

Kapitola 4

SHRNUTÍ

Předkládaná diplomová práce si klade za cíl být podrobnou teoretickou studií molekulového dikationtu NO^{2+} , jehož význam a výskyt je diskutován výše. Vedle studií molekulových dikationtů CO^{2+} [63] a CS^{2+} [59], pro které byly použity obdobné výpočetní postupy a metody, se tak řadí mezi další detailní a souborné práce zabývající se tímto zajímavým tématem. Naším cílem bylo zejména určení dob života série vibračních kvazivázaných hladin u čtyř nejnižších elektronových stavů dikationtu NO^{2+} . Příslušná experimentální data zatím nebyla publikována, co se týče teoretických výpočtů, jsou známy pouze tunelovací doby života [26]. Ve srovnání s dosud uveřejněnými publikacemi týkajícími se NO^{2+} představuje práce přínos i z hlediska zvýšení přesnosti výpočtu (větší báze, vysoce korelované techniky).

Pro 19 elektronových stavů byly počítány CASSCF/icMRCI vlnové funkce v bázi cc-pV6Z za účelem získání křivek potenciální energie. Pro nejnižších pět stavů (čtyři kvazivázané $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $a^4\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+$ a jeden repulzivní $^4\Pi$) byly napočítány jednotlivé závislosti spin-orbitální vazby na mezijaderné vzdálenosti a mezi stavy $X^2\Sigma^+$ a $B^2\Sigma^+$ byla studována neadiabatická vazba na úrovni CASSCF/icMRCI v bázi cc-pV5Z (spdf). U vybraných kvazivázaných stavů byly porovnány naše teoretické hodnoty spektroskopických konstant a energií vibračních hladin s dostupným experimentem [17, 24] s relativně dobrou shodou výsledků.

Na základě tvaru příslušné PEC byly určeny polohy a pološířky/tunelovací doby života metastabilních vibračních rezonancí pro čtyři nejnižší elektronově excitované stavy dvěma různými metodami (LEVEL, LAP). Dále byly pomocí stabilizační metody pro tyto čtyři stavy se zahrnutím jejich vzájemné spin-orbitální interakce získány tzv. doby života indukované predisociací SO vazbou, společně s hodnotami rezonančních energií.

S ohledem na vzájemně se křížící PEC je u NO^{2+} predisociace výrazně podmíněna SO interakcí. Tunelovací mechanismus se za daných podmínek uplatňuje pouze v malé míře (pravděpodobně hlavně u stavu $A^2\Pi$), proto lze pokládat predisociační doby života za výsledné hodnoty dob života. Tunelovací doby života, při kterých přistupujeme ke každému elektronovému stavu nezávisle na ostatních, jsou sice korektní, ale v našem případě přináší jen informaci o hypotetické situaci.

Z uvedených dat vyplývá následující poznatek – pro určení reálných dob života musí být uvážěn nezanedbatelný vliv SO interakce. Díky ní dochází k míšení adiabatických stavů molekuly, vzniku nových potenciálů, což může mnohdy způsobit

prodloužení nebo naopak výrazné zkrácení trvání rezonance. Fakt, že pro tento systém zatím nejsou k dispozici experimentální údaje dob života, souvisí zřejmě s významnou rolí zářivých procesů (fluorescence mezi stavy $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$, přechod $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$) a stanovení celkových dob života je tak velmi komplikované. Závěrem můžeme říct, že byly úspěšně vyřešeny všechny úlohy, které jsme si vytyčili.