})$  jako potenciálové funkce řešíme rovnici pro jádra

$$\left[\hat{T}_{\text{N}} + E_i^{\text{el}}(\mathbf{R})\right]\xi_i(\mathbf{R}) = E\xi_i(\mathbf{R}). \quad (2.14)$$

Následující text se věnuje vybraným kvantově-chemickým metodám, které se používají při řešení elektronového problému.

## 2.2 Slaterův determinant a Hartreeho-Fockova metoda

Elektrony jsou svým charakterem fermiony (částice s poločíselným spinem) a z postulátů kvantové mechaniky plyne, že jejich vlnová funkce musí být antisymetrická vůči záměně dvou

---

<sup>3</sup>Tyto funkce jsou závislé na souřadnicích všech elektronů, parametricky také na souřadnicích všech jader:  $\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ .

## 2.2. SLATERŮV DETERMINANT A HARTREEHO-FOCKOVA METODA

elektronů (obecnější forma Pauliho principu). Tomuto požadavku vyhovují vlnové funkce ve tvaru Slaterových determinantů

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_1(\mathbf{x}_N) \\ \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_N(\mathbf{x}_1) & \chi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.15)$$

kde  $1/\sqrt{N!}$  je normalizační faktor a  $\chi_j(\mathbf{x}_i)$  je jednoelektronová funkce zvaná spinorbital, která závisí na spinově-prostorových proměnných  $i$ -tého elektronu. Záměna dvou elektronů se v našem případě realizuje prohozením dvou sloupců Slaterova determinantu. Z algebraických vlastností determinantů plyne, že takové prohození způsobí změnu znaménka. Slaterovy determinanty složené z různých ortonormálních spinorbitalů jsou vzájemně ortonormální.

Hartreeho-Fockova metoda je založená na aproximaci  $N$ -elektronové vlnové funkce jedním Slaterovým determinantem. S využitím variačního principu (jedná se o variační metodu) se odvodí výsledné rovnice v kanonickém tvaru

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1), \quad (2.16)$$

kde pro Fockův operátor  $\hat{f}$  platí

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1). \quad (2.17)$$

Člen  $v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1)$  představuje operátor středního potenciálu ostatních elektronů působících na první elektron

$$v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1) = \sum_j^N \int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2, \quad (2.18)$$

kde  $\hat{P}_{12}$  prohazuje indexy 1 a 2. Vlastní čísla  $\epsilon_i$  v rovnici 2.16 jsou interpretována jako spinorbitální energie. Původně  $N$ -elektronový problém se tak zredukoval na  $N$  jednoelektronových problémů. Z rovnice 2.18 je vidět, že Fockův operátor závisí na ostatních spinorbitalech. Hartreeho-Fockovy rovnice se proto řeší metodou selfkonzistentního pole (SCF, *selfconsistent field*), ve které se spinorbitaly z jednoho iteračního kroku použijí ke konstrukci Fockova operátoru pro následující iteraci. Iterační procedura je ukončena splněním příslušného konvergenčního kritéria, např. pro celkovou energii systému.

Při řešení Hartreeho-Fockových rovnic pro systém s uzavřenými slupkami (*closed shell*) můžeme zavést podmínku, aby prostorové části obou spinorbtalů v každé slupce byly stejné. Takovému přístupu se říká RHF (*restricted Hartree-Fock*). Jestliže tuto podmínku nepoužijeme, jedná se o metodu UHF (*unrestricted Hartree-Fock*), ve které  $\alpha$  a  $\beta$  spinorbitalům přísluší různé prostorové části. Problém je, že vlnová funkce UHF metody není vlastní funkcí operátoru  $\hat{S}^2$ . Výsledná multiplicita je větší nežli očekávaná hodnota, jedná se o tzv. spinovou kontaminaci. Pokud klademe stejnou podmínku jako v případě metody RHF na systém s otevřenými slupkami (*open shell*), jedná se o metodu ROHF (*restricted open shell Hartree-Fock*). Vlnová funkce metody ROHF (ve tvaru lineární kombinace několika Slaterových determinantů s pevnými koeficienty) je vlastní funkcí operátoru  $\hat{S}^2$ .

Hartreeho-Fockovy rovnice (2.16) jsou svým charakterem nelineární nelokální integro-diferenciální rovnice, ve kterých operátory závisí na vlnových funkcích. Pro tak složité rovnice nelze obecně nalézt analytické řešení. V praxi se používá aproximace rozvoje prostorových jednoelektronových funkcí (orbitaly) do konečné báze funkcí lokalizovaných v místech atomových jader, která se označuje jako báze atomových orbitalů

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Tento rozvoj se také někdy označuje zkratkou LCAO (*linear combination of atomic orbitals*). Rozvojové koeficienty  $C_{\mu i}$  fungují v SCF proceduře jako variační parametry.

Jestliže do RHF rovnic dosadíme rozvoj 2.19, můžeme po příslušných úpravách výslednou soustavu rovnic, která se označuje jako Roothaanovy rovnice, napsat v následující maticové podobě

$$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\varepsilon, \quad (2.20)$$

kde  $\mathbb{F}$  je matice Fockova operátoru v bázi atomových orbitalů, pro jejíž prvky platí

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{f}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (2.21)$$

$\mathbb{C}$  je matice koeficientů z rovnice 2.19 (o rozměru  $K \cdot K$ ),  $\mathbb{S}$  je překryvová matice

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.22)$$

a  $\varepsilon$  je diagonální matice, která má na diagonále orbitální energie. Maticové prvky Fockova operátoru ve skutečnosti závisí na rozvojových koeficientech  $C_{\mu i}$  (to vyplývá ze závislosti

## 2.3. KORELAČNÍ ENERGIE

---

Fockova operátoru na tvaru spinorbitalů). Počítačové implementace metody RHF jsou proto založené na iterativním řešení rovnice 2.20, ve kterém se rozvojové koeficienty z jednoho iteračního kroku použijí k výpočtu maticových prvků Fockova operátoru pro další iterační krok (zmíněná SCF procedura).

### 2.3 Korelační energie

Hartreeho-Fockova metoda byla odvozená na základě aproximace  $N$ -elektronové vlnové funkce jedním Slaterovým determinantem (nebo jejich spinově adaptovanou lineární kombinací s konstantními koeficienty). I kdybychom vyřešili Hartreeho-Fockovy rovnice (2.16) přesně (v limitě s nekonečně velkou bází atomových orbitalů), nezískáme přesnou vlnovou funkci a jí příslušející energii. Hartreeho-Fockova metoda např. dovoluje, aby se dva elektrony s opačným spinem ocitly v oblasti své silné coulombické repulze. Tato metoda tak zahrnuje pouze korelaci elektronů s paralelními spiny (vyhovuje Pauliho vylučovacímu principu).

Korelační energie je definována jako rozdíl mezi přesnou nerelativistickou energií systému  $E^{\text{exact}}$  a přesným řešením Hartreeho-Fockových rovnic (HF-limita)

$$\Delta E = E^{\text{exact}} - E^{\text{HF-lim.}} \quad (2.23)$$

Přesná nerelativistická energie systému odpovídá energii získané metodou úplné konfigurační interakce (FCI, viz. oddíl 2.6) v limitě s nekonečně velkou bází atomových orbitalů. V praxi se vždy používá konečná báze atomových orbitalů, proto se mluví o korelační energii v dané bází atomových orbitalů. Protože je Hartreeho-Fockova metoda variační metodou (její energie je horní limitou k přesné energii), má korelační energie záporné znaménko.

Přestože korelační energie činí řádově asi jen 1 % hartree-fockovské energie, v absolutní hodnotě se jedná o velký příspěvek, který je i u malých molekul o jeden až několik řádů větší než reakční tepla a aktivační energie chemických procesů.

Výpočty korelační energie se zabývají tzv. post-hartree-fockovské metody. Tyto metody vycházejí z referenční vlnové funkce  $\Phi$  a určují z ní přesnou vlnovou funkci  $\Psi$ . Přejít od referenční vlnové funkce k přesné lze formálně vyjádřit pomocí vlnového operátoru  $\hat{\Omega}$

$$\Psi = \hat{\Omega}\Phi. \quad (2.24)$$

Opačný přechod, tedy přechod od přesné vlnové funkce k referenční, lze provést pomocí projekčního operátoru  $\hat{P}$

$$\Phi = \hat{P}\Psi. \quad (2.25)$$

Ortogonalní doplněk  $\hat{Q}$  projekčního operátoru je definován vztahem

$$\hat{P} + \hat{Q} = \hat{1}. \quad (2.26)$$

Při odvozování různých post-hartree-fockovských metod se s výhodou využívá intermediální normalizace přesné vlnové funkce, která je definovaná vztahem

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = 1. \quad (2.27)$$

Rozdíl mezi jednoreferenčními a multireferenčními post-hartree-fockovskými metodami je v tom, že jednoreferenční metody berou jako referenční stav Slaterův determinant základního stavu (neuvažují statickou korelaci, viz. dále), naproti tomu multireferenční metody vycházejí z více Slaterových determinantů.

### 2.3.1 Dynamická versus statická korelace

Hartreeho-Fockova metoda nereflktuje správně členy  $1/r_{ij}$  příslušející elektronové části hamiltoniánu víceelektronového systému, protože, jak již bylo zmíněno, dovoluje, aby se dva elektrony s opačným spinem ocitly v oblasti své silné coulombické repulze. Jestliže vlnová funkce správně popisuje vzájemnou interakci elektronů, říkáme o ní, že obsahuje dynamickou korelaci. Post-hartree-fockovské metody řeší popis dynamické korelace zpravidla rozvojem vlnové funkce do velkého množství Slaterových determinantů.

V některých případech, např. při popisu disociace, selhává metoda RHF z důvodu nedostatečného popisu systému pomocí jednoho Slaterova determinantu konfigurace uzavřených slupek utvořeného z delokalizovaných RHF orbitalů. Pro správný popis je potřeba použít více Slaterových determinantů. Tomuto jevu se říká statická korelace. Statická korelace se uplatňuje také v případě, že systém obsahuje kvazidegenerované energeticky nejvyšší obsazené (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) a nejnižší neobsazené (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) molekulové orbitaly.

Kvalitní multireferenční post-hartree-fockovské metody musí vyváženým způsobem popsat jak statickou, tak i dynamickou korelaci.

### 2.4 Size-extensivita

V souvislosti s kvantově-chemickými metodami se definují pojmy size-extensivita a size-konzistence. Kvantově-chemická metoda se klasifikuje jako size-extensivní, pakliže splňuje, že energie systému složeného z  $N$  neinteragujících podsystemů odpovídá součtu energií jednotlivých podsystemů. Pro metody, které nejsou size-extensivní, nejeví energie, jakožto extensivní veličina, správnou závislost na počtu částic.

Metoda je size-konzistentní, jestliže je size-extensivní a navíc správně popisuje disociaci.

### 2.5 Druhé kvantování

#### 2.5.1 Formalismus druhého kvantování

Druhé kvantování je efektivní, v kvantové teorii často používaný formalismus, který našel své uplatnění i v kvantové chemii. Jedná se o popis mnohačasticového systému v reprezentaci obsazovacích čísel. Pomocí aparátu druhého kvantování můžeme převést vlastnosti determinantů do algebraických vlastností kreačních a anihilačních operátorů. Zde se omezíme na formalismus pro fermiony v bázi ortonormálních spinorbitalů.

Základními nástroji tohoto formalismu jsou zmíněné kreační a anihilační operátory. Kreační operátor  $\hat{a}_i^\dagger$  svým působením vytvoří elektron ve spinorbitálu  $\chi_i$ . Anihilační operátor  $\hat{a}_j$  naproti tomu odebere elektron ze spinorbitálu  $\chi_j$ . Kreační a anihilační operátory (fermionů) splňují následující antikomutační relace

$$\{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j\} = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger = \delta_{ij}, \quad (2.28)$$

$$\{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0. \quad (2.29)$$

Tyto antikomutační vztahy zajišťují antisymetrii vlnové funkce a zároveň, pokud  $i = j$ , platí  $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i^\dagger = 0$ . Tím je splněn Pauliho vylučovací princip, protože nemůžeme jeden spinorbital obsadit více než jedním elektronem.

Obvykle se zavádí konvence, ve které indexy  $i, j, k, \dots$  značí obsazené spinorbitaly,  $a, b, c, \dots$  neobsazené a  $p, q, r, \dots$  libovolné spinorbitaly.

Normální součin  $N\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\}$  kreačních a anihilačních operátorů  $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$  je takový jejich součin, ve kterém všechny kreační operátory stojí nalevo od anihilačních a který je vynásobený znaménkem permutace, která převádí původní uspořádání operátorů na nové.

Jakýkoliv operátor  $\hat{O}_1$  jednoelektronové fyzikální veličiny, který je vyjádřen jako suma jednoelektronových příspěvků  $\sum_i^N \hat{o}_1(i)$  (např. operátor celkové kinetické energie elektronů), můžeme s použitím formalismu druhého kvantování vyjádřit jako

$$\hat{O}_1 = \sum_{pq} \langle p | \hat{o}_1 | q \rangle \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q. \quad (2.30)$$

Operátor  $\hat{O}_2$  libovolné dvouelektronové veličiny, který je vyjádřen jako suma dvouelektronových příspěvků  $\sum_{i < j}^N \hat{o}_2(ij)$  (např. operátor potenciální energie elektronové repulze, viz. rovnice 2.7), lze vyjádřit jako

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | \hat{o}_2 | rs \rangle \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r. \quad (2.31)$$

Jako stav, vůči němuž se posuzuje působení kreačních a anihilačních operátorů se obvykle volí tzv. Fermiho vakuum a používá se tzv. děro-částicový formalismus. Fermiho vakuum je Slaterův determinant odpovídající referenčnímu stavu  $\Phi$ . Jestliže se budeme držet zmíněné konvence týkající se indexů, pak jsou vůči Fermiho vakuu operátory  $\hat{a}_a^\dagger$  a  $\hat{a}_i$  kreační, protože první kreauje elektron ve virtuálním spinorbitálu a druhý anihilací elektronu z obsazeného spinorbitálu kreauje díru. Operátory  $\hat{a}_a$  a  $\hat{a}_i^\dagger$  jsou vůči Fermiho vakuu naopak anihilační.

Slaterovy determinanty, které jsou vůči Fermiho vakuu excitované, označujeme

$$|\Phi_i^a\rangle = \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i |\Phi\rangle, \quad (2.32)$$

$$|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i |\Phi\rangle, \quad \text{atd.} \quad (2.33)$$

## 2.5.2 Hamiltonián ve druhém kvantování

Z rovnice 2.10 a předešlých rovnic je vidět, že elektronová část hamiltoniánu, pokud z ní vynecháme pro danou geometrii konstantní člen jaderné repulze, obsahuje jedno- ( $\hat{H}_1$ ) a dvouelektronové ( $\hat{H}_2$ ) členy. Jednoelektronové členy jsou kinetická energie elektronů ( $\hat{T}_e$ ) a potenciální energie coulombické repulze mezi elektrony a jádry ( $\hat{V}_{en}$ ). Dvouelektronový člen odpovídá potenciální energii repulze mezi elektrony ( $\hat{V}_{ee}$ ). V následujícím textu budeme značit elektronovou část hamiltoniánu s vynecháním konstantního členu jaderné repulze jako  $\hat{H}$ .

S využitím vzorců 2.30 a 2.31 můžeme hamiltonián zapsat ve formalismu druhého kvantování jako

## 2.6. METODA KONFIGURAČNÍ INTERAKCE

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \sum_{pq} h_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|rs \rangle \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r, \quad (2.34)$$

kde  $h_{pq}$  značí maticový prvek jednoelektronové části hamiltoniánu v bázi spinorbitalů a člen  $\langle pq|rs \rangle$  představuje následující dvouelektronový integrál

$$\langle pq|rs \rangle = \int \chi_p^*(\mathbf{x}_1) \chi_q^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(\mathbf{x}_1) \chi_s(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (2.35)$$

Hamiltonián můžeme vůči Fermiho vakuu převést na normálně uspořádaný tvar

$$\hat{H} = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \hat{H}_{N1} + \hat{H}_{N2}, \quad (2.36)$$

kde pro  $\hat{H}_{N1}$  a  $\hat{H}_{N2}$  platí

$$\hat{H}_{N1} = \sum_{pq} f_{pq} N \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \}, \quad (2.37)$$

$$\hat{H}_{N2} = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|rs \rangle N \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r \}, \quad (2.38)$$

$f_{pq}$  jsou prvky Fockovy matice v bázi spinorbitalů a člen  $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$  odpovídá hartree-fockovské energii.

V dalším textu budeme pod pojmem normálně uspořádaný hamiltonián  $\hat{H}_N$  rozumět součet členů  $\hat{H}_{N1}$  a  $\hat{H}_{N2}$ .

## 2.6 Metoda konfigurační interakce

Metoda konfigurační interakce (CI, *configuration interaction*) je variační metoda, která se narodila od Hartreeho-Fockovy metody neomezuje na tvar vlnové funkce v podobě jednoho Slaterova determinantu (nebo jejich spinově adaptované lineární kombinace s konstantními koeficienty), ale používá tvar vlnové funkce ve formě lineární kombinace základního a excitovaných Slaterových determinantů obvykle vytvořených z kanonických hartree-fockovských orbitalů<sup>4</sup>. Vlnová funkce úplné konfigurační interakce (FCI, *full configuration interaction*) má tvar<sup>5</sup>

$$|\Psi\rangle_{\text{CI}} = c|\Phi\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \dots, \quad (2.39)$$

<sup>4</sup>Další možností je použít na místo Slaterových determinantů rozvoj vlnové funkce do symetricky adaptovaných lineárních kombinací Slaterových determinantů. Přejít od jedné reprezentace k druhé se realizuje pomocí lineární transformace.

<sup>5</sup>Jestliže je splněna podmínka intermediální normalizace, pak  $c = 1$ .



kde  $c, c_i^a, c_{ij}^{ab}, \dots$  jsou příslušné variační parametry. Pokud je vlnová funkce normalizovaná, pak jejich druhá mocnina udává váhu jednotlivých Slaterových determinantů. V souladu s rovnicí 2.24 má vlnový operátor tvar

$$\hat{\Omega}_{\text{CI}} = c + \sum_{\alpha} \hat{C}_{\alpha}, \quad (2.40)$$

kde pro  $\hat{C}_{\alpha}$  platí

$$\hat{C}_1 = \sum_{ia} c_i^a \hat{a}_a^{\dagger} \hat{a}_i \quad (2.41)$$

$$\hat{C}_2 = \sum_{\substack{a < b \\ i < j}} c_{ij}^{ab} \hat{a}_a^{\dagger} \hat{a}_b^{\dagger} \hat{a}_j \hat{a}_i \quad (2.42)$$

⋮

Protože množina Slaterových determinantů vytvořených z úplného systému jednelektronových funkcí tvoří úplný systém mnohaelektronových funkcí, platí, že energie úplné konfigurační interakce v limitě s nekonečně velkou bází atomových orbitalů odpovídá přesné nerekativistické energii.

Výpočet metodou konfigurační interakce vede na diagonalizaci matice hamiltoniánu v bázi jednotlivých Slaterových determinantů z rovnice 2.39. Prvky matice hamiltoniánu lze spočítat s využitím Slaterových-Condonových pravidel, techniky druhého kvantování nebo metody unitární, či symetrické grupy.

V případě intermediální normalizace vlnové funkce platí pro korelační energii následující vztah

$$\Delta E = \sum_{\substack{a < b \\ i < j}} c_{ij}^{ab} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle. \quad (2.43)$$

Z této rovnice by se mohlo zdát, že pro výpočet korelační energie stačí do vlnové funkce zahrnout jen biexcitované konfigurace. To je však mylná představa, protože rozvojové koeficienty biexcitací jsou pochopitelně ovlivněny přítomností ostatních excitací. Nicméně je pravda, že biexcitace dávají dominantní příspěvek ke korelační energii.

Metoda úplné konfigurační interakce, ve které jsou pro danou bázi atomových orbitalů (velikost báze určuje počet virtuálních molekulových orbitalů) zahrnuty všechny možné excitace, je výpočetně velmi náročná a ve skutečnosti realizovatelná jen pro nejmenší systémy. V praxi se rozvoj vlnové funkce z rovnice 2.39 omezuje jen na určité excitace, např. pouze na biexcitace (CID), či mono- a biexcitace (CISD).

## 2.7. METODY MCSCF A CASSCF

---

Výhodou metody konfigurační interakce je fakt, že se jedná o variační metodu, naopak nevýhodou je její vysoká výpočetní náročnost (v porovnání např. s metodami spřažených klastrů, viz. oddíl 2.9) a to, že v případě omezeného rozvoje vlnové funkce (např. metoda CISD) není size-extensivní. Pro alespoň částečnou opravu chyby způsobené size-neextensivitou byla vyvinuta Davidsonova korekce [10].

### 2.6.1 Multireferenční zobecnění

Metodu konfigurační interakce lze zobecnit i na multireferenční případ (MR CI, *multireference configuration interaction*). Jako referenční vlnová funkce je použita lineární kombinace několika Slaterových determinantů na místo jednoho Slaterova determinantu z jednoreferenční metody konfigurační interakce. Vlnová funkce multireferenční konfigurační interakce má tvar

$$|\Psi\rangle_{\text{MRCI}} = \sum_{\mu} \left( c(\mu) |\Phi_{\mu}\rangle + \sum_{ia} c_i^a(\mu) |(\Phi_{\mu})_i^a\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} c_{ij}^{ab}(\mu) |(\Phi_{\mu})_{ij}^{ab}\rangle + \dots \right), \quad (2.44)$$

kde sčítací index  $\mu$  probíhá přes všechny referenční konfigurace. Řešení vede stejně jako v jednoreferenčním případě na diagonalizaci hamiltoniánu v bázi jednotlivých Slaterových determinantů z rovnice 2.44. Výhodou je, že do vlnové funkce přispívají vůči základnímu stavu výše excitované Slaterovy determinanty, než jaké zahrnuje jednoreferenční metoda CI na stejné excitační úrovni. Vhodnou volbou referenční vlnové funkce lze např. docílit zahrnutí významné části příspěvků od Slaterových determinantů, které jsou vzhledem k základnímu stavu tri- a tetra-excitované, již na úrovni metody MR CISD.

## 2.7 Metody MCSCF a CASSCF

Multikonfigurační metoda selfkonzistentního pole (MCSCF, *multiconfigurational self-consistent field*) je multikonfiguračním zobecněním Hartreeho-Fockovy metody. Vlnová funkce této metody má stejně jako vlnová funkce metody konfigurační interakce tvar lineární kombinace Slaterových determinantů, ale v případě této metody jsou rozvojové koeficienty orbitalů z rovnice 2.19 optimalizovány společně s rozvojovými koeficienty Slaterových determinantů. Z tohoto důvodu je MCSCF vlnová funkce obecně více flexibilní než CI vlnová funkce. Na druhou stranu optimalizace nelineárně parametrizované MCSCF vlnové funkce je daleko složitější

než optimalizace CI vlnové funkce. Z tohoto důvodu je obvykle MCSCF vlnová funkce omezena na malý konfigurační rozvoj, který stačí na popis statické korelace, nikoliv však na popis dynamické korelace.

Nejčastěji používanou variantou metody MCSCF je metoda CASSCF (*complete active space selfconsistent field*). V případě této metody jsou spinorbitaly rozděleny do tří skupin: inaktivní, aktivní a virtuální. V rozvoji CASSCF vlnové funkce jsou obsaženy Slaterovy determinanty odpovídající metodě úplné konfigurační interakce v rámci aktivních spinorbitalů.

Metoda CASSCF je narozdíl od obecné metody MCSCF size-extensivní.

## 2.8 Poruchová metoda

Poruchová metoda je obecná matematická metoda, která se používá k nalezení přibližného řešení problému (jedná se o přibližnou metodu), který nelze vyřešit přesně, přičemž se vychází z přesného řešení souvisejícího problému. Poruchová metoda je použitelná jen v případě, kdy lze problém, který nás zajímá, formulovat přidáním „dostatečně malé“ poruchy do matematického popisu souvisejícího, přesně řešitelného problému.

Při její aplikaci v kvantové mechanice se hamiltonián dělí podle rovnice

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.45)$$

na neporušený hamiltonián  $\hat{H}_0$ , jehož vlastní hodnoty a vlastní funkce známe, a poruchu (poruchový operátor)  $\hat{V}$ . Základní stav operátoru  $\hat{H}$  označme  $\Psi$ , jeho energii  $E$ . Základní stav operátoru  $\hat{H}_0$  označme  $\Phi$ , jeho energii  $E_0$ . Předpokládejme, že hodnota  $E_0$  je nedegenerovaná.

Jestliže  $z$  je libovolné komplexní číslo, které ale nesmí být rovno žádné z vlastních hodnot  $\hat{H}_0$  s výjimkou  $E_0$ , pak ze Schrödingerovy rovnice s použitím rovnice 2.45 získáme

$$(z - \hat{H}_0)\Psi = (z - E + \hat{V})\Psi. \quad (2.46)$$

Za předpokladu existence  $(z - \hat{H}_0)^{-1}$  a s použitím intermediální normalizace (rovnice 2.27) získáme nekonečný rozvoj vlnové funkce

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{\hat{Q}}{z - \hat{H}_0} (z - E + \hat{V}) \right)^n \Phi. \quad (2.47)$$

Pro energii platí

## 2.8. PORUCHOVÁ METODA

$$E = E_0 + \sum_{n=0}^{\infty} \langle \Phi | \hat{V} \left( \frac{\hat{Q}}{z - \hat{H}_0} (z - E + \hat{V}) \right)^n | \Phi \rangle. \quad (2.48)$$

Člen  $\hat{Q}(z - \hat{H}_0)^{-1}$  se nazývá rezolventa, kde  $\hat{Q}$  je ortogonální doplněk projekčního operátoru (viz. rovnice 2.26). V praxi se pochopitelně omezujeme jen na součty do konkrétního ( $n$ -tého) členu.

Jestliže za původně libovolné komplexní číslo  $z$  zvolíme energii neporušeného systému  $E_0$ , dostáváme Rayleighův-Schrödingerův poruchový rozvoj. Když za číslo  $z$  zvolíme energii porušeného systému  $E$ , získáme Brillouinův-Wignerův poruchový rozvoj.

V kvantové chemii se obvykle používá Rayleighova-Schrödingerova poruchová teorie (RSPT, *Rayleigh-Schrödinger perturbation theory*). RSPT se dá odvodit také trochu jiným způsobem<sup>6</sup> (např. [8]). Porucha se zavádí ve tvaru  $\lambda \hat{V}$  na místo  $\hat{V}$ , kde  $\lambda$  je reálný poruchový parametr, podle kterého se rozvine energie i vlnová funkce porušeného systému do mocninné řady

$$E = E_0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.49)$$

$$\Psi = \Phi + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (2.50)$$

Dosazením těchto vztahů do Schrödingerovy rovnice a uspořádáním podle mocnin  $\lambda$  lze vyjádřit jednotlivé příspěvky k vlnové funkci porušeného systému i jeho energii. Pro příspěvek prvního a druhého řádu k energii platí<sup>7</sup>

$$E^{(1)} = \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle \quad (2.51)$$

$$E^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \Phi | \hat{V} | \Phi_i \rangle|^2}{E_0 - E_i}, \quad (2.52)$$

kde  $\Phi_i$  jsou jednotlivé vlastní stavy operátoru  $\hat{H}_0$  ( $\Phi_0 \sim \Phi$ ) a  $E_i$  jim příslušející energie.

Brillouinova-Wignerova poruchová teorie (BWPT, *Brillouin-Wigner perturbation theory*) má oproti RSPT tu nevýhodu, že dostáváme výraz pro energii ve tvaru  $E = f(E)$ , což vyžaduje iterativní řešení. Další nevýhodou je, že narozdíl od metody RSPT není size-extensivní. Na druhou stranu je formálně jednodušší než metoda RSPT a s výhodou se jí dá využít v kombinaci s iterativními metodami, jakými jsou např. metody spřažených klastrů (viz. oddíl 2.10).

V metodě BWPT splňuje vlnový operátor následující Blochovu rovnici

<sup>6</sup>Odvození vedoucí na vztahy 2.47 a 2.48, které lze nalézt např. v knize [4], je ale poněkud obecnější, protože z rovnic 2.47 a 2.48 můžeme odvodit vztahy platné jak pro RSPT, tak i pro BWPT.

<sup>7</sup>Součet energie neporušeného systému  $E_0$  a těchto dvou příspěvků odpovídá sumě v rovnici 2.48 jen do  $n$ -tého členu, kdy  $n = 1$ .

$$\hat{\Omega} = 1 + \hat{B}\hat{V}\hat{\Omega}, \quad \hat{B} = \frac{\hat{Q}}{E - \hat{H}_0}. \quad (2.53)$$

Operátor  $\hat{B}$  se označuje jako Brillouinova-Wignerova rezolventa. V metodě RSPT lze Blochovu rovnici vyjádřit ve tvaru

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0] \hat{P} = \hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} - \hat{\Omega}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P}. \quad (2.54)$$

Při práci s poruchovými rozvoji (rovnice 2.47, 2.48) se často s výhodou využívá jejich diagramatické reprezentace [7]. Protože je RSPT size-extensivní, na pravé straně rovnice 2.47 přispívají jen linked diagramy a v rovnici 2.48 pouze connected diagramy<sup>8</sup>. BWPT, jak již bylo zmíněno, není size-extensivní, což je způsobeno skutečností, že se v poruchových rozvoji objeví také unlinked diagramy.

### 2.8.1 Møllerova-Plessetova metoda

Møllerova-Plessetova metoda je založená na Rayleighově-Schrödingerově poruchovém rozvoji. Jako neporušený stav se uvažuje Hartreeho-Fockova vlnová funkce a hamiltonián se dělí na neporušený hamiltonián a poruchu následujícím způsobem

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}(\mathbf{x}_i) \quad (2.55)$$

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_i), \quad (2.56)$$

kde  $v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_i)$  představuje operátor středního potenciálu ostatních elektronů působících na  $i$ -tý elektron (viz. 2.18). S použitím formalismu druhého kvantování lze tyto rovnice přepsat do normálně uspořádaného tvaru [11]

$$\hat{H}_0 = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \sum_p f_{pp} N \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_p \} \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_N &= \hat{H}_N - \sum_p f_{pp} N \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_p \} = \\ &= \sum_{p \neq q} N \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | rs \rangle N \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r \}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

---

<sup>8</sup>Connected diagramy jsou ve smyslu teorie grafů souvislými grafy. Linked diagramy jsou jednak connected diagramy, ale jestliže má diagram externí čáry, pak také ty, které by se staly connected diagramy spojením externích čar.

## 2.9. METODA SPŘAŽENÝCH KLASTRUŮ

---

Při použití kanonických hartree-fockovských orbitalů je příspěvek ke korelační energii v prvním řádu Møllerovy-Plessetovy poruchové metody nulový. První příspěvek ke korelační energii se tedy objeví až v druhém řádu Møllerovy-Plessetovy poruchové metody a z rovnice 2.52 se získá ve tvaru

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ i < j}} \frac{|\langle ij|ab\rangle - \langle ij|ba\rangle|^2}{f_{ii} + f_{jj} - f_{aa} - f_{bb}}. \quad (2.59)$$

Podle řádu poruchového rozvoje  $n$  se metoda označuje jako  $MP_n$ . Pravděpodobně nejčastěji používanou je díky své nízké výpočetní náročnosti metoda  $MP_2$ .

### 2.8.2 Metoda CASPT

Metoda CASPT (*complete active space perturbation theory*) je stejně jako metoda MP založená na Rayleighově-Schrödingerově poruchovém rozvoji. Jako neporušený stav se v tomto případě uvažuje CASSCF vlnová funkce. Tvar neporušeného hamiltoniánu, ve kterém vystupuje nediatagonální zobecněný Fockův operátor, je poněkud složitější a lze ho nalézt např. v knize [9].

Tato metoda narozdíl od metody CASSCF popisuje jak statickou, tak prostřednictvím poruchové metody i dynamickou korelaci. Je proto vhodná pro výpočty systémů s multireferenčním charakterem. Při výpočtech s jedinou referenční konfigurací se metoda CASPT redukuje na metodu MP.

Opět se podle řádu poruchového rozvoje  $n$  metoda označuje jako  $CASPT_n$ . Nejčastěji používanou je metoda  $CASPT_2$ .

## 2.9 Metoda spřažených klastrů

Metoda spřažených klastrů (CC, *coupled cluster*) byla na přelomu 50. a 60. let 20. století poprvé navržena pro atomová jádra v rámci jaderné fyziky [12]. Pro kvantovou chemii ji v roce 1966 objevil Čech Jiří Čížek [2] (tato práce má v současnosti přibližně 1300 citací, což svědčí o důležitosti této metody). Metoda spřažených klastrů spočívá v exponenciálním rozvoji vlnové funkce. Vlnový operátor má tvar

$$\hat{\Omega}_{CC} = e^{\hat{T}}, \quad (2.60)$$

kde pro klastrový operátor  $\hat{T}$  platí (tzv. klastrový rozvoj)

$$\hat{T} = \sum_{\alpha} \hat{T}_{\alpha} \quad (2.61)$$

a operátory  $\hat{T}_{\alpha}$  jsou dány vztahy

$$\hat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a \hat{a}_a^{\dagger} \hat{a}_i \quad (2.62)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{\substack{a < b \\ i < j}} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^{\dagger} \hat{a}_b^{\dagger} \hat{a}_j \hat{a}_i \quad (2.63)$$

⋮

Koeficienty  $t_i^a$  a  $t_{ij}^{ab}$  se nazývají klastrové amplitudy.

Exponenciální tvar vlnového operátoru v rovnici 2.60 mimo jiné zajišťuje, že metoda vázaných klastrů je size-extensivní.

Pokud vyjdeme ze Schrödingerovy rovnice, použijeme hamiltonián v normálně uspořádaném tvaru, za vlnový operátor dosadíme z rovnice 2.60, celou rovnici vynásobíme zleva operátorem  $e^{-\hat{T}}$  a následně bra vektorem referenčního stavu (který je normalizován), dostaneme vztah pro korelační energii (rovnice 2.67)

$$\hat{H}_N \Psi = \Delta E \Psi \quad (2.64)$$

$$\hat{H}_N e^{\hat{T}} \Phi = \Delta E e^{\hat{T}} \Phi \quad (2.65)$$

$$e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} \Phi = \Delta E \Phi \quad (2.66)$$

$$\langle \Phi | e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Phi \rangle = \Delta E. \quad (2.67)$$

Abychom se od těchto formálních vztahů dostali k numericky řešitelným rovnicím, můžeme za operátor  $\bar{H} = e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}}$  dosadit z Bakerova-Campbellova-Hausdorffova rozvoje

$$\begin{aligned} \bar{H} = e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} &= \hat{H}_N + [\hat{H}_N, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}] + \\ &+ \frac{1}{3!} [[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{4!} [[[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] \end{aligned} \quad (2.68)$$

a s využitím formalismu druhého kvantování a Wickovy věty provést příslušné algebraické úpravy [13]. Druhou možností je použít diagramatickou techniku (ta je velmi užitečná zejména při odvozování amplitudových rovnic pro metody, které zahrnují i vyšší excitace, např. CCSDTQ, CCSDTQP). Pro operátor  $\bar{H}$  platí identita [11]

$$e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} = (\hat{H}_N e^{\hat{T}})_C, \quad (2.69)$$

## 2.9. METODA SPŘAŽENÝCH KLASTRŮ

kde index C značí, že jsou zahrnuty pouze příspěvky od connected diagramů. Pro korelační energii můžeme psát

$$\begin{aligned}\Delta E &= \langle \Phi | \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Phi \rangle_C = \langle \Phi | \hat{H}_N \left( \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_2 \right) | \Phi \rangle_C = \\ &= \sum_{ia} f_{ia} t_i^a + \frac{1}{2} \sum_{ijab} \langle ij || ab \rangle t_i^a t_j^b + \frac{1}{4} \sum_{ijab} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab},\end{aligned}\quad (2.70)$$

kde  $\langle ij || ab \rangle = \langle ij | ab \rangle - \langle ij | ba \rangle$  (definice dvouelektronového integrálu viz. rovnice 2.35). V rovnici 2.70 je vidět, že při výpočtu korelační energie přispívají přímo pouze operátory  $\hat{T}_1$  a  $\hat{T}_2$ . Vyšší operátory jako  $\hat{T}_3$  nebo  $\hat{T}_4$  s hamiltoniánem nemohou tvořit plně kontrahované členy (v jazyku diagramatické techniky nelze utvořit connected diagramy) a jejich přímý příspěvek ke korelační energii je proto nulový, nicméně k ní přispívají prostřednictvím amplitudových rovnic. Dvouelektronové integrály a maticové prvky Fockova operátoru jsou známy z hatree-fockovského výpočtu. Klastrové amplitudy se spočítají z amplitudových rovnic (viz. níže).

Projekcí rovnice 2.66 excitovanými Slaterovými determinanty  $\Phi_i^a$ ,  $\Phi_{ij}^{ab}$  atd. získáme rovnice pro klastrové amplitudy (tzv. amplitudové rovnice), které mají tvar

$$\langle \Phi_i^a | e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Phi \rangle = 0 \quad (2.71)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Phi \rangle = 0 \quad (2.72)$$

⋮

První rovnice se označuje jako  $T_1$  rovnice, druhá jako  $T_2$  rovnice. Počet amplitudových rovnic je stejný jako počet klastrových amplitud. Jedná se o algebraické rovnice čtvrtého řádu, které se řeší iterativně. Část výrazu, která je lineární v příslušné klastrové amplitudě, se přesune na jednu stranu rovnice a zbytek zůstává na straně druhé. Pokud použijeme Møllerovo-Plessetovo rozdělení hamiltoniánu (viz. rovnice 2.58), pro iterativní řešení  $T_1$  a  $T_2$  rovnic platí

$$t_i^a(\text{nové}) = \frac{1}{D_i^a} \langle \Phi_i^a | \hat{V}_N e^{\hat{T}(\text{staré})} | \Phi \rangle_C \quad (2.73)$$

$$t_{ij}^{ab}(\text{nové}) = \frac{1}{D_{ij}^{ab}} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{V}_N e^{\hat{T}(\text{staré})} | \Phi \rangle_C, \quad (2.74)$$

kde jmenovatelé  $D_i^a$  a  $D_{ij}^{ab}$  jsou dány vztahy

$$D_i^a = f_{ii} - f_{aa} \quad (2.75)$$

$$D_{ij}^{ab} = f_{ii} + f_{jj} - f_{aa} - f_{bb}. \quad (2.76)$$



Počáteční odhad klastrových amplitud se bere ve tvaru

$$t_i^a = \frac{f_{ia}}{D_i^a} \quad (2.77)$$

$$t_{ij}^{ab} = \frac{\langle ij || ab \rangle}{D_{ij}^{ab}}, \quad (2.78)$$

počáteční odhad klastrových amplitud odpovídajících vyšším excitacím je roven nule.

Při odvozování konkrétního tvaru amplitudových rovnic se opět často využívá diagramatické techniky.

V praxi, stejně jako v případě metody konfigurační interakce, z výpočetních důvodů nepoužíváme úplný klastrový rozvoj (rovnice 2.61), který má tolik členů, kolik je v systému elektronů, ale omezujeme se jen na několik prvních členů. Např. pro metodu CCSD (*coupled cluster single double*) má klastrový operátor tvar  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ .

### 2.9.1 Srovnání metody CC a metody CI

Pokud bychom porovnali vlnové operátory CC a CI metody (při použití podmínky intermediální normalizace) a vyjádřili bychom operátory  $\hat{C}_\alpha$  pomocí operátorů  $\hat{T}_\alpha$ , získali bychom následující vztahy

$$\hat{C}_1 = \hat{T}_1 \quad (2.79)$$

$$\hat{C}_2 = \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 \quad (2.80)$$

$$\hat{C}_3 = \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 \quad (2.81)$$

$$\hat{C}_4 = \hat{T}_4 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \hat{T}_1 \hat{T}_3 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 \quad (2.82)$$

⋮

Z těchto rovnic je patrné, že jestliže pro klastrový operátor platí  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n$ , pak jsou ve vlnové funkci započítány příspěvky od všech  $\hat{C}_\alpha$  operátorů až po  $\hat{C}_n$ . Navíc jsou ale částečně započítány příspěvky od dalších členů. Např. v případě metody CCSD jsou stejně jako v metodě CISD započítány všechny příspěvky od mono- a biexcitací, navíc jsou ale částečně započítány i příspěvky od triexcitací a zejména od tetraexcitací. Přestože je metoda CCSD jen o málo výpočetně náročnější než metoda CISD, je její vlnová funkce o mnoho přesnější.

Metoda úplné konfigurační interakce a metoda spřažených klastrů s úplným klastrovým operátorem  $\hat{T}$  dávají stejný výsledek.

Nevýhodou metody CC vůči metodě CI je, že metoda CC není variační.

### 2.9.2 Srovnání metody CC a poruchové metody

Metodu spřažených klastrů je možné porovnat i s poruchovou metodou [14]. Toto srovnání není ovšem tak přímočaré jako srovnání s metodou konfigurační interakce.

Jednotlivé členy klastrového operátoru lze formálně vyjádřit ve formě poruchových rozvoju

$$\hat{T}_\alpha = \hat{T}_\alpha^{(1)} + \hat{T}_\alpha^{(2)} + \hat{T}_\alpha^{(3)} + \dots \quad (2.83)$$

Jestliže se omezíme na použití hartree-fockovských kanonických orbitalů a Møllerovo-Plessetovo dělení hamiltoniánu, tak pro příspěvky k vlnovému operátoru prvních dvou řádů poruchové teorie platí

$$\hat{\Omega}^{(1)} = \hat{T}_2^{(1)} \quad (2.84)$$

$$\hat{\Omega}^{(2)} = \hat{T}_2^{(2)} + \hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_3^{(2)} + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_2^{(1)} \hat{T}_2^{(1)} \quad (2.85)$$

V poruchové metodě stačí k výpočtu příspěvku ke korelační energii  $n$ -tého řádu znát vlnový operátor  $n - 1$  řádu. Z rovnice 2.84 je vidět, že pro příspěvek ke korelační energii v druhém řádu poruchové teorie stačí znát člen  $\hat{T}_2^{(1)}$ . Jednotlivé klastrové amplitudy  $t_{ij}^{ab(1)}$  ve skutečnosti odpovídají počátečnímu odhadu amplitud (viz. rovnice 2.78) a MP2 energii tak získáme metodou CCSD již při nulté iteraci amplitudových rovnic (rovnou z počátečního odhadu klastrových amplitud).

#### Metoda CCSD(T)

Mnoho prací v posledních patnácti letech poukázalo na důležitost zahrnutí tri- a vyšších excitací do klastrového operátoru pro přesnou předpověď nejrůznějších molekulových vlastností. Metoda CCSDT, ve které má klastrový operátor tvar  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$  je naneštěstí velmi výpočetně náročná a není tak použitelná v případě většiny chemicky relevantních systémů.

Dá se ukázat, že metoda CCSD zahrnuje všechny příspěvky poruchového rozvoje až do třetího řádu včetně (MP3), ale z důvodu klastrového operátoru ve tvaru  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$  neobsahuje příspěvky triexcitací, které jsou nezbytné pro metodu MP4.

V případě metody CCSD(T) je CCSD energie opravena o chybějící příspěvek triexcitací čtvrtého řádu poruchové teorie a některé další příspěvky pátého řádu. Při použití hartree-fockovských kanonických orbitalů (RHF, či UHF referenční vlnové funkce) pro energii CCSD(T) metody platí [15]

$$E(\text{CCSD(T)}) = E(\text{CCSD}) + E_{\text{T}}^{[4]} + E_{\text{ST}}^{[5]}, \quad (2.86)$$

kde příspěvky  $E_T^{[4]}$  a  $E_{ST}^{[5]}$  mají tvar

$$E_T^{[4]} = \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} \quad (2.87)$$

$$E_{ST}^{[5]} = \sum_{ia} s_i^a t_i^a, \quad (2.88)$$

kde  $s_i^a$  má tvar

$$s_i^a = \frac{1}{4} \sum_{jkb} \langle bc || jk \rangle t_{ijk}^{abc}. \quad (2.89)$$

Klastrové amplitudy  $t_{ijk}^{abc}$  se získají z rovnice

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = \sum_e \hat{P}(i/jk) \hat{P}(a/bc) t_{jk}^{ae} \langle bc || ei \rangle \quad (2.90)$$

$$- \sum_m \hat{P}(i/jk) \hat{P}(a/bc) t_{mi}^{bc} \langle jk || ma \rangle \quad (2.91)$$

$$(2.92)$$

Operátor  $\hat{P}(i/jk)$  je definován vztahem  $\hat{P}(i/jk) = 1 - \hat{P}_{ij} - \hat{P}_{ik}$  a pro  $D_{ijk}^{abc}$  v souladu s rovnicemi 2.75 a 2.76 platí

$$D_{ijk}^{abc} = f_{ii} + f_{jj} + f_{kk} - f_{aa} - f_{bb} - f_{cc}. \quad (2.93)$$

Pokud bychom použili metodu CCSD(T) s jinými orbitaly, než jsou kanonické hartree-fockovské orbitaly (např. ROHF referenční vlnové funkce), vztah pro energii této metody obsahuje nediagonální prvky Fockova operátoru a energie pak již není invariantní vůči unitárním transformacím obsazených a virtuálních orbitalů. Pro řešení tohoto problému bylo navrženo použít tzv. semikanonické orbitaly, které zachovávají invariantnost vůči zmíněným transformacím bez potřeby iterativního řešení  $T_3$  klastrových amplitud<sup>9</sup> [16]. Tyto orbitaly jsou definovány jako orbitaly, které diagonalizují virtuální-virtuální a obsazené-obsazené bloky Fockovy matice.

### 2.9.3 Parametrizovaná metoda CCSD

V nedávné době byl vyvinut obecný formalismus, který spočívá ve škálování konkrétních členů  $T_2$  amplitudové rovnice metody CCSD, které jsou kvadratické v klastrových amplitudách

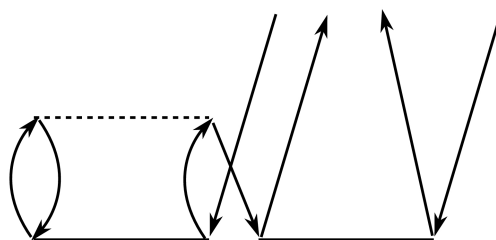
<sup>9</sup>Při použití jakýchkoliv jiných orbitalů je toto iterativní řešení, které zvyšuje výpočetní náročnost, nezbytné.

## 2.9. METODA SPŘAŽENÝCH KLASTRŮ

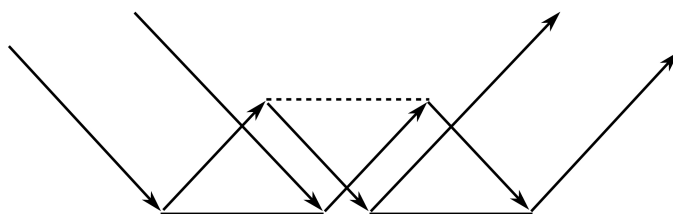
---

biexcitací, určitými číselnými parametry [17]. Tento přístup byl inspirován metodou CEPA (*coupled electron-pair approximation*) invariantní vůči unitárním transformacím obsazených a virtuálních orbitalů [18].

V případě parametrizované metody CCSD (pCCSD) se zavádí parametry  $\alpha$  a  $\beta$ . Členy  $T_2$  amplitudové rovnice, které se diagramaticky vyjádří jako



jsou násobeny faktorem  $1/2(1 + \alpha)$ . Členy, které lze vyjádřit jako



jsou násobeny parametrem  $\alpha$ . Zbylé členy kvadratické v klastrových amplitudách biexcitací jsou násobeny parametrem  $\beta$ .

Parametrizovanou metodu CCSD lze tedy formálně zapsat jako pCCSD( $\alpha$ ,  $\beta$ ). Pro libovolnou volbu parametrů  $\alpha$  a  $\beta$  se jedná o metodu, která je size-extensivní, invariantní vůči unitárním transformacím obsazených a virtuálních orbitalů a přesná pro případ dvouelektronových systémů. Je zřejmé, že jestliže položíme  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 1$ , získáváme  $T_2$  rovnici metody CCSD. Jestliže položíme  $\beta = 0$ , tak v závislosti na hodnotě parametru  $\alpha$  získáme různé varianty metody CEPA.

Na mnoha numerických testech nejrůznějších systémů bylo ukázáno [17], že při volbě optimálních parametrů, které jsou  $\alpha = -1$  a  $\beta = 1$ , jsou výsledné energie, geometrie i vibrační frekvence výrazně blíže výsledkům spočítaným metodami CCSD(T) a CCSDT než při použití obyčejné metody CCSD.

## 2.10 Stavově specifická multireferenční Brillouinova-Wignerova metoda spřažených klastrů

Stavově specifická multireferenční Brillouinova-Wignerova metoda spřažených klastrů, která patří do rodiny *Hilbert space* multireferenčních metod spřažených klastrů je, jak sám název napovídá, multireferenčním zobecněním jednoreferenční metody spřažených klastrů založeným na multireferenční Brillouinově-Wignerově poruchové teorii.

### 2.10.1 Základní principy metody MR BWCC

V případě multireferenčních metod se referenční vlnová funkce bere ve tvaru lineární kombinace jednotlivých referenčních konfigurací  $\Phi_\mu$ , které tvoří bázi  $M$ -rozměrného modelového prostoru

$$\Phi = \sum_{\mu=1}^M C_\mu \Phi_\mu. \quad (2.94)$$

Rozvojové koeficienty  $C_\mu$  jsou neznámé číselné parametry, které jsou určeny následným výpočtem.

Jestliže  $\hat{P}_\mu$  je projekční operátor na referenční konfiguraci  $\Phi_\mu$ , pak pro projekční operátor na modelový prostor  $\hat{P}$  platí

$$\hat{P} = \sum_{\mu=1}^M \hat{P}_\mu = \sum_{\mu=1}^M |\Phi_\mu\rangle\langle\Phi_\mu|. \quad (2.95)$$

Při odvozování různých multireferenčních metod se často používá formalismus efektivního hamiltoniánu. Efektivní hamiltonián je operátor, který působením na referenční vlnovou funkci dá přesnou energii

$$\hat{H}^{\text{eff}}\Phi = E\Phi. \quad (2.96)$$

Efektivní hamiltonián proto musí být závislý na přesné vlnové funkci. Pomocí vlnového operátoru jej lze vyjádřit ve tvaru

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P}. \quad (2.97)$$

Jedná se o nehermitovský operátor.

## 2.10. STAVOVĚ SPECIFICKÁ MULTIREFERENCE BRILLOUINOVA-WIGNEROVA METODA SPŘAŽENÝCH KLASTRUŮ

Vlnový operátor MR BWCC metod se bere ve formě Jeziorského-Monkhorstova rozvoje [19]

$$\hat{\Omega} = \sum_{\mu=1}^M e^{\hat{T}(\mu)} \hat{P}_{\mu}. \quad (2.98)$$

Jak již bylo zmíněno, jedná se o *Hilbert space* metodu, tzn. že každá referenční konfigurace má svůj vlastní klastrový operátor  $\hat{T}_{\mu}$  a tedy svou vlastní sadu klastrových amplitud. Před působením  $\hat{T}_{\mu}$  je potřeba projekčním operátorem z referenční vlnové funkce příslušnou referenční konfiguraci vyprojektovat.

Pro prvky matice efektivního hamiltoniánu v bázi referenčních konfigurací, která je řádu  $M$ , při splnění podmínky intermediální normalizace<sup>10</sup> platí

$$H_{\nu\mu}^{\text{eff}} = \langle \Phi_{\nu} | \hat{H}^{\text{eff}} | \Phi_{\mu} \rangle = \delta_{\mu\nu} \langle \Phi_{\mu} | \hat{H} | \Phi_{\mu} \rangle + \langle \Phi_{\nu} | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_{\mu} \rangle. \quad (2.99)$$

Protože jsou jednotlivé referenční konfigurace vzájemně ortonormální, je přesná energie vlastním číslem matice efektivního hamiltoniánu v bázi referenčních konfigurací a získává se diagonalizací této matice. MR BWCC metody jsou, stejně jako metoda BWPT, stavově specifické. To znamená, že popisují pouze jeden konkrétní stav a proto pouze jedno vlastní číslo efektivního hamiltoniánu má fyzikální význam energie tohoto stavu.

### 2.10.2 Rovnice pro klastrové amplitudy

Dosazením vztahu pro vlnový operátor 2.98 do Blochovy rovnice 2.53 a následnou projekcí Slaterovým determinantem  $\Phi_q$  excitovaným vůči  $\Phi_{\mu}$  získáme vztah

$$\left( E - \langle \Phi_{\mu} | \hat{H} | \Phi_{\mu} \rangle \right) \langle \Phi_q | e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_{\mu} \rangle = \langle \Phi_q | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_{\mu} \rangle. \quad (2.100)$$

Abychom získali  $T_1$  amplitudové rovnice, předpokládejme, že  $\Phi_q$  je Slaterův determinant monoexcitovaný vzhledem k  $\mu$ - tému Fermiho vakuu ( $\mu$ - té referenční konfiguraci).

$$\Phi_q = (\Phi_{\mu})_i^a \quad (2.101)$$

Levá strana rovnice 2.100 se zjednoduší s použitím

<sup>10</sup>Aby byla zachována intermediální normalizace, musí být v případě úplného modelového prostoru klastrové amplitudy odpovídající vnitřním excitacím (excitace převádějící jednu referenční konfiguraci na druhou) nulové. V případě neúplného modelového prostoru musí tyto amplitudy splňovat tzv.  $C$  podmínku [20].

$$\langle (\Phi_\mu)_i^a | e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle = t_i^a(\mu). \quad (2.102)$$

Výraz na pravé straně rovnice 2.100 se s použitím diagramatického formalismu rozloží na connected (C), disconnected linked (DC,L) a unlinked (UL) část [11]. Disconnected linked část v případě monoexcitací neexistuje a pro unlinked část platí

$$\langle (\Phi_\mu)_i^a | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle_{UL} = t_i^a(\mu) \langle \Phi_\mu | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle_C. \quad (2.103)$$

Po dalších menších úpravách získáme  $T_1$  amplitudovou rovnici v konečném tvaru

$$(E - H_{\mu\mu}^{\text{eff}}) t_i^a(\mu) = \langle (\Phi_\mu)_i^a | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle_C. \quad (2.104)$$

Porovnáním této rovnice s  $T_1$  amplitudovou rovnicí jednoreferenční CC metody (rovnice 2.71) vidíme, že se tento vztah liší od vztahu pro jednoreferenční případ pouze přítomností členu  $(E - H_{\mu\mu}^{\text{eff}}) t_i^a(\mu)$  místo nuly na levé straně této rovnice.

$T_2$  amplitudová rovnice se odvodí analogicky. V tomto případě bereme

$$\Phi_q = (\Phi_\mu)_{ij}^{ab}. \quad (2.105)$$

Tentokrát využijeme vztahu

$$\langle (\Phi_\mu)_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle = t_i^a(\mu) t_j^b(\mu) - t_i^b(\mu) t_j^a(\mu) + t_{ij}^{ab}(\mu). \quad (2.106)$$

Označme tento člen jako  $\tau_{ij}^{ab}(\mu)$ . Opět rozdělíme integrál na pravé straně rovnice 2.100 na connected, disconnected linked a unlinked členy. V tomto případě pro unlinked část platí

$$\langle (\Phi_\mu)_{ij}^{ab} | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle_{UL} = \tau_{ij}^{ab}(\mu) \langle \Phi_\mu | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle_C \quad (2.107)$$

Poprvé se objeví disconnected linked členy, které lze faktorizovat na connected členy a klastrové amplitudy

$$\langle (\Phi_\mu)_{ij}^{ab} | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle_{DC,L} = \hat{P}(ab) \hat{P}(ij) t_i^a(\mu) \langle (\Phi_\mu)_j^b | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle_C, \quad (2.108)$$

kde operátor  $\hat{P}(ij)$  je antisymetrizační operátor indexů  $i$  a  $j$ , pro který platí  $\hat{P}(ij) = 1 - \hat{P}_{ij}$ .

Výsledná  $T_2$  rovnice má tvar

$$(E - H_{\mu\mu}^{\text{eff}}) \tau_{ij}^{ab}(\mu) = \langle (\Phi_\mu)_{ij}^{ab} | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle_C + \hat{P}(ab) \hat{P}(ij) t_i^a(\mu) \langle (\Phi_\mu)_j^b | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle_C. \quad (2.109)$$

## 2.10. STAVOVĚ SPECIFICKÁ MULTIREFERENCEČNÍ BRILLOUINOVA-WIGNEROVA METODA SPŘAŽENÝCH KLASTRUŮ

---

Amplitudové rovnice se stejně jako v jednoreferenčním případě řeší iterativně. Výhodou MR BWCC přístupu je, že v amplitudových rovnicích nevystupují současně klastrové amplitudy od různých referenčních konfigurací. Výpočet lze proto rozdělit na  $M$  částí. Jednotlivé části spojuje pouze přítomnost energie na levé straně rovnic 2.104 a 2.109. Výpočetní složitost problému je pouze  $M$  násobek složitosti jednoreferenční CC metody zvýšená o čas potřebný na diagonalizaci matice efektivního hamiltoniánu (diagonalizace matice efektivního hamiltoniánu musí proběhnout v každém iteračním kroku), který je zanedbatelný.

### 2.10.3 Korekce na size-extensivitu

Asi největší nevýhodou multireferenční Brillouinovy-Wignerovy metody spřažených klastrů je její size-neextensivita, která pramení z použití aparátu Brillouinovy-Wignerovy poruchové teorie a tedy zahrnutí unlinked a disconnected členů do amplitudových rovnic [21].

Oprava na tuto size-neextensivitu se provádí pomocí korekce. Myšlenkou této korekce je přechod od Brillouinovy-Wignerovy metody spřažených klastrů k její Rayleighově-Schrödingerově obdobě (RSCC, ta využívá Blochovu rovnici RSPT 2.54), která size-extensivní je.

Pokud bychom při odvození rovnice 2.100 vyšli na místo z Blochovy rovnice BWPT ze zobecněné Blochovy rovnice [22], která spojuje BWPT a RSPT parametrem  $\lambda$  (jestliže  $\lambda = 0$ , jedná se o RSPT Blochovu rovnici, jestliže  $\lambda = 1$ , jde o BWPT Blochovu rovnici), získali bychom (po zanedbání RSPT coupling členů) místo rovnice 2.100 rovnici

$$\begin{aligned} \lambda(E - H_{\mu\mu}^{\text{eff}}) \langle \Phi_q | e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle &= \langle \Phi_q | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle_C + \\ &+ \lambda \langle \Phi_q | \hat{H}_N(\mu) e^{\hat{T}(\mu)} | \Phi_\mu \rangle_{\text{DC,L}}. \end{aligned} \quad (2.110)$$

Byly vyvinuty dva přístupy ke korekci na size-extensivitu. V prvním případě je po zkonvergování amplitudových rovnic (při  $\lambda = 1$ ) realizována ještě jedna iterakce, ve které je položeno  $\lambda = 0$ . Tento přístup, jehož výhodou je zanedbatelná výpočetní náročnost, je aproximativní a korekce se nazývá *a posteriori*.

Druhou možností je iterativní korekce. Při iterativní korekci se v průběhu iterací amplitudových rovnic parametr  $\lambda$  mění geometrickou řadou od jedné k nule. Při použití úplného referenčního modelového prostoru je metoda s iterativní korekcí přesně size-extensivní. Nevýhodou je výpočetní náročnost tohoto přístupu, to že, aby byla zachována lineární závislost složitosti na počtu referenčních konfigurací musí být z amplitudových rovnic vypuštěny členy odpovídající couplingu klastrových amplitud různých referenčních konfigurací a také numerická nestabilita metody RSCC.



### 2.10.4 Implementace

Multireferenční Brillouinovy-Wignerovy metody spřažených klastrů byly implementovány skupinou Dr. Jiřího Pittnera do kvantově-chemického programu Aces II [3]. Konkrétně se jedná o metody zahrnující mono- a biexcitace (MR BWCCSD) [23, 24, 25], metody zahrnující mono-, bi- a triexcitace, přičemž poruchové zahrnutí triexcitací je realizováno jak poruchově, tak i plně (MR BWCCSD(T) [26], MR BWCCSDT [27]).

Ve velmi nedávné době byla do programu Aces II Dr. Ondřejem Demelem implementována i obdoba jednoreferenční parametrizované metody pCCSD (MR pBWCCSD) [28].

V současné době probíhá konečná fáze implementace analytického gradientu metody MR BWCCSD do stejného kvantově chemického programu.

## 2.11 Redukované multireferenční metody spřažených klastrů

Redukované multireferenční metody spřažených klastrů RMR CC (*reduced multireference coupled cluster*) [29, 30] patří do rodiny externě korigovaných (ec) metod spřažených klastrů [31]. V případě metody RMR CCSD se využívá MR CISD vlnová funkce jako zdroj vyšších než párových klastrových amplitud ( $\hat{T}_3, \hat{T}_4$ ), které se používají k opravě jednoreferenčního přístupu nedostatečně popisujícího statickou korelaci.

Opět předpokládejme  $M$  referenčních konfigurací, které tvoří  $M$ -dimenzionální modelový prostor  $\mathcal{P}$ . Referenční konfiguraci základního stavu označme  $\Phi_0$ . Všechny mono- a biexcitované konfigurace vzhledem k referenčním konfiguracím z  $\mathcal{P}$  tvoří tzv. interakční prostor prvního řádu  $\mathcal{Q}$ . Diagonalizací matice hamiltoniánu v  $\mathcal{P} \oplus \mathcal{Q}$  prostoru získáme MR CISD vlnovou funkci.

Jestliže jsou v  $\mathcal{P}$  mono- a biexcitované konfigurace vzhledem k  $\Phi_0$ , pak MR CISD vlnová funkce obsahuje i tri- a tetraexcitované konfigurace vzhledem k  $\Phi_0$ . Analýzou MR CISD vlnové funkce, s využitím vztahu 2.79 a vztahů následujících, se získají klastrové amplitudy pro tri- a tetraexcitace vzhledem k  $\Phi_0$  v rámci prostoru  $\mathcal{P} \oplus \mathcal{Q}$ . Tyto tri- a tetraexcitace zahrnují jen malý zlomek všech možných tri- a tetraexcitací vzhledem k  $\Phi_0$  a definují operátory  $\hat{T}_3^{(0)}$  a  $\hat{T}_4^{(0)}$  (index '(0)' indikuje, že se jedná o excitační operátory v rámci prostoru  $\mathcal{P} \oplus \mathcal{Q}$ , které byly určeny analýzou MR CISD vlnové funkce).

Operátory  $\hat{T}_3^{(0)}$  a  $\hat{T}_4^{(0)}$  jsou využity v  $T_1$  a  $T_2$  amplitudových rovnicích metody RMR CCSD

## 2.11. REDUKOVANÉ MULTIREFERENCEČNÍ METODY SPŘAŽENÝCH KLASTRUŮ

(společné ecCCSD metodám), které mají tvar

$$\langle \Phi_i^a | e^{-(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} \hat{H}_N e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} + [\hat{H}, \hat{T}_3^{(0)}] | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (2.111)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{-(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} \hat{H}_N e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} + [\hat{H}, \hat{T}_3^{(0)} + \hat{T}_4^{(0)}] + [[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_3^{(0)}] | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (2.112)$$

Tyto amplitudové rovnice se od amplitudových rovnic pro metodu CCSD (rovnice 2.71, 2.72) liší přítomností členů s  $\hat{T}_3^{(0)}$  a  $\hat{T}_4^{(0)}$ . Jestliže položíme  $\hat{T}_3^{(0)} = \hat{T}_4^{(0)} = 0$ , předešlé rovnice odpovídají standardním CCSD amplitudovým rovnicím. To znamená, že metoda RMR CCSD s jednoreferenčním modelovým prostorem  $\mathcal{P}$  odpovídá metodě CCSD.

Korelační energie metody RMR CC se získá dosazením klastrových amplitud  $t_i^a$  a  $t_{ij}^{ab}$  z řešení rovnic 2.111 a 2.112 do rovnice pro energii jednoreferenční metody spřažených klastrů (rovnice 2.70).

V nedávné době byla vyvinuta metoda RMR CCSD(T) [30], ve které je do výsledné energie poruchově zahrnut také příspěvek od sekundárních triexcitací, což jsou triexcitace patřící ortogonálnímu doplňku prostoru  $\mathcal{P} \oplus \mathcal{Q}$ , které jsou v případě metody RMR CCSD ignorovány.

## 3 Studie molekuly nitridu boru

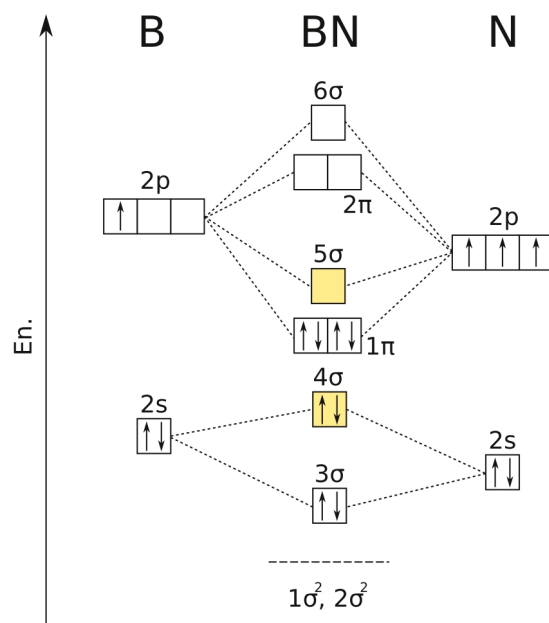
### 3.1 Úvod

Nitrid boru (BN) je velmi důležitá látka, která hraje významnou roli v materiálovém inženýrství a našla mnoho uplatnění v průmyslu. Chemie nitridu boru je podobná chemii uhlíku [32]. Nitrid boru krystalizuje v alotropických modifikacích, které mají obdobnou strukturu a podobné vlastnosti jako jim odpovídající modifikace uhlíku, s kterými jsou isoelektronové. Existuje proto např. nitrid boru krystalizující v šesterečné soustavě (h-BN,  $\alpha$ -BN), který má podobné vlastnosti jako grafit, nebo nitrid boru krystalizující v krychlové soustavě (c-BN,  $\beta$ -BN), který je svými vlastnostmi naopak podobný diamantu. Zejména  $\beta$ -BN vykazuje výborné vlastnosti vhodné pro průmyslové využití, např. vysokou tvrdost, velkou tepelnou vodivost, či vysokou chemickou odolnost. Příprava tenkých homogenních vrstev  $\beta$ -BN pomocí standardních technik plazmové depozice je velmi obtížná. Pro lepší pochopení a optimalizaci procesu růstu těchto vrstev byly experimentálně i teoreticky studovány nejrůznější klastry nitridu boru [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39].

Samotná dvouatomová molekula BN, která má 12 elektronů a je tak isoelektronová např. s molekulou  $C_2$ , by se na první pohled mohla zdát jednoduchá, přesto představuje jeden z největších problémů výpočetní chemie malých molekul. Důvod spočívá ve faktu, že nejnižší singletní elektronový stav ( $^1\Sigma^+$ ), který narozdíl od molekuly  $C_2$  není základním stavem, vykazuje multireferenční charakter. Základním elektronovým stavem je stav  $^3\Pi$ . Navíc energetický rozdíl mezi nejnižším singletním a tripletním stavem (singlet-triplet štěpení) je velmi malý. Dva nejspolehlivější experimentální odhady singlet-triplet štěpení z nedávné doby jsou  $15\text{-}182\text{ cm}^{-1}$  (experiment v neonové matici [40]) a  $158\pm 36\text{ cm}^{-1}$  (experiment v plynné fázi [35]). Pro lepší představu  $100\text{ cm}^{-1}$  odpovídá přibližně  $4.56 \cdot 10^{-4}$  hartree.

Z tohoto důvodu nebylo relativně dlouhou dobu s velkou určitostí známo, který elektronový stav molekuly BN je stavem základním. Definitivní teoretické potvrzení v tomto ohledu učinili v roce 1992 Martin et al. [41]. Pomocí metody *multireference average coupled pair functional* (MR ACPF) potvrdili, že základním elektronovým stavem molekuly BN je stav  $^3\Pi$ . Hod-

### 3.1. ÚVOD



Obrázek 3.1: Schematické znázornění molekulových orbitalů molekuly BN. Žlutou barvou jsou vyznačeny orbitaly ( $4\sigma$ ,  $5\sigma$ ), které jsou svou energetickou blízkostí zodpovědné za multireferenční charakter stavu  $a^1\Sigma^+$ .

nota siglet-triplet štěpení byla podle jejich nejlepších výpočtů odhadnuta na  $381 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ . Vibrační frekvenci multireferenčního singletního stavu určili s chybou cca  $40 \text{ cm}^{-1}$ .

Velmi přesných výsledků bylo na molekule nitridu boru dosaženo metodami multireferenční konfigurační interakce (MR CI) [42, 43, 44]. Bauschlicher a Partridge [43] odhadli hodnotu singlet-triplet štěpení na  $180 \pm 110 \text{ cm}^{-1}$  a výborné shody s experimentem dosáhli i v případě vibračních frekvencí obou nejnižše ležících elektronových stavů. Ukazuje se, že pro tak malé systémy, jako je např. molekula BN, dosahují metody multireferenční konfigurační interakce s mono- a bi- excitacemi a použitou Davidsonovou korekcí energie velmi blízké metodě úplné konfigurační interakce (FCI). Nevýhodou těchto metod je ale jejich vysoká cena. Protože metody konfigurační interakce používají lineární rozvoj vlnového operátoru, pokud se nepoužije velmi velké množství referenčních konfigurací, nemohou dostatečně efektivně popsat dynamickou korelaci. Z tohoto důvodu se často dává přednost metodám spřažených klastrů, které mají tu výhodu, že používají exponenciálního rozvoje vlnového operátoru a lépe a efektivněji tak popisují dynamickou korelaci.

Jednereferenční metody spřažených klastrů na tomto systému z pochopitelných důvodů ne-

fungují velmi přesvědčivě. Metoda spřažených klastrů s mono-, bi- a poruchově zahrnutými tri-excitacemi, CCSD(T), která je považovaná za „zlatý standard“ pro jednoreferenční případy, špatně předpovídá řazení stavů a jako základní elektronový stav určuje stav  $^1\Sigma^+$  [41]. Ani přesnější metoda CCSDT, ve které jsou i tri-excitace počítány iterativně, nezaznamenává výrazný úspěch. Tato metoda dává naopak hodnotu singlet-triplet štěpení příliš velkou (řádově  $800\text{ cm}^{-1}$  [45]). Práce Kartona a Martina z roku 2006 [46] se zabývá studiem konvergence jednoreferenčních metod spřažených klastrů k přesným výsledkům (FCI). Je zde ukázáno, že pro velmi přesvědčivé výsledky nestačí ani použití metody CCSDTQ. Vliv zahrnutí pentaexcitací ( $\hat{T}_5$ ) do vlnového operátoru stále snižuje hodnotu singlet-triplet štěpení přibližně o  $70\text{ cm}^{-1}$ .

Problém singlet-triplet štěpení molekuly BN byl v nedávné době studován také metodou kvantového Monte Carla [47] s výsledkem  $178\pm 83\text{ cm}^{-1}$ .

Není tedy pochyb o tom, že takto delikátní systém je nanejvýš vhodný pro testování nově vyvinutých multireferenčních kvantově-chemických metod. V roce 2006 tuto molekulu studovali Li a Paldus [48] pomocí redukovaných multireferenčních metod spřažených klastrů (RMR CC), které patří do rodiny externě korigovaných metod spřažených klastrů.

Mým cílem bylo navázat na tuto práci, otestovat multireferenční Brillouinovy-Wignerovy metody spřažených klastrů (MR BWCC) na výpočtech vibračních frekvencí a anharmonicit dvou nejnižše ležících elektronových stavů molekuly BN a výpočtech singlet-triplet štěpení mezi těmito stavy a výsledky porovnat s experimentálními hodnotami [40, 35] a výsledky ze zmíněné práce Li a Palduse [48]. Výpočty jsem prováděl pomocí multireferenčních Brillouinových-Wignerových metod spřažených klastrů se zahrnutými mono- a bi-excitacemi: MR BWCCSD a nedávno implementovanými metodami se zahrnutými mono-, bi- i tri-excitacemi, kde tri-excitace byly zahrnuty jak poruchově, tak i plně (počítány iterativně): MR BWCCSD(T), MR BWCCSDT. Také jsem používal další varianty metody MR BWCCSDT, konkrétně metodu MR BWCCSDT-1 a metodu MR BWCCSDT-2, ve kterých se vypouští určité členy z  $T_3$  amplitudových rovnic, čímž se snižuje výpočetní náročnost metody, a nově implementovanou parametrizovanou metodu MR BWCCSD (MR pBWCCSD(-1,1)<sup>1</sup>) [28].

## 3.2 Postup výpočtů

Mým úkolem bylo mimo jiné vyzkoušet vliv různých referenčních vlnových funkcí (vstupních molekulových orbitalů) na výsledky multireferenčních výpočtů. Molekulové orbitály

<sup>1</sup>V dalším textu se pro označení metody MR pBWCCSD(-1,1) používá zkratka MR pBWCCSD.

## 3.2. POSTUP VÝPOČTŮ

---

jsem počítal pomocí Hartreeho-Fockovy metody selfkonzistentního pole (HFSCF) a její multireferenční obdoby, metody CASSCF. Pro nejnižší singletní stav jsem z technických důvodů použil metodu UHF. Ve všech výpočtech jsem zkontroloval výslednou multiplicitu, která odpovídala přesně jedné, čímž jsem vlastně ověřil že UHF molekulové orbitály zkonvergovaly do RHF orbitalů. Pro nejnižší tripletní stav jsem použil metodu ROHF. Pro oba stavy jsem též použil metodu CASSCF, jejíž aktivní prostor obsahoval orbitály  $4\sigma$  a  $5\sigma$ , viz. obr. 3.1.

Prvním krokem byly tedy výpočty vstupních molekulových orbitalů pro MR BWCC výpočty. Pro singletní i tripletní stav jsem počítal přibližně 25 bodů na disociační křivce molekuly BN pro mezijaderné vzdálenosti, které odpovídaly 2 až 3.2 a. u.. Jako báze atomových orbitalů jsem používal báze sférických funkcí cc-pVXZ ( $X = 2, 3, 4, 5$ ) [1]. Všechny ROHF a CASSCF výpočty jsem provedl v programu Molpro [49]. V případě singletního stavu jsem UHF výpočty prováděl v jednom kroku s MR BWCC výpočty přímo v programu Aces II [3]. Následně jsem s pomocí skriptu vytvořeného v naší laboratoři převedl molekulové orbitály z ROHF a CASSCF výpočtů do formátu programu Aces II [3].

MR BWCC výpočty jsem prováděl ve verzi programu Aces II [3] vyvinuté v naší laboratoři. Pro elektronový stav  $a^1\Sigma^+$  jsem použil 4 referenční konfigurace, schematicky zapsané

$$\Phi_1 = (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4 \quad (3.1)$$

$$\Phi_2 = (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2 \quad (3.2)$$

$$\Phi_3 = (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^{1\alpha}(1\pi)^4(5\sigma)^{1\beta} \quad (3.3)$$

$$\Phi_4 = (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^{1\beta}(1\pi)^4(5\sigma)^{1\alpha}. \quad (3.4)$$

Stav  $X^3\Pi$  jsem počítal jako stav jednoreferenční, tedy s použitím pouze jedné referenční konfigurace

$$\Phi_1 = (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^{2+1\alpha}(5\sigma)^{1\alpha}. \quad (3.5)$$

Jako báze atomových orbitalů jsem pro MR BWCC výpočty používal stejné báze sférických funkcí jako pro SCF výpočty (HFSCF, CASSCF), tedy cc-pVXZ. Pro metody MR BWCCSD, MR BWCCSD(T) a MR pBWCCSD odpovídalo  $X$ : 2, 3, 4 a 5. Použití cc-pV5Z báze pro výpočty s metodami s iterativně zahrnutými tri- excitacemi se ukázalo jako příliš výpočetně náročné. Proto v případě metod MR BWCCSDT, MR BWCCSDT-1 a MR BWCCSDT-2 odpovídalo  $X$ : 2, 3, a 4.

Pomocí Dunhamovy analýzy [50] jsem z bodů na disociačních křivkách obou stavů spočítaných pomocí MR BWCC metod určil rovnovážné mezijaderné vzdálenosti ( $R_e$ ), jim odpovídající minimální energie ( $E_{\min}$ ), vibrační frekvence ( $\omega_e$ ) a anharmonicity ( $\omega_e x_e$ ). K fitování potenciálových křivek jsem téměř výhradně používal polynom osmého stupně. Hodnoty relativních atomových hmotností, které jsou potřebné pro výpočet, odpovídaly:  $A_r(\text{B}) = 11.009305$ ,  $A_r(\text{N}) = 14.003074$  [51]. Z  $E_{\min}$  obou stavů jsem spočítal hodnotu singlet-triplet štěpení.

Na závěr jsem energie každého bodu na disociačních křivkách obou stavů extrapoloval na úplnou bázi atomových orbitalů, podle vzorců [52]

$$E_{\text{SCF}} = E_{\text{SCF}}(\infty) + A \cdot e^{-BL} \quad (3.6)$$

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{corr}}(\infty) + A \cdot L^{-3}, \quad (3.7)$$

kde  $L$  je číslo báze (DZ: 2, TZ: 3, QZ: 4 . . .). Rovnice 3.6 představuje extrapolaci SCF energie (HFSCF, CASSCF), rovnice 3.7 extrapolaci korelační energie. Při extrapolacích jsem nepoužíval energie spočítané s cc-pVDZ bází. Pro extrapolace SCF energií jsem používal energie spočítané s cc-pVXZ bázemi, kde X bylo 3, 4, 5. V případě extrapolace korelačních energií jsem používal energie spočítané s cc-pVXZ bázemi, kde X bylo 3, 4 a pokud byly k dispozici výsledky s danou bází, tak i 5 (principiálně stačí výsledky pouze ze dvou druhů bází).

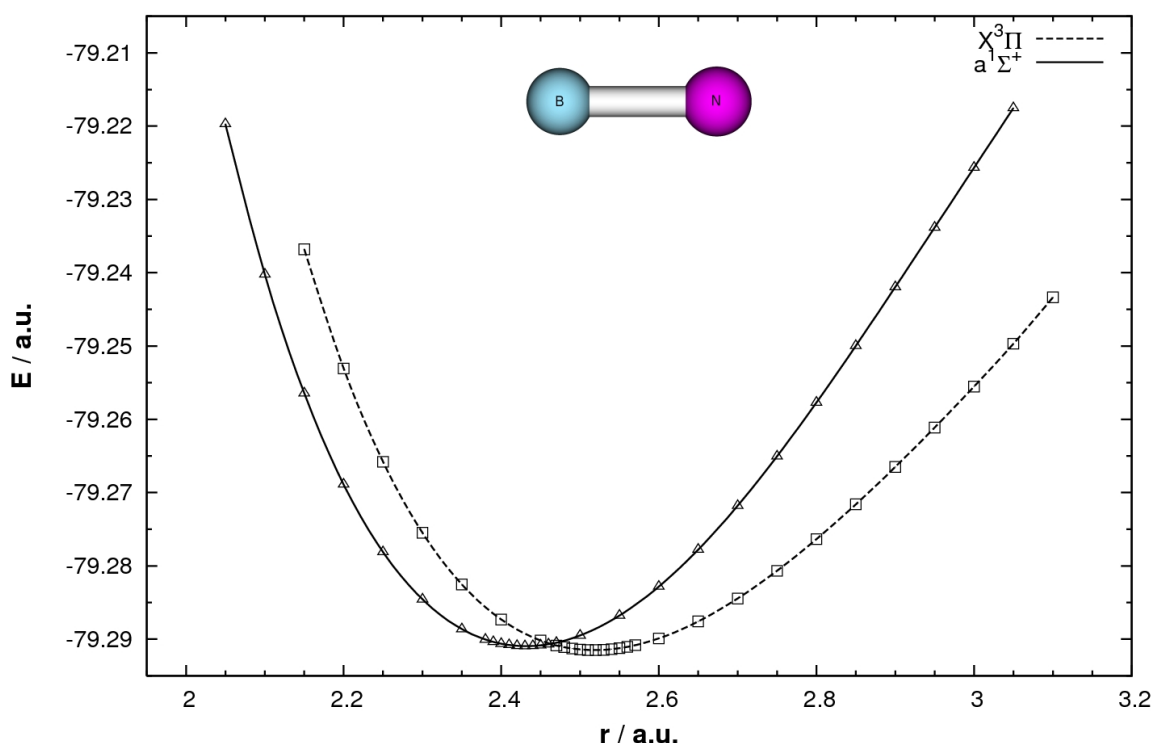
Extrapolací energií jednotlivých bodů jsem získal disociační křivky extrapolované na úplnou bázi atomových orbitalů, pro které jsem stejným, výše popsaným způsobem, s pomocí Dunhamovy analýzy vypočítal potřebné spektroskopické parametry ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ) a posléze hodnotu singlet-triplet štěpení.

### 3.3 Výsledky

Na obr. 3.2 jsou pro ilustraci zobrazeny disociační křivky molekuly BN pro oba nejnižší elektronové stavy spočítané na úrovni metody MR BWCCSDT-1 s cc-pVTZ bází atomových orbitalů. Výsledné energie jsou bez korekce na size-extensivitu a jako referenční vlnové funkce byly použity SCF molekulové orbitály (UHF, totožno s RHF, pro singletní stav a ROHF pro tripletní stav). Na obrázku je dobře patrná velmi malá hodnota singlet-triplet štěpení.

Obrázek 3.3 představuje závislost kvadrátů rozvojových koeficientů jednotlivých konfigurací (váha jednotlivých konfigurací) CASSCF vlnové funkce stavu  $a^1\Sigma^+$  spočítané s bází atomových orbitalů cc-pV5Z. Aktivní prostor metody CASSCF obsahoval orbitály  $4\sigma$  a  $5\sigma$ , viz.

### 3.3. VÝSLEDKY

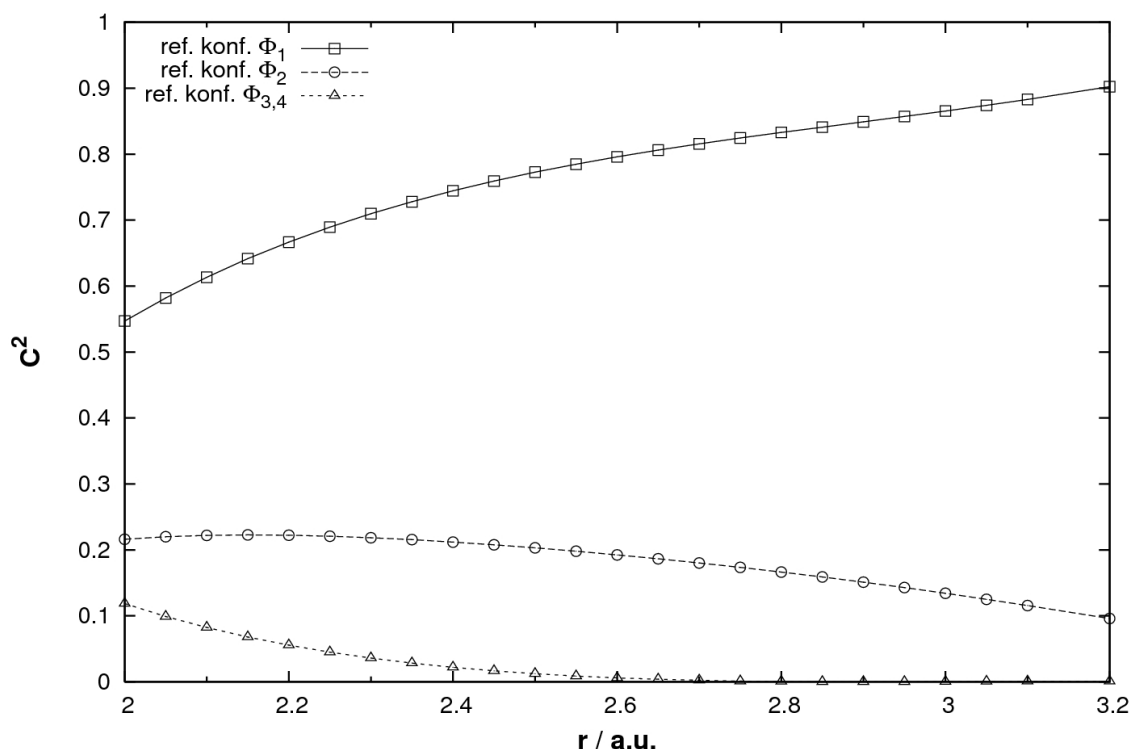


Obrázek 3.2: Disociační křivky molekuly BN pro elektronové stavy  $X^3\Pi$  a  $a^1\Sigma^+$ . Obě křivky byly proloženy body spočítanými pomocí metody MR BWCCSDT-1 s cc-pVTZ bází atomových orbitalů, bez použití korekce na size-extensivitu. Použité referenční vlnové funkce: UHF, totožno s RHF (singletní stav) / ROHF (tripletní stav).

obr. 3.1. Takto zvolený aktivní prostor generuje 4 konfigurace:  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$ ,  $\Phi_4$  viz. rovnice 3.1 - 3.4. Z obrázku je vidět, že váha druhé nejdůležitější konfigurace ( $\Phi_2$ ) odpovídá v oblasti rovnovážné mezijaderné vzdálenosti přibližně 0.2.

Výsledky MR BWCC výpočtů na molekule nitridu boru jsou shrnuty do tabulek 3.1, 3.2, 3.3 a 3.4. Tabulka 3.1 uvádí výsledky, při kterých byla použita *a posteriori* (a.p.) korekce a jako referenční vlnové funkce byly použity CASSCF molekulové orbitály s již zmíněným aktivním prostorem. V tab. 3.2 a tab. 3.3 jsou uvedeny výsledky bez použití korekce na size-extensivitu. Jako referenční vlnové funkce byly v případě tab. 3.2 použity SCF molekulové orbitály (UHF, totožno s RHF, pro singletní stav a ROHF pro tripletní stav), v případě tab. 3.3 se jednalo o CASSCF molekulové orbitály. Tabulka 3.4 sjednocuje výsledky jednoreferenčních metod spřažených klastrů, které byly spočítány v rámci této diplomové práce a také výsledky z prací





Obrázek 3.3: Závislost kvadrátů rozvojových koeficientů jednotlivých konfigurací ( $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$ ,  $\Phi_4$ ) CASSCF vlnové funkce stavu  $a^1\Sigma^+$ . Aktivní prostor obsahoval orbitály  $4\sigma$  a  $5\sigma$ , viz. obr. 3.1, použitá báze atomových orbitalů: cc-pV5Z.

[48] a [46] a výsledky redukováných multireferenčních metod spřažených klastrů z práce [48] (tripletní stav byl stejně jako v této práci počítán jednoreferenčně). Ve všech tabulkách jsou pro přehlednost uvedeny také experimentální výsledky [53, 40, 35].

Pro každou metodu jsou z důvodu přehlednosti prezentovány pouze výsledky ze dvou nejvyššíchází atomových orbitalů a výsledky extrapolované na úplnou bázi atomových orbitalů. Metoda MR BWCCSD(T) se ukázala být velmi senzitivní na použité referenční vlnové funkce. Lepších výsledků bylo v tomto případě dosaženo s CASSCF molekulovými orbitály a tyto výsledky jsou také jako jediné uvedeny.

### 3.4 Diskuse výsledků

Jako první jsou v tab. 3.1 uvedeny výsledky MR BWCC výpočtů s *a posteriori* korekcí na

### 3.4. DISKUSE VÝSLEDKŮ

Metoda	Báze	$X^3\Pi$			$a^1\Sigma^+$			$T_e / \text{cm}^{-1}$
		$R_e / \text{Å}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	$R_e / \text{Å}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	
MR BWCCSD	cc-pVQZ	1.313	1604	12.39	1.256	1793	10.82	1517
a. p.	cc-pV5Z	1.310	1618	13.04	1.254	1806	11.33	1473
	extrapol.	1.309	1617	13.04	1.254	1804	11.11	1475
MR pBWCCSD(-1,1)	cc-pVQZ	1.321	1550	13.19	1.266	1745	11.31	685
a. p.	cc-pV5Z	1.318	1563	13.64	1.263	1759	11.90	593
	extrapol.	1.318	1562	13.72	1.263	1758	11.92	595
MR BWCCSD(T)	cc-pVQZ	1.325	1531	12.33	1.278	1702	9.85	-1991
a. p.	cc-pV5Z	1.321	1543	13.10	1.276	1717	10.81	-2074
	extrapol.	1.321	1543	13.33	1.276	1716	10.94	-2072
MR BWCCSDT	cc-pVTZ	1.330	1522	12.11	1.270	1745	12.05	-522
a. p.	cc-pVQZ	1.325	1532	12.12	1.266	1750	11.79	-555
	extrapol.	1.324	1538	12.06	1.264	1752	11.65	-542
experiment		1.329 <sup>a</sup>	1519.2 <sup>b</sup>	12.6 <sup>b</sup>	1.274 <sup>c</sup>	1700.9 <sup>b</sup>	9.9 <sup>b</sup>	15-182 <sup>b</sup>

Tabulka 3.1: Rovnovážné mezijaderné vzdálenosti  $R_e$  (v Å), vibrační frekvence  $\omega_e$  (v  $\text{cm}^{-1}$ ), anharmonicity  $\omega_e x_e$  (v  $\text{cm}^{-1}$ ) a hodnoty singlet-triplet štěpení  $T_e$  (v  $\text{cm}^{-1}$ ) pro nejnižší singletní ( $a^1\Sigma^+$ ) a tripletní ( $^3\Pi$ ) stavy molekuly BN. Výpočty pomocí různých MR BWCC metod. Při výpočtech byla použita *a posteriori* (a. p.) korekce na size-extensivitu, použité referenční vlnové funkce: CASSCF, detaily viz. text. <sup>a</sup>výsledky z práce [53], <sup>b</sup>výsledky z práce [40], <sup>c</sup>výsledky z práce [35].

size-extensivitu. Na úrovni metod se zahrnutými mono- a biexcitacemi bylo dosaženo velmi dobrých výsledků, zejména pro hodnoty singlet-triplet štěpení ( $T_e$ ). Hodnoty singlet-triplet štěpení v případě metody MR BWCCSD ( $1475 \text{ cm}^{-1}$  při extrapolaci na úplnou bázi atomových orbitalů) odpovídají hodnotám spočítaným pomocí metody RMR CCSD ( $1480 \text{ cm}^{-1}$  pro bázi cc-pV5Z). Vibrační frekvence obou stavů jsou metodou MR BWCCSD určeny s chybou cca  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Tato chyba je pravděpodobně způsobena nedostatečným popisem dynamické korelace. Parametrizovaná metoda MR BWCCSD, která je stejně výpočetně náročná jako původní metoda MR BWCCSD, zlepšuje oproti původní metodě MR BWCCSD výsledky rovnovážných mezijaderných vzdáleností, vibračních frekvencí i hodnoty siglet-triplet štěpení. Hodnota singlet-triplet štěpení pro tuto metodu odpovídá přibližně  $600 \text{ cm}^{-1}$ , vibrační frekvence obou stavů jsou určeny s chybou cca  $50 \text{ cm}^{-1}$  a rovnovážné mezijaderné vzdálenosti se od experimentálních liší přibližně o  $0.01 \text{ Å}$ .

Při přechodu k metodám se zahrnutými triexcitacemi (poruchově i iterativně) dochází k prohození obou elektronových stavů a tedy k záporným hodnotám singlet-triplet štěpení. To je pravděpodobně způsobeno selháním *a posteriori* korekce, která přeceňuje multireferenční cha-

### KAPITOLA 3. STUDIE MOLEKULY NITRIDU BORU

Metoda	Báze	$X^3\Pi$			$a^1\Sigma^+$			$T_e / \text{cm}^{-1}$
		$R_e / \text{Å}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	$R_e / \text{Å}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	
MR BWCCSD	cc-pVQZ	1.313	1601	12.20	1.262	1751	8.18	3198
	cc-pV5Z	1.310	1614	12.74	1.260	1764	8.79	3187
	extrapol.	1.309	1619	12.88	1.259	1765	8.74	3268
MR pBWCCSD(-1,1)	cc-pVQZ	1.322	1545	12.70	1.274	1691	9.46	2039
	cc-pV5Z	1.317	1559	13.51	1.271	1705	10.20	1987
	extrapol.	1.319	1558	13.54	1.271	1705	10.32	1995
MR BWCCSDT-1	cc-pVTZ	1.333	1494	12.10	1.287	1679	4.36	114
	cc-pVQZ	1.328	1505	12.91	1.283	1688	5.63	90
	extrapol.	1.327	1509	12.84	1.282	1689	5.08	61.5
MR BWCCSDT-2	cc-pVTZ	1.330	1514	12.14	1.279	1736	7.40	540
	cc-pVQZ	1.326	1523	12.58	1.276	1739	7.50	544
	extrapol.	1.324	1527	12.53	1.275	1742	7.81	553
MR BWCCSDT	cc-pVTZ	1.330	1521	12.07	1.276	1739	11.00	981
	cc-pVQZ	1.326	1529	12.02	1.273	1742	10.53	1008
	extrapol.	1.324	1534	11.99	1.272	1745	10.97	1038
experiment		1.329 <sup>a</sup>	1519.2 <sup>b</sup>	12.6 <sup>b</sup>	1.274 <sup>c</sup>	1700.9 <sup>b</sup>	9.9 <sup>b</sup>	15-182 <sup>b</sup>

Tabulka 3.2: Stejně jako v případě tab. 3.1. Výpočty bez korekce na size-extensivitu, použité referenční vlnové funkce: UHF, totožno s RHF (singletní stav) / ROHF (tripletní stav), detaily viz. text. <sup>a</sup>výsledky z práce [53], <sup>b</sup>výsledky z práce [40], <sup>c</sup>výsledky z práce [35].

rakter singletního stavu (tripletní stav je jednoreferenční). Protože byly počítány dva stavy o stejném počtu elektronů a jen malé části disociačních křivek v těsné blízkosti energetických minim, dá se předpokládat, že size-extensivita by neměla hrát v těchto případech příliš významnou roli. Proto jsou v tab. 3.2 a tab. 3.3 uvedeny výsledky bez korekce na size-extensivitu. *A posteriori* korekce významně ovlivňuje pouze hodnoty singlet-triplet štěpení. Rovnovážné mezijaderné vzdálenosti, vibrační frekvence ani anharmonicity z výpočtů bez korekce na size-extensivitu se příliš neliší od těch, které byly počítány s *a posteriori* korekcí.

Z tab. 3.2 a tab. 3.3 jsou dobře patrné následující trendy: rovnovážné mezijaderné vzdálenosti klesají se zvětšující se bází atomových orbitalů, vibrační frekvence naopak rostou se zvětšující se bází atomových orbitalů, CASSCF molekulové orbitály v porovnání s SCF orbitály způsobují pokles hodnot singlet-triplet štěpení, pokles rovnovážných mezijaderných vzdáleností a růst vibračních frekvencí. Pokles rovnovážných mezijaderných vzdáleností a růst vibračních frekvencí je patrný zejména pro singletní stav, protože v případě tripletního stavu CASSCF referenční vlnové funkce s aktivním prostorem obsahujícím orbitály  $4\sigma$  a  $5\sigma$ , viz. obr. 3.1, prakticky odpovídají ROHF referenčním vlnovým funkcím (druhá možná konfigurace CASSCF vlnové funkce, která vznikne z konfigurace  $\Phi_1$ , viz. rovnice 3.5, excitací jednoho elektronu z orbitalu

### 3.4. DISKUSE VÝSLEDKŮ

Metoda	Báze	$X^3\Pi$			$a^1\Sigma^+$			$T_e / \text{cm}^{-1}$
		$R_e / \text{Å}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	$R_e / \text{Å}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	
MR BWCCSD	cc-pVQZ	1.313	1604	12.39	1.257	1798	11.18	2840
	cc-pV5Z	1.309	1618	13.04	1.255	1811	11.66	2836
	extrapol.	1.308	1622	12.92	1.254	1811	11.44	2948
MR pBWCCSD(-1,1)	cc-pVQZ	1.321	1549	12.95	1.267	1749	12.11	1609
	cc-pV5Z	1.318	1563	13.68	1.264	1762	12.55	1554
	extrapol.	1.318	1562	13.72	1.264	1761	12.56	1558
MR BWCCSD(T)	cc-pVQZ	1.325	1531	12.33	1.278	1720	10.11	-50
	cc-pV5Z	1.321	1543	13.05	1.275	1733	10.74	-103
	extrapol.	1.320	1548	13.46	1.274	1735	10.62	-81
MR BWCCSDT-1	cc-pVTZ	1.333	1499	12.23	1.281	1713	11.36	-222
	cc-pVQZ	1.328	1507	12.35	1.277	1717	11.20	-239
	extrapol.	1.327	1512	12.29	1.276	1717	10.86	-224
MR BWCCSDT-2	cc-pVTZ	1.330	1516	12.07	1.274	1749	11.48	140
	cc-pVQZ	1.326	1524	12.15	1.270	1753	11.31	125
	extrapol.	1.324	1530	12.26	1.269	1754	11.11	151
MR BWCCSDT	cc-pVTZ	1.330	1522	12.11	1.272	1745	12.11	777
	cc-pVQZ	1.325	1532	12.12	1.268	1750	11.90	792
	extrapol.	1.324	1538	12.04	1.267	1751	11.74	854
experiment		1.329 <sup>a</sup>	1519.2 <sup>b</sup>	12.6 <sup>b</sup>	1.274 <sup>c</sup>	1700.9 <sup>b</sup>	9.9 <sup>b</sup>	15-182 <sup>b</sup>

Tabulka 3.3: Stejně jako v případě tab. 3.1. Výpočty bez korekce na size-extensivitu, použité referenční vlnové funkce: CASSCF, detaily viz. text. <sup>a</sup>výsledky z práce [53], <sup>b</sup>výsledky z práce [40], <sup>c</sup>výsledky z práce [35].

$4\sigma$  do orbitalu  $5\sigma$  má zanedbatelnou váhu).

V tab. 3.2 a tab. 3.3 je vidět, že metody MR BWCCSD a MR pBWCCSD dosahují lepších hodnot singlet-triplet štěpení než jednoreferenční metoda CCSD i při výpočtech, ve kterých nebyla použita korekce na size-extensivitu. V případě CASSCF referenčních vlnových funkcí je rozdíl mezi hodnotami singlet-triplet štěpení spočítanými pomocí MR BWCCSD a CCSD metod přibližně  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , rozdíl mezi výsledky MR pBWCCSD a CCSD metod dokonce přibližně  $2900 \text{ cm}^{-1}$ .

Z tab. 3.3 je patrné, že MR BWCCSD(T) metoda bez korekce na size extensivitu, stejně jako jednoreferenční metoda CCSD(T), špatně předpovídá řazení obou elektronových stavů. Hodnota singlet-triplet štěpení ( $-81 \text{ cm}^{-1}$  při extrapolaci na úplnou bázi atomových orbitalů) je však velmi malá a v absolutní hodnotě přibližně třikrát menší než hodnota singlet-triplet štěpení spočítaná jednoreferenční metodou CCSD(T) ( $-248 \text{ cm}^{-1}$  pro bázi cc-pVQZ<sup>2</sup>). Na úrovni cc-

<sup>2</sup>Pro porovnávání multireferenčních a jednoreferenčních metod používám výsledky výpočtů jednoreferenčních metod, které byly provedeny v rámci této diplomové práce, protože při nich byly použity stejné referenční vlnové funkce a spektroskopické parametry byly získány stejným způsobem jako v případě multireferenčních metod.

### KAPITOLA 3. STUDIE MOLEKULY NITRIDU BORU

Metoda	Báze	$X^3\Pi$			$a^1\Sigma^+$			$T_e / \text{cm}^{-1}$
		$R_e / \text{Å}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	$R_e / \text{Å}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	
CCSD	cc-pVQZ	1.313	1601	12.15	1.269	1719	11.95	4508
CCSD <sup>a</sup>	cc-pVQZ	1.318	1594		1.273	1713		4459
	cc-pV5Z	1.317	1594		1.272	1713		4471
CCSD(T)	cc-pVQZ	1.325	1529	12.64	1.265	1750	16.98	-248
CCSD(T) <sup>a</sup>	cc-pVQZ	1.330	1518		1.270	1747		-94
	cc-pV5Z	1.329	1518		1.269	1748		-87
CCSD(T) <sup>b</sup>	cc-pV5Z							-181.1
CCSDT	cc-pVQZ	1.326	1529	12.02	1.273	1715	11.88	744
CCSDT <sup>a</sup>	cc-pVQZ	1.330	1512		1.277	1702		844
CCSDTQ <sup>b</sup>	cc-pVQZ							337
RMR CCSD <sup>a</sup>	cc-pVQZ	1.318	1594		1.273	1736		1450
	cc-pV5Z	1.317	1594		1.273	1736		1490
RMR CCSD(T) <sup>a</sup>	cc-pVQZ	1.330	1518		1.278	1696		267
	cc-pV5Z	1.329	1518		1.277	1700		269
icMR CI <sup>f</sup>	aug-cc-pV5Z	1.331	1506		1.279	1694		294
MR ACPF <sup>g</sup>	[4s3p2d1f]	1.341	1477	12.66	1.287	1675	11.40	461
experiment		1.329 <sup>c</sup>	1519.2 <sup>d</sup>	12.6 <sup>d</sup>	1.274 <sup>e</sup>	1700.9 <sup>d</sup>	9.9 <sup>d</sup>	15-182 <sup>d</sup>

Tabulka 3.4: Stejně jako v případě tab. 3.1. Výpočty pomocí jednoreferenčních metod spřažených klastrů, redukovaných multireferenčních metod spřažených klastrů a metod icMR CI a MR ACPF. Použité referenční vlnové funkce pro výpočty jednoreferenčními metodami provedené v rámci této práce: RHF (singlet) / ROHF (triplet), <sup>a</sup>výsledky z práce [48], <sup>b</sup>výsledky z práce [46], <sup>c</sup>výsledky z práce [53], <sup>d</sup>výsledky z práce [40], <sup>e</sup>výsledky z práce [35], <sup>f</sup>výsledky z práce [43] (použitá Davidsonova korekce, velikost aktivního prostoru po řadě pro ireducibilní reprezentace  $a_1, b_1, b_2, a_2$ : 4, 2, 2, 0), <sup>g</sup>výsledky z práce [41] (detaily použité báze viz. původní práce, aktivní prostor: CAS(8,8)).

pVQZ báze atomových orbitalů je pro singletní stav (tripletní stav je počítán jako jednoreferenční, takže si výsledky MR BWCCSD(T) a CCSD(T) metod odpovídají) vidět dramatické zlepšení anharmonicity ( $6.87 \text{ cm}^{-1}$ ), vibrační frekvence ( $30 \text{ cm}^{-1}$ ) i rovnovážné mezijaderné vzdálenosti oproti jednoreferenční metodě.

Patrně nejlepších výsledků bylo dosaženo metodami MR BWCCSDT-1 (SCF molekulové orbitály) a MR BWCCSDT-2 (CASSCF molekulové orbitály), kdy hodnoty singlet-triplet štěpení odpovídají experimentálním hodnotám a relativně dobrá shoda je i mezi ostatními výsledky. Rozdíly ve výsledcích stejných jednoreferenčních metod (při použití stejných bází atomových orbitalů) v tab. 3.4 jsou pravděpodobně způsobeny různými referenčními vlnovými funkcemi (v této práci: RHF (singlet) / ROHF (triplet), použití bází sférických funkcí) nebo také rozdílným fitováním potenciálových křivek při Dunhamově analýze.

### 3.5. SHRnutí

---

ky (např. pro metodu MR BWCCSDT-1 jsou chyby ve vibračních frekvencích cca  $10 \text{ cm}^{-1}$  a v rovnovážných mezijaderných vzdálenostech v řádu tisícín Å).

Nečekané zhoršení přichází s metodou MR BWCCSDT. Dochází ke zvýšení vibračních frekvencí i hodnot singlet-triplet štěpení. Hodnoty singlet-triplet štěpení v případě CASSCF referenčních vlnových funkcí přibližně odpovídají výsledkům jednoreferenční metody CCSDT, v případě SCF referenčních vlnových funkcí jsou dokonce horší. Pravděpodobně dochází ke kumulaci chyb způsobených size-neextensivitou metody. Protože je váha druhé nejdůležitější konfigurace vlnové funkce singletního stavu v okolí energetického minima spočítaná metodou CASSCF (viz. obr. 3.3) „jen“ 0.2, není tento stav tak silně multireferenční jako např. singletní stavy některých biradikálů, ve kterých jsou obě nejdůležitější konfigurace přibližně stejně důležité. Díky tomu je pravděpodobně popis jednoreferenční metodou zahrnující triexcitace stejně přesný nebo dokonce přesnější než popis multireferenční metodou, která do výsledku zanášší chybu způsobenou size-neextensivitou metody.

## 3.5 Shrnutí

Na dvou nejnižších ležících elektronových stavech molekuly nitridu boru jsem testoval multireferenční Brillouinovy-Wignerovy metody spřažených klastrů. Největším problémem, na který jsem při svých výpočtech narazil, se ukázala být size-neextensivita Brillouinových-Wignerových metod. Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo s metodami zahrnujícími mono- a biexcitace, zejména s parametrizovanou variantou metody MR BWCCSD (MR pBWCCSD(-1,1)). Při přechodu k triexcitacím selhávala *a posteriori* korekce, která způsobila špatné řazení obou elektronových stavů. Dobrých výsledků v porovnání s jednoreferenčními metodami i redukovánými multireferenčními metodami spřažených klastrů bylo dosaženo také na úrovni výsledků nekorigovaných na size-extensivitu. Metoda MR BWCCSDT, která by měla být nejpřesnější, protože ve vlnovém operátoru obsahuje i plně triexcitace, však ani v tomto případě nedává přesvědčivé výsledky. Pravděpodobně dochází ke kumulaci chyb způsobených zmíněnou size-neextensivitou metody.

Zlepšení výsledků by mohla přinést nově navržená multireferenční metoda spřažených klastrů z rodiny metod založených na Brillouinově-Wignerově poruchové teorii, která je přesně size extensivní [21]. Zatím byla vytvořena pouze pilotní implementace této metody pro první numerické testy, ale v budoucnu by měla vzniknout také její efektivní implementace.

Výsledky redukováných multireferenčních metod spřažených klastrů (tab. 3.4) jsou mno-

hem lepší než výsledky multireferenčních Brillouinových-Wignerových metod. Je zajímavé, že tyto metody, ačkoliv by měly ve vlnové funkci obsahovat podobnou informaci jako MR BWCC metody a přesto, že také nejsou size-extensivní, dosahují tak dobrých výsledků. RMR CC metody jsou údajně vhodné pro případy, ve kterých je jedna referenční konfigurace důležitější než ostatní, jak je zmíněno v práci [48], což velmi dobře potvrzují na příkladu molekuly nitridu boru. Přesto shoda  $1 \text{ cm}^{-1}$  v hodnotách vibračních frekvencí je pravděpodobně víceméně náhodná, protože pro takovou shodu by bylo zapotřebí zahrnout vyšší excitace do vlnového operátoru, výsledky extrapolovat na úplnou bázi atomových orbitalů a vzít v potaz i relativistické efekty. Důkaz toho, že na úrovni metod zahrnujících triexcitace, pravděpodobně nebude dosaženo takové shody je i fakt, že hodnota singlet-triplet štěpení spočítaná s jednoreferenční metodou CCSDTQ stále převyšuje experimentální hodnotu o cca  $200 \text{ cm}^{-1}$  (viz. tab. 3.4). Vibrační frekvence ani anharmonicity spočítané touto metodou pro potvrzení této domněnky bohužel nejsou k dispozici.

Výsledky prezentované v této kapitole jsou součástí připravovaného článku.

### 3.5. SHRNUŤÍ

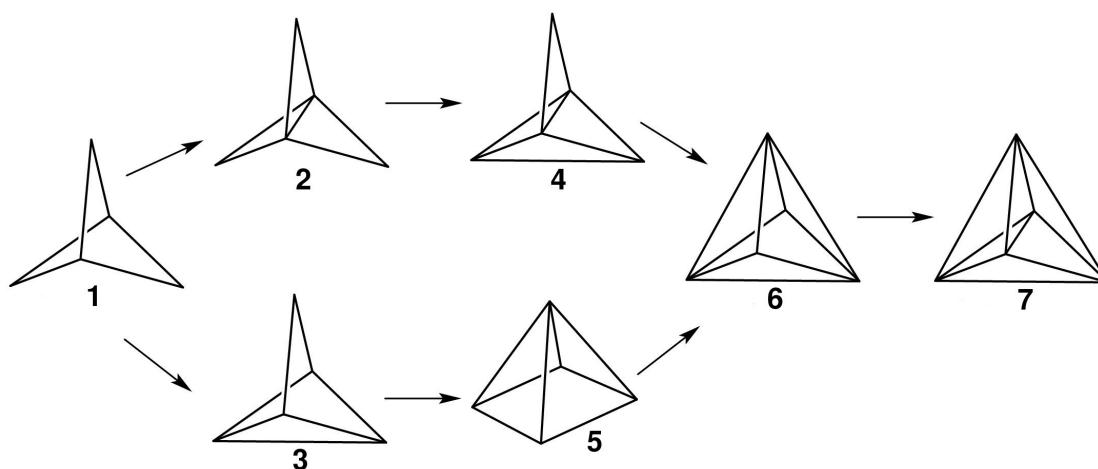
---



# 4 Studie malých polycyklických uhlovodíků: $C_5H_{2n}$ ( $n = 0 - 4$ )

## 4.1 Úvod

V roce 1988 se v literatuře objevila práce Balaji a Michla s názvem „New strained organic molecules: theory guides experiment“ [54], která se věnuje teoretickému studiu sedmi malých polycyklických uhlovodíků s velkým pnutím vazeb a sumárním vzorcem  $C_5H_{2n}$ , kde  $n = 0 - 4$  (obr. 4.1).



Obrázek 4.1: Systematické odebrání párů vodíkových atomů z bicyklo[1.1.1.]pentanu (1) a tvorba nových vazeb vede na struktury 2 - 7.

Struktury těchto látek jsou formálně odvozeny od struktury bicyklo[1.1.1.]pentanu (1), ze které vzniknou postupným odebráním párů vodíkových atomů a tvorbou nových vazeb. Jejich názvy jsou po řadě tricyklo[1.1.1.0<sup>1,3</sup>]pentan (nebo také [1.1.1]propelan, 2), tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentan (3), tetracyklo[2.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>]pentan (4), tetracyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,5</sup>]pentan (nebo také pyramidan, 5), pentacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]pentan (6) a hexacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]pentan (7).

## 4.1. ÚVOD

---

Práce Balaji a Michla si kladla za cíl pokusit se na základě jednoduchých výpočtů provedených především na úrovni metody HF předpovědět stabilitu daných struktur. Přestože na první pohled nevypadají příliš stabilně, již v době vzniku zmíněné práce [54] byly struktury bicyklo[1.1.1.]pentanu (**1**) a [1.1.1.]propelanu (**2**) známé. Navíc jsou relativně stálé. Od doby vzniku této práce se podařilo připravit také tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentan (**3**).

Bicyklo[1.1.1.]pentan (**1**) je teplotně stabilní až do přibližně 300 °C. Čistý [1.1.1.]propelan (**2**) je v plynné fázi několik minut stabilní i při teplotě 110 °C. Při teplotách nad 0 °C **2** v kapalně fázi spontánně polymerizuje. Aby se zabránilo této polymerizaci, musí být uchováván v tuhé fázi při teplotě kapalného dusíku. Tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentan (**3**) je ze všech tří známých struktur nejméně stabilní. Rozkládá se při teplotě vyšší než -20 °C.

Struktury **4** - **7** zatím nejsou známé. Jednou z reálných možností jejich přípravy je dehalogenace příslušných organických dihalogenidů v plynné fázi parami alkalických kovů s následným zachycením produktů do nízkoteplotní argonové matrice, kde jsou detekovány konkrétními spektroskopickými metodami. Za takových podmínek je pro stabilitu postačující podmínka absence extrémně nízkých (5 až 10 kcal/mol) reakčních bariér vedoucích k rozkladu daných struktur. V podstatě stačí, aby struktury byly lokálními minimy na površích potenciální energie a neměly příliš malé nejvyšší vibrační frekvence, které by mohly ukazovat na existenci nízkých reakčních bariér. Problémem tohoto způsobu přípravy nicméně zůstává, jestli budou dostupné potřebné organické dihalogenidy.

Balaji a Michl ukázali, že struktury **1** - **6** jsou lokálními minimy na površích potenciální energie spočítané metodou HF/6-31G\*. Ani jejich nejvyšší vibrační frekvence spočítané stejnou metodou nenasvědčují přítomnosti extrémně nízkých reakčních bariér. Struktura **7** na povrchu potenciální energie metody HF nemá lokální minimum. U struktur s tak neobvyklou vazností, jakými jsou **1** - **7**, se dá předpokládat, že korelační energie bude hrát důležitou roli při popisu jejich elektronové struktury. V nedávné době se objevila novější práce [55], ve které jsou struktury **1** - **7** studovány pomocí metod MP2 a DFT(B3LYP) s 6-31G\* bází atomových orbitalů. V této práci je ukázáno, že struktura hexacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]pentanu (**7**) je stabilizovaná elektronovou korelací a má lokální minimum na povrchu potenciální energie metod MP2 a DFT(B3LYP).

Mým cílem bylo v návaznosti na předešlé teoretické práce [54, 55] studovat struktury **1** - **7** pomocí výpočetně přesnější metody CCSD(T) s cc-pVTZ bází atomových orbitalů. Svými výpočty jsem měl ověřit, že jsou zoptimalizované struktury lokálními minimy také na površích potenciální energie metody CCSD(T) a z hodnot nejvyšších vibračních frekvencí a veličin,

jakými jsou např. energie pnutí, či entalpie hydrogenačních reakcí, které spojují jednotlivé struktury, se pokusit odhadnout jejich stabilitu. Cílem mojí práce bylo v neposlední řadě také získat spektroskopické parametry, konkrétně hodnoty izotropních NMR chemických posuvů (NMR spektra), infračervená a Ramanova spektra, které by mohli experimentátoři využít jako vzor pro srovnání v případě, že by se jim skutečně podařilo připravit nějakou z dosud neznámých látek.

## 4.2 Postup výpočtů

Ve všech výpočtech prezentovaných v této kapitole jsem použil korelačně konzistentní *cc*-pVTZ [1] bázi atomových orbitalů.

Prvním krokem byla geometrická optimalizace molekul z obr. 4.1 metodou CCSD(T). Všechny zoptimalizované struktury jsem pomocí vibrační analýzy provedené na stejné teoretické úrovni identifikoval jako minima na površích potenciální energie. Z energií zoptimalizovaných struktur, jejich vibračních frekvencí, energií atomů (spočítané na stejné teoretické úrovni) a hodnot experimentálních slučovacích entalpií atomů [56] jsem vypočítal slučovací entalpie struktur **1 - 7** pro teploty 0 a 298 K [57].

Multireferenční charakter jednotlivých struktur jsem testoval pomocí metody CASSCF. Nezanedbatelný multireferenční charakter jsem našel pro strukturu [1.1.1.]propelanu (**2**), tetra-cyklo[2.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**4**) a hexacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]pentanu (**7**). Rozvojové koeficienty druhé nejdůležitější konfigurace odpovídají pro struktury **2**, **4** a **7**: 0.19, 0.24 a 0.32 pro velikosti aktivních prostorů CASSCF(6,5), CASSCF(4,4) a CASSCF(8,8), kde první číslo v závorce znamená počet aktivních elektronů a druhé počet aktivních orbitalů<sup>1</sup>.

V případě struktur **2**, **4** a **7** jsem na geometriích zoptimalizovaných jednoreferenční metodou CCSD(T) provedl jednobodové energetické výpočty metodou MR BWCCSD(T). Pro multireferenční výpočty jsem vždy bral dvě referenční konfigurace, které odpovídají dvěma nejdůležitějším konfiguracím (konfigurace základního stavu a konfigurace, která z ní vznikne biexcitací z HOMO do LUMO orbitalu).

Na zoptimalizovaných geometriích struktur **1 - 7** jsem dále počítal hodnoty <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR

<sup>1</sup>Při této v literatuře běžně používané notaci se předpokládá, že elektrony pocházejí z energeticky nejvyšších obsazených molekulových orbitalů a zbylé orbitály aktivního prostoru jsou tvořeny energeticky nejnižšími neobsazenými molekulovými orbitály. Například aktivní prostor metody CASSCF(8,8) systému s uzavřenými slupkami obsahuje 4 energeticky nejvyšší obsazené molekulové orbitály a 4 energeticky nejnižší neobsazené molekulové orbitály.

### 4.3. VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

---

chemických posuvů ( $\delta$ ). Nejprve jsem metodou CCSD(T) v kombinaci s metodou GIAO (*gauge-including atomic orbitals*) vypočítal hodnoty izotropního NMR chemického stínění ( $\sigma$ ). Hodnoty izotropního NMR chemického stínění jsem na zoptimalizované geometrii počítal i pro referenční sloučeninu, kterou z výpočetních důvodů nebyl příliš velký tetrametylsilan (TMS), ale metan (CH<sub>4</sub>). Pro NMR chemický posuv vůči referenční sloučenině (ref) přibližně platí

$$\delta = \sigma_{\text{ref}} - \sigma. \quad (4.1)$$

Při převodu hodnot chemických posuvů vztažených k metanu na chemické posuvy vztažené k TMS (běžnější) jsem použil následující experimentální hodnoty (vztažené k TMS) chemických posuvů metanu: <sup>1</sup>H NMR  $\delta = 0.23$  ppm [58] a <sup>13</sup>C NMR  $\delta = -2.09$  ppm [59].

Pro znázornění infračervených (IR, *infrared*) a Ramanových spekter jsem použil hodnoty vibračních frekvencí ze zmíněných CCSD(T) vibračních analýz a v případě IR spektra i hodnoty intenzit. Intenzity přechodů v Ramanových spektrech jsem spočítal metodou MP2 a přiřadil je k příslušným vibračním frekvencím z CCSD(T) výpočtů.

Poslední vlastnosti, které jsem počítal byly hodnoty vertikálních a adiabatických singlet-triplet štěpení (rozdíl energií nejnižšího tripletního a singletního stavu). Pro výpočet hodnot vertikálních siglet-triplet štěpení jsem na zoptimalizovaných geometriích singletního stavu provedl jednobodové ROHF-CCSD(T)<sup>2</sup> výpočty tripletního stavu. Adiabatické hodnoty singlet-triplet štěpení, které vyžadují optimalizaci geometrie tripletního stavu jsem počítal méně náročnou metodou UMP2(FC), kde FC (*frozen core*) znamená, že core (vnitřní) molekulové orbitály nebyly zahrnuty do výpočtů korelační energie.

Všechny CCSD(T) výpočty jsem provedl v programu Aces II [3]. Výpočty hodnot izotropního NMR chemického stínění jsem dělal v Austin-Mainz-Budapešť verzi tohoto programu a MR BWCCSD(T) výpočty jsem prováděl ve verzi vyvinuté v naší laboratoři. CASSCF výpočty jsem provedl v programu Molpro [49] a výpočty Ramanových intenzit a optimalizace tripletních stavů metodou UMP2 jsem dělal v programu Gaussian [60].

### 4.3 Výsledky a jejich diskuse

Na obr. 4.2 jsou znázorněny struktury **1** - **7** zoptimalizované metodou CCSD(T). Geometrické parametry zoptimalizovaných struktur jsou v tab. 4.1 porovnány s výsledky předešlých HF,

---

<sup>2</sup>ROHF referenční vlnové funkce byly použity pro CCSD(T) výpočty.

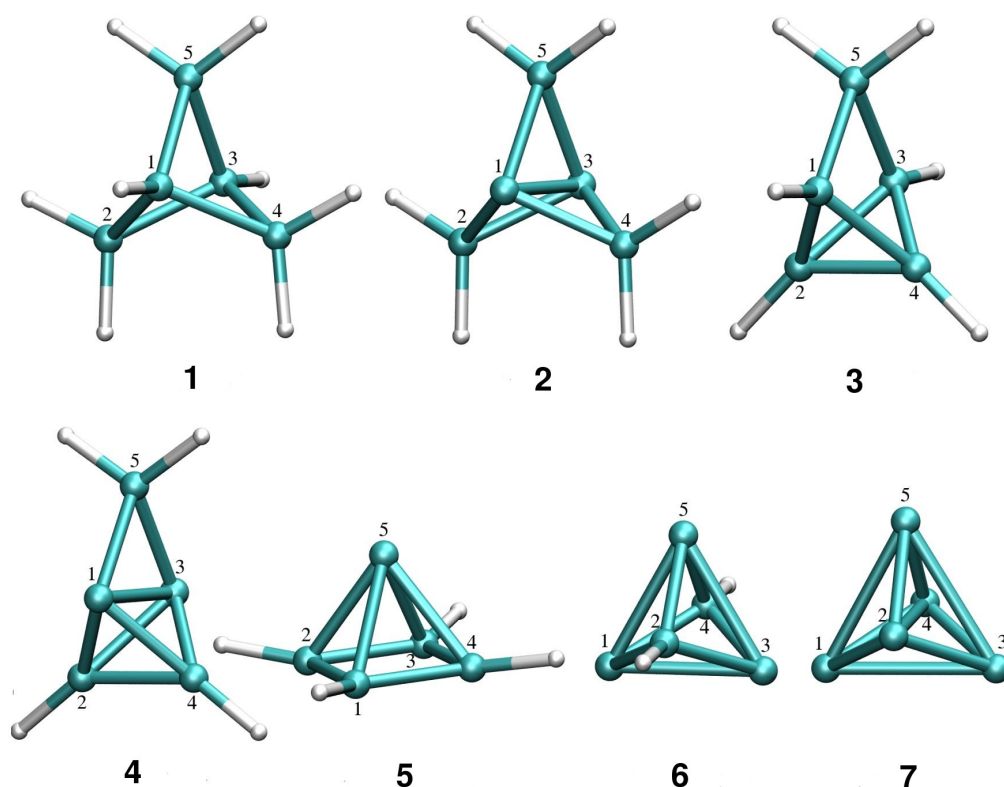
## KAPITOLA 4. STUDIE MALÝCH POLYCYKlickÝCH UHLOVODÍKŮ:

$C_5H_{2N}$  ( $N = 0 - 4$ )

Str.	Sym.	Geom. parametry <sup>a</sup>	HF <sup>b</sup> 6-31G*	MP2 <sup>b</sup> 6-31G*	B3LYP <sup>c</sup> 6-31G*	CCSD(T) cc-pVTZ	Exp. výsledky
1	D <sub>3h</sub>	$r(C_1-C_2)$	1.546	1.549 <sup>c</sup>	1.557	1.544	1.545 <sup>f</sup> , 1.557 <sup>g</sup>
		$r(C_1-C_3)$	1.870	1.873 <sup>c</sup>	1.881	1.866	1.845 <sup>f</sup> , 1.874 <sup>g</sup>
		$r(C_2-C_4)$	2.132	2.137 <sup>c</sup>	2.149	2.130	2.147 <sup>f</sup> , 2.151 <sup>g</sup>
		$r(C_1-H)$	1.082			1.079	1.110 <sup>f</sup> , 1.109 <sup>g</sup>
		$r(C_2-H)$	1.085			1.084	1.110 <sup>f</sup> , 1.109 <sup>g</sup>
		$\angle HC_2H$	111.0			112.4	103.9 <sup>f</sup> , 111.7 <sup>g</sup>
2	D <sub>3h</sub>	$r(C_1-C_2)$	1.503	1.514	1.518	1.508	1.512-1.555 <sup>h</sup>
		$r(C_1-C_3)$	1.544	1.592	1.580	1.572	1.593-1.605 <sup>h</sup>
		$r(C_2-C_4)$	2.233	2.230	2.245	2.229	2.231-2.295 <sup>h</sup>
		$r(C_2-H)$	1.076	1.088		1.076	
		$\angle HC_2H$	118.7	114.9		115.96	
3	C <sub>2v</sub>	$r(C_1-C_2)$	1.509	1.517	1.524	1.513	
		$r(C_1-C_3)$	1.940	1.945	1.955	1.942	
		$r(C_1-C_5)$	1.534	1.535	1.543	1.529	
		$r(C_2-C_4)$	1.435	1.453	1.453	1.451	
		$r(C_1-H)$	1.075	1.086		1.071	
		$r(C_2-H)$	1.068	1.078		1.064	
		$r(C_5-H)$	1.086	1.097		1.085	
		$\angle HC_5H$	110.7	111.0		111.7	
		$\angle HC_1C_5$	132.4	132.9		126.5	
4	C <sub>2v</sub>	$\angle HC_2C_4$	137.6	136.7		136.7	
		$\angle C_5C_1C_3C_2^d$	141.6	141.4	141.6	141.3	
		$r(C_1-C_2)$	1.455	1.476	1.476	1.469	
		$r(C_1-C_3)$	1.628	1.688	1.669	1.664	
		$r(C_1-C_5)$	1.508	1.516	1.520	1.508	
		$r(C_2-C_4)$	1.492	1.506	1.509	1.504	
		$r(C_2-H)$	1.065	1.076		1.061	
		$r(C_5-H)$	1.077	1.090		1.078	
		$\angle HC_2C_4$	144.9	143.8		144.3	
5	C <sub>4v</sub>	$\angle HC_5H$	114.8	114.6		115.5	
		$\angle C_5C_1C_3C_2^d$	141.8	141.5	141.7	141.6	
		$r(C_1-C_2)$	1.434	1.445	1.448	1.442	
		$r(C_1-C_3)$	2.028	2.044	2.048	2.039	
		$r(C_1-C_5)$	1.620	1.645	1.659	1.639	
6	D <sub>3h</sub>	$r(C_1-H)$	1.068	1.080		1.066	
		$\angle HC_1C_5$	121.3	119.4		120.7	
		$r(C_1-C_2)$	1.464	1.473	1.482	1.475	
		$r(C_1-C_3)$	1.806	1.781	1.824	1.805	
7	D <sub>3h</sub>	$r(C_2-C_4)$	2.056	2.109	2.084	2.086	
		$r(C_2-H)$	1.066	1.077		1.063	
		$r(C_1-C_2)$	1.487 <sup>e</sup>	1.489	1.497	1.492	
		$r(C_1-C_3)$	1.710 <sup>e</sup>	1.909	2.029	1.988	
		$r(C_2-C_4)$	2.107 <sup>e</sup>	2.002	1.865	1.908	

Tabulka 4.1: Výsledky geometrických optimalizací struktur **1 - 7**, <sup>a</sup>délky v Å, úhly ve stupních, číslování atomů viz. obr. 4.2, <sup>b</sup>výsledky z práce [54], <sup>c</sup>výsledky z práce [55], <sup>d</sup>dihedrál ní úhel, <sup>e</sup>na úrovni metody HF není struktura s D<sub>3h</sub> symetrií stabilní, <sup>f</sup>výsledky z práce [61], <sup>g</sup>výsledky z práce [62], <sup>h</sup>detaily a odkazy na původní práce viz. [63].

### 4.3. VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE



Obrázek 4.2: Struktury **1** - **7** zoptimalizované metodou CCSD(T) s cc-pVTZ bází atomových orbitalů.

MP2 a DFT výpočtů [54, 55] a s dostupnými experimentálními výsledky. Rozdíly mezi jednotlivými experimentálními výsledky jsou příliš velké, což brání diskusi spolehlivosti předpovědi CCSD(T) metody. V mnoha případech jsou výsledky CCSD(T) metody v rozmezí 0.01 Å od výsledků MP2 a DFT metod. Jestliže je rozdíl větší, metoda CCSD(T) pravděpodobně dává lepší předpověď geometrií. V případě molekuly hexacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]pentanu (**7**) potvrzuje metoda CCSD(T), že struktura se symetrií  $D_{3h}$  je lokálním minimem na povrchu potenciální geometrie.

V tab. 4.2 jsou představeny nejnižší vibrační frekvence struktur **1** - **7**. Z tabulky je patrné zlepšování vibračních frekvencí pro bicyklo[1.1.1.]pentan (**1**) a [1.1.1.]propelan (**2**) v řadě HF, MP2 a CCSD(T), kde CCSD(T) metoda dává hodnoty nejbližší experimentálním výsledkům. Tento trend je očekávaný. Vibrační frekvence spočítané metodou CCSD(T) se od vibračních frekvencí spočítaných metodami MP2 a HF příliš neliší a všechny jsou relativně velké, což podporuje domněnku absence extrémně nízkých reakčních bariér. Protože se nejnižší vibrační

## KAPITOLA 4. STUDIE MALÝCH POLYCYKlickÝCH UHLOVODÍKŮ:

$C_5H_{2N}$  ( $N = 0 - 4$ )

Str.	Sym. vibrace	HF <sup>c</sup> 6-31G*	MP2 <sup>d</sup> 6-31G*	CCSD(T) cc-pVTZ	Exp. výsledky
1	<i>e'</i>	591	562	547	540 <sup>a</sup>
2	<i>e'</i>	577	552	536	529 <sup>b</sup>
3	<i>b</i> <sub>2</sub>	512	479	464	
4	<i>b</i> <sub>2</sub>	475	450	443	
5	<i>e</i>	414	327	472	
6	<i>e'</i>	653	417	507	
7	<i>e'</i>	- <sup>e</sup>	508	541	

Tabulka 4.2: Nejnižší vibrační frekvence (a jejich symetrie) v  $cm^{-1}$  spočítané různými metodami, <sup>a</sup>výsledek z práce [64], <sup>b</sup>výsledek z práce [65], <sup>c</sup>výsledky z práce [54], <sup>d</sup>výsledky z práce [55], <sup>e</sup>na úrovni metody HF není struktura **7** stabilní.

frekvence jednotlivých struktur mezi sebou příliš neliší, nemohou být použity pro vzájemné posuzování stability.

Efekt přiřazení druhé referenční konfigurace do multireferenčního výpočtu na celkové energie je ukázán v tab. 4.3.

Str.	HF <sup>b</sup> 6-31G*	MP2 <sup>b</sup> 6-31G*	CCSD(T) cc-pVTZ	MR BWCCSD(T) cc-pVTZ
2	-192.69107	-193.37471	-193.75928	-193.76209
4	-191.42314	-192.10369	-192.45645	-192.45990
7	-188.83663	-189.51932	-189.80672	-189.81180

Tabulka 4.3: Celkové energie (bez ZPE) v a.u. struktur s nezanedbatelným multireferenčním charakterem, při multireferenčních výpočtech byly použity dvě referenční konfigurace, <sup>b</sup>výsledky z práce [54].

Slučovací entalpie struktur **1 - 7** spočítané metodami CCSD(T) a MR BWCCSD(T) (jen pro struktury **2**, **4** a **7**) a energie nulového bodu (ZPE, *zero point energy*) spočítané metodou CCSD(T) jsou uvedeny v tab. 4.4. MR BWCCSD(T) hodnoty slučovací entalpií jsem počítal z energií spočítaných metodou MR BWCCSD(T) a vibračních frekvencí spočítaných metodou CCSD(T), protože multireferenční metodou jsem provedl pouze jednobodové energetické výpočty. MR BWCCSD(T) hodnoty by měly představovat jisté vylepšení hodnot CCSD(T)

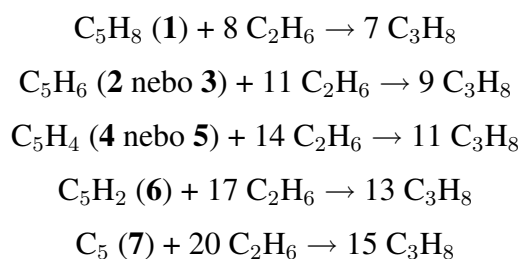
### 4.3. VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Str.	HF/6-31G* <sup>b</sup>	CCSD(T)/cc-pVTZ		MR BWCCSD(T)/cc-pVTZ		ZPE
	$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$	$\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$	$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$	$\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$	$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$	
1	50.4	51.3	45.1			74.3
2	88.5	89.6	85.4	87.9	83.6	59.2
3	96.0	96.4	92.2			58.1
4	164.0	160.4	158.1	158.3	155.9	43.0
5	143.0	144.1	141.9			42.7
6	222.6	221.6	221.3			27.1
7	- <sup>a</sup>	329.4	331.1	326.2	327.9	10.3

Tabulka 4.4: Slučovací entalpie spočítané různými metodami a ZPE spočítané metodou CCSD(T)/cc-pVTZ v kcal/mol, MR BWCCSD(T) výsledky představeny jen pro struktury s nezanedbatelným multireferenčním charakterem, detaily viz. text, <sup>a</sup>na úrovni metody HF není struktura **7** stabilní, <sup>b</sup>výsledky z práce [54].

slučovacích entalpií, nicméně rozdíl mezi nimi není příliš velký.

V tab. 4.5 jsou uvedeny energie pnutí (SE, *strain energy*), které byly odhadnuty z entalpií struktur **1** - **7**, etanu a propanu spočítaných jednoreferenční CCSD(T) metodou podle následujících izodesmických reakcí<sup>3</sup>.



V tab. 4.5 jsou představeny také energie pnutí vztažené na jednu vazbu C-C (dělené předpokládaným počtem C-C vazeb). V této tabulce je vidět, že energie pnutí pentacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]-pentanu (**6**) a hexacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]pentanu (**7**) jsou v porovnání s energiemi pnutí struktur **1** - **5** mnohem větší, což snižuje pravděpodobnost přípravy těchto látek za jiných podmínek, než jsou nízkoteplotní matrice vzácných plynů.

V tab. 4.6 jsou uvedeny hodnoty entalpií hydrogenačních reakcí (při teplotě 0 K), které spojují jednotlivé struktury. Tyto hodnoty jsem vypočítal z CCSD(T) entalpií struktur **1** - **7** a mole-

<sup>3</sup>Energie pnutí je definována jako rozdíl (slučovacích) entalpií sloučeniny, která nás zajímá a modelové sloučeniny bez pnutí. Volba této modelové sloučeniny je v zásadě libovolná, musí být ale pro všechny porovnávané sloučeniny vybírána konzistentně.



Str.	$\Delta H^\circ(0\text{ K})$	$\Delta H^\circ(298\text{ K})$	$\Delta H^\circ(298\text{ K})/C-C^a$
1	62.0	63.1	10.5 (63.1/6)
2	92.6	95.2	13.6 (95.2/7)
3	99.4	102.0	14.6 (102.0/7)
4	155.7	159.6	20.0 (159.6/8)
5	139.3	143.4	17.9 (143.4/8)
6	209.3	214.6	23.8 (214.6/9)
7	309.2	315.9	31.6 (315.9/10)

Tabulka 4.5: Energie pnutí v kcal/mol, které byly s použitím izodesmických reakcí odhadnuty z entalpií spočítaných metodou CCSD(T)/cc-pVTZ, <sup>a</sup>energie pnutí dělené počtem C-C vazeb.

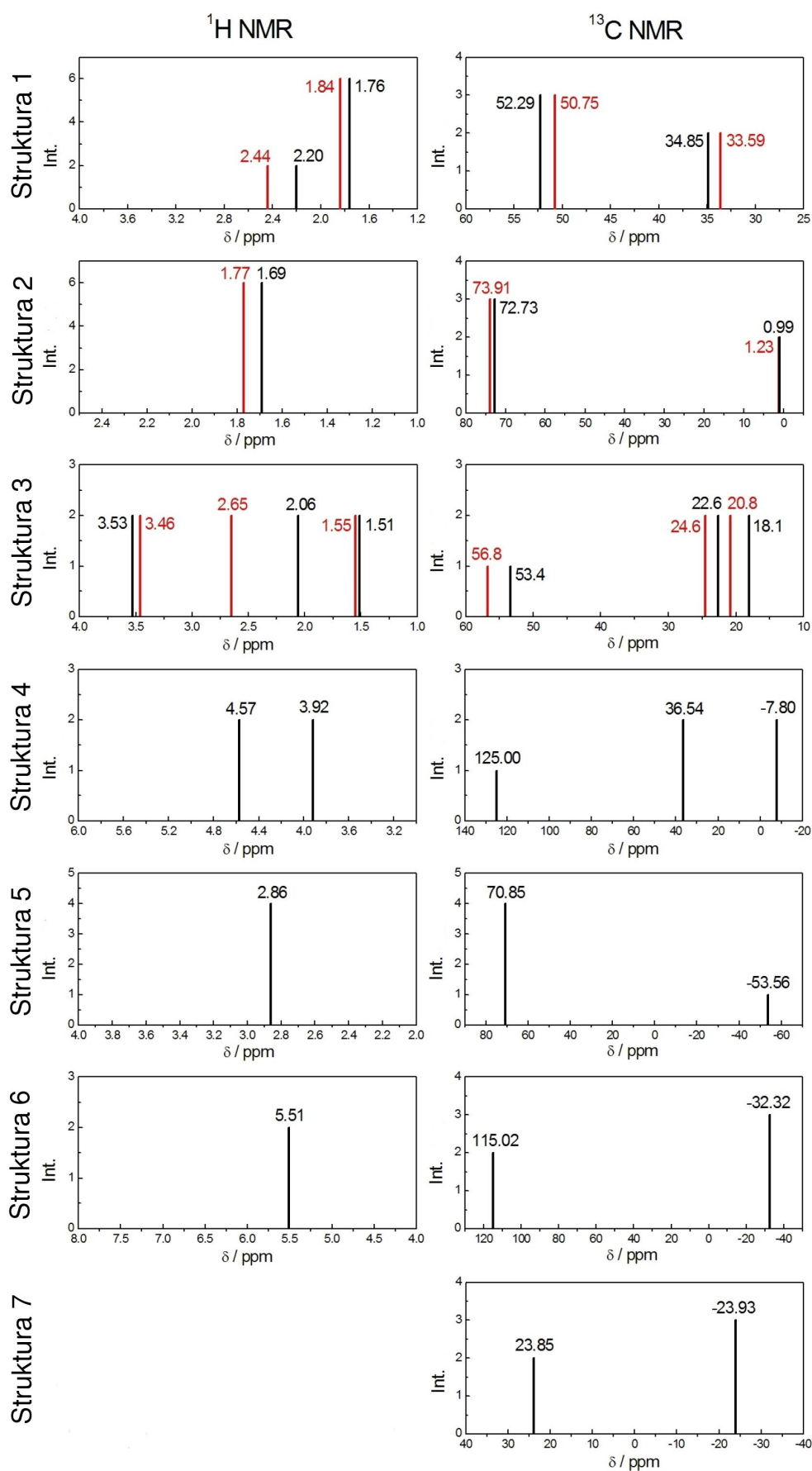
Reakce	$\Delta H^\circ(0\text{ K})$
<b>2</b> + H <sub>2</sub> → <b>1</b>	-39.43
<b>3</b> + H <sub>2</sub> → <b>1</b>	-46.25
<b>4</b> + H <sub>2</sub> → <b>2</b>	-71.91
<b>4</b> + H <sub>2</sub> → <b>3</b>	-65.10
<b>5</b> + H <sub>2</sub> → <b>3</b>	-48.74
<b>6</b> + H <sub>2</sub> → <b>5</b>	-78.77
<b>6</b> + H <sub>2</sub> → <b>4</b>	-62.41
<b>7</b> + H <sub>2</sub> → <b>6</b>	-108.75

Tabulka 4.6: Entalpie uvedených hydrogenačních reakcí v kcal/mol vypočítané z entalpií struktur **1** - **7** a molekuly vodíku spočítaných metodou CCSD(T)/cc-pVTZ.

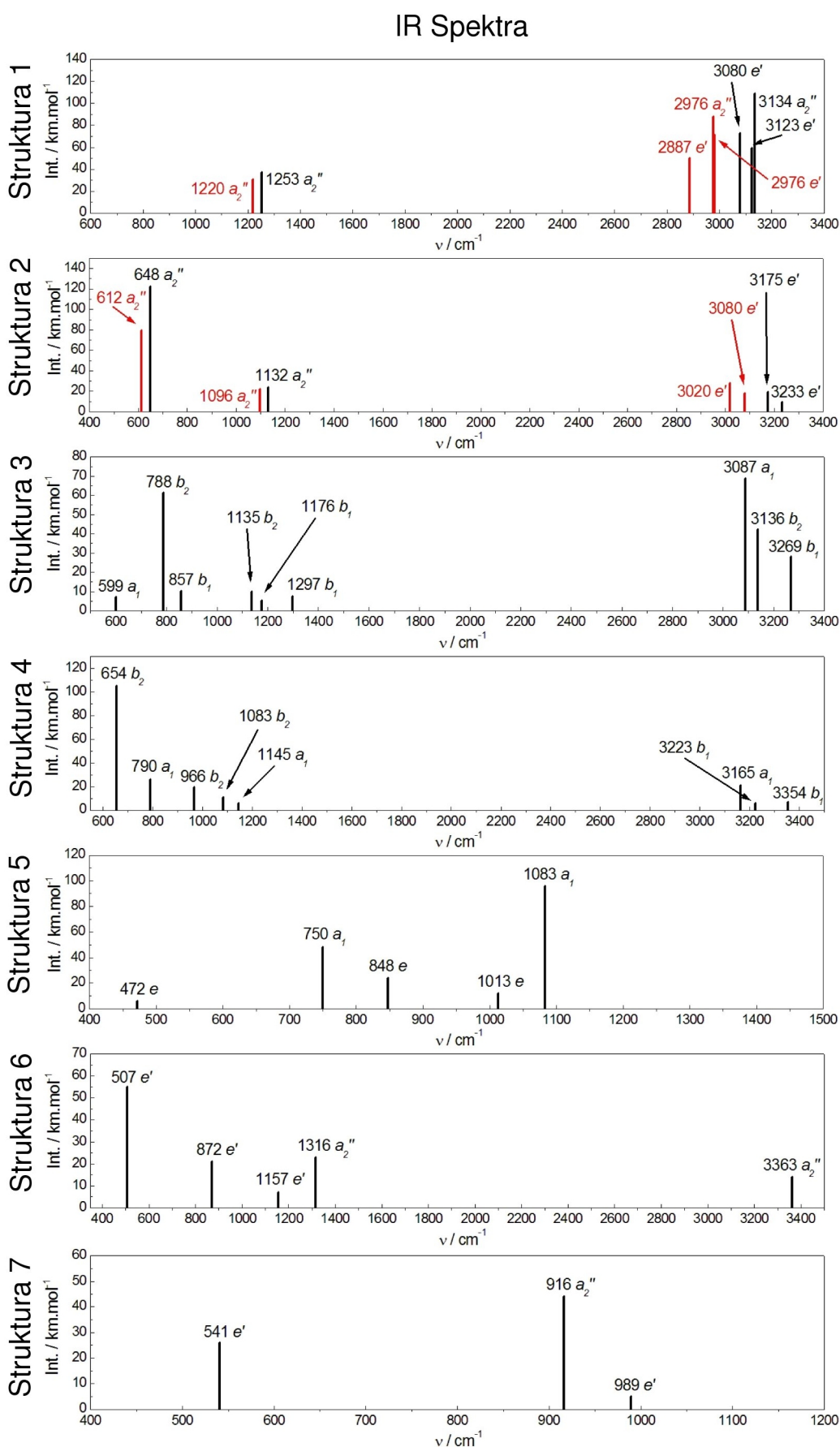
kuly vodíku. Velikosti entalpií hydrogenačních reakcí pro teplotu 298 K nejsou uvedeny, protože se od hodnot odpovídajících teplotě 0 K v absolutní hodnotě neliší o více než 0.1 kcal/mol (jedná se o podobné struktury, proto se teplotní korekce k entalpiím vzájemně vyruší). Entalpie hydrogenačních reakcí mohou být vedle energií pnutí dalším měřítkem pro vzájemné porovnávání stability struktur **1** - **7**. Hodnota entalpie hydrogenace hexacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]pentanu (**7**) svojí velikostí opět napovídá, že tato struktura pravděpodobně nebude příliš stabilní.

Na obrázcích 4.3 - 4.5 jsou představena předpovězená NMR, infračervená a Ramanova spektra všech struktur. Shoda s dostupnými experimentálními spektry bicyklo[1.1.1]pentanu (**1**), [1.1.1]propelanu (**2**) a tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) potvrzuje spolehlivost spekter předpovězených pro ostatní, dosud nepřipravené struktury **4** - **7**.

### 4.3. VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

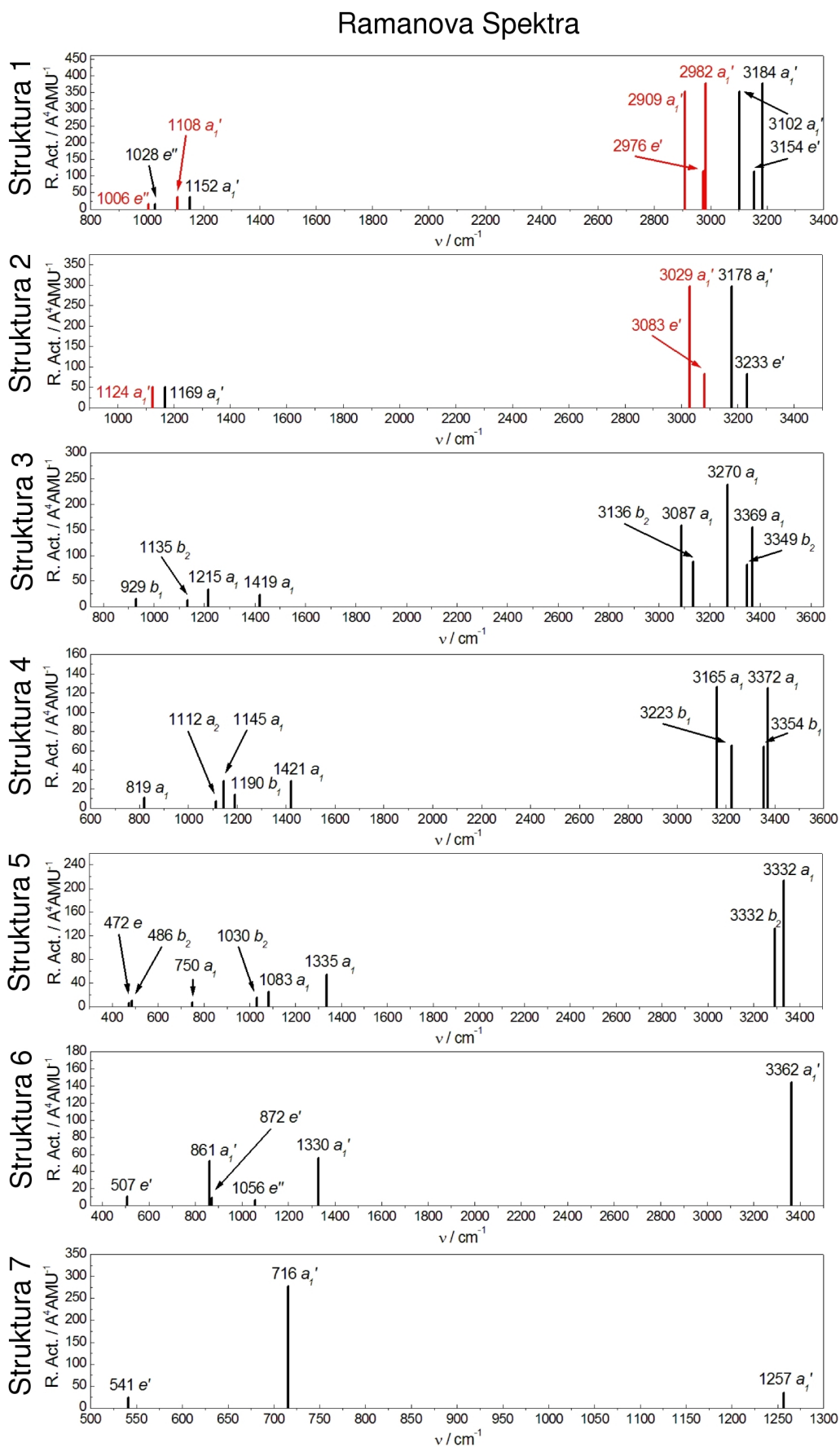


Obrázek 4.3:  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektra struktur 1 - 7 (chemické posuvy vztaheny k TMS), černě ... CCSD(T)/cc-pVTZ výsledky (detaily viz. text), červeně ... experimentální výsledky [66, 67, 68, 69].



Obrázek 4.4: Infračervená spektra struktur 1 - 7, černě ... CCSD(T)/cc-pVTZ výsledky, červeně ... experimentální výsledky [64, 65], zobrazeny jsou také symetrie příslušných vibrací. Víbrace s intenzitou přechodu menší než 5 km·mol<sup>-1</sup> nejsou uvedeny.

### 4.3. VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE



Obrázek 4.5: Ramanova spektra struktur **1 - 7**, černě ... MP2/cc-pVTZ intenzity přiřazené k CCSD(T)/cc-pVTZ vibračním frekvencím, červeně ... experimentální výsledky [70, 65], experimentální intenzity jsou pro jednoduchost uměle nastaveny na hodnoty odpovídajících MP2 intenzit, zobrazeny jsou také symetrie příslušných vibrací. Vibrace s intenzitou přechodu menší než 5 Å<sup>4</sup>AMU<sup>-1</sup> nejsou uvedeny.

Str.	(U)MP2(FC)/cc-pVTZ		RHF(ROHF)-CCSD(T)/cc-pVTZ
	$\Delta E_{S-T}$ (vert.)	$\Delta E_{S-T}$ (adiab.)	$\Delta E_{S-T}$ (vert.)
1	9.115	3.898 <sup>a</sup>	10.098
2	5.267	4.597	4.934
3	8.302	2.920	7.909
4	4.449	3.318	4.947
5	6.946	3.597 <sup>a</sup>	7.579
6	4.223	2.325 <sup>a</sup>	3.908
7	2.994	1.443 <sup>a</sup>	3.768

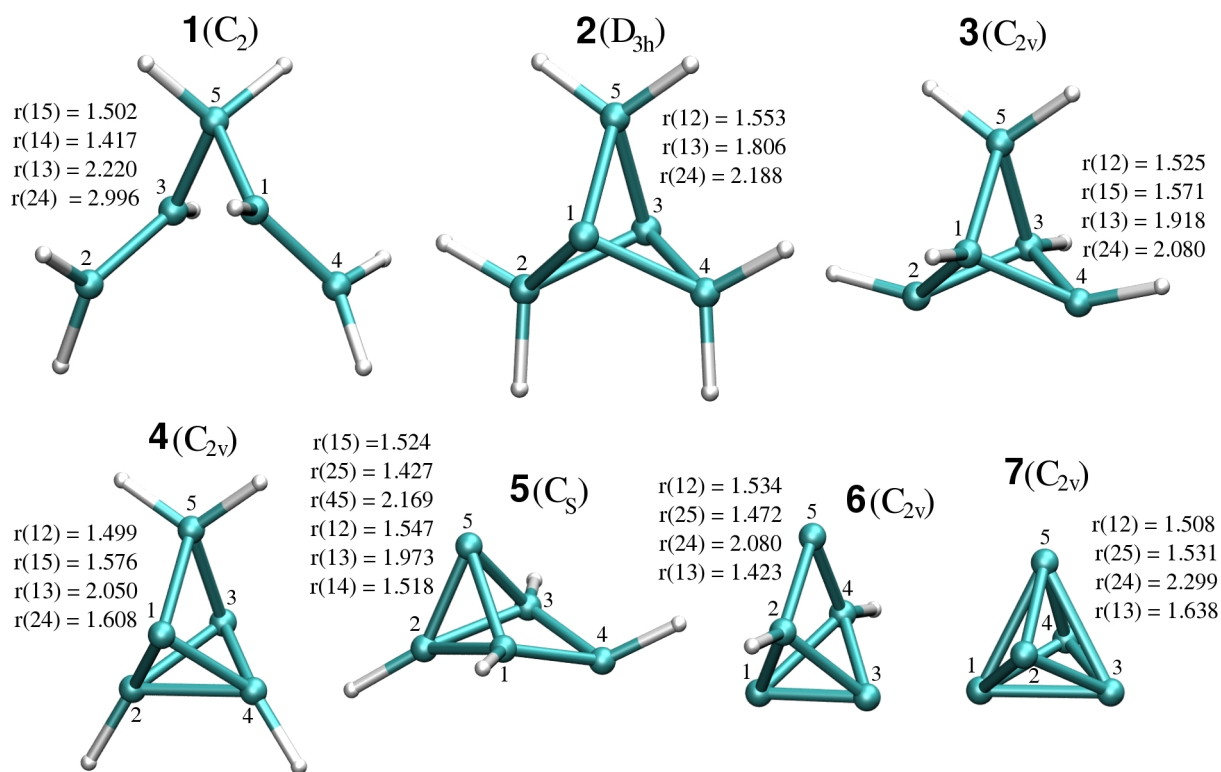
Tabulka 4.7: Hodnoty vertikálních (vert.) a adiabatických (adiab.) singlet-triplet štěpení v eV spočítané metodami (U)MP2(FC) a CCSD(T), <sup>a</sup>struktura nejnižšího tripletního stavu nepřísluší ke stejné bodové grupě jako struktura singletního stavu (viz. obr. 4.6).

V případě <sup>1</sup>H NMR spekter je rozdíl mezi vypočítanými a experimentálními hodnotami chemického posuvu ve všech případech kromě jednoho menší než 0.25 ppm. Rozdíl mezi vypočítanými a experimentálními hodnotami chemického posuvu <sup>13</sup>C NMR spekter je menší než 3.5 ppm, ale ve většině případů je shoda dokonce ještě lepší. Shoda mezi předpovězenými a experimentálními infračervenými a Ramanovy spektry je také dobrá. Jak je obvyklé, vypočítané hodnoty vibračních frekvencí jsou poněkud větší než experimentální. Vibrační frekvence infračervených a Ramanových spekter nebyly škálovány žádným empirickým faktorem.

Hodnoty vertikálních a adiabatických singlet-triplet štěpení spočítané metodami (U)MP2(FC) (vertikální i adiabatické) a CCSD(T) (pouze vertikální) jsou uvedeny v tab. 4.6. Velmi malá hodnota vertikálního singlet-triplet štěpení by mohla být důvodem pro chemickou nestabilitu dané struktury. Všechny hodnoty vertikálních singlet-triplet štěpení jsou ale z tohoto pohledu dostatečně velké. Velikost vertikálního singlet-triplet štěpení [1.1.1]propelanu (**2**) (4.934 eV) je v dobré shodě s hodnotou, která byla naměřena experimentálně: 4.70 eV [71].

Pro výpočty hodnot adiabatických singlet-triplet štěpení jsem metodou UMP2(FC) zoptimalizoval geometrie tripletních stavů všech struktur. Zoptimalizované struktury jsou společně s vybranými mezijadernými vzdálenostmi představeny na obr. 4.6. Pouze v případě [1.1.1]propelanu (**2**), tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) a tetracyklo[2.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**4**) patří geometrie struktury tripletního stavu do stejné bodové grupy jako geometrie struktury singletního stavu. V ostatních případech jsem musel při geometrických optimalizacích narušit původní symetrii. Příslušné bodové grupy jsou v obr. 4.6 také uvedeny.

### 4.3. VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE



Obrázek 4.6: Tripletní stavy struktur **1** - **7** zoptimalizované metodou UMP2(FC)/cc-pVTZ společně s vybranými mezijadernými vzdálenostmi v Å.

Pokud bychom přijali jednoduchou představu, že tripletní stav dané struktury vznikne ze singletního stavu excitací jednoho elektronu z HOMO orbitalu do LUMO orbitalu, kterým je antivazebný orbital odpovídající nejslabší vazbě, mohou nám dát zoptimalizované struktury tripletních stavů jistou představu o tom, jaké vazby jsou pravděpodobně nejslabší. V případě struktury bicyklo[1.1.1]pentanu (**1**), kde jsou všechny vazby C-C ekvivalentní, dochází k symetrickému otevření původní struktury odpovídající singletnímu stavu. Nejslabší vazbou [1.1.1]propelanu (**2**) je, jak obr. 4.6 napovídá, pochopitelně vazba  $C_1-C_3$ . Obdobně je nejslabší vazbou tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) vazba  $C_2-C_4$ . Nejslabší vazbou tetracyklo[2.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**4**) je podle naší jednoduché představy pravděpodobně vazba  $C_1-C_3$ . Tomu odpovídá i skutečnost, že v původní struktuře singletního stavu je tato vazba (1.664 Å) delší než vazba  $C_2-C_4$  (1.504 Å). Z obr. 4.6 je dále patrné, že v případě pyramidanu (**5**) dochází k otevření jedné z axiálních vazeb (v původní struktuře singletního stavu také delší než vazby ekvatoriální). Nejslabšími vazbami pentacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]pentanu (**6**) a hexacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]pentanu (**7**) jsou pravděpodobně vazby  $C_1-C_5$  (pro **6**) a  $C_2-C_4$  (pro **7**). Na závěr je třeba po-

znamenat, že výsledky UMP2(FC) geometrické optimalizace tripletních struktur a výsledky (U)MP2(FC) hodnot singlet-triplet štěpení jsou v provnání s ostatními výsledky z této kapitoly méně věrohodné, protože nebyly dosaženy na úrovni metody CCSD(T), ale jen na úrovni jednodušší, zato však výpočetně méně náročné metody (U)MP2(FC).

## 4.4 Shrnutí

Pomocí metody CCSD(T) s cc-pVTZ bází atomových orbitalů jsem ověřil stabilitu (existenci lokálních minim na površích potenciální energie) struktur **1 - 7**. Velikosti nejnižších vibračních frekvencí těchto struktur spočítané na stejné teoretické úrovni potvrdily pravděpodobnou absenci extrémně nízkých reakčních bariér, které by způsobily nestabilitu daných struktur.

Pomocí metody CCSD(T) s cc-pVTZ bází atomových orbitalů jsem dále vypočítal slučovací entalpie struktur **1 - 7**, jejich energie pnutí a entalpie hydrogenačních reakcí, které spojují jednotlivé struktury. Poslední dvě zmíněné veličiny svojí velikostí naznačují, že struktury pentacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]pentanu (**6**) a hexacyklo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,5</sup>]pentanu (**7**) nebudou pravděpodobně připravenelné za jiných podmínek než jsou nízkoteplotní matrice vzácných plynů. Struktury **4** a **5** by mohly být připraveny i za méně náročných podmínek. Hlubší spekulace o stabilitě jednotlivých struktur však vyžadují mnoho dalších výpočtů, zejména studie povrchů potenciální energie jednotlivých struktur v blízkosti jejich minim, či studie možných oligomeračních reakcí.

Pro všechny struktury jsem představil jejich NMR, IR i Ramanova spektra předpovězená z výsledků výpočtů provedených na úrovni metody CCSD(T) s cc-pVTZ bází atomových orbitalů, které by mohli experimentátoři využít jako vzor pro srovnání, v případě, že by nějakou z dosud nepřipravených struktur **4 - 7** skutečně syntetizovali. Dobrá shoda mezi předpovězenými a dostupnými experimentálními spektry potvrzuje spolehlivost mých teoretických předpovědí.

Na závěr jsem představil výsledky hodnot adiabatických a vertikálních singlet-triplet štěpení. Hodnoty vertikálních singlet-triplet štěpení byly spočítané na úrovni metody RHF(ROHF)-CCSD(T) s cc-pVTZ bází atomových orbitalů, hodnoty adiabatických singlet-triplet štěpení z výpočetních důvodů pouze na úrovni metody (U)MP2(FC) se stejnou bází atomových orbitalů. Ze zoptimalizovaných geometrií tripletních stavů struktur **1 - 7** jsem se pokusil určit, jaké vazby daných struktur jsou pravděpodobně nejslabší.

Následující kapitola navazuje na tuto kapitolu a věnuje se studiu teplem iniciovaného přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien.

#### 4.4. SHRNU TÍ

---



# 5 Studie přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu na cyklopenta-1,3-dien

## 5.1 Úvod

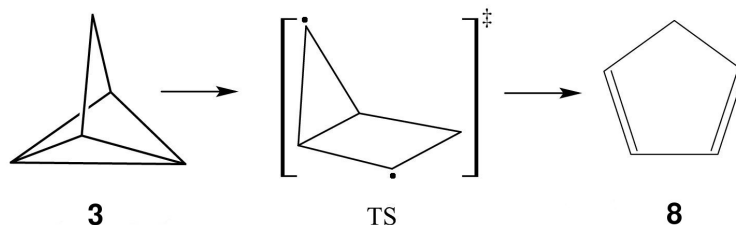
V roce 2004 se v literatuře objevily první dvě na sobě nezávislé studie teplem iniciovaného přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) [72, 73]. Jedná se o studie metodou CASSCF s různě velkými aktivními prostory a také jednobodovými výpočty multi-referenčními poruchovými metodami druhého řádu a metodou kompletně renormalizovaných spřažených klastrů s mono-, bi- a poruchově zahrnutými triexcitacemi (CR-CCSD(T)).

Tento teplem iniciovaný přesmyk tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) je zajímavý zejména z pohledu, jakým způsobem tato látka (struktura č. 3 z řady polycyklických uhlovodíků Balaji a Michla [54], viz. kapitola 4) uvolňuje své pnutí. Je známo, že analog tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) obsahující šest uhlíkových atomů, tricyklo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan, uvolňuje své pnutí přesmykem na cyklohexa-1,3-dien, ve kterém zanikají příslušné dvě jednoduché vazby konrotací. Tento způsob vede na meziprodukt, tvořící mělké minimum na povrchu potenciální energie [74], který v následujícím kroku izomerizuje na cyklohexa-1,3-dien. Zánik příslušných dvou vazeb disrotací, který je podle jednoduchých Woodward-Hoffmannových pravidel [75] zakázaný, má aktivační bariéru o 11.4 kcal/mol vyšší než prvně zmíněný způsob.

Přesmyk tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) probíhá na rozdíl od zmíněného šestiuhlíkatého analogu v jednom kroku (bez meziproduktu). Jedná se o asynchronní proces, ve kterém dvě jednoduché vazby zanikají na různých místech podél reakční koordináty. Tyto dvě vazby zanikají disrotací (v rozporu s Woodward-Hoffmannovy pravidly). Bylo prokázáno [72], že Woodward-Hoffmannovsky povolený proces, ve kterém by stejně jako v případě šestiuhlíkatého analogu obě vazby zanikaly konrotací a který by vedl na meziprodukt ((E,Z)-cyklopenta-1,3-dien), neprobíhá a příslušný meziprodukt nemá stabilní strukturu (lokální

## 5.1. ÚVOD

minimum na povrchu potenciální energie). Schema přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) je znázorněno na obr. 5.1.



Obrázek 5.1: Schematické znázornění přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**), který vede přes transiční stav s biradikálovým charakterem (TS).

Přesmyk tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) vede přes transiční stav (TS), který má biradikálový charakter. Z tohoto důvodu selhávají při optimalizaci jeho geometrie jednoreferenční metody jako MP2, či CCSD(T) [72]. Tato reakce je proto vhodná pro testování různých multireferenčních metod.

V práci Özkana a dalších [73] je poukázáno na skutečnost, že metoda CASSCF pravděpodobně přeceňuje biradikálový charakter transičního stavu (TS), což vede k nerealisticky dlouhé vzdálenosti mezi oběma radikálovými centry. Tato vzdálenost (velikost jedné ze zanikajících vazeb) je ve skutečnosti větší než v případě produktu (cyklopenta-1,3-dien), což se autorům nezdá být z chemického pohledu příliš pravděpodobné, nicméně není to vyloučeno.

Mým cílem bylo navázat na obě zmíněné teoretické studie [72, 73], zoptimalizovat strukturu transičního stavu (TS) pomocí metody CASPT2 [76, 77], která na rozdíl od metody CASSCF popisuje jak statickou, tak dynamickou korelaci, a porovnat geometrii z CASPT2 optimalizace s CASSCF geometrií. Dalším úkolem bylo spočítat aktivační ( $\Delta^\ddagger H^\circ$ ) a reakční ( $\Delta_r H^\circ$ ) entalpie přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) (při teplotě 298 K) a hodnotu vertikálního singlet-triplet štěpení ( $\Delta E_{S-T}$ ) transičního stavu (TS) této reakce pomocí metody CASPT2 a multireferenčních Brillouinových-Wignerových metod spřažených klastrů, konkrétně metod MR BWCCSD a MR BWCCSD(T), a výsledky porovnat s výsledky předešlých teoretických studií [72, 73]. Bohužel žádná experimentální data pro teplem iniciovaný přesmyk tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) nejsou k dispozici.

## 5.2 Postup výpočtů

Nejprve jsem zoptimalizoval strukturu transitního stavu (TS) přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]-pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) pomocí metody CASSCF, jejíž aktivní prostor obsahoval osm elektronů v osmi orbitalech (CASSCF(8,8)), s cc-pVTZ [1] bází atomových orbitalů. Sledováním reakční cesty (IRC, *intrinsic reaction coordinate*) v obou směrech od transitního stavu (TS) jsem ověřil propojení TS s reaktantem (**3**) a produktem (**8**).

Zoptimalizovanou geometrii transitního stavu (TS) z CASSCF výpočtu jsem použil jako počáteční odhad pro optimalizaci metodou CASPT2, jejíž aktivní prostor obsahoval čtyři elektrony ve čtyřech orbitalech (CASPT2(4,4)), s cc-pVTZ bází atomových orbitalů. Vibrační analýza zoptimalizované struktury potvrdila, že se jedná o sedlový bod prvního řádu (jedna imaginární vibrační frekvence). Geometrickou optimalizaci metodou CASPT2 s následnou vibrační analýzou jsem provedl i pro reaktant (**3**) a produkt (**8**). Z energií a vibračních frekvencí reaktantu (**3**), transitního stavu (TS) a produktu (**8**) spočítaných na úrovni metody CASPT2 jsem vypočítal reakční a aktivační entalpie [57].

Na CASPT2 zoptimalizované geometrii transitního stavu (TS) jsem provedl jednobodové výpočty MR BWCCSD a MR BWCCSD(T) metodami s cc-pVTZ bází atomových orbitalů. Pro tyto MR BWCC výpočty jsem použil čtyři referenční konfigurace, které jsou generovány aktivním prostorem obsahujícím HOMO a LUMO orbitaly (uvažujeme pouze konfigurace, pro které je vlastní číslo operátoru  $\hat{S}_z$  nulové)<sup>1</sup>. Pro výpočet aktivačních entalpií jsem použil energie transitního stavu spočítané MR BWCC metodami společně s energiemi nulového bodu (ZPE) a termálními korekcemi [57] z CASPT2 výpočtů.

V případě reaktantu (**3**), který nevykazuje multireferenční charakter, odpovídají MR BWCC metody jednoreferenčním CC metodám (ověřeno také numericky), proto jsem pro výpočet reakčních a aktivačních entalpií použil energie, ZPE i termální korekce z výpočtů jednoreferenčních CC metod. Optimalizaci struktury reaktantu (**3**) společně s vibrační analýzou jsem provedl na úrovni metody CCSD(T) s cc-pVTZ bází atomových orbitalů (viz. kapitola 4) a metody CCSD se stejnou bází atomových orbitalů.

<sup>1</sup>Schematicky je možné zapsat tyto referenční konfigurace následovně:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &: \dots & 2 & 2 & 0 & 0 & \dots \\ \Phi_2 &: \dots & 2 & \alpha & \beta & 0 & \dots \\ \Phi_3 &: \dots & 2 & \beta & \alpha & 0 & \dots \\ \Phi_4 &: \dots & 2 & 0 & 2 & 0 & \dots\end{aligned}$$

kde 2 značí plně obsazený orbital, 0 neobsazený a  $\alpha$ , respektive  $\beta$  orbital obsazený jedním elektronem. Zobrazeny jsou pouze dva nejvyšší obsazené a dva nejnižší neobsazené orbitaly základního stavu.

### 5.3. VÝSLEDKY

---

Optimalizaci geometrie a vibrační analýzu na úrovni metod CCSD a CCSD(T) s cc-pVTZ bázi atomových orbitalů jsem provedl také pro strukturu produktu (**8**). Cyklopenta-1,3-dien (**8**) na rozdíl od tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) vykazuje relativně malý, přesto pro výpočty energií nezanedbatelný multireferenční charakter. Rozvojový koeficient CASSCF(8,8) vlnové funkce odpovídající konfiguraci, která vznikne biexcitací z HOMO do LUMO orbitalu, pro geometrii optimalizovanou pomocí CCSD(T) metody má hodnotu přibližně 0.15. Abych získal konzistentní výsledky, provedl jsem jednobodové výpočty MR BWCCSD a MR BWCCSD(T) metodami s cc-pVTZ bázi atomových orbitalů na geometriích zoptimalizovaných příslušnými jednoreferenčními CC metodami. V případě molekuly cyklopenta-1,3-dien (**8**), která patří do bodové grupy C<sub>2v</sub> mají HOMO a LUMO orbitály různou prostorovou symetrii, proto stačí pro multireferenční výpočty použít pouze dvě referenční konfigurace na místo původních čtyř<sup>2</sup> (konfiguraci základního stavu a konfiguraci, která z ní vznikne biexcitací z HOMO do LUMO orbitalu). Pro výpočet reakčních entalpií jsem použil energie cyklopenta-1,3-dien (**8**) spočítané MR BWCC metodami a ZPE a termální korekce z výpočtů jednoreferenčních CC metod. Hodnoty ZPE a termálních korekcí spočítané jednoreferenčními CC metodami by se neměly příliš lišit od hodnot spočítaných pomocí multireferenčních CC metod, protože multireferenční charakter cyklopenta-1,3-dien (**8**) není velký.

Na CASPT2 zoptimalizované geometrii singletního stavu transitního stavu (TS) jsem provedl jednobodové výpočty energií tripletního stavu pomocí CASPT2(4,4), MR BWCCSD a MR BWCCSD(T) metod s cc-pVTZ bázi atomových orbitalů<sup>3</sup>. Z těchto energií a energií singletního stavu jsem vypočítal hodnoty vertikálního singlet-triplet štěpení ( $\Delta E_{S-T} = E_{\text{triplet}} - E_{\text{singlet}}$ ).

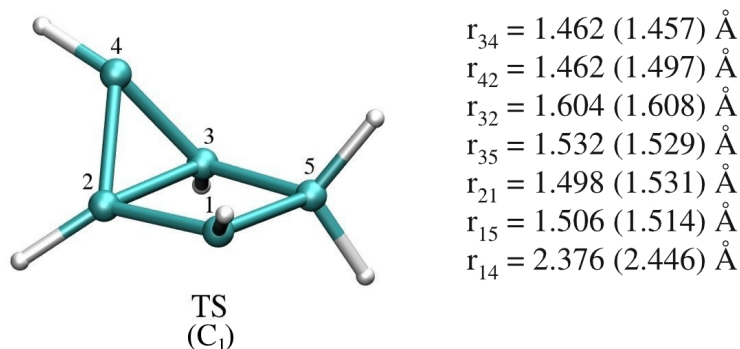
Všechny CASSCF výpočty jsem provedl v programu Gaussian [60], CASPT2 výpočty v programu Molpro [49] a CC a MR BWCC výpočty ve verzi programu Aces II [3] vyvinuté v naší laboratoři.

### 5.3 Výsledky

Struktura transitního stavu přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) zoptimalizovaná na úrovni metody CASPT2(4,4)/cc-pVTZ společně s vybranými mezijadernými vzdálenostmi a mezijadernými vzdálenostmi z CASSCF(8,8)/cc-pVTZ geometrické optimalizace jsou uvedeny na obr. 5.2. Molekula TS patří do bodové grupy C<sub>1</sub>.

<sup>2</sup>Maticové prvky efektivního hamiltoniánu dvou referenčních konfigurací o různé symetrii jsou rovny nule.

<sup>3</sup>V případě MR BWCC metod jsem počítal vlnovou funkci tripletního stavu, pro kterou je vlastní číslo operátoru  $\hat{S}_z$  rovné nule. Použil jsem stejné čtyři referenční konfigurace jako v případě výpočtů singletního stavu.



Obrázek 5.2: Struktura transičního stavu (TS) přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) zoptimalizovaná metodou CASPT2(4,4)/cc-pVTZ společně s vybranými mezijadernými vzdálenostmi (hodnoty v závorkách odpovídají CASSCF(8,8)/cc-pVTZ geometrické optimalizaci).

V tab. 5.1 jsou představeny výsledky aktivačních a reakčních entalpií přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) spočítané pomocí CASPT2(4,4), MR BWCCSD a MR BWCCSD(T) metod společně s výsledky z práce [73]. Z této práce jsou uvedeny výsledky CASSCF(4,4), CASSCF(8,8), CASSCF(8,8)-MP2 a CR-CCSD(T) metod. Pod označením CASSCF(8,8)-MP2 se skrývá jednostavová multireferenční Møllerova-Plessetova poruchová metoda druhého řádu (MP2)<sup>4</sup>, jejímž autorem je K. Hirao [78] a která je implementovaná v programu GAMESS [79]. Metoda kompletně renormalizovaných spřažených klastrů s mono-, bi- a poruchově zahrnutými triexcitacemi [80] je implementována v témže kvantově-chemickém programu.

Hodnoty vertikálního singlet-triplet štěpení spočítané na úrovni metod CASPT2/cc-pVTZ, MR BWCCSD/cc-pVTZ a MR BWCCSD(T)/cc-pVTZ společně s výsledky z práce [73] jsou uvedeny v tab. 5.2.

## 5.4 Diskuse výsledků

Jak bylo zmíněno již v úvodu této kapitoly, autoři práce [73] předpokládají, že metoda CASSCF přeceňuje biradikálový charakter transičního stavu (TS) přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**), protože předpovídá vzdálenost obou radikálových center (jedna ze zanikajících vazeb) mnohem větší než u konečného produktu. Z obr. 5.2 je pa-

<sup>4</sup>Jako neporušený stav byla použita CASSCF(8,8) vlnová funkce.

## 5.4. DISKUSE VÝSLEDKŮ

Metoda/Báze	$\Delta^\ddagger H^\circ(298\text{ K})$	$\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$
CASSCF(4,4)/6-31G(d) <sup>a</sup>	33.82	-79.03
CASSCF(8,8)/6-31G(d) <sup>a</sup>	39.01	-79.52
CASSCF(8,8)-MP2/6-31G(d) <sup>a,b</sup>	40.48	-66.94
CR-CCSD(T)/6-31G(d) <sup>a,c</sup>	48.31	-63.65
CASPT2(4,4)/cc-pVTZ	42.97	-62.00
MR BWCCSD/cc-pVTZ	47.83 <sup>d</sup>	-58.18 <sup>e</sup>
MR BWCCSD(T)/cc-pVTZ	43.50 <sup>d</sup>	-58.65 <sup>e</sup>

Tabulka 5.1: Aktivační a reakční entalpie přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) v kcal/mol, <sup>a</sup>výsledky z práce [73], <sup>b</sup>počítáno na geometriích zoptimalizovaných metodou CASSCF(8,8), byly použity CASSCF(8,8) ZPE a termální korekce, <sup>c</sup>počítáno na geometriích zoptimalizovaných metodou (U)B3LYP, byly použity (U)B3LYP ZPE a termální korekce, <sup>d</sup>TS počítán na geometrii zoptimalizované metodou CASPT2(4,4), pro TS byly použity CASPT2(4,4) ZPE a termální korekce, <sup>e</sup>produkt (**8**) počítán na geometrii zoptimalizované jednoreferenční CC metodou, pro produkt byly použity ZPE a termální korekce z výpočtu jednoreferenční CC metody.

Metoda/Báze	$\Delta E_{S-T}$
UB3LYP/6-31G(d) <sup>a</sup>	2.65
CASSCF(4,4)/6-31G(d) <sup>a</sup>	-1.49
CASSCF(8,8)/6-31G(d) <sup>a</sup>	-2.32
CASSCF(8,8)-MP2/6-31G(d) <sup>a,b</sup>	-3.02
CASPT2(4,4)/cc-pVTZ	-2.44
MR BWCCSD/cc-pVTZ <sup>c</sup>	-1.45
MR BWCCSD(T)/cc-pVTZ <sup>c</sup>	-2.16

Tabulka 5.2: Hodnoty vertikálního singlet-triplet štěpení struktury transitního stavu (TS) v kcal/mol, <sup>a</sup>výsledky z práce [73], <sup>b</sup>počítáno na CASSCF(8,8) zoptimalizované geometrii singletního stavu, <sup>c</sup>počítáno na CASPT2(4,4) zoptimalizované geometrii singletního stavu.

## KAPITOLA 5. STUDIE PŘESMYKU TRICYKLO[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]PENTANU NA CYKLOPENTA-1,3-DIEN

trné, že metoda CASPT2 s cc-pVTZ bází atomových orbitalů snižuje tuto vzdálenost ( $r_{14}$ ) na 2.376 Å (oproti 2.446 Å metody CASSCF(8,8)/cc-pVTZ). Vzdálenost  $r_{14}$  transitního stavu (TS) nicméně zůstává větší než v případě struktury cyklopenta-1,3-dienu (**8**), pro kterou  $r_{14} = 2.29$  Å [81].

Přesmyk tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) je komplexní proces, ve kterém zanikají dvě jednoduché vazby a vznikají dvě dvojně. Jednoduchá představa, že velikost zanikající vazby by neměla v konkrétním bodě podél reakční koordináty převyšovat její konečnou hodnotu zde pravděpodobně není na místě, jak potvrzují výsledky metody CASPT2. Existuje možnost, že ještě sofistikovanější metody zahrnující větší množství dynamické korelace sníží velikost mezijaderné vzdálenosti  $r_{14}$  transitního stavu (TS). Pravděpodobnost, že ji sníží o dalších cca 0.1 Å je ale s ohledem na kvalitu CASPT2 metody malá.

Transitní stav (TS) přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**) vykazuje velmi silný multireferenční charakter. Rozvojové koeficienty dvou nejdůležitějších konfigurací CASSCF(8,8)/cc-pVTZ vlnové funkce jsou přibližně stejné a odpovídají hodnotě cca 0.7. To je také důvod, proč při lokalizaci struktury TS selhávají jednoreferenční metody jako MP2, či CCSD(T) [72]. Struktura s tak silně multireferenčním charakterem je velmi vhodná pro MR BWCC výpočty. Protože ale není k dispozici efektivní implementace analytického gradientu MR BWCC metod, byla struktura TS optimalizována CASPT2 metodou a MR BWCC metody byly použity k jednobodovým energetickým výpočtům.

Hodnota aktivační entalpie spočítaná metodou MR BWCCSD(T) odpovídá 43.5 kcal/mol. Tato hodnota je přibližně o 0.5 kcal/mol vyšší než výsledek CASPT2 metody. Hodnota aktivační entalpie spočítaná MR BWCCSD metodou je o cca 4 kcal/mol vyšší. Z tab. 5.1 je patrné, že hodnoty aktivačních entalpií spočítané CASSCF a CASSCF-MP2 metodami se při zvětšování aktivního prostoru, respektive přidání dynamické korelace přibližují k výsledku MR BWCCSD(T) metody z oblasti nižších hodnot. Výsledek aktivační entalpie spočítané CR-CCSD(T) metodou (48.31 kcal/mol) je s velkou pravděpodobností příliš vysoký. Tato metoda, přestože se jedná o jednoreferenční metodu založenou na RHF referenční vlnové funkci, dosahuje velmi dobrých výsledků i pro případy disociace vazeb [80]. Důvodem pro příliš vysokou hodnotu aktivační entalpie v porovnání s MR BWCCSD(T) metodou může být fakt, že výpočty CR-CCSD(T) metodou byly provedeny na (U)B3LYP zoptimalizovaných geometriích.

Metoda MR BWCCSD(T) předpovídá velikost reakční entalpie -58,65 kcal/mol. Tato hodnota je ze všech výsledků z tab. 5.1 pravděpodobně nejvíce věrohodná. Reakční entalpie byla sice počítána na geometriích zoptimalizovaných jednoreferenční metodou CCSD(T), ta ale

## 5.5. SHRnutí

---

v případě reaktantu (**3**), který nevykazuje multireferenční charakter, odpovídá metodě MR BW-CCSD(T). V případě produktu (**8**) by se nemělo jednat o příliš velkou aproximaci, protože tato látka vykazuje jen relativně malý multireferenční charakter.

Výpočty vertikálního singlet-triplet štěpení (tab. 5.2) metodami CASPT2(4,4), MR BWCCSD a MR BWCCSD(T) potvrdily jeho zápornou hodnotu. Tripletní stav má tedy pravděpodobně v oblasti minima singletního stavu nižší energii než singletní stav. Hodnota vertikálního singlet-triplet štěpení spočítaná metodou MR BWCCSD(T) je -2.16 kcal/mol.

## 5.5 Shrnutí

Pomocí metody CASPT2(4,4) s cc-pVTZ bází atomových orbitalů a MR BWCC metod (MR BWCCSD a MR BWCCSD(T)) se stejnou bází atomových orbitalů jsem studoval teplem iniciovaný přesmyk tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) na cyklopenta-1,3-dien (**8**), který probíhá přes biradikálový transitní stav se silným multireferenčním charakterem, což činí tuto reakci vhodou pro porovnání nejrůznějších multireferenčních metod.

Představil jsem výsledky geometrické optimalizace struktury transitního stavu (TS) této reakce metodou CASPT2, která potvrdila, že metoda CASSCF přeceňuje biradikálový charakter transitního stavu (TS), což vede k nerealisticky dlouhé vzdálenosti mezi oběma radikálovými centry. Vzdálenost radikálových center z CASPT2 geometrické optimalizace je výrazně menší, nicméně stále větší než v případě struktury produktu (**8**).

Výsledky aktivačních a reakčních entalpií a vertikálního singlet-triplet štěpení transitního stavu (TS) spočítané zmíněnými metodami byly představeny a porovnány s výsledky předešlých teoretických studií, protože žádná experimentální data pro teplem iniciovaný přesmyk tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentanu (**3**) nejsou k dispozici.

Výsledky prezentované v této kapitole a kapitole 4 jsou součástí připravovaného článku [82].



## 6 Závěr

Předkládaná práce je rozdělená do šesti kapitol. První kapitola je úvodní. V druhé kapitole je podán přehled teorie vybraných kvantově-chemických metod se zaměřením na teorii metod spřažených klastrů.

Kapitola 3 se věnuje teoretickému studiu molekuly nitridu boru. Nejnižší singletní stav této molekuly vykazuje multireferenční charakter, proto je tento systém vhodný pro testy nově vyvinutých multireferenčních metod. Na vibračních frekvencích a anharmonicitách dvou nejnižších elektronových stavů molekuly nitridu boru a hodnotách singlet-triplet štěpení byly testovány různé varianty multireferenční Brillouinovy-Wignerovy metody spřažených klastrů. Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo na úrovni metod se zahrnutými mono- a biexcitacemi. Metoda s plně zahrnutými triexcitacemi, která by měla být ze všech metod nejpřesnější, ale nedává příliš dobré výsledky. Ty jsou srovnatelné s výsledky jednoreferenční metody CCSDT. Důvodem je pravděpodobně akumulace chyby způsobené size-neextensivitou MR BWCC metod.

V kapitole 4 jsou představeny výsledky studie malých polycyklických uhlovodíků se sumárním vzorcem  $C_5H_{2n}$  ( $n = 0 - 4$ ) pomocí metody CCSD(T). Čtyři ze sedmi zmíněných uhlovodíků nejsou známy a studie přesnou metodou CCSD(T) si klade za cíl pokusit se na základě jednoduchých výpočtů předpovědět jejich stabilitu a určit základní spektrální charakteristiky těchto látek (NMR, IR, Ramanova spektra), které by mohly být užitečné, pokud by se látky skutečně podařilo připravit. Všechny struktury byly klasifikovány jako minima na površích potenciální energie spočítané metodou CCSD(T) a vypočítaná spektra známých struktur jsou v dobré shodě s dostupnými experimentálními výsledky, což potvrzuje spolehlivost teoretických předpovědí.

Na kapitolu 4 navazuje kapitola 5, která se věnuje studiu přesmyku tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]-pentanu (jedna ze sedmi struktur z kapitoly 4) na cyklopenta-1,3-dien. Tato reakce vede přes transitní stav s velmi silným biradikálovým charakterem. Proto je vhodná pro testy multireferenčních metod. Přesmyk tricyklo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]-pentanu byl studován metodou CASPT2 a multireferenčními Brillouinovými-Wignerovými metodami spřažených klastrů (MR BWCCSD, MR BWCCSD(T)). Výsledky reakčních a aktivačních entalpií a hodnot singlet-triplet štěpení transitního stavu byly porovnány s výsledky předešlých teoretických studií.



# Literatura

- [1] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [2] Čížek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256.
- [3] Stanton, J.; Gauss, J.; Watts, J.; Nooijen, M.; Oliphanta, N.; Perera, S.; Szalay, P.; Lauderdale, W.; Kucharski, S.; Gwaltney, S.; Beck, S.; Balková, A.; Bernholdt, D.; Baeck, K.; Rozyczko, P.; Sekino, H.; Hober, C.; Bartlett, R. “ACES II is a program product of the Quantum Theory Project, University of Florida”, Integral packages included are VMOL (J. Almlöf and P.R. Taylor), VPROPS (P. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, and P.R. Taylor).
- [4] Fišer, J. *Úvod do kvantové chemie*; SNTL, Praha: 1983.
- [5] Polák, R.; Zahradník, R. *Kvantová chemie*; SNTL, Praha: 1985.
- [6] Skála, L. *Kvantová teorie molekul*; Univerzita Karlova, Praha: 1995.
- [7] Kvasnička, V.; Biskupič, S. *Diagramatické metody v kvantovej teórii molekul*; Veda, Bratislava: 1987.
- [8] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry*; MacMillan, New York: 1982.
- [9] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*; John Wiley & Sons, Chichester: 2000.
- [10] Langhoff, S. R.; Davidson, E. R. *Int. J. Quant. Chem.* **1974**, *8*, 61–72.
- [11] Pittner, J. “Přednáška Druhé kvantování, diagramatická technika, mnohočásticová PT a CC metody”, akademický rok 2007/2008.
- [12] Coester, F.; Kümmel, H. *Nucl. Phys.* **1960**, *17*, 477.

## LITERATURA

---

- [13] Crawford, T. D.; Schaefer, H. F. An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists. In *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 14; Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds.; John Wiley & Sons, Chichester: 1999.
- [14] Bartlett, R. J.; Watts, J. D.; Kucharski, S. A.; Noga, J. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 513–522.
- [15] Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483.
- [16] Watts, J. D.; Gauss, J.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8718–8733.
- [17] Nooijen, M. připraveno k publikaci.
- [18] Nooijen, M.; Le Roy, R. J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2006**, *768*, 25–43.
- [19] Jeziorski, B.; Monkhorst, H. J. *Phys. Rev. A* **1981**, *24*, 1668–1681.
- [20] Li, X.; Paldus, J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5320–5333.
- [21] Pittner, J. *J. Chem. Phys.*, v tisku.
- [22] Pittner, J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10876–10889.
- [23] Hubač, I.; Pittner, J.; Čársky, P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8779–8784.
- [24] Pittner, J.; Nachtigall, P.; Čársky, P.; Hubač, I. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1354–1356.
- [25] Pittner, J.; Šmydke, J.; Čársky, P.; Hubač, I. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *547*, 239–244.
- [26] Demel, O.; Pittner, J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 144112.
- [27] Pittner, J.; Demel, O. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 181101.
- [28] Demel, O.; Nooijen, M. připraveno k publikaci.
- [29] Li, X. Z.; Paldus, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6257–6269.
- [30] Li, X. H.; Paldus, J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174101.
- [31] Paldus, J.; Planelles, J. *Theor. Chim. Acta* **1994**, *89*, 13–31.

- [32] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemie prvků I, II*; Informatorium, Praha: 1993.
- [33] Becker, S.; Dietze, H. J. *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **1986**, *73*, 157–166.
- [34] Laplaca, S. J.; Roland, P. A.; Wynne, J. J. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 163–168.
- [35] Asmis, K. R.; Taylor, T. R.; Neumark, D. M. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *295*, 75–81.
- [36] Meloni, G.; Baba, M. S.; Gingerich, K. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8995–8999.
- [37] Guerini, S.; Piquini, P. *Int. J. Quant. Chem.* **2003**, *95*, 329–335.
- [38] Mileev, M. A.; Kuzmin, S. M.; Parfenyuk, V. I. *J. Struct. Chem.* **2006**, *47*, 1016–1021.
- [39] Ončák, M.; Srnec, M. *J. Comp. Chem.* **2007**, *29*, 233–246.
- [40] Lorenz, M.; Agreiter, J.; Smith, A. M.; Bondybey, V. E. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 3143–3146.
- [41] Martin, J. M. L.; Lee, T. J.; Scuseria, G. E.; Taylor, P. R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 6549–6556.
- [42] Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 262–277.
- [43] Bauschlicher, C. W.; Partridge, H. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 601–608.
- [44] Fišer, J.; Polák, R. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2005**, *70*, 923–940.
- [45] Wats, J. D. *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*; World Scientific, Singapore: 2002.
- [46] Karton, A.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144313.
- [47] Lu, S. I. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174313.
- [48] Li, X. Z.; Paldus, J. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *431*, 179–184.
- [49] Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Lindh, R.; Manby, F. R.; Schütz, M.; Celani, P.; Korona, T.; Rauhut, G.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Hetzer, G.; Lloyd, A. W.; McNicholas, S. J.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklass, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Schumann, U.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T. “MOLPRO, version 2006.1, a package of ab initio programs”, 2006 see <http://www.molpro.net>.

## LITERATURA

---

- [50] Dunham, J. L. *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 721.
- [51] Databáze NIST: "<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions>".
- [52] Halkier, A.; Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Klopper, W.; Koch, H.; Olsen, J.; Wilson, A. K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 243–252.
- [53] Bredohl, H.; Dubois, I.; Houbrechts, Y.; Nzohabonayo, P. *J. Mol. Spectrosc.* **1985**, *112*, 430–435.
- [54] Balaji, V.; Michl, J. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 189–194.
- [55] Lewars, E. nepublikované výsledky, soukromé sdělení J. Michlovi: 2007.
- [56] Chase, M. W.; Davies, C. A.; Downey, J. R.; Frurip, D. J.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, 1–926.
- [57] Ochterski, J. W. *Thermochemistry in Gaussian*; Gaussian, Inc.: 2000.
- [58] "[http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi?lang=eng](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng)".
- [59] "<http://nmrshiftdb.ice.mpg.de>".
- [60] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. "Gaussian 03, Revision C.02", Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

- [61] Chiang, J. F.; Bauer, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1614.
- [62] Almennin, A.; Andersen, B.; Nyhus, B. A. *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 1217.
- [63] Levin, M. D.; Kaszynski, P.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 169–234.
- [64] Wiberg, K. B.; Rosenberg, R. E.; Waddell, S. T. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8293–8303.
- [65] Wiberg, K. B.; Dailey, W. P.; Walker, F. H.; Waddell, S. T.; Crocker, L. S.; Newton, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7247–7257.
- [66] Wiberg, K. B.; Connor, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4437.
- [67] Della, E. W.; Cotsaris, E.; Hine, P. T.; Pigou, P. E. *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 913–916.
- [68] Alber, F.; Szeimies, G. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 757–758.
- [69] Andrews, G. D.; Baldwin, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4851–4853.
- [70] Dawes, R.; Gough, K. M. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 1278–1284.
- [71] Allan, M. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 844–847.
- [72] Davis, S. R.; Qin, C. Y.; Zhao, Z. D. *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, *96*, 411–415.
- [73] Özkan, I.; Kinal, A.; Balci, M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 507–514.
- [74] Davis, S. R.; Nguyen, K. A.; Lammertsma, K.; Mattern, D. L.; Walker, J. E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 198.
- [75] Fišer, J. *Úvod do molekulové symetrie*; SNTL, Praha: 1980.
- [76] Werner, H. J. *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 645–661.
- [77] Celani, P.; Werner, H. J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5044–5057.
- [78] Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *201*, 59–66.
- [79] Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- [80] Kowalski, K.; Piecuch, P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 18–35.

## LITERATURA

---

[81] Damiani, D.; Ferretti, L.; Gallinella, E. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *37*, 265–269.

[82] Veis, L.; Čársky, P.; Pittner, J.; Michl, J. připraveno k publikaci.