

Univerzita Karlova v Praze  
Přírodovědecká fakulta

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

Radka Baková

**Teoretické studium molekulového dikationtu  $\text{NO}^{2+}$**



Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Jiří Fišer, CSc.  
Konzultant: Ing. Vladimír Špirko, DrSc., ÚOCHB, AVČR

Chtěla bych upřímně poděkovat Doc. RNDr. Jiřímu Fišerovi, CSc. za jeho laskavé, obětavé a trpělivé vedení, skvělé přednášky, za čas, jenž mi věnoval, a za vše, co jsem se díky němu naučila. Děkuji také Ing. Vladimíru Špírkovi, DrSc. za odborné konzultace a cenné rady ohledně studia dob života rezonancí, za zapůjčení výpočetního času a jeho programu; Tereze Šedivcové-Uhlíkové, PhD. pak za ochotu a velikou pomoc při vlastních výpočtech dob života rezonancí stabilizační metodou. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Jiřímu Pittnerovi Dr. rer. nat. za zřízení účtu a poskytnutí výpočetního času na počítačích Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd České republiky, ze stejného důvodu rovněž děkuji METACentru (<http://meta.cesnet.cz>). Můj velký dík patří Honzovi Heydovi, který mi byl motivací, podporou i útěchou zároveň – jeho užitečné postřehy mi mnohokrát pomohly posunout se zase o kousek kupředu.

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

Praha, duben 2007

Radka Baková  
*Radka Baková*

# Obsah

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>4</b>
1.1	Cíl diplomové práce . . . . .	4
1.2	Obecný popis molekulových dikationtů . . . . .	4
1.3	Experimentální techniky . . . . .	9
<b>2</b>	<b>TEORETICKÝ APARÁT</b>	<b>13</b>
2.1	Základní pojmy . . . . .	13
2.2	Křivky potenciální energie . . . . .	16
2.2.1	Metoda ROHF-SCF . . . . .	16
2.2.2	Metoda CASSCF . . . . .	17
2.2.3	Metoda icMRCI . . . . .	18
2.3	Spin-orbitální interakce . . . . .	19
2.4	Nearadiabatická vazba . . . . .	21
2.5	Výpočet energií vibračních hladin a spektroskopických konstant . . . . .	22
2.6	Výpočet dob života rezonancí . . . . .	25
2.6.1	Obecně o rezonancích . . . . .	25
2.6.2	Výpočet tunelovacích dob života . . . . .	26
2.6.3	Výpočet predisociačních dob života indukovaných SO vazbou . . . . .	28
<b>3</b>	<b>VÝSLEDKY a DISKUSE</b>	<b>30</b>
3.1	Křivky potenciální energie . . . . .	30
3.2	Spin-orbitální interakce . . . . .	37
3.3	Nearadiabatická vazba . . . . .	40
3.4	Spektroskopické konstanty vybraných kvazivázaných stavů . . . . .	43
3.5	Vibrační energie a doby života rezonancí . . . . .	45
<b>4</b>	<b>SHRNUTÍ</b>	<b>60</b>
	Seznam použitých zkratk a jednotek . . . . .	62
	Literatura . . . . .	64

# Kapitola 1

## ÚVOD

### 1.1 Cíl diplomové práce

V poslední době narůstá počet experimentátorů a teoretiků zabývajících se spektroskopií a teoretickým studiem molekulových dikationtů. V uplynulých letech se v tomto oboru dosáhlo obrovského pokroku a rozvoje. Předmětem zájmu se dvojnásobně nabitě kationty staly pro své jedinečné fyzikální a chemické vlastnosti, kterými se zásadně liší od svých jednou nabitých a neutrálních analogů.

K výběru právě molekulového dikationtu  $\text{NO}^{2+}$  nás vedly hned tři následující okolnosti. Na rozdíl od většiny molekulových iontů je  $\text{NO}^{2+}$  výjimečný tím, že pro něj byly úspěšně provedeny experimenty, jež poskytují alespoň částečnou možnost konfrontace našich teoretických výsledků s experimentálními údaji.

Naší hlavní motivací je především určit polohy a doby života rezonancí vybraných stavů molekulového dikationtu  $\text{NO}^{2+}$ , neboť taková data prozatím nebyla v literatuře publikována. Chybí tak popis charakteristického rysu molekulových dikationtů – jejich relativní nestability v čase. Doposud byly počítány pouze tunelovací doby života, avšak tunelování bariérou konečné šířky a výšky se uplatňuje u izolovaných křivek potenciální energie (PEC, potential energy curve). V naší situaci, kdy dochází ke vzájemnému křížení křivek, nelze považovat tunelovací doby za směrodatné. Je proto nutné vzít do úvahy spin-orbitální a případně i nediabatickou vazbu mezi příslušnými dvojicemi stavů – prostřednictvím křivek potenciální energie a spin-orbitálních vazeb jsme tak, pokud je nám známo, poprvé spočítali reálné doby života pro série vibračních stavů v rámci čtyř nejnižších kvazivázaných elektronových stavů  $\text{NO}^{2+}$ .

V neposlední řadě hrála roli také výpočetní náročnost sledovaného systému.  $\text{NO}^{2+}$  se svými třinácti elektrony představuje relativně jednoduchou molekulu, u níž je možné použít vysoce korelované *ab initio* metody a zároveň i zvolit dostatečně velkou bázi atomových orbitalů.

### 1.2 Obecný popis molekulových dikationtů

Molekulové dikationty vznikají odtržením dvou elektronů z příslušné neutrální molekuly. Pro představu uvádím několik typických příkladů dikationtů dvouato-

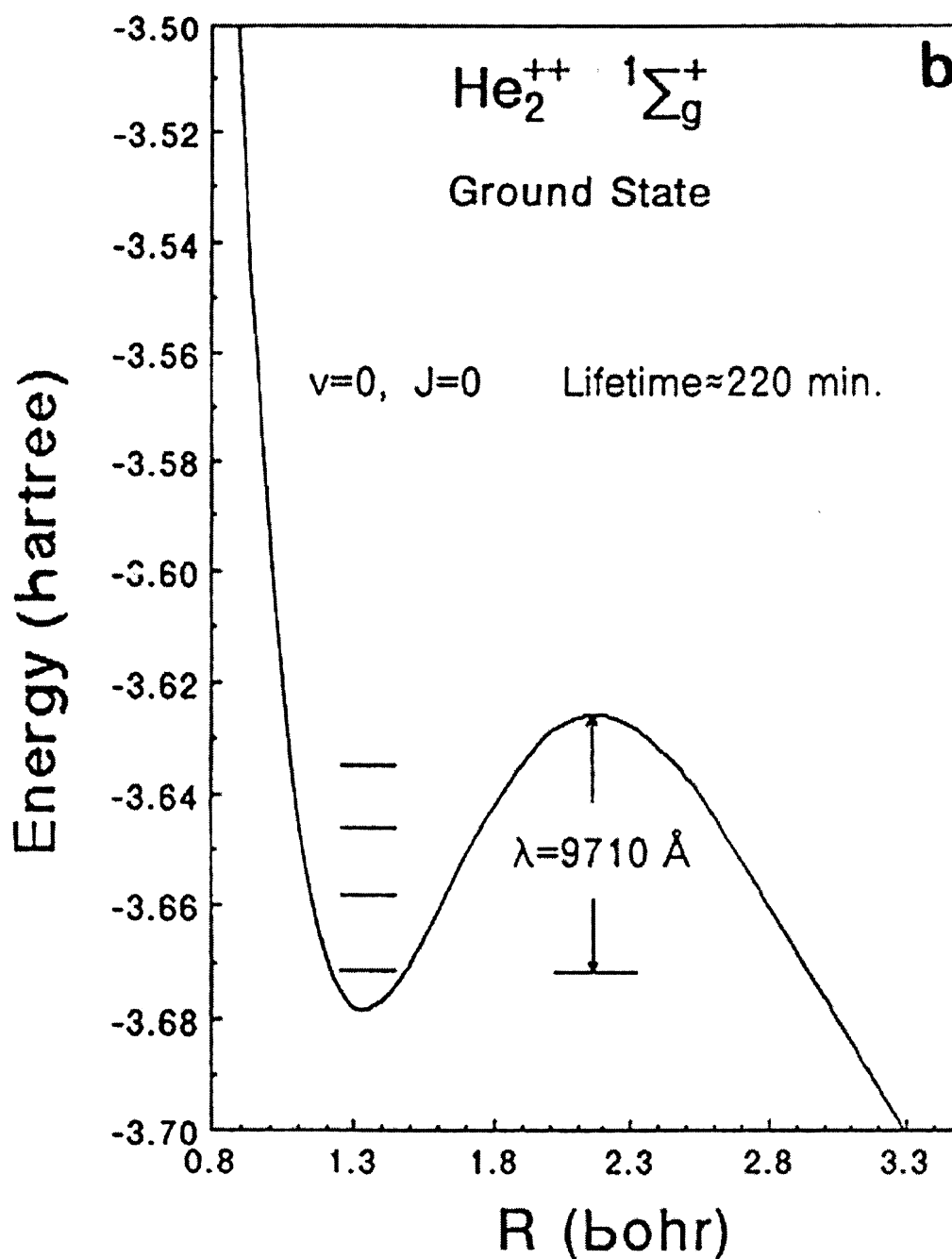
mových molekul:  $\text{He}_2^{2+}$ ,  $\text{CO}^{2+}$ ,  $\text{NO}^{2+}$ ,  $\text{N}_2^{2+}$ ,  $\text{DCI}^{2+}$ , výzkum se však samozřejmě orientuje stejně tak i na dikationty víceatomových molekul, jako jsou  $\text{CF}_2^{2+}$ ,  $\text{CF}_3^{2+}$  a mnoho dalších.

Na rozdíl od roztoku, kde dochází ke stabilizaci interakcemi s rozpouštědlem, se v plynné fázi stávají dikationty vysoce nestabilními částicemi. Původně se mělo za to, že dikationty mají příliš krátké doby života na to, aby mohly být podrobeny jakémukoliv experimentálnímu studiu. Později se ovšem prokázala existence rezonancí, tedy kvazivázaných stavů (neboli jinak řečeno metastabilních stavů), v nichž dikationty přežívají i po nezanedbatelně dlouhou dobu. Doby života se často pohybují řádově od femtosekund v nejvyšších po roky v nejnižších vibračních stavech. Dlouhožijící stavy nás z našeho hlediska až tolik nezajímají, proto termínem rezonance většinou míníme pouze extrémně krátcežijící stavy, jejichž doba života je typicky v rozmezí  $10^{-3}$  s až  $10^{-14}$  s. Dále bývají pod rezonance zahrnovány tzv. stavy nad potenciálovou bariérou vznikající díky odrazu částice nad bariérou. Stejně jako v případě tunelování potenciálovou bariérou jde o kvantový jev, kdy představy klasické mechaniky přestávají platit. Přestože má částice energii vyšší, než odpovídá hodnotě bariéry, existuje nenulová pravděpodobnost jejího výskytu ve stavu v energetickém kontinuu s nenulovou dobou života.

Vůbec poprvé byly molekulové dikationty pozorovány J. J. Thomsonem v roce 1921 [1], a to v hmotnostním spektrometru, avšak teprve Linus Carl Pauling se začal zabývat teoretickým zdůvodněním existence těchto částic. Jako jeden z prvních si všiml (1933), že izolovaná molekula dikationtu  $\text{He}_2^{2+}$  může být stabilní, přesněji kvazistabilní [2] – experimentálně se tato předpověď dočkala svého potvrzení až v roce 1985, a to na základě charge-stripping hmotnostní spektrometrie [3]. Pauling ukázal, že přestože podstatná část křivky potenciální energie odpovídá coulombovské repulzi, v malém rozsahu vzdáleností je repulze dílčích monokationtů překonána přitažlivými vazebnými silami, v důsledku čehož dojde k vzniku molekuly  $\text{He}_2^{2+}$ . Tvar takové křivky připomíná sopku a bývá někdy popisován přívlastkem „vulkanický“. Jak je patrné z obr. 1.1, všechny vibračně-rotační stavy podporované touto PEC leží nad disociační limitou, a proto mají konečnou dobu života a vedou k rozpadu na iontové fragmenty  $\text{He}^+$ . Současně jsou však lokalizovány pod lokálním maximem potenciálu, a tudíž je jejich disociace více či méně bráněná bariérou. Například doba života nejnižšího vibračního stavu ( $v = 0, J = 0$ ) základního stavu  $^1\Sigma_g^+$  dikationtu  $\text{He}_2^{2+}$  činí zhruba 220 min [4].

Dříve se stabilita molekulových dikationtů zdůvodňovala přítomností neuskutečného křížení (angl. avoided crossing) dvou potenciálových křivek o stejné symetrii – klasického vázaného a repulzivního stavu. Jejich vzájemným zkombinováním tak v systému vznikají dva kvazivázané stavy. Toto vysvětlení má však příliš úzkou platnost a v současné době se spíše přikláníme k Paulingovu výkladu.

Co se týče jejich významu a výskytu, molekulové dikationty hrají neopominutelnou roli zejména v chemii a fyzice plazmy. Bylo zjištěno, že až 99 % pozorovatelného vesmíru je tvořeno plazmou, kde se molekulové dikationty vyskytují ve významných koncentracích, např. poměr  $\text{N}_2^{2+}$  a  $\text{N}_2^+$  v dusíkové plazmě je až 1 ku 10 [5]. Zásadní postavení mají zřejmě také jako součást mezihvězdného prachu a v ionosféře. Z hlediska komerčního uplatnění se uvažuje o možnosti využití molekulových dikationtů v excimerových laserech. Vzhledem ke svým vlastnostem by mohly rovněž figurovat



Obr. 1.1. Křivka potenciální energie základního stavu  $1\Sigma_g^+$  molekulového dikationtu  $\text{He}_2^{2+}$  (převzato z práce C.A. Nicolaides [4])

jako důležitá složka raketového paliva. S rostoucími nároky moderních technologií se zvyšuje poptávka po nových účinnějších pohonných hmotách, a proto se vyvíjí nemalé úsilí při hledání potenciálních materiálů bohatých na energii, s důrazem na studium mechanismu uvolňování této energie. Molekulové dikationty jsou v tomto směru velmi perspektivní. Bylo již například prokázáno [4], že základní stav  $\text{He}_2^{2+}$  díky svému metastabilnímu charakteru, nízké hmotnosti, ale současně velkému obsahu energie představuje výjimečně vhodného kandidáta – energie se uvolňuje prostřednictvím vysoce exotermických reakcí s lehkými prvky nebo v průběhu monomolekulárního rozpadu indukovaného laserem. Uvolněná energie při těchto procesech je až 230 – 1000 kcal/mol. Efektivita dosahuje několikrát vyšších hodnot než u obvykle používaných paliv založených na reakci kapalného kyslíku a vodíku.

Podle vzájemného poměru velikostí ionizačních potenciálů (IP) atomů A a B tvořících libovolný dikation  $\text{AB}^{2+}$  pro situaci, kdy  $\text{IP}(\text{A})$  je menší než  $\text{IP}(\text{B})$ , rozlišujeme tři obecné typy molekulových dikationtů [5]:

- kineticky stabilní (též metastabilní)
- termodynamicky stabilní
- čistě repulzivní (disociativní)

Jestliže platí

$$[\text{IP}(\text{A}) + \text{IP}(\text{A}^+)] > [\text{IP}(\text{A}) + \text{IP}(\text{B})],$$

pak se jedná o kineticky stabilní dikation, a  $\text{AB}^{2+}$  se rozpadá na dva kladně nabitě atomy  $\text{A}^+$  a  $\text{B}^+$ , které se okamžitě rozletí opačnými směry od sebe, neboť se elektrostaticky odpuzují. Při fragmentaci dochází současně k uvolnění energie, kterou si atomy odnášejí ve formě kinetické energie – tento jev nazýváme coulombovská exploze.

Pokud je naopak splněna opačná nerovnost

$$[\text{IP}(\text{A}) + \text{IP}(\text{A}^+)] < [\text{IP}(\text{A}) + \text{IP}(\text{B})],$$

pak mluvíme o termodynamicky stabilním molekulovém dikationtu – disociace vede k rozpadu na neutrální atom B a dvojnásobně nabitý atom  $\text{A}^{2+}$ .

Pro čistě repulzivní stavy platí pro ionizační potenciály stejná podmínka jako v prvním případě, rozpad vede k dvěma jednou nabitým iontům – z našeho hlediska jsou pro nás tyto stavy zajímavé hlavně tehdy, pokud se protínají s křivkou kvazistabilního charakteru.

Jak je vidět, na obou stranách bilance ionizačních potenciálů se vyskytuje hodnota  $\text{IP}(\text{A})$  – po jejím odečtení získáme tzv. parametr stability  $\Delta$  definovaný jako rozdíl

$$[\text{IP}(\text{A}^+) - \text{IP}(\text{B})],$$

jenž přímo určuje, o který typ dikationtu půjde. Záporné hodnoty odpovídají stavu, kdy limita křivky potenciální energie pro  $\text{A}^{2+} + \text{B}$  leží níže než pro  $\text{A}^+ + \text{B}^+$ , a molekulový dikation je tak termodynamicky stabilní.

S ohledem na hlavní záměr mojí diplomové práce bych chtěla větší pozornost věnovat problematice rozpadu (disociace/predisociace) molekulových dikationtů, přímo související s dobami života. Je známo hned několik příčin predisociace molekul

(já se však v dalším textu omezím pouze na popis těch, které jsme studovali v našich výpočtech) – rotace molekuly, spin-orbitální a neadiabatická vazba elektronových stavů nebo gyroskopická interakce mezi stavy o stejné multiplicitě, jež je důležitá zejména u lehkých molekul pro vyšší rotační kvantová čísla  $J$ . Tyto efekty se v systému uplatňují současně, navzájem si mohou konkurovat a všechny zároveň mají vliv na celkové doby života rezonancí daných stavů. Proto je otázka určení reálných dob života velice komplexní problém, neboť do hry vstupuje příliš mnoho faktorů. Na druhou stranu, s trochou intuice a na základě některých výpočtů a experimentálních dat je možné v závislosti na konkrétním vzhladu soustavy PEC dané molekuly odhadnout, jaké procesy budou mít dominantní charakter.

Nerotující dvouatomová molekula se může rozpadnout jen tehdy, je-li excitována nad nejvyšší vázanou vibrační hladinu – takový rozpad představuje normální disociaci. V ostatních případech, kdy molekula disociuje z nějakého vnějšího podnětu již v některém ze svých vibračních stavů, aniž by se dostala nad bariéru, hovoříme o tzv. predisociaci. Jedná se o nezářivý proces, protože vnitřní energie molekuly se přemění na kinetickou energii fragmentových iontů, nikoliv na záření. Pro úplnost je vhodné zmínit, že v této diplomové práci nebyly vůbec uvažovány zářivé procesy (absorpce, emise), které rovněž ovlivňují výslednou dobu života. Např. u  $\text{NO}^{2+}$  byla pozorována fluorescence mezi stavy  $X^2\Sigma^+$  a  $B^2\Sigma^+$  ([6] a emisní spektrum s rotačním rozlišením [7]).

Predisociace probíhá vedle jiných třemi níže popsányými způsoby:

- *Tunelový efekt*: Pokud se jedná o izolovanou potenciálovou křivku, pak (tunelovací) doba života dané hladiny závisí především na tom, za jak dlouho částice projde bariérou konečné výšky a šířky tunelovým jevem. Obecně platným trendem je postupné prodlužování tunelovacích dob života s klesajícím vibračním kvantovým číslem daného elektronového stavu. Stejně tak má širší bariéra potenciálu za následek delší doby života. Proniknutí bariérou částice s energií nedostatečnou ke „klasickému“ úniku nad bariérou bylo pozorováno již více než před sto lety při spontánní emisi  $\alpha$  částice z atomového jádra. O vysvětlení tohoto kvantově mechanického efektu se poprvé pokusil Gamow [8] a nezávisle na něm Gurney a Condon [9] ve 20. letech minulého století.

Další dva typy predisociace mají společného jmenovatele – vzájemnou interakci dvou PEC, která ve výsledku vede k disociaci molekulového dikationtu [10]. Tyto dvě potenciálové křivky se mohou či nemusí křížit. V prvním případě hraje klíčovou roli spin-orbitální (SO) vazba (z angl. spin-orbit coupling), v druhém neadiabatická vazba (z angl. non-adiabatic coupling). Obecně lze považovat oba efekty za poruchy, které můžeme vložit dodatečně do celkového hamiltoniánu (např. ve tvaru (2.2)) pro zkvalitnění popisu.

- *Predisociace indukovaná spin-orbitální vazbou*: Spin-orbitální vazba je nejčastější příčinou predisociace. Svůj původ má v interakci dvou stavů o různé symetrii a/nebo o různé multiplicitě. Molekula lokalizovaná na vibrační hladině  $v_1$  daného vázaného či kvazivázaného stavu tak může přímo disociovat prostřednictvím křížení s repulzivním stavem tím, že částice přeskočí na jeho „hladinu“  $v_E$  v energetickém kontinuu.



- *Predisociace indukovaná neadiabatickou vazbou:* Neadiabatická vazba se naopak uplatňuje mezi elektronovými stavy o stejné symetrii a multiplicitě, které se v adiabatickém modelu v souladu s pravidlem nekřížení nesmí křížit. Pokud se v prostoru blíží PEC dvou takových stavů, křivky se sobě vyhnou a v oblasti neuskutečněného křížení je neadiabatická vazba nejsilnější. Slabá neadiabatická vazba tak odpovídá malé a silná neadiabatická vazba velké pravděpodobnosti přeskočení mezi stavy.

## 1.3 Experimentální techniky

Podstatou porozumění chování molekulových dikationtů je pochopení jejich struktury, a to jak geometrické, tak elektronové a vibrační. Dále nás zajímá dynamika a způsoby disociace termodynamicky nestabilních molekulových dikationtů. V neposlední řadě se vyšetřuje jejich reaktivita, například v bimolekulárních reakcích s neutrálními molekulami a s mnoha dalšími species. I zde narážíme na výsadní postavení dikationtů – ion-molekulární procesy patří mezi nejrychlejší známé v chemii. Cílem je rozpoznat reakční mechanismy tak, aby byly v souladu jak s experimentálně naměřenými daty, tak s teoretickými výpočty hyperploch potenciální energie (PES, potential energy surface).

Nejprve se věnujme tomu, jaké jsou možnosti vzniku molekulových dikationtů. Nejjednodušeji lze molekulové dikationty v plynné fázi připravit elektronovou ionizací (1.1, 1.2) nebo dvojnásobnou fotoionizací (1.3).



Zabývejme se obecným molekulovým dikationtem  $\text{AB}^{2+}$ , tvořeným atomy A a B.

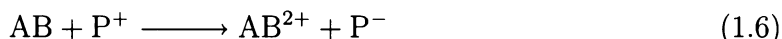
Elektronová ionizace (EI, electron ionization, schéma (1.4) [11]) fungovala po mnohá desetiletí jako univerzální způsob generace molekulových dikationtů menších rozměrů, a to buď mechanismem vyražení dvou elektronů z neutrální molekuly (rovnice (1.1)) nebo jednoho elektronu přímo z monokationtu (rovnice (1.2)). Někdy bývá EI označována termínem ionizace nárazem elektronů (electron impact ionisation) – jde však pouze o ovlivnění elektromagnetických polí molekuly a elektronu prolétávajícího kolem ní, díky čemuž dochází k uvolnění valenčních elektronů z molekuly, nikoliv ke skutečnému fyzickému kontaktu těchto částic.



U fotoionizace (PI, photoionization, schéma (1.5) [11]) se zpravidla dosahuje jen nízkých výtěžků, neboť v souladu se zachováním Franckova-Condonova výběrového pravidla skončí částice po excitaci na vysoké vibrační hladině, a fotoionizace vede k okamžité disociaci.



Při technice využívající přenos náboje (DCT, double charge transfer, schéma (1.6) [11]) je zvolená neutrální molekula vystavena ostřelování/bombardování monokationty  $P^+$  (kde  $P^+ = H^+$  atd.) s energií několika kiloelektronvoltů; současně se sleduje vzniklý anion  $P^-$ . Pro některé atomy je přechod  $P^+ \rightarrow P^-$  dobře prostudovaný, tudíž nám DCT podává informace o různých elektronově excitovaných stavech dikationtu  $AB^{2+}$ . Nevýhodou je však fakt, že DCT je nepřímou metodou a samotné dikationty tedy nejsou detekovány.



Další možností je získat dikationty  $AB^{2+}$  uvolněním elektronu z monokationtu  $AB^+$ , kterému byla dodána vysoká translační energie (několik keV) (CS, charge stripping, schéma (1.7) [11]). Monokation se následně nechá srážet s terčovým plynem, což vede ihned ke vzniku  $AB^{2+}$ .



Novější a zatím nepříliš používaná technika, ionizace elektrosprejem (ESI, electrospray ionization, schéma (1.8) [11]) je založena na coulombovské explozi vyvolané aplikací vysokého napětí na roztok molekulového dikationtu. Postupným vypařováním rozpouštědla dochází ke zvyšování hustoty povrchového náboje kapek roztoku až na kritickou hodnotu, při níž se nabitá kapka rozpadne na řadu menších nabitých kapek. Tento proces se opakuje několikrát do chvíle, kdy jsou již kapky natolik malé, že dojde k vyloučení jednotlivých částic  $AB^{2+}$  v plynné fázi (ion evaporation).



Přestože my se soustředíme pouze na teoretické studium vlastností pomocí kvantově chemických ab initio výpočtů, chtěla bych se zde alespoň stručně zmínit, jakými technikami se dnes provádí výzkum na experimentální úrovni.

Určení struktury a dynamiky je úzce spjato se spektroskopií s vysokým rozlišením, což představuje naměření spektra molekulového dikationtu v plynné fázi s rotační strukturou. V současné době jsou naměřena spektra jen pro několik málo systémů – pouze pro tři molekulové dikationty je známo rotačně rozlišené spektrum: v roce 1958 bylo získáno spektrum  $N_2^{2+}$  [12], v roce 1987 se totéž podařilo pro  $NO^{2+}$  [7, 13], v roce 1998 pro  $DCl^{2+}$  [14]. (Pro termodynamicky stabilní molekulové dikationty taková spektra zatím nemáme k dispozici a očekává se, že ani brzy mít nebudeme.) Časové rozestupy mezi uvedenými daty jasně vypovídají o tom, o jak náročný úkol se jedná. Důvody můžeme hledat v extrémní chemické reaktivitě a nestálosti dikationtů. Typické hustoty, které lze generovat v laboratorních podmínkách, se pohybují v řádech  $10^2 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Pro účely měření je možné použít pouze velice nízkých koncentrací, neboť molekulové dikationty existují ve většině prostředí jen po omezeně krátký čas, z toho důvodu, že ochotně rekombinují s elektrony nebo vlivem slabých elektrických polí narážejí na stěny nádoby. Proto je jasné, že metoda musí dosahovat vysoké detekční citlivosti.

Vibrační spektroskopie zahrnuje spoustu metod osvětlujících vibrační strukturu molekulových dikationtů. Mezi ně řadíme i Augerovu spektroskopii, která nám podává informaci o elektronových stavech, navíc u malých molekul i o vibrační struktuře.

Koincidenční techniky jsou neocenitelným nástrojem pro současnou detekci obou fragmentových iontů rezultujících z jednoho disociačního procesu, což není možné například u klasické hmotnostní spektrometrie. S využitím zákonů zachování hybnosti (fragmentové ionty se, díky repulzi, budou pohybovat po drahách svírajících spolu úhel  $180^\circ$ ) lze vypočítat průměrnou uvolněnou kinetickou energii a další charakteristiky. Často se uplatňujícím prvkem je použití elektronové ionizace jako zdroje dikationtů a TOF (time of flight) detektoru, jenž analyzuje ionty na základě závislosti doby průletu na jejich hodnotě  $m/z$  (poměr jejich hmotnosti ku náboji). Existuje celá řada variant, mezi něž patří PIPICO (Photo-Ion-PhotoIon COincidence), PIFCO (PhotoIon-photon of Fluorescence COincidence), tedy detekce fotonu fluorescence emitovaného z excitovaného stavu molekulového dikationtu po absorpci kvanta  $h\nu$  či po elektronové ionizaci, nebo TPEsCO (Threshold PhotoElectrons in COincidence). Za zmínku stojí některé z aplikací. V roce 1985 vyšetřovali Curtis a Eland [15] vznik disociativních stavů současnou detekcí fragmentových iontů u malých molekul ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{O}_2$ ) metodou PIPICO – velkým přínosem bylo zjištění průměrných hodnot uvolněné kinetické energie při těchto rozpadech. TPEsCO (King a kolektiv, 1994 [16, 17]) využívá faktu, že elektrony s kinetickou energií blízkou nule mohou být detekovány s rozlišením až 10 meV.

První rotačně rozlišené spektrum molekulového dikationtu s využitím emisní spektroskopie, jak již bylo výše napsáno, se podařilo naměřit pro  $\text{N}_2^+$  (Carroll, 1958). Podstata metody spočívá v generaci molekulových iontů výbojem v plynu (v plazmě) následované srážkami a reakcemi iontů, elektronů a neutrálních částic, které vedou k širokému spektru částic v mnoha různých stavech. Některé z nich emitují fluorescenční záření a přechází do nižších stavů – detekcí tohoto záření můžeme odhalit dosud nepozorovaná rotačně rozlišená spektra.

Ráda bych ve zkratce pojednala o spektroskopii v iontovém svazku (ion-beam spectroscopy). Tato spektroskopie se výrazně liší od konvenčních technik, dosahuje vysoké citlivosti a její velkou výhodou je možnost podrobit studiu (určit doby života, přesné kinetické energie fragmentů) pouze zvolený dikation (pomocí kritéria  $m/z$ ). Musíme však vzít v úvahu, že geometrie experimentálního uspořádání klade určité limity na doby života, jež lze přístrojem zaznamenat. Podmínkou je, aby částice přežila po dobu, než dorazí do prostoru, kde dochází k interakci s laserem (tj. alespoň mikrosekundu), na druhou stranu vzniklá částice se musí rozpadnout ještě v tomto prostoru. To znamená, že vzniklá částice musí mít dobu života menší než  $10^{-5}$  s [18], aby byla experimentálně dostupná. Molekulové dikationty jsou vytvořeny elektronovou ionizací v iontovém zdroji, následně jsou vypuzeny elektrodami do vysokého vakua, v němž jsou minimalizovány srážkové procesy a můžeme tak sledovat samovolný rozpad dikationtů. Všechny ionty jsou soustředěny do svazku a průchodem magnetickým polem se vyselektuje molekulový dikation, který chceme sledovat. Zavedením elektromagnetického záření kolineárního se svazkem pak indukujeme spektroskopické přechody, jež převádí populaci z dlouho do krátcežijících stavů – tím se zvýší četnost fragmentace. Fragmentové ionty jsou nejprve rozděleny elektrostatickým analyzátozem, posléze detekovány elektronovým násobičem. První aplikací spektroskopie v iontovém svazku pro studium molekulových dikationtů bylo sledování  $\text{N}_2^+$  Cosbym *et al.* v roce 1983 [19].

Na závěr je na místě uvést stručný přehled dosažených experimentálních úspěchů

týkajících se molekulového dikationtu  $\text{NO}^{2+}$ . Tento molekulový dikation je předmětem zájmu již 20 – 25 let, což je dáno především díky jeho (minimálně) třem opticky aktivním stavům  $X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+$  a  $A^2\Pi$ , které byly experimentálně studovány v následujících pracích.

V 90. letech minulého století (1986 [6] a 1988 [20]) prokázal Besnard metodou PIFCO, že stav  $B^2\Sigma^+$  molekulového dikationtu  $\text{NO}^{2+}$  je kvazivázaný, čímž vyvrátil předchozí představy o repulzivním charakteru stavu. Navíc se mu podařilo zaznamenat emisi fotonů (o vlnové délce 650 – 900 nm) přiřazenou přechodu  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ . V roce 1987, jak již bylo výše zmíněno, byl naměřen rotačně rozlišený optický pás, jenž náleží přechodu  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  (0,0) [7, 13].

Dawber *et al.* (1994, [17]) popsal vibrační hladiny těchto tří stavů (17 pro  $X^2\Sigma^+$ , 4 pro  $B^2\Sigma^+$  a 7 pro  $A^2\Pi$ ) technikou TPESCO, následně určil hodnoty vibrační harmonické frekvence a anharmonicity a srovnal je s *ab initio* výpočty Petterssona [21]. Pettersson *et al.* použil pro tento systém Augerovu spektroskopii [22] a spektroskopii fotofragmentace [21]. Pomocí DFKER (Doppler-free kinetic energy release) spektroskopie dokázal Edvardsson [23] (1996) identifikovat kvazivázaný kvartetní elektronový stav ( $2^4\Pi$ ) a prostudovat jeho vibrační strukturu, stejně jako u stavu  $C^2\Sigma^+$ .

Mezi nejnovější experimenty patří naměření DCT spektra (Furuhashi, 2003 [24]) s vibračním rozlišením, na základě něhož byly zjištěny experimentální hodnoty rovnovážných mezijaderných vzdáleností  $X^2\Sigma^+$  a  $A^2\Pi$  a vertikální excitační energie některých dubletních stavů. Ve stejném roce bylo použitím nové techniky TOF-PEPECO získáno kompletní spektrum dvojnásobné fotoionizace oxidu dusnatého NO (Eland [25]) obsahující vibračně rozlišené píky pro nejnižší tři elektronové stavy dikationtu.

# Kapitola 2

## TEORETICKÝ APARÁT

### 2.1 Základní pojmy

Posledních několik desetiletí se vyvíjí veliké úsilí na poli teoretických výpočtů se záměrem získat výsledky, které by potvrdzovaly existující experimentální hodnoty, nebo dokonce s cílem poskytnout zcela nové informace v oblastech, do nichž se experimentátorům zatím nepodařilo proniknout. Molekulové dikationy tak pro teoretika představují v tomto pohledu přitažlivou tematiku, neboť obecně vzato, úspěšných a dostupných experimentů stále není příliš mnoho.

V současné době výpočty dosahují vysoké přesnosti – důvodem jsou kvalitní a propracované *ab initio* metody, které řeší problém „od počátku“, tj. bez aproximací, zanedbání vícenásobných integrálů a zakomponování různých semiempirických a empirických příspěvků. Pro malé systémy, jakým je i molekulový dikation  $\text{NO}^{2+}$  se svými třinácti elektrony, si můžeme z hlediska výpočetní náročnosti dovolit jít daleko za hranice Hartreeho-Fockovy metody (HF) a použít metody zahrnující korelační a další efekty. Vzhledem k jeho metastabilní povaze je totiž bezpodmínečně nutné provádět výpočty pomocí multireferenčních technik – pro smysluplný popis navzájem se křížících PEC a např. v oblastech velkých mezijaderných vzdáleností by totiž jednoduchá monoreferenční varianta nepostačovala.

Základním úkolem je vyřešit bezčasovou Schrödingerovu rovnici pro stacionární stavy molekulového dikationu  $\text{AB}^{2+}$ :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

kde  $\mathbf{r}$  reprezentuje polohové vektory elektronů a  $\mathbf{R}$  polohové vektory jader; obvykle jsou vztaheny k těžišti systému. Nejde tedy o nic jiného než najít vlastní vlnové funkce  $\Psi$  a vlastní hodnoty  $E$  nerelativistického hamiltoniánu  $\hat{H}$ :

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{13} \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^2 \frac{1}{M_A} \Delta_A + \quad (2.2) \\ & + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^{13} \sum_{A=1}^2 \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}, \end{aligned}$$

který obsahuje následující členy (bráno zleva): operátory kinetické energie elektronů a jader a operátory potenciální energie zahrnující interakci typu elektron-elektron (indexy  $i, j$ ), elektron-jádro a interakci jádro-jádro (indexy  $A$  a  $B$ ). Pro úplnost  $m_e$  je hmotnost elektronu,  $M_A$  a  $Z_A$  je hmotnost a náboj jádra  $A$  a  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua. Vzhledem k tomu, že jádra jsou mnohonásobně těžší než elektrony (zhruba o tři řády), jejich pohyb je oproti elektronům pomalý a ve velmi dobrém přiblížení můžeme pohlížet na molekulu jako na systém elektronů pohybujících se v poli jader s fixovanými souřadnicemi. Tato aproximace se jmenuje Bornova-Oppenheimerova (BOA) a pro kvantovou chemii má zásadní význam. Díky ní zavedeme elektronový hamiltonián  $\hat{H}_{el} = \hat{H} - \hat{T}_N$  (druhý člen v rovnici (2.2) zcela zanedbáme, pátý člen je pro danou polohu jader konstantou) a opakovaným řešením charakteristické úlohy tohoto operátoru s parametrem  $\mathbf{R}$ :

$$\hat{H}_{el}\varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k^{el}(\mathbf{R})\varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.3)$$

dostaneme závislosti energie  $E_k^{el}(\mathbf{R})$  na mezijaderné vzdálenosti (označme ji  $R_{AB}$ ), kde index  $k$  označuje jednotlivé elektronové stavy. Jinými slovy tak spočítáme křivky potenciální energie.

Jelikož je  $\hat{H}_{el}$  hermitovský operátor, tvoří jeho vlastní funkce úplný systém a libovolnou funkci, tedy i původní celkovou  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  můžeme rozvinout do báze vlastních ortogonálních elektronových funkcí:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_k \xi_k(\mathbf{R})\varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.4)$$

kde rozvojové koeficienty  $\xi_k(\mathbf{R})$ , jak se posléze ukáže, jsou funkce popisující polohy jader. Nyní dosadíme (2.4) do přesné Schrödingerovy rovnice (2.1), vynásobíme zleva komplexně sdruženou funkcí  $\varphi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  a zintegrujeme přes všechny elektronové souřadnice. Po dalších úpravách získáme konečnou podobu Schrödingerovy rovnice ve tvaru

$$\left[ \hat{T}_N + E_k^{el}(\mathbf{R}) - E \right] \xi_k(\mathbf{R}) = \sum_l \hat{B}_{kl}\xi_l(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

$$\hat{B}_{kl} = \hbar^2 \sum_A \frac{1}{M_A} \left[ \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_{R_A} | \varphi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \nabla_{R_A} + \frac{1}{2} \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_{R_A}^2 | \varphi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \right]. \quad (2.6)$$

Operátor  $\hat{B}_{kl}$  vyjadřuje vazbu mezi elektronovým a jaderným pohybem. V rámci BOA zanedbáme všechny prvky této matice, tudíž z matice  $\hat{B}_{kl}$  se stane nulová matice. V souladu s pravidlem nekřížení (non-crossing rule, Neumann & Wigner) se dvě potenciálové křivky odpovídající stavům o téže symetrii nesmí protínat – to splňují i adiabatické PEC, které byly počítány v této diplomové práci.

Jedním z nejdůležitějších faktorů, ovlivňujících celkovou kvalitu a přesnost dosažených výsledků, je volba velikosti a typu báze atomových orbitalů. Jak ukázal

Bennett *et al.* na případě stavu  $A^2\Pi$  molekulového dikationtu  $\text{NO}^{2+}$  [18, 26], velikost báze má společně se zvolenou výpočetní metodou bezprostřední dopad na výšku a šířku potenciálové bariéry, a tím nepřímou i na doby života. Se zlepšující se úrovní výpočtu se oba parametry zvyšují, naopak výpočet v malé bázi vede k plošší PEC s mělkou jámou. Báze je tedy vhodný výběr sady (zpravidla) gaussovských funkcí obecného tvaru (ve sférických souřadnicích)

$$\chi_{A,\zeta,n,l,m}(\mathbf{r}) = N(\zeta, n)(\mathbf{R}_A - \mathbf{r})^{n-1} e^{-\zeta(\mathbf{R}_A - \mathbf{r})^2} Y_{l,m}(\theta_A, \phi_A), \quad (2.7)$$

kde  $N$  je normalizační faktor,  $n$ ,  $l$ ,  $m$  hlavní, vedlejší a magnetické kvantové číslo,  $Y_{l,m}(\theta_A, \phi_A)$  je kulová funkce a koeficient  $\zeta$  je klíčový zejména pro název příslušné báze. Gaussovské funkce (angl. gaussian type orbitals, GTO) jsou relativně dobrým přiblížením ke skutečným jednoelektronovým atomárním vlnovým funkcím (obzvláště, pokud sestrojíme jejich lineární kombinace s konstantními koeficienty (tzv. kontrahované funkce)). Téměř výhradně se používá metoda MO-LCAO (z angl. Molecular Orbital with a Linear Combination of Atomic Orbitals), při níž se molekulové orbitaly  $\phi_i$  (MO) vyjádří jako lineární kombinace atomových orbitalů  $\chi_\mu$  (AO)

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (2.8)$$

kde  $c_{\mu i}$  jsou rozvojové koeficienty, které je třeba v následujících metodách variačně optimalizovat. V praxi není možné vzít úplný nekonečný systém funkcí – rozvoj je tak tvořen určitým konečným počtem AO na jednotlivých jádrech, což je přímá aplikace Rydbergova-Ritzova variačního principu.

Téměř všechny výpočty na molekulovém dikationtu  $\text{NO}^{2+}$  byly provedeny v bázi cc-pV6Z (z angl. correlated-consistent polarized valence sextuple zeta basis set, Dunning [27]), tedy v korelované bázi obsahující difúzní (s malou hodnotou exponentu  $\zeta$  pro správný popis excitovaných stavů) a polarizační funkce (s vyšším angulárním momentem, než má nejvýše obsazený atomový orbital) pro reálnější popis systému. Pro představu velikosti báze může sloužit fakt, že jsou v ní přítomné  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -,  $g$ -,  $h$ - až  $i$ - funkce.

Než přistoupím k popisu vlastních metod, chtěla bych se zmínit o symetrii systému  $\text{NO}^{2+}$ . Jakožto heteronukleární dvouatomová molekula náleží  $\text{NO}^{2+}$  nekonečné bodové grupě  $C_{\infty v}$ . Výpočet však vyžaduje Abelovu bodovou grupu symetrie, proto je třeba zvolit konečnou podgrupu  $C_{2v}$ .

Všechny výpočty v následujících třech podkapitolách, tedy jmenovitě křivky potenciální energie, spin-orbitální interakce a nediabatická vazba, byly provedeny pomocí příslušných metod v MOLPRU (verze 2002.6), což je kompletní systém *ab initio* programů pro výpočty elektronové struktury molekul, navržený dvěma hlavními autory H.-J. Wernerem a P. J. Knowlesem a obsahující příspěvky od velkého počtu dalších autorů [28]. Na rozdíl od ostatních podobných kvantově chemických sad programů se klade maximální důraz na přesnost výpočtů, a to mimo jiné i prostřednictvím ošetření problému statické a dynamické elektronové korelace.

V jednoduché HF aproximaci (vysvětleno dále) se v důsledku zanedbání okamžitých repulzí elektronů a nezahrnutí korelace mezi pohyby elektronů dopouštíme tzv. korelační chyby, jejíž mírou je korelační energie. Obvykle dosahuje velikosti 1 až 2 %

celkové energie, to je však bohužel velmi mnoho ve srovnání se změnami energie, k nimž dochází např. v průběhu chemických reakcí. Definice [29] říká, že korelační energie je rozdíl mezi přesnou nerelativistickou energií  $E_{exact}$  a energií HF limity  $E_{HFL}$  (energie spočítaná metodou HF extrapolovaná na nekonečnou bázi):

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HFL} . \quad (2.9)$$

Protože HF metoda dává horní odhad k přesné energii, má korelační energie záporné znaménko, a skutečná energie tak bude vždy nižší než  $E_{HFL}$ . Vznik korelační chyby je zapříčiněn zanedbáním statické a dynamické korelace elektronů. Pro popis statické korelace je třeba do celkové vlnové funkce zahrnout konfigurace, které spolu interagují – tedy čím flexibilnější je vlnová funkce (jinak řečeno, čím více parametrů optimalizujeme), tím je výpočet přesnější. Dynamická korelace elektronů v sobě skrývá ostatní efekty spjaté zejména s vlastním pohybem elektronů. Tento zdroj korelační chyby souvisí s povahou jednotlivých stavů – energie různých stavů obsahují totiž různý podíl korelační energie.

## 2.2 Křivky potenciální energie

*Ab initio* křivky potenciální energie byly počítány pomocí tříkrokového postupu. Vycházíme z metody ROHF-SCF (Restricted Open Shell Hartree-Fock – Self-Consistent Field), poté následuje, jako předstupeň dalšího kroku, výpočet metodou CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) a jako poslední se provádí icMRCI neboli multireferenční konfigurační interakce s vnitřní kontrakcí (z angl. internally contracted MultiReference Configuration Interaction [30, 31]), jejímž výstupem jsou výsledné energie a spin-orbitální interakce.

### 2.2.1 Metoda ROHF-SCF

Základem Hartreeho-Fockových rovnic (HFR) jsou dvě důležitá zjednodušení – vlnová funkce je dána ve tvaru jediného Slaterova determinantu (SD); každý elektron je tak popsán svou vlastní jednoelektronovou funkcí (spinorbitalem), což odpovídá modelu nezávislých částic, v kterém se elektrony pohybují nezávisle na ostatních v potenciálním poli zahrnujícím zprůměrované interakce všech ostatních částic. Protože se jedná o variační metodu, spočívá řešení v iterativním hledání celkové  $N$ -elektronové energie systému jako minima funkcionálu energie. Pokud vezmeme v úvahu fakt, že prostorový orbital může být obsazen nejvýše dvěma elektrony, jejichž prostorové části vlnových funkcí lze považovat za shodné, a elektrony se tak liší jen svým spinem, původní rovnice se výrazně zjednoduší. To je právě podstatou RHF metody (restricted HF), jež se hodí pro molekuly se sudým počtem elektronů, tedy pro konfigurace uzavřených slupek. V našem případě (molekulový dikation  $\text{NO}^{2+}$  má 13 elektronů) musíme uvažovat i přítomnost jednou obsazených orbitalů, s kterými je zacházeno jako v původních HFR – restrikce je proto částečná a metoda se nazývá ROHF.



### 2.2.2 Metoda CASSCF

Dále nastupují post-HF metody využívající získané hodnoty z ROHF k určení přesnějších výsledků, obsahujících v sobě i korelační energii. Nejprve proběhne výpočet na úrovni CASSCF, což je speciální a velmi efektivní varianta metody MCSCF (MultiConfiguration-Self-Consistent Field) [32]. V této metodě zahrneme do celkové vlnové funkce všechny možné SD pro  $N$  elektronů v předem určeném počtu orbitalů; nebo lépe Slaterovy determinanty nahradíme spinově adaptovanými funkcemi (CSF, Configuration State Function). Ty vznikají sestavením lineárních kombinací několika SD o vhodné symetrii zvolených tak, aby CSF byly vlastními funkcemi některých významných operátorů momentů hybnosti, především operátoru čtverce celkového elektronového spinu  $\hat{S}^2$  a operátoru jeho projekce do osy  $z$   $\hat{S}_z$ . Díky symetrii se pak značně zjednoduší výpočet. Jedná se opět o metodu variační: v prvním kroku se variují a fixují rozvojové koeficienty charakterizující příspěvky jednotlivých CSF do celkové vlnové funkce, v druhém kroku se optimalizují koeficienty v MO-LCAO rozvoji – oba kroky opakujeme až do splnění kritéria konvergence. Nabízí se otázka, jak vybrat a poznat důležité konfigurace a zároveň zajistit, aby výpočet nepřesáhl současné výpočetní možnosti. Odpovědí je právě metoda CASSCF, která rozděluje orbitály do tří skupin:

- vnitřní (core) orbitály, jejichž koeficienty většinou ponecháváme fixované a v průběhu výpočtu se již neoptimalizují
- valenční (aktivní) orbitály, z nichž některé jsou obsazené a neplatí pro ně žádná restrikce ohledně počtu elektronů
- sekundární (externí) orbitály, což jsou neobsazené orbitály

Poněvadž přísně vzato existuje nekonečný počet konfigurací pro daný systém, omezíme se na možné excitace pouze v rámci určitého prostoru, a dospějeme tak ke konečnému počtu příspěvků. My jsme ve všech našich výpočtech do aktivního prostoru zahrnuli všechny elektrony (AE, All Electrons), tedy žádné orbitály jsme nenechali „zamrzlé“. Na jedné straně se tak prodloužil výpočetní čas, na straně druhé jsou naše hodnoty o to přesnější. Pro  $\text{NO}^{2+}$  aktivní prostor sestával z 10 orbitalů ( $1\sigma - 6\sigma, 1\pi$  a  $2\pi$ ), externí prostor byl tvořen celkem 270 orbitály a počet konfiguračních stavových funkcí se pohyboval u různých výpočtů mezi 2000 až 4000.

Obvykle se provádí jednostavové výpočty (Single-State, 1-S), kdy se zadání výpočtu týká pouze jednoho konkrétního elektronového stavu. Ty jsou samy o sobě přesnější a hodí se lépe jako vstupní data pro následné určení spektroskopických konstant a tunelovacích dob života. Avšak vzhledem k tomu, že jsme se zajímali i o excitované stavy, vycházeli jsme ze stavově zprůměrovaných (State-Averaged, S-A) výpočtů CASSCF. Hledané stavy jsme rozdělili podle jejich multiplicity do tří skupin (dublety, kvartety, sextety), čímž se celý problém rozpadl na tři dílčí úlohy. Stavy v rámci jedné multiplicity měly stejnou váhu. Navíc výsledné, jakoby zprůměrované orbitály se ukazují být vhodnější pro porovnání excitačních energií než jednostavové výpočty.

### 2.2.3 Metoda icMRCI

Zatímco CASSCF postačuje pouze pro popis statické korelace, techniky konfigurační interakce (CI) umožňují zohlednit i tzv. dynamickou korelaci. Vlnové funkce CASSCF proto slouží jako vlnové funkce nultého řádu pro následné MRCI výpočty. Ve srovnání s mnoha dalšími metodami, založenými na jediném referenčním stavu, poskytuje MRCI kvalitnější a přesnější popis PEC a molekulových vlastností.

U jednoduché monoreferenční CI je celková funkce dána rozvojem v bázi SD (nebo v bázi CSF), neboť i SD tvoří úplný systém vlastních funkcí hamiltoniánu. Jde tedy o lineární kombinaci zahrnující samotný referenční stav  $\Phi_0$  a všechny možné excitované konfigurace tohoto stavu (mono –  $\Phi_i^a$ , bi –  $\Phi_{ij}^{ab}$  atd.) [33]:

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots, \quad (2.10)$$

kde indexy  $i, j$  označují, které spinorbitaly referenčního stavu jsou excitovány, a indexy  $a, b$  náleží virtuálním spinorbitalům, do nichž jsou elektrony excitovány. Rozvojové koeficienty  $C_0, C_i^a, C_{ij}^{ab}$  se určují variačním způsobem v sekulárním problému, zatímco koeficienty z MO-LCAO rozvoje se již neoptimalizují (jsou použity hodnoty optimalizované v CASSCF). Pokud bychom uvažovali v rozvoji všechny možné konfigurace, jednalo by se o FCI (Full CI – metoda úplné konfigurační interakce). Výsledkem by bylo zcela přesné řešení, výpočetně je však tento postup proveditelný pouze pro velmi malé molekuly. Proto je třeba do rozvoje vybrat nejdůležitější konfigurace – vzhledem k malému příspěvku monoexcitací a velkému příspěvku biexcitací (a relativně i tetraexcitací) ke korelační energii se jako velmi výhodná ukazuje varianta CI-SD (kde S je z angl. Single, D Double-excitation). Příspěvek od tetraexcitací  $\Delta E_Q$  lze do konečného výsledku zahrnout až posléze, a to pomocí Langhoffovy-Davidsonovy korekce [34]

$$\Delta E_Q = (1 - C_0^2) \Delta E_D, \quad (2.11)$$

kde  $\Delta E_D$  je příspěvek ke korelační energii od biexcitací. Metoda má pak zkratku CI-SD+Q – hlavní jejím přínosem je, že pro malé molekuly alespoň přibližně vyhovuje požadavku „size-consistency“ (správné závislosti na počtu elektronů), což u ostatních technik CI (s výjimkou FCI) splněno není.

MRCI-SD se od monoreferenční CI liší tím, že místo jedné referenční funkce používá celou sadu referencí (v našem případě je jejich počet roven počtu konfigurací v CASSCF vlnové funkci) a výrazně tak rozšiřuje možnosti využití metody i pro excitované stavy:

$$\Psi = \sum_I C^I \Psi_I + \sum_S \sum_a C_a^S \Psi_S^a + \sum_P \sum_{ab} C_{ab}^P \Psi_P^{ab}, \quad (2.12)$$

kde  $a, b$  opět reprezentují externí orbitaly neobsazené v referenčních konfiguracích,  $S$ , resp.  $P$  představují sumaci přes všechny stavy s  $(N - 1)$ , resp.  $(N - 2)$  vnitřní elektronovou vakancí a  $\Psi_I, \Psi_S^a, \Psi_P^{ab}$  jsou vnitřní, jednou externí a dvojnásobně externí konfigurace [30]. Na malých molekulách bylo demonstrováno, že MRCI vlnová funkce obsahující všechny jednou a dvakrát excitované konfigurace vzhledem

k CASSCF referenčním funkcím poskytují výsledky, které jsou blízké FCI hodnotám. Hlavním omezujícím faktorem použitelnosti standardních MRCI metod se stává jejich výpočetní náročnost, která se rapidně zvyšuje s počtem referenčních konfigurací. Bohužel je obtížné dopředu předpovědět, jaké konfigurace budou pro daný systém dominantní, a proto je záhodno zahrnout do celkové vlnové funkce opravdu všechny mono- a biexcitace referenčních funkcí. Numericky se daří takový výpočet řešit pro malý počet referenčních funkcí pomocí metody přímé CI (Direct CI), kdy se v každé iteraci počítá pouze součin  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{C}$  ( $\mathbf{H}$  je matice hamiltoniánu,  $\mathbf{C}$  je zkusmý vektor rozvojových koeficientů), čímž se vyhneme uchovávání a transformace celé matice hamiltoniánu. Stejně jako u monoreferenční metody, ani MRCI hodnoty nevykazují správnou závislost na velikosti systému – proto zde můžeme zavést tzv. zobecněnou Davidsonovou korekci [35]:

$$\Delta E = \left( 1 - \sum_I (C^I)^2 \right) \Delta E_{corr}, \quad (2.13)$$

kde  $\Delta E_{corr}$  je příspěvek ke korelační energii od monoexcitací a biexcitací v metodě MRCI. V dalším textu pak zahrnutí této korekce bude značeno icMRCI+Q.

Ve snaze zredukovat počet variačních parametrů a ušetřit tak počítačový čas byla navržena vnitřně kontrahovaná MRCI (internally contracted Multiconfiguration-Reference Configuration Interaction method) [30], tedy přibližná metoda v rámci CI, kde vzniklou chybu kompenzuje výpočetní rychlost a možnost rozšíření referenčního prostoru. Výsledné hodnoty energií se od hodnot z nekontrahované MRCI odchyľují většinou méně než o 1 mH. Podstata icMRCI je založena na vnitřní kontrakci, kdy konfigurace s dvěma elektrony v externím orbitálním prostoru (dále jen  $N - 2$  elektronové stavy) jsou generovány působením dvojnásobných/dvoučásticových excitačních operátorů (z angl. pair excitation operators) na referenční vlnovou funkci jako celek. To umožňuje konstruovat lineární kombinace konfigurací  $\Psi_P^{ab}$  s různými vnitřními stavy  $P$ . Výhoda icMRCI spočívá především v tom, že počet kontrahovaných vnitřních stavů je zcela nezávislý na počtu referenčních konfigurací (na rozdíl od nekontrahované MRCI). Konkrétně, jestliže ve výpočtu korelujeme  $m$  orbitalů, pak počet těchto stavů bude maximálně  $m^2$ . Kontrahované konfigurace však mají drobnou vadu, a to sice obecně vzato nesplňují podmínku ortogonality – ortogonalizace však není obtížná pro relativně malý počet kontrahovaných  $N - 2$  elektronových funkcí, byla by ale problematická pro velké množství vnitřních konfigurací ( $N$  elektronové stavy) nebo konfigurací s jedním elektronem v externím prostoru ( $N - 1$  elektronové stavy). Za  $N$  elektronové stavy a  $N - 1$  elektronové stavy proto vezmeme standardní nekontrahované ortogonální spinové vlastní funkce. Tento postup umožňuje použít více než 3000 referenčních konfigurací a velké báze AO.

## 2.3 Spin-orbitální interakce

Spin-orbitální interakce patří mezi nejdůležitější a nejčastěji pozorované efekty mající za následek jemnou strukturu molekulových spekter. Vedle predisociace indukované SO vazbou hraje tato interakce významnou roli např. v chemických reakcích v základních elektronových stavech – může totiž vyvolat přechod mezi různými

PES nebo ovlivnit tvar jediné PES. Dominantního charakteru nabývá u těžkých atomů, její vliv je však patrný již u lehkých molekul obsahujících atomy z první řady periodické soustavy prvků. Přesto nebývaly a nebývají tyto slabé interakce brány často do úvahy (hamiltonián v základním tvaru (2.2) nezahrnuje operátor SO vazby), neboť svou velikostí se pohybují relativně v nízkých energiích (typicky v řádu jednotek až stovek, výjimečně tisíců  $\text{cm}^{-1}$ ). Ve srovnání s ostatními jemnými a hyperjemnými efekty jde však o hodnoty nezanedbatelné a měřitelné. V současné době dosáhly výpočetní i experimentální techniky (mikrovlnná a elektronová spektroskopie s vysokým rozlišením, např. EPR – spektroskopie elektronové paramagnetické rezonance) takového rozvoje, že můžeme uvedené jevy studovat nejen kvalitativně, ale i kvantitativně.

Spin-orbitální vazba označuje interakci spinového  $\hat{S}$  a orbitálního  $\hat{L}$  momentu hybnosti ve tvaru skalárního součinu  $\hat{L} \cdot \hat{S}$ . Pro studium jemné struktury je nutné rozšířit elektronový hamiltonián  $\hat{H}_{el}$  (v rámci BOA) o tyto relativistické členy. I v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole se totiž původně degenerované spinové hladiny elektronového stavu molekuly rozštěpí na složky spinového multipletu (ZFS, Zero-Field Splitting). Toto štěpení je  $10^5$ – $10^6$  krát menší než energetický rozdíl mezi elektronovými stavy, a proto můžeme efekty považovat za poruchy, které dodatečně přidáme k elektronovému hamiltoniánu.

Jednotlivé prvky a vlastní stavy matice SO interakce pro požadovanou dvojici stavů mohou být počítány pomocí Breitova-Pauliho (BP) operátoru  $\hat{H}_{BP}$  (2.14). Vyjdeme-li z Breitovy rovnice v Pauliho zjednodušené formě [36], je BP operátor definován jako rozdíl celkového relativistického a nerelativistického elektronového hamiltoniánu:

$$\hat{H}_{BP} = \hat{H} - \hat{H}_{el} = \hat{H}_{SO} + \sum_{n=1}^5 \hat{H}_n, \quad (2.14)$$

kde  $\hat{H}_{SO}$  je hamiltonián zodpovědný za spin-orbitální vazbu. Mezi dílčí jevy popsané operátory  $\hat{H}_1$  až  $\hat{H}_5$  patří spin-spinová dipolární interakce (Fermiho kontaktní interakce), Diracem zavedená korekce na elektronový spin, orbit-orbitální vazba elektronů, relativistická změna hmotnosti elektronu v závislosti na jeho rychlosti a případná další interakce vlivem vnějšího elektrického a magnetického pole. Explicitní vztahy pro operátory v sumaci nebudou detailně rozepisovány, z našeho hlediska má největší význam spin-orbitální část BP operátoru, které se budeme věnovat podrobněji.  $\hat{H}_{SO}$  je dán ve tvaru:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{e^2 \hbar}{2m_e^2 c^2} \left\{ \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}^3} (\mathbf{r}_{iA} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \cdot \hat{\mathbf{s}}_i + \sum_{i,j \neq i} \left[ \frac{(2\hat{\mathbf{p}}_j - \hat{\mathbf{p}}_i) \times \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \right] \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \right\}, \quad (2.15)$$

kde  $c$  je rychlost světla,  $\mathbf{r}_{ij}$  je vektor vzdálenosti mezi  $i$ -tým a  $j$ -tým elektronem,  $\hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar \nabla_i$  resp.  $\hat{\mathbf{s}}_i$  je operátor hybnosti resp. spinového momentu hybnosti  $i$ -tého elektronu. První člen ve vztahu (2.15) je jednoelektronový operátor a odpovídá interakci orbitálního momentu hybnosti  $A$ -tého jádra se spinem  $i$ -tého elektronu. Druhý člen v (2.15) obsahuje dvouelektronové operátory – roznásobením získáme

dva výrazy, v kvantové mechanice označované jako „spin-stejný orbit“ (interakce orbitálního momentu hybnosti a spinu jednoho elektronu) a „spin-jiný orbit“ (interakce orbitálního momentu hybnosti jednoho elektronu se spinem elektronu druhého).

Samotný výpočet spočívá v diagonalizaci matice součtu  $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$  v bázi vlastních elektronových funkcí  $\hat{H}_{el}$ . Nejprve se tedy obvyklým způsobem najdou vlastní nerelativistické neporušené elektronové funkce, jež považujeme za vlnové funkce nultého řádu. Vlastní spin-orbitální funkce jsou pak počítány po přidání poruchy  $\hat{H}_{SO}$  k elektronovému hamiltoniánu. V MOLPRU [28] je pro tyto účely přímo navržena metoda [37], s níž můžeme počítat jak na úrovni CASSCF, kdy lze aplikovat BP spin-orbitální operátor ve znění (2.15), tak i na úrovni icMRCI, jak bylo provedeno v této diplomové práci. V případě icMRCI vlnové funkce však původní BP spin-orbitální operátor (2.15) vystupuje pouze při výpočtu maticových elementů mezi vnitřními konfiguracemi ( $N$  elektronové stavy), zatímco pro všechny ostatní kombinace konfigurací (příspěvky od  $N - 1$  a  $N - 2$  elektronových stavů) byl formulován efektivní jednoelektronový spin-orbitální Fockův operátor [37]. Chyba způsobená touto aproximací je obvykle menší než  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Ze symetrie problému přímo plyne, které integrály spin-orbitální vazby mezi icMRCI vlnovými funkcemi pro dva různé elektronové stavy

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_{SO}(\alpha) | \Psi_2 \rangle_{\mathbf{r}}, \quad \text{kde} \quad \alpha = x, y, z,$$

budou nenulové.

## 2.4 Neadiabatická vazba

V rámci BOA se předpokládá, že se elektronové vlnové funkce okamžitě přizpůsobí změněné geometrii jader, např. právě při disociaci. Realita je však jiná a známe situace, kdy se elektronové vlnové funkce nechovají podle očekávání a systém přeskočí na jinou potenciálovou křivku. Mírou pravděpodobnosti přeskočení je hodnota neadiabatické vazby. V adiabatické reprezentaci PEC (získaných v BOA) je za statickou část neadiabatické vazby  $W_{12}^{\alpha}(\mathbf{R})$  mezi elektronovými stavy  $\Psi_1$  a  $\Psi_2$  o stejné symetrii zodpovědný operátor kinetické energie jader [10]:

$$W_{12}^{\alpha}(\mathbf{R}) = \left\langle \Psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} \right| \Psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{r}}, \quad (2.16)$$

kde  $R_{\alpha}$  je jedna ze složek polohového vektoru jader  $\mathbf{R}$  popisujícího danou geometrii a  $\mathbf{r}$  označuje integraci přes elektronové proměnné.

U molekulového dikationtu  $\text{NO}^{2+}$  se neadiabatická vazba uplatňuje mezi stavy  $\Psi_1 = X^2\Sigma^+$  a  $\Psi_2 = B^2\Sigma^+$ . Pro výpočet prvků matice neadiabatické interakce mezi těmito dvěma stavy v závislosti na mezijaderné vzdálenosti jsme využili numerickou metodu konečných diferencí implementovanou v MOLPRU pod názvem DDR program [28]. Princip spočívá v nahrazení derivace vlnové funkce podle složky vektoru jader v (2.16) jednoduchými vztahy numerické derivace. Konkrétně pro  $\text{NO}^{2+}$  závisí geometrie pouze na jediném parametru – mezijaderné vzdálenosti  $R$ , a tak se z parciálních derivací v (2.16) stanou totální derivace (pozn.: následující text se tedy bude týkat právě  $\text{NO}^{2+}$ ). Vlastní postup sestává z napočítání vlnových funkcí obou

stavů ve dvou (algoritmus 1. řádu přesnosti) nebo třech (algoritmus 2. řádu přesnosti) blízkých geometriích  $R$ , které se vůči sobě liší o předem zvolené a dostatečně malé  $\Delta R$ . V případě metody 1. řádu přesnosti se derivace aproximuje numerickým výrazem vyplývajícím z definice derivace:

$$\frac{d\Psi}{dR} \cong \frac{\Psi(R + \Delta R) - \Psi(R)}{\Delta R}, \quad (2.17)$$

kde  $R$  popisuje referenční,  $R + \Delta R$  pozitivně posunutou geometrii.

Poněkud přesnější je metoda 2. řádu, jež je odvozena symetrizováním vzorce (2.17). Vyžaduje určení vlnových funkcí ve třech bodech (v referenční  $R$ , pozitivně  $R + \Delta R$  a negativně  $R - \Delta R$  posunuté geometrii) a její chyba je o řád menší než u předchozího algoritmu:

$$\frac{d\Psi}{dR} \cong \frac{\Psi(R + \Delta R) - \Psi(R - \Delta R)}{2\Delta R}. \quad (2.18)$$

Dosadíme-li tvar numerické derivace (2.18) do elementu (2.16), vidíme, že za účelem získání hodnot prvků matice neadiabatické vazby stačí spočítat integrály typu  $\langle \Psi_1(R) | \Psi_2(R + \Delta R) \rangle_{\mathbf{r}}$  a  $\langle \Psi_1(R) | \Psi_2(R - \Delta R) \rangle_{\mathbf{r}}$  (kvůli přehlednosti byla vypuštěna závislost vlnových funkcí na  $\mathbf{r}$ ):

$$\begin{aligned} & \left\langle \Psi_1(R) \left| \frac{\Psi_2(R + \Delta R) - \Psi_2(R - \Delta R)}{2\Delta R} \right. \right\rangle_{\mathbf{r}} = \quad (2.19) \\ & = \frac{1}{2\Delta R} [\langle \Psi_1(R) | \Psi_2(R + \Delta R) \rangle_{\mathbf{r}} - \langle \Psi_1(R) | \Psi_2(R - \Delta R) \rangle_{\mathbf{r}}]. \end{aligned}$$

DDR program poskytuje čtyři možné výsledky elementů matice NACME (z angl. Non-Adiabatic Coupling Matrix Element). Z referenční geometrie se můžeme posunovat jak dopředu ( $R + \Delta R$ , NACME1p), tak i dozadu ( $R - \Delta R$ , NACME1m) – NACMEav pak označuje aritmetický průměr předchozích dvou; konečně NACME2 je přímo roven (2.19).

## 2.5 Výpočet energií vibračních hladin a spektroskopických konstant

Za účelem interpretace a charakterizace vibračně-rotační struktury a získání spektroskopických konstant molekulového dikationtu byly použity pro možnost srovnání výsledků dva různé programy:

1. MOLCAS (konkrétně program VIBROT), který je sice určen pouze pro vázané stavy – lze s ním však ve velmi dobrém přiblížení a s dostatečnou přesností počítat nejnižší vibrační hladiny kvazivázaných stavů, neboť ty se svým charakterem příliš neliší od klasických vázaných stavů.
2. LEVEL (verze 8.0), program vytvořený Robertem J. Le Royem [38], jenž automaticky rozpozná, že se jedná o kvazivázaný stav, a přizpůsobí tomu okrajové podmínky a další detaily metody.

Obě metody jsou založeny na obdobném přístupu [39], v dalším textu se tedy omezím pouze na popis a podrobnosti programu LEVEL. Jádro programu spočívá v nalezení vlastních vibračně-rotačních funkcí a vlastních hodnot pro daný elektronový stav popsany příslušnou PEC dvouatomové molekuly AB, a to řešením příslušné radiální jednodimenzionální Schrödingerovy rovnice (RSR) (2.20). U dikationtů lze toto explicitně provést pouze pro stavy pod bariérou.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{d^2 F_{v,J}(R)}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dF_{v,J}(R)}{dR} \right] + \left[ \frac{\hbar^2 [J(J+1) - \Omega^2]}{2\mu R^2} + \hat{V}(R) \right] F_{v,J}(R) = (2.20) \\ = E_{v,J} F_{v,J}(R)$$

Ve vztahu (2.20) je  $F_{v,J}(R)$  radiální vlnová funkce,  $R$  mezijaderná vzdálenost,  $\mu$  redukovaná hmotnost systému (v programu LEVEL se jedná o Watsonovu redukovanou hmotnost [40] ve tvaru  $\mu_W = (M_A M_B)/(M_A + M_B - m_e Q)$ , kde  $M_A$  a  $M_B$  jsou hmotnosti atomů A a B,  $m_e$  hmotnost elektronu a  $Q$  náboj molekuly),  $v$  a  $J$  jsou vibrační a rotační kvantové číslo,  $\hat{V}(R)$  je operátor elektrostatické mezijaderné interakce a  $E_{v,J}$  je energie daného vibračně-rotačního stavu.  $\Omega$  je kvantové číslo projekce celkového momentu hybnosti dvouatomové molekuly (vyjma jaderného spinu) na osu molekuly  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} + \mathbf{R}$ , kde  $\mathbf{R}$  je rotační moment hybnosti. Tedy  $\Omega = |\Lambda| + \Sigma$ , kde  $\Lambda$  je kvantové číslo projekce orbitálního  $\mathbf{L}$  a  $\Sigma$  kvantové číslo projekce spinového momentu  $\mathbf{S}$  molekuly [41]. Rovnice (2.20) se velmi zjednoduší zavedením nové radiální funkce  $G_{v,J}(R) = R F_{v,J}(R)$ . Po přepsání a úpravě dostaneme vztah (2.21).

$$\frac{d^2 G_{v,J}(R)}{dR^2} - \left[ \frac{[J(J+1) - \Omega^2]}{R^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (\hat{V}(R) - E_{v,J}) \right] G_{v,J}(R) = 0 \quad (2.21)$$

Působením operátoru  $\hat{V}(R)$  na radiální vlnovou funkci stavů molekuly AB získáme křivky potenciální energie. Tyto závislosti energie systému na vzájemné vzdálenosti jader atomů A a B získáme jako výstup výše zmíněné metody CASSCF/icMRCI. Jelikož jsou ve formě sady diskretních bodů, je třeba najít způsob, jak křivku nafitovat. V mém případě bylo proložení bodů provedeno kubickým interpolačním splinem.

Nyní již můžeme přistoupit k stručnému nastínění řešení RSR – program LEVEL rovnici (2.21) řeší numerickým algoritmem podle Numerova [39], kde si výraz v hranatých závorkách označíme pro názornost jako funkci  $f_{v,J,\Omega}(R) = f(R)$ . Úkolem je provést numerickou integraci diferenciální rovnice druhého řádu (2.21) na intervalu mezijaderných vzdáleností ohraničeném hodnotami  $R_{min}$  a  $R_{max}$ , který je rozdělen na dostatečně malé ekvidistantní úseky (délky  $h$ ) body mřížky, v nichž se integrace provádí. Pro výpočet hodnot neznámé funkce  $G_{v,J}(R) = G(R)$  uvedu vztah bez dalšího odvození [39]:

$$G(R_{i+1}) - 2G(R_i) + G(R_{i-1}) \approx h^2 \left[ f(R_i)G(R_i) + \right. \\ \left. + \frac{1}{12} (f(R_{i+1})G(R_{i+1}) - 2f(R_i)G(R_i) + f(R_{i-1})G(R_{i-1})) \right] \quad (2.22)$$

Aby bylo možné spočítat hodnotu funkce  $G_{v,J}(R)$  v bodě  $R_{i+1}$ , je potřeba znát hodnoty funkce v předchozích dvou mřížkových bodech  $R_i$  a  $R_{i-1}$ . Pro vlastní propagaci byl navržen postup (Cooleyho procedura, [42, 43]), při němž se integruje od  $R_{min}$  směrem vpřed a od  $R_{max}$  směrem vzad současně, dokud se tato dvě dílčí řešení nesečtou v bodě  $R_x$ . Nespojitosť v jejich směrnících je pak použita k odhadu korekce ke zkusmé energii a proces se opakuje až do splnění kritéria konvergence. Poslední nejasností zůstává, jak celou proceduru nastartovat – k tomu je nutné definovat okrajové podmínky, tedy specifikovat počáteční hodnoty vlnové funkce (funkce  $G_{v,J}(R)$ ) ve dvou sousedních bodech mřížky na obou koncích intervalu. Pro vázané stavy se za hodnotu vlnové funkce na vnějším konci rozsahu volí obvykle nějaké libovolné číslo (např. 1), hodnota ve vedlejším bodě je určena použitím semiklasické metody WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin). Na druhém konci křivky potenciální energie většinou velmi prudce stoupají, a tudíž zde s klesajícím  $R$  vlnová funkce extrémně rychle vymizí. Proto je oprávněné zvolit za hodnotu v  $R_{min}$  nulu. Obecně vzato,  $R_{min}$  i  $R_{max}$  musí ležet dostatečně daleko v zakázaných oblastech (z klasického hlediska), kde je již amplituda vlnové funkce velmi malá. V případě kvazivázaných stavů musíme věnovat hraničním podmínkám ještě větší pozornost. Nejelegantnější způsob, jak zacházet s takovými stavy, je uplatnění Airyho funkcí jako okrajové podmínky v třetím bodě mřížky na vnějším konci [38]. Ukazuje se, že tato metoda je velmi přesná především pro dlouhožijící stavy.

Výhodou programu LEVEL je automatický výpočet pološířek tunelování u kvazivázaných stavů – podrobněji se k tomuto tématu vrátím v příštím oddílu, kde se hlavně zaměřím na program LAP [44]. Výstupem LAP jsou přesné hodnoty pološířek a současně i hodnoty rezonančních vibračních energií. V kapitole VÝSLEDKY a DISKUSE pak budou srovnána vypočtená data energií ze všech tří programů.

Společným výstupem VIBROTU i LEVELU jsou energie vibračních, případně i rotačních hladin jednotlivých elektronových stavů. VIBROT navíc přímo poskytuje hodnoty některých spektroskopických konstant, jako například vibrační harmonickou frekvenci  $\omega_e$ , anharmonicity  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ , rotační konstantu  $B_e$ , konstantu vibračně-rotační vazby  $\alpha_e$ , disociační energie  $D_e$ , rovnovážnou mezijadernou vzdálenost  $R_e$  atomů v molekule nebo hodnotu energie v minimu potenciálu  $E_{min}$ .

Spektroskopické konstanty lze určit také na základě fitování PEC podle Dunhama. Prvním krokem je převedení proměnné mezijaderné vzdálenosti na relativní souřadnici

$$\xi = \frac{R - R_e}{R_e} . \quad (2.23)$$

Postup spočívá v nafitování dat křivky potenciální energie polynomiálním rozvojem ve tvaru daném Dunhamovým potenciálem:

$$V(\xi) = hca_0\xi^2[1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \dots] + hcB_eJ(J+1)[1 - 2\xi + 3\xi^2 - \dots], \quad (2.24)$$

$$\text{kde } a_0[\text{cm}^{-1}] = \frac{\omega_e}{4B_e} \quad \text{a} \quad B_e[\text{cm}^{-1}] = \frac{\hbar}{4\pi\mu R_e^2 c} . \quad (2.25)$$



Dunham odvodil analytické vyjádření vibračních hladin použitím semiklasické WKB teorie

$$E_{v,J}[\text{cm}^{-1}] = \sum_{j,k} Y_{jk} \left(v + \frac{1}{2}\right)^j [J(J+1)]^k \quad (2.26)$$

a ukázal, že koeficienty  $Y_{jk}$  souvisí s parametry  $a_i$  Dunhamova potenciálu a mají význam spektroskopických konstant (např.  $Y_{10} \approx \omega_e$ ,  $Y_{20} \approx -\omega_e x_e$  atd.). My jsme studovali systém pouze s vibračním rozlišením, tedy položením  $J = 0$  je druhý člen ve vztahu (2.24) nulový. Z určení parametru  $a_0$  přímo plyne hodnota vibrační harmonické frekvence, kterou jsme tímto způsobem zjišťovali pro nejnižší tři stavy. Dále jsme vypočítali anharmonicity  $\omega_e x_e$  dosazením příslušných  $a_i$  do vztahu pro  $Y_{20}$ , jež zde nebude vzhledem k velkému rozsahu uveden, lze ho však najít v literatuře [45].

## 2.6 Výpočet dob života rezonancí

### 2.6.1 Obecně o rezonancích

Rezonance je všeobecně známý fyzikální pojem definovaný jako jev, při kterém dochází k zesílení amplitudy vlnění pomocí vnějšího zdroje o stejné frekvenci. Pokud se podíváme blíže na molekuly, i je lze v určitém smyslu považovat za rezonátory, neboť všechny spektroskopické metody využívají rezonance budícího záření s vlastními kvantovými stavy molekul. Dalším případem, kdy mluvíme o tzv. kvantových rezonancích [46], jsou mimo jiné predisociační a metastabilní systémy, mezi něž se řadí i molekulový dikation  $\text{NO}^{2+}$ . Vezměme do úvahy vlnový charakter volných částic a tvar potenciálu kvazistabilních stavů molekuly (rezonátoru) – potenciálové křivky vykazují lokální minimum. Pak se rezonance, jinak řečeno kvazivázané vibrační (event. vibračně-rotací) hladiny, objevují v místech výrazného zesílení amplitudy vlnové funkce uvnitř potenciálové jámy. Amplituda v kvantové mechanice popisuje pravděpodobnost výskytu částice a jak bude patrné např. z obr. 3.11 – 3.13, největších hodnot nabývá právě v oblasti potenciálové jámy pro diskrétní sadu rezonančních energií.

Pro srovnání si všimněme situace u klasických vázaných stavů. Na jejich vibrační vlnové funkce se můžeme dívat jako na stojaté vlny. Ty vznikají odrazem na dvou rozhraních (částice naráží na stěny potenciálové jámy). Podmínkou stojaté vlny je nulová hodnota vlnové funkce v uzlech (nódech) v místě odrazové stěny. U vázaných stavů má bariéra nekonečnou šířku, a tudíž se neuplatňuje průchod bariérou, který je však pro kvantové rezonance kvazivázaných stavů klíčový. Tunelový efekt totiž významně ovlivňuje dobu života, po jejímž uplynutí se nestabilní systém rozpadá.

V literatuře je možné nalézt různé přístupy, jak na rezonance pohlížet a třídit je do kategorií podle určitých kritérií. Také se autoři rozcházejí v tom, co vše pod tento termín zahrnují. Obvykle se rezonance dělí na tvarové (z angl. shape resonances) a Feshbachovy (Fanovy) rezonance.

Vzhledem k tomu, že Feshbachovy rezonance nevznikají v jednodimenzionálním problému, můžeme všechny izolované kvazivázané stavy  $\text{NO}^{2+}$  klasifikovat jako tvarové rezonance. Označení „tvarové“ je odvozeno ze skutečnosti, že rezonanční stavy

vznikají díky tvaru samotného potenciálu. Fyzikální příčinou tvarových rezonancí jsou již zmíněné kvantově mechanické efekty – odraz nad potenciálovou bariérou a tunelování skrz bariéru. Této tématice se včetně popisu metody výpočtu tunelovacích dob života budu podrobněji věnovat v následujícím oddílu.

Naopak u Feshbachových rezonancí se využívá možnosti více stupňů volnosti – tedy systém je popsán více než jednou křivkou potenciální energie (na rozdíl od výše uvedeného typu rezonancí), které spolu interagují. To je podstatou predissociace indukované SO vazbou – v oddílu 2.6.3 bude stručně nastíněn princip výpočtu lokalizace energií těchto rezonancí a jejich dob života.

Na závěr se zmíním o důležitých charakteristikách rezonancí – rezonance se v zásadě popisují dvěma údaji: rezonanční energií  $E_{res}$ , při níž rezonance nastává, a pološířkou  $\Gamma$ , neboli FWHM (z angl. Full Width at Half Maximum), kterou lze odečíst jako šířku v polovině výšky lorentzovského píku dané rezonance. Čím užší pík rezonance vykazuje, tím stabilnější bude, a tím i její doba života bude delší. Odtud plyne, že doba života rezonance  $\tau$ [s] je přímo úměrná reciproké hodnotě pološířky rezonance  $\Gamma$ [cm<sup>-1</sup>] [10]:

$$\Gamma_v = \frac{1}{2\pi c\tau_v}, \quad (2.27)$$

kde  $c$  je rychlost světla a index  $v$  značí vibrační kvantové číslo – v našich výpočtech dob života jsme se omezili pouze na vibrační strukturu, rotační rozlišení nebylo studováno.

## 2.6.2 Výpočet tunelovacích dob života

Ve snaze porozumět některým fyzikálním procesům (predissociaci, autoionizaci, chemickým reakcím) je důležité zabývat se rezonancemi z pohledu jejich časově závislé povahy. Nicméně u tvarových rezonancí v jednodimenzionálním potenciálu (PEC pro NO<sup>2+</sup> je funkcí jedné proměnné  $R = |\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_O|$ , tedy mezijaderné vzdálenosti) lze charakteristiky rezonancí ( $E_{res}$ ,  $\Gamma$ ) určit na základě časově nezávislého přístupu, kdy řešíme nečasovou Schrödingerovu rovnici pro molekulu s redukovanou hmotností  $\mu$  a s celkovou energií  $E$ :

$$\frac{d^2\psi}{dR^2} + k^2(R)\psi = 0 \quad (2.28)$$

$$k^2(R) = 2\hbar^{-2}\mu[E - V(R)], \quad (2.29)$$

kde  $k$  je proměnné vlnové číslo a  $V(R)$  potenciální energie systému NO<sup>2+</sup>.

Byly vyvinuty různé numerické techniky pro výpočet  $E_{res}$  a  $\Gamma$  rezonancí v libovolném jednodimenzionálním potenciálu. Mnohé z nich poskytují přesné výsledky, bohužel jsou ale náročné na implementaci a výpočetní čas. Mezi takové patří metoda amplitudy [47], metoda fázového posunu [48] nebo metoda založená na WTK (Weyl-Titchmarsh-Kodaira) spektrálním teorému [49]. Na druhé straně se používá semiklasická teorie (WKB) [50, 51], která dává rychlé odhady poloh rezonancí, v hodnotách pološířek se však může rozcházet s kvalitnějšími metodami. Semiklasického přístupu

využívá i výše diskutovaný program LEVEL, kde je výpočet pološírek založen na [52]. Rychlost predisociace je vyjádřena jako součin pravděpodobnosti tunelování (pro danou energii) a vibrační frekvence stavu lokalizovaného v jámě. Ukazuje se, že takový výpočet je spolehlivý zvláště pro dlouhožijící stavy; pro velmi krátcežijící stavy se výsledky mohou lišit od hodnot z lepších alternativních metod až o 10 % nebo více. Princip spočívá především v počítání integrálů

$$-\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}} \int_{R_2(v)}^{R_3(v)} [V(R) - E_v]^{1/2} dR \quad (2.30)$$

$$\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}} \int_{R_1(v)}^{R_2(v)} [E_v - V(R)]^{-1/2} dR, \quad (2.31)$$

kde  $E_v$  je energie dané vibrační rezonance. Integrační meze v prvním integrálu jsou určeny dvěma vnějšími body obratu (tj. body umístěnými na potenciálové bariéře, ve kterých konstantní funkce o hodnotě  $E_v$  protíná křivku potenciální energie). Druhý integrál je počítán přes interval mezi dvěma vnitřními body obratu v klasicky dovolené oblasti. Odhad pološířky je dán vztahem (pro přehlednost budou v tomto oddíle od tohoto místa dále používány atomové jednotky):

$$\Gamma \propto e^{2\sqrt{2\mu} \int_{R_2(v)}^{R_3(v)} \sqrt{V(R) - E_v} dR} \quad (2.32)$$

Naše výpočty jsme provedli pomocí relativně nové metody LAP (Log-Amplitude-Phase) autorů E. Sidkyho a I. Ben-Itzhaka z roku 1999 [44], jež přináší velmi přesné výsledky a současně je jednoduchá pro použití stejně jako semiklasická teorie. Její podstata vychází z Milneho metody fáze-amplituda [53], ve které se vlnová funkce vyjádří ve tvaru součinu proměnné amplitudy  $\alpha(R)$  a sinu proměnné fáze  $\phi(R)$ :

$$\psi(R) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi}} \alpha(R) \sin \phi(R), \quad (2.33)$$

kde  $\alpha$  i  $\phi$  jsou reálné,  $\alpha$  je navíc vždy kladné. Dosazením (2.33) do Schrödingerovy rovnice (2.28) získáme příslušné diferenciální rovnice – integrovat se začíná v lokálním minimu potenciálu s počátečními hodnotami  $\alpha(R_0, E)$ ,  $[\partial\alpha(R_0, E)/\partial R]|_{R=R_0}$  a  $\phi(R_0, E) = 0$  odvozenými na základě WKB teorie. Numerický výstup výpočtu je však na rozdíl od semiklasické metody zcela exaktní, neboť rovnice jsou řešeny bez jakýchkoliv aproximací. Potenciál je rozdělen do jednotlivých intervalů na ose  $R$  (mezi nimiž je jedna klasicky dovolená oblast), v kterých se pak provádí výpočet vlnové funkce.

Body PEC jsou nejprve proloženy kubickým splinem. Program LAP využívá stejné myšlenky i postupu jako Milne, ale vlnovou funkci píše v modifikované formě:

$$\psi(R) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi}} e^{\gamma(R)} \sin \phi(R), \quad (2.34)$$

kde  $\gamma = \ln \alpha$  ( $\alpha = e^\gamma$ ), čímž se metoda stane aplikovatelnou na všechny typy potenciálů a zároveň se vyhneme komplikacím způsobeným divergencí řešení v klasicky

zakázaných oblastech. Po dosažení do (2.28) dostaneme konečné rovnice, které program LAP integruje algoritmem Runge-Kutta zvláště v jednotlivých segmentech potenciálu (s dodržením podmínky kontinuity na hranicích pro vlnovou funkci a její derivaci):

$$\frac{d^2\gamma}{dR^2} + \left(\frac{d\gamma}{dR}\right)^2 - \left(\frac{d\phi}{dR}\right)^2 + k^2(R) = 0 \quad (2.35)$$

$$\frac{d\phi}{dR} = e^{-2\gamma} . \quad (2.36)$$

Lze ukázat, že v okolí rezonance se fáze asymptotické vlnové funkce za bariérou mění s energií podle tohoto vztahu [54]:

$$\phi(E) = \phi_0 + \operatorname{arctg} \frac{\Gamma}{2(E - E_{res})}, \quad (2.37)$$

kde  $\phi_0$  je fáze vlnové funkce lokalizované daleko od rezonance. Vyjádříme-li limity tohoto vztahu pro hodnoty energie  $E = (E_{res} \pm \varepsilon)$ , kde  $\varepsilon$  se blíží k nule, pak přímo odvodíme následující skutečnost – fáze se během přechodu od  $E < E_{res}$  do  $E > E_{res}$  náhle změní o  $\pi$ :

$$\phi(E_{res} \pm \varepsilon) = \phi_0 \pm \frac{\pi}{2} . \quad (2.38)$$

V oblasti energie rezonance se zároveň velmi rapidně mění i vlnová funkce v potenciálové bariéře.

Hledání rezonancí probíhá následovně: zvolíme bod potenciálu  $R_{out}$  v oblasti za bariérou tak, aby hodnota  $V(R_{out})$  byla nižší než hodnota lokálního minima PEC, a v něm vynásíme závislost fáze na energii. Skoky v této jinak monotónní funkci o  $\pi$  signalizují přítomnost rezonance pro konkrétní energii. Zderivujeme-li vztah (2.37) podle energie, dostaneme Breitův-Wignerův vzorec pro lorentzovské fitování rezonančních píků:

$$\left| \frac{\partial \phi(R_{out}, E)}{\partial E} \right| = \frac{\Gamma/2}{(E - E_{res})^2 + (\Gamma/2)^2} + \frac{\partial \phi_0}{\partial E}, \quad (2.39)$$

kde druhý člen je roven konstantě (v našich výpočtech byl zanedbán, neboť je obvykle o několik řádů menší než samotný pík). Z píků pak přímo odečteme hodnoty  $\Gamma$  a  $E_{res}$ .

### 2.6.3 Výpočet predisociačních dob života indukovaných SO vazbou

Rezonance, jakožto možné formy existence elektronového kvazivázaného stavu, musí být nutně řešením Schrödingerovy rovnice (v komplexních energiích  $\epsilon = E_{res} - i\Gamma/2$ ). Jsou lokalizovány v oblasti potenciálové jámy a jejich vlnové funkce se podobají vlnovým funkcím vázaných stavů. Klíčová myšlenka stabilizační metody [55, 56, 57, 58] je založena na následujícím principu: celý studovaný systém

umístíme do boxu o velikosti  $R$ , mnohem většího, než je velikost jámy; dostaneme tak nový systém, jenž by měl pokrýt všechny lokalizované stavy, ale již nemá nekonečně husté kontinuum. V takovém uspořádání pak platí, že rezonance (vlastní hodnoty hamiltoniánu) zůstávají stabilní a téměř se nemění navzdory dalším změnám  $R$ . Naproti tomu u ostatních nerezonančních stavů (tj. reprezentace kontinua) dochází k monotónnímu nárůstu jejich energie s klesající hodnotou  $R$ .

Vlastní postup spočívá v opakované diagonalizaci hamiltoniánu  $\mathbf{H}^d$  systému uzavřeného v řadě boxů, jejichž velikost  $R$  je proměnná, a to v intervalu

$$R_0 \leq R \leq R_0 + \Delta R .$$

V našem případě  $R$  představuje mezijadernou vzdálenost, tedy souřadnici, podél které dochází k disociaci. Matici hamiltoniánu můžeme napsat ve tvaru [59]

$$\mathbf{H}^d = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \mathbf{I} + \mathbf{V}^d(R), \quad (2.40)$$

kde diagonální elementy  $V_{ii}^d(R)$  matice  $\mathbf{V}^d(R)$  označují adiabatické PEC, nediagonální  $V_{ij}^d(R)$  jsou jejich vzájemné spin-orbitální interakce a  $\mathbf{I}$  je jednotková matice. Touto procedurou lze sestavit stabilizační diagram zachycující funkční závislosti vlastních hodnot hamiltoniánu  $E_n(R)$  na velikosti boxu. V dalším kroku dostaneme lorentzovským fitováním průměrné hustoty stavů  $\rho(E)$  výsledné pološířky  $\Gamma = \hbar/\tau$  a rezonanční energie  $E_{res}$ . Průměrná hustota stavů se ze stabilizačního diagramu na základě funkcí  $R_n(E)$  (tj. funkcí inverzních k  $E_n(R)$ ) získá jako

$$\rho(E) = -\frac{1}{\Delta R} \sum_n \left( \frac{dE_n(R)}{dR} \right)^{-1} \Big|_{E_n=E} = -\frac{1}{\Delta R} \sum_n \frac{dR_n(E)}{dE_n} \Big|_{E_n=E}, \quad (2.41)$$

kde index  $n$  označuje  $n$ -tou vlastní hodnotu  $E_n(R)$ . S průměrnou hustotou stavů související celkový fázový posun  $\phi(E)$  je dán vztahem

$$\phi(E) = \sum_n \phi_n(E), \quad (2.42)$$

kde příspěvky  $\phi_n$  od jednotlivých vlastních hodnot  $E_n(R)$  jsou:

$$\phi_n(E) = \begin{cases} 0 & \text{pro } E < E_n(R + \Delta R) \\ \pi \frac{R + \Delta R - R_n(E)}{\Delta R} & \text{pro } E_n(R + \Delta R) < E < E_n(R) \\ \pi & \text{pro } E > E_n(R) . \end{cases} \quad (2.43)$$

Pološířky a rezonanční energie jsou určeny fitováním funkce  $\phi(E)$  v oblasti blízko rezonance Breitovým-Wignerovým vztahem:

$$\phi(E) = \text{arctg} \left( \frac{E - E_{res}}{\Gamma/2} \right) + \phi_b(E), \quad (2.44)$$

kde  $\phi_b(E)$  je pozadí, které je jen slabě závislé na energii. Výsledné rezonanční píky mají obvyklý lorentzovský tvar křivky, neboť jak je vidět, zderivováním (2.44) podle energie získáme (2.39) (až na znaménko). Lze tedy odvodit následující souvislost mezi průměrnou hustotou stavů  $\rho(E)$  a celkovým fázovým posunem  $\phi(E)$ :

$$\frac{\partial \phi(E)}{\partial E} = \pi \rho(E) . \quad (2.45)$$

# Kapitola 3

## VÝSLEDKY a DISKUSE

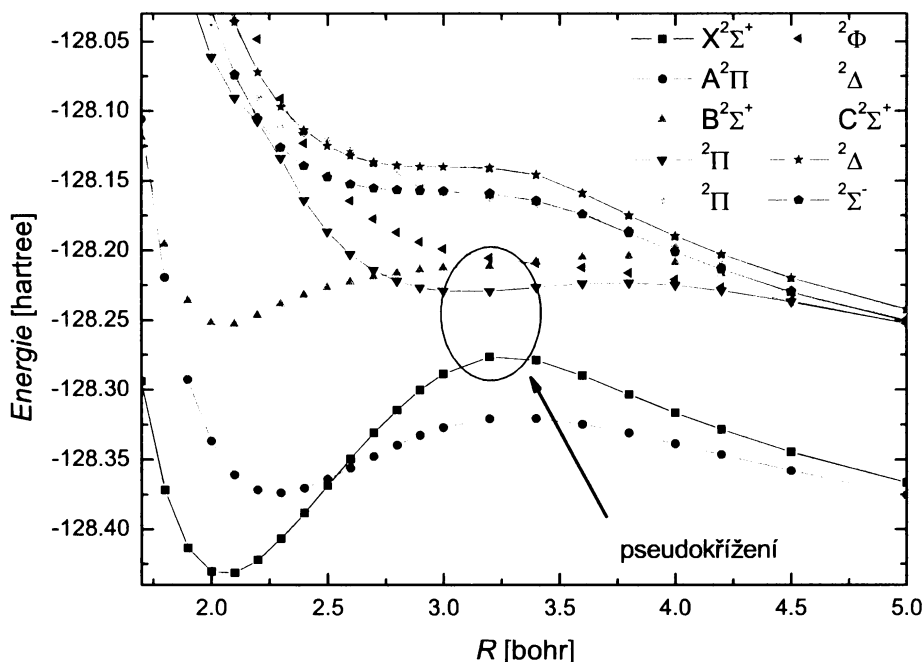
### 3.1 Křivky potenciální energie

CASSCF/icMRCI křivky potenciální energie pro 19 elektronových stavů (základní  $X^2\Sigma^+$  a 18 elektronově excitovaných) ( $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ) $^{2+}$  byly počítány v bázi cc-pV6Z v intervalu mezijaderných vzdáleností 1.7 – 250 bohr. Aktivní prostor metody CASSCF čítal 10 orbitalů ( $1\sigma 2\sigma 3\sigma 4\sigma 1\pi 5\sigma 2\pi 6\sigma$ ), tedy všechny elektrony byly korelovány. Stavby byly rozděleny podle své multiplicity a v rámci každé skupiny bylo sestaveno zadání CASSCF výpočtu.

U dubletů (obr. 3.1, 3.2) bylo nutné přistoupit navíc k rozdělení podle symetrie na stavby se složkami  $A_1/A_2$  (tj. šestistavový výpočet obsahující tři stavby  $^2\Sigma^+$ , jeden  $^2\Sigma^-$  a dva  $^2\Delta$ ) a stavby se složkami  $B_1/B_2$  (tedy čtyřstavový výpočet zahrnující tři  $^2\Pi$  a jeden  $^2\Phi$ ). Kvartetby (obr. 3.3) byly získány pomocí osmistavového výpočtu a jediný sextet (obr. 3.4) pomocí jednostavového výpočtu. Všechny 19 elektronových stavů je pro úplnost umístěno do společného obr. 3.5, z něž je patrné, že pouze osm stavů je kvazivázaných, zbylých jedenáct je repulzivních. Základní stav  $X^2\Sigma^+$  vykazuje nejhlubší potenciálovou jámu, je tedy nejstabilnější. Stavby (vyjma repulzivních) jsou číslovány v rámci jedné spinové multiplicity podle rostoucí energie lokálního minima – u dubletů velkými písmeny, u kvartetů malými písmeny. Pro označení dubletů jsme převzali symboliku používanou v [24].

Kvalitativně obr. 3.1 souhlasí s průběhy teoretických PEC dubletních stavů v [24]. Při srovnání se sadou křivek potenciální energie nejnižších dubletů, kvartetů a sextetu v práci Edvardssona *et al.* [23] dává náš obr. 3.5 podobný výsledek, přesto shoda není úplná. S uvážením zvolené báze a metody však můžeme naše křivky považovat za přesnější, a tudíž správné. Důkladným vyšetřením jsme například ověřili, že stav  $^2\Delta$ , Edvardssonem značený jako  $1^2\Delta$ , náleží jiné (nižší) disociační limitě, než uvádí Edvardsson.

U všech výpočtů byly současně spočítány i SA-CASSCF/icMRCI+Q křivky potenciální energie zahrnující zobecněnou Davidsonovu korekci (2.13) – průběh křivek zůstává kvalitativně stejný, kvantitativně se však mírně liší od SA-CASSCF/icMRCI hodnot energií. Pro nejnižší stavby v každé symetrii byly provedeny jednostavové výpočty, neboť ty jsou vhodnější pro určení spektroskopických konstant a tunelovacích dob života. Srovnání výsledků vycházejících z 1-S a S-A výpočtů, případně z Davidsonovy korekce, bude uvedeno v příslušných oddílech.

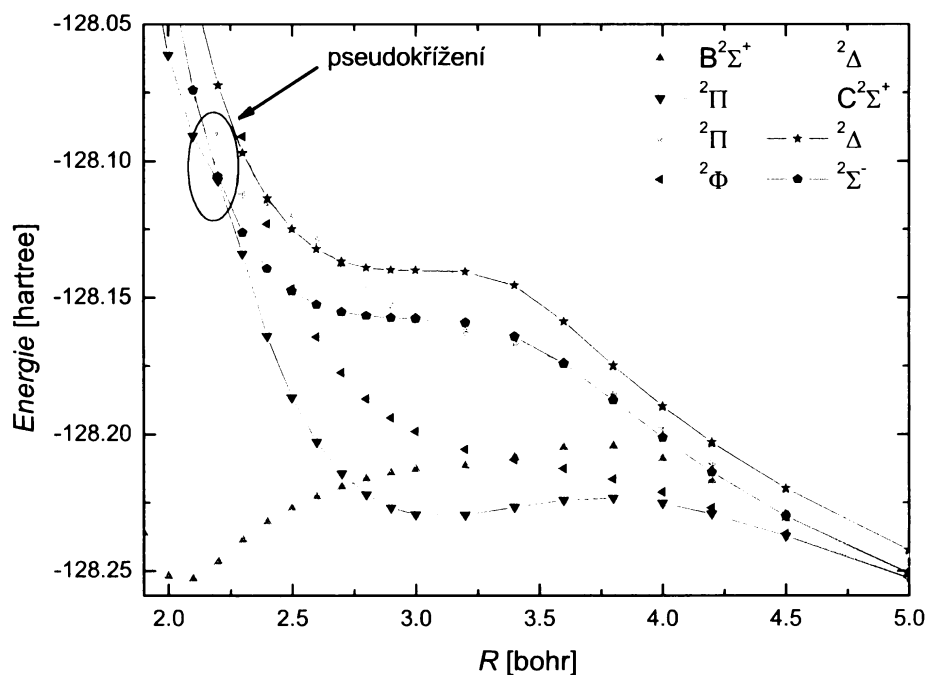


Obr. 3.1. Křivky potenciální energie dubletních stavů  $\text{NO}^{2+}$

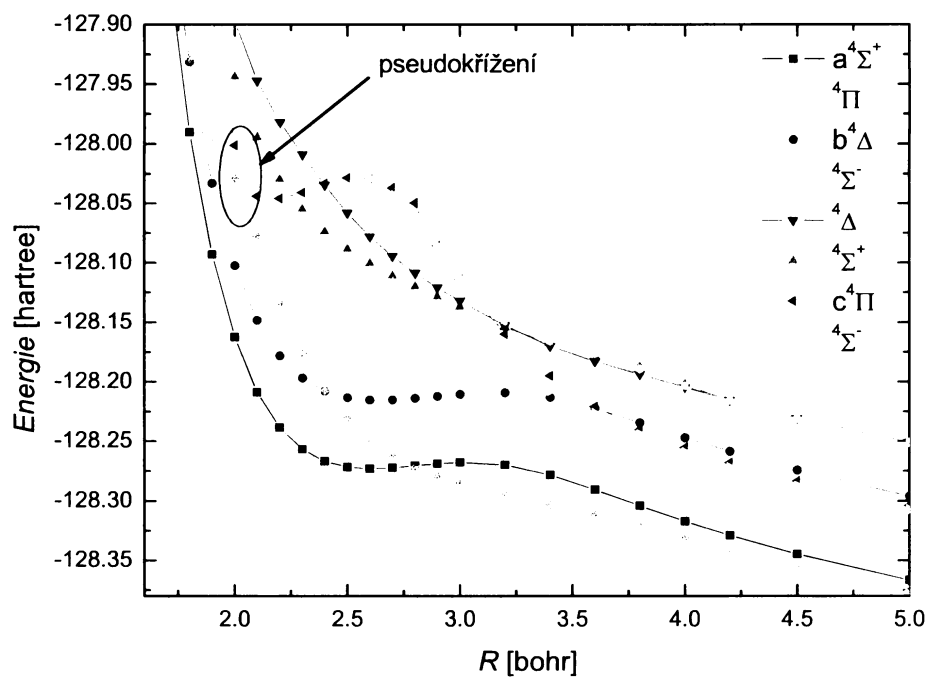
V systému se vyskytla tři nápadná pseudokřížení – první z nich, tedy neuskutečněné křížení stavů  $X^2\Sigma^+$  a  $B^2\Sigma^+$  je zvýrazněno na obr. 3.1, druhé mezi stavy  $^2\Pi$  a  $^2\Pi$  na obr. 3.2 a třetí mezi stavy  $c^4\Pi$  a  $^4\Pi$  na obr. 3.3.

Pro čtyři dubletní stavy byly experimentálně (Furuhashim *et al.* pomocí DCT spektroskopie [24]) zjištěny vertikální excitační energie. Ty jsou definované jako rozdíl energie nulové vibrační hladiny základního stavu neutrální molekuly NO  $X^2\Pi$  a energie příslušného stavu  $\text{NO}^{2+}$  v rovnovážné mezijaderné vzdálenosti základního stavu NO. Furuhashi *et al.* srovnal svá data s vlastním výpočtem, v kterém použil hodnotu  $R_e = 1.15077 \text{ \AA}$  [60]. My jsme vycházeli z hodnot energie nulté vibrační hladiny a rovnovážné vzdálenosti získaných VIBROTem na základě jednostavového CASSCF(AE)/icMRCI(+Q) výpočtu křivky potenciální energie základního stavu NO. Bez Davidsonovy korekce byla stanovena  $R_e = 1.14868 \text{ \AA}$ , s jejím zahrnutím  $R_e = 1.14977 \text{ \AA}$ . Energie elektronových stavů dikationtu pro tyto mezijaderné vzdálenosti byly určeny výše zmíněným šeststavovým a čtyřstavovým zadáním SA-CASSCF(AE)/icMRCI(+Q) v bázi cc-pV6Z. Tabulka 3.1 porovnává naše vypočtená data (2. a 3. sloupec) s Furuhashiho teoretickými i experimentálními údaji. Naše hodnoty jsou v relativně dobré shodě s experimentem – ukazuje se, že icMRCI+Q PEC poskytují přesnější výsledky a jsou tedy pro porovnání vhodnější.

V tabulce 3.2 jsou rozepsány dominantní elektronové konfigurace stavů  $\text{NO}^{2+}$  – jelikož u daného stavu mohou být při různých mezijaderných vzdálenostech dominantní odlišné konfigurace, jsou kvazivázané stavy popsány konfigurací ve svém lokálním minimu, u repulzivních byla zjišťována konfigurace pro mezijadernou vzdálenost  $R = 1.14868 \text{ \AA}$ .

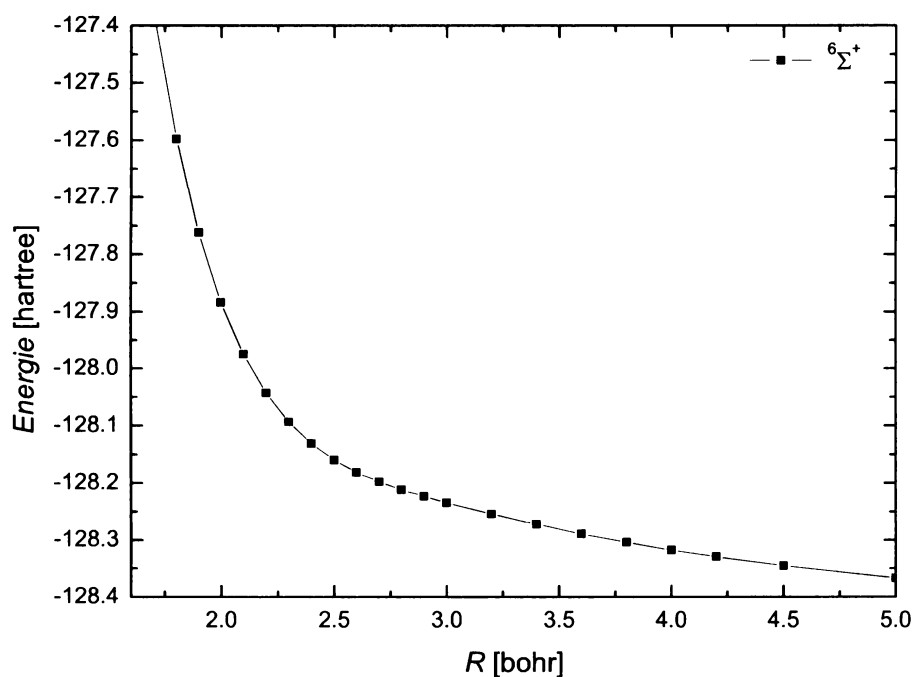


Obr. 3.2. Křivky potenciální energie dubletních stavů  $\text{NO}^{2+}$  – detailnější pohled na oblast s pseudokřížením

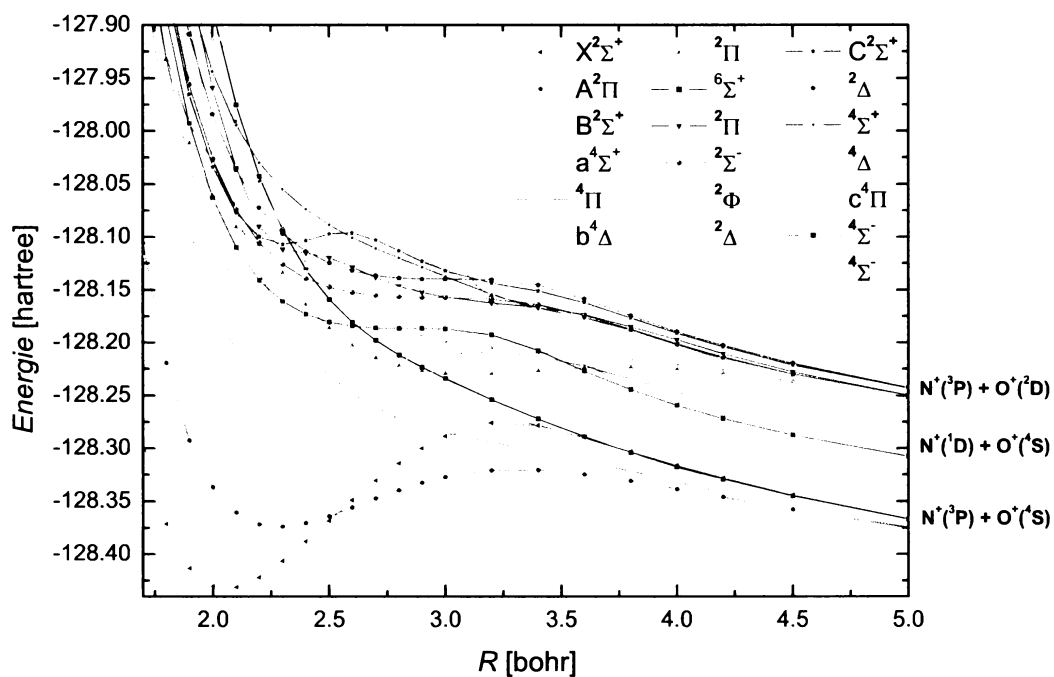


Obr. 3.3. Křivky potenciální energie kvartetních stavů  $\text{NO}^{2+}$





Obr. 3.4. Křivka potenciální energie sextetního stavu  $\text{NO}^{2+}$



Obr. 3.5. Křivky potenciální energie pro základní a 18 elektronově excitovaných stavů  $\text{NO}^{2+}$  – stavově zprůměrované CASSCF(AE)/icMRCI výpočty

**Tab. 3.1.** Vertikální excitační energie dubletních stavů  $\text{NO}^{2+}$  – v jednotkách eV

Stav	icMRCI	icMRCI+Q	Výpočet <sup>1</sup>	Experiment <sup>2</sup>
$X^2\Sigma^+$	37.972	38.374	38.283	$38.6\pm 0.2$
$A^2\Pi$	39.492	39.847	39.747	$40.1\pm 0.2$
$B^2\Sigma^+$	42.782	43.141	43.069	$43.5\pm 0.2$
$^2\Pi$	46.742	47.037	46.958	
$^2\Sigma^-$	46.893	47.158	47.090	
$C^2\Sigma^+$	46.967	47.271	47.232	
$^2\Delta$	47.082	47.356	47.277	
$^2\Pi$	47.486	47.782	47.669	$47.2\pm 0.2$
$^2\Delta$	47.829	48.118	48.069	
$^2\Phi$	48.649	48.921	48.845	

<sup>1</sup> CASSCF/icMRCI+Q, báze aug-cc-pVTZ [24]

<sup>2</sup> DCT spektrum [24]

Jelikož elektronové stavy  $\text{NO}^{2+}$  můžeme podle klasifikace uvedené v ÚVODU zařadit mezi kineticky stabilní nebo repulzivní, jsou výsledkem disociace vždy dva monokationty  $\text{N}^+$  a  $\text{O}^+$ . Rozpad dvouatomové molekuly na dva atomy je typ procesu, pro nějž byla v roce 1928 odvozena původní Wignerova-Witmerova korelační pravidla [10, 61] o zachování symetrie v průběhu reakce. Z nich vyplývá, jaké disociační limity přísluší jednotlivým elektronovým stavům molekuly. Na obr. 3.5 vidíme celkem tři asymptotické limity, na něž může  $\text{NO}^{2+}$  disociovat:  $[\text{N}^+(^3\text{P}) + \text{O}^+(^4\text{S})]$ ,  $[\text{N}^+(^1\text{D}) + \text{O}^+(^4\text{S})]$  a  $[\text{N}^+(^3\text{P}) + \text{O}^+(^2\text{D})]$  seřazené podle rostoucí energie. Aplikováním Wignerových-Witmerových pravidel na každou z těchto tří kombinací atomových stavů monokationtů dostáváme množinu všech elektronových stavů molekuly, které mohou náležet k disociační limitě. Tabulka 3.3 zachycuje v levém sloupci teoretickou předpověď možných stavů, v pravém sloupci jsou pak na základě obr. 3.5, obsahujícího všechny vypočítané křivky, vypsány stavy pro dané disociační limity. Z porovnání teorie s našimi daty plyne, že naše výpočty jsou zcela v souladu s pravidly zachování symetrie.

Za účelem zjištění energií disociačních limit byly počítány hodnoty energií tří nejnižších atomových elektronových stavů neutrálního atomu dusíku a kyslíku a jejich monokationtů. Atomům připisujeme kulovou symetrii, tudíž je řadíme k nekonečné bodové grupě  $K_h$ ; v MOLPRU je však třeba zvolit konečnou podgrupu  $D_{2h}$ . Byla použita opět báze cc-pV6Z a metoda CASSCF/icMRCI, kde aktivní prostor zahrnoval 14 atomových orbitalů:  $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 3d$  (byly korelovány všechny elektrony).

V tabulce 3.4 je uvedeno srovnání vypočtených hodnot s experimentálními daty z optické spektroskopie [62] (pozn.: v případě, že stav byl tvořen více složkami lišícími se kvantovým číslem  $J$ , byla použita průměrná hodnota). Termy základních stavů atomů a iontů jsou charakterizovány hodnotou ionizační energie, energeticky vyšší termy jsou vztaženy vůči energii základního stavu příslušné částice. Shoda s experimentem je velmi dobrá.

Tabulka 3.5 se týká rozdílů energií disociačních limit – i zde jsou vypočítané hod-

**Tab. 3.2.** Dominantní elektronové konfigurace v icMRCI vlnových funkcích stavů  $\text{NO}^{2+}$ 

Stav	Konfigurace	Stav	Konfigurace
$X^2\Sigma^+$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1$	$a^4\Sigma^+$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^1 2\pi^1$
$A^2\Pi$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^2$	$^4\Pi$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$
$B^2\Sigma^+$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^4 5\sigma^2$	$b^4\Delta$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^1 2\pi^1$
$^2\Pi$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$	$^4\Sigma^-$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^1 2\pi^1$
$^2\Sigma^-$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^1 2\pi^1$	$^4\Delta$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$
$C^2\Sigma^+$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^4 5\sigma^2$	$^4\Sigma^+$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$
$^2\Delta$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^1 2\pi^1$	$c^4\Pi$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^4 5\sigma^1 2\pi^1$
$^2\Pi$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$	$^4\Sigma^-$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$
$^2\Delta$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^1 2\pi^1$	$^6\Sigma^+$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^1 2\pi^2$
$^2\Phi$	$\dots 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$		

**Tab. 3.3.** Elektronové stavy příslušející daným disociačním limitám

Disociační limita	Wigner-Witmer	CASSCF/icMRCI výpočet
$\text{N}^+(\text{}^3\text{P}) + \text{O}^+(\text{}^4\text{S})$	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$ $^4\Sigma^+, ^4\Pi$ $^6\Sigma^+, ^6\Pi$	$X^2\Sigma^+, A^2\Pi$ $a^4\Sigma^+, ^4\Pi$ $^6\Sigma^+$
$\text{N}^+(\text{}^1\text{D}) + \text{O}^+(\text{}^4\text{S})$	$^4\Sigma^-, ^4\Pi, ^4\Delta$	$^4\Sigma^-, c^4\Pi, b^4\Delta$
$\text{N}^+(\text{}^3\text{P}) + \text{O}^+(\text{}^2\text{D})$	$^2\Sigma^{+/-}, ^2\Pi, ^2\Delta, ^2\Phi$ $^4\Sigma^{+/-}, ^4\Pi, ^4\Delta, ^4\Phi$	$B^2\Sigma^+, C^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^2\Pi, ^2\Delta, ^2\Phi$ $^4\Sigma^+, ^4\Sigma^-, ^4\Delta$

**Tab. 3.4.** Atomové stavy atomů a monokationtů dusíku  $^{14}\text{N}$  a kyslíku  $^{16}\text{O}$ 

Atom	Term	Výpočet <sup>1</sup> [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Experiment <sup>2</sup> [ $\text{cm}^{-1}$ ]
N	$^4\text{S}_u$	117019.4	117345.0
N	$^2\text{D}_u$	19312.4	19227.0
N	$^2\text{P}_u$	28876.0	28840.0
$\text{N}^+$	$^3\text{P}_g$	238265.9	238846.7
$\text{N}^+$	$^1\text{D}_g$	15278.3	15315.7
$\text{N}^+$	$^1\text{S}_g$	32548.8	32687.1
O	$^3\text{P}_g$	109374.9	109836.7
O	$^1\text{D}_g$	15853.5	15867.7
O	$^1\text{S}_g$	33679.2	33792.4
$\text{O}^+$	$^4\text{S}_u$	283047.2	283550.9
$\text{O}^+$	$^2\text{D}_u$	26925.6	26818.9
$\text{O}^+$	$^2\text{P}_u$	40497.9	40467.7

<sup>1</sup> CASSCF/icMRCI, báze cc-pV6Z<sup>2</sup> [62]

Tab. 3.5. Srovnání hodnot rozdílů energií disociačních limit s experimentem – v eV

Energetický rozdíl	Výpočet <sup>1</sup>	Experiment <sup>2</sup>	Výpočet <sup>3</sup>
$[N^+(^1D) + O^+(^4S)] - [N^+(^3P) + O^+(^4S)]$	1.8943	1.8989	1.9037
$[N^+(^3P) + O^+(^2D)] - [N^+(^1D) + O^+(^4S)]$	1.4441	1.4262	1.4628

<sup>1</sup> Atomové stavy, CASSCF/icMRCI, báze cc-pV6Z

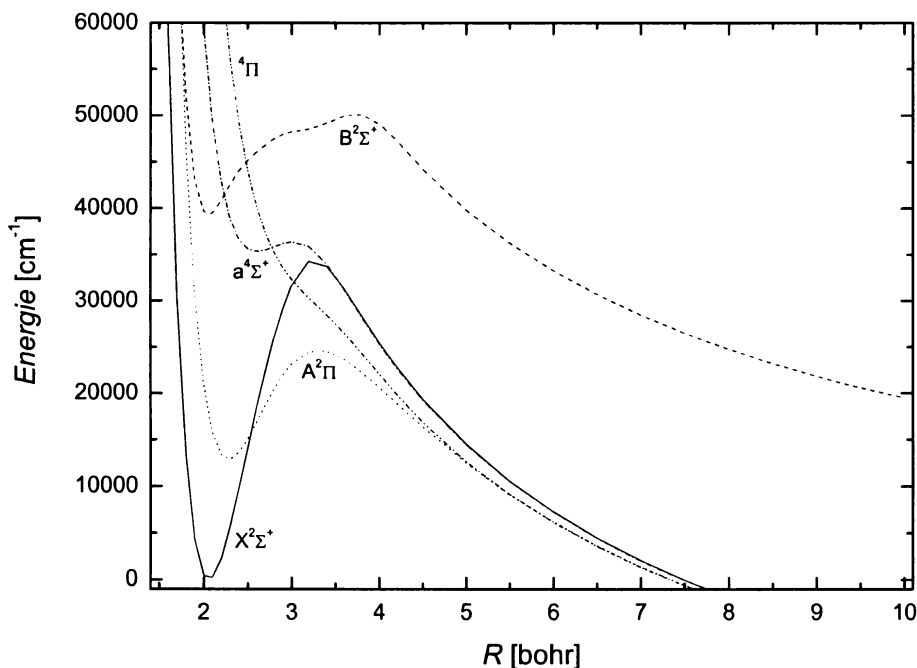
<sup>2</sup> [62]

<sup>3</sup> Molekulové stavy pro  $R = 250$  bohr, SA-CASSCF/icMRCI, báze cc-pV6Z

noty na základě atomových stavů v souladu s experimentálním údajem. O něco horší je srovnání experimentu a hodnot získaných výpočtem rozdílů energií elektronových stavů dikationtu pro mezijadernou vzdálenost 250 bohr (v tabulce jsou uvedeny rozdíly mezi disociačními limitami kvartetních stavů z osmistavového výpočtu, neboť pro každou ze tří limit najdeme kvartetní stav, který k ní náleží – je tedy smysluplné činit rozdíly mezi stavy ze stejného výpočtu).

Výpočty atomových stavů jsme tak zároveň ověřili přesnost zvolené metody a báze a otestovali jejich spolehlivost.

Z obr. 3.5 vyplývá, že molekula  $NO^{2+}$  je velice složitý systém navzájem se křížících elektronových stavů, což výpočtetně představuje velmi obtížný úkol. Proto jsme se pro další výpočty (spin-orbitální vazby, neadiabatická vazba, tunelovací a predisociační doby života) vycházející z křivek potenciálních energií museli omezit pouze na relativně přehlednou oblast nízkých energií zahrnující pět nejnižších elektronových stavů. Pro ně jsme plánovali znovu přepočítat křivky potenciální energie (pro mezijaderné vzdálenosti 1.5 – 10 bohr) se zadáním CASSCF, jež by obsahovalo právě těchto pět stavů, nebo s dvěma zadáními, tedy třístavový výpočet pro dublety a dvoustavový pro kvartety. Bohužel jsme zjistili, že ani jeden z postupů není možné v MOLPRU realizovat v celém rozsahu mezijaderných vzdáleností, a tak jsme byli nuceni se u dubletů vrátit k původním hodnotám z výše uvedených stavově zprůměrovaných výpočtů. Dva kvartetní stavy jsme přepočítali pomocí dvoustavového výpočtu. Výstup těchto zpřesňujících výpočtů je zobrazen na obr. 3.6, kde je energie s ohledem na dále používané jednotky převedena na reciproké centimetry. Přestože je přísně vzato ne-správné omezit další výpočty jen na několik stavů, a tím neuvažovat vliv vyšších stavů, v našem případě můžeme takové řešení přijmout. Pohledem na obr. 3.6 je totiž patrné, že čtyři z pěti stavů mají společnou disociační limitu  $[N^+(^3P) + O^+(^4S)]$ , navíc všechny kvazivázané stavy se kříží pouze se stavy v rámci naší zvolené skupiny pěti stavů, a lze je tak považovat v dobré aproximaci za soustavu oddělenou od vyšších stavů. Problémy by však mohly vznikat kvůli stavu  $B^2\Sigma^+$ , který končí na odlišné disociační limitě a v oblasti za potenciálovou jámou se kříží s vyššími stavy – tato předpověď se potvrdila.



Obr. 3.6. Křivky potenciální energie pěti nejnižších elektronově excitovaných stavů  $\text{NO}^{2+}$  – nulová energie byla položena do minima základního stavu  $X^2\Sigma^+$ , hodnoty energií jsou v reciprokových centimetrech

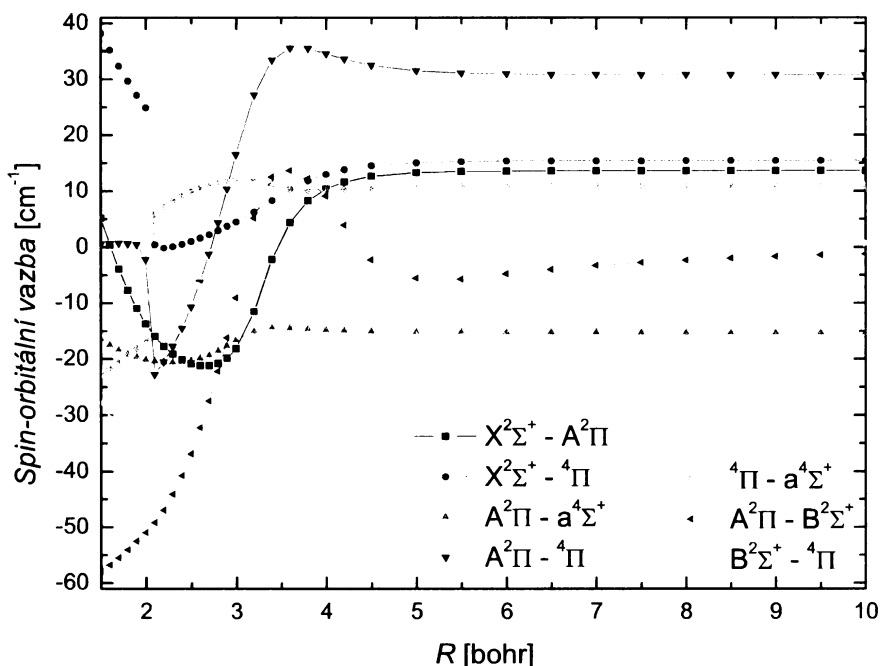
## 3.2 Spin-orbitální interakce

V našich CASSCF/icMRCI výpočtech spin-orbitálních interakcí mezi pěti nejnižšími elektronovými stavy  $\text{NO}^{2+}$  jsme počítali závislost maticových elementů (pro různé dvojice elektronových stavů) na mezijaderné vzdálenosti v intervalu 1.7 – 10 bohr. Kvůli blíže nespecifikovaným technickým detailům metody [37] v MOLPRU je možné používat pouze nekontražované báze a orbitální prostor je omezen na  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -funkce. My jsme používali bázi cc-pV5Z, z které byly vypuštěny  $g$ - a  $h$ -funkce. Volba takové báze je z hlediska přesnosti dostatečná a můžeme si tedy dovolit provést výpočet v menší bázi než u potenciálových křivek. Všechny elektrony byly korelovány. Sedm nenulových závislostí spin-orbitální interakce na vzdálenosti jader je zachyceno na obr. 3.7 (ostatní integrály jsou ze symetrie nulové).

S respektováním výběrových pravidel pro  $S$ , kvantové číslo čtverce celkového elektronového spinu, a  $M_S$ , kvantové číslo projekce celkového elektronového spinu do osy  $z$

$$\Delta S = 0 \text{ nebo } \pm 1, \quad (3.1)$$

$$\Delta M_S = \begin{cases} \pm 1 & \text{pro } \alpha = x \text{ nebo } y \\ 0 & \text{pro } \alpha = z, \end{cases} \quad (3.2)$$



**Obr. 3.7.** Integrály spin-orbitální vazby mezi pěti nejnižšími elektronovými stavy dikationtu  $\text{NO}^{2+}$  v závislosti na mezijaderné vzdálenosti

jsme vymezili množinu nenulových maticových prvků  $\langle \Psi_1 | \hat{H}_{SO}(\alpha) | \Psi_2 \rangle$ , v rámci níž jsme zvolili jedinou společnou možnost hodnoty  $M_S$ , a to sice  $M_S$  nabývající pro obě vlnové funkce ve všech elementech pouze hodnot  $\pm \frac{1}{2}$ . V souladu s pravidlem (3.2) to znamenalo, že např. pro výpočet integrálu, kdy  $\alpha = x$  a  $\alpha = y$ , jsme bra-vektor popsali  $M_S = +\frac{1}{2}$  a ket-vektor  $M_S = -\frac{1}{2}$  (anebo opačně). Je také vhodné připomenout imaginární charakter složek  $x$  a  $z$  – pro získání reálných hodnot stačí výsledky vynásobit imaginární jednotkou. Výpočtem jsme ověřili, že číselné hodnoty složek  $x$  a  $y$  jsou si až na znaménko v podstatě rovny, proto jsme do obr. 3.7 a pro další potřeby vybrali integrály typu  $\hat{L}_y \hat{S}_y$  (s výjimkou jediného elementu typu  $\hat{L}_z \hat{S}_z$  – v obrázku znázorněný tmavě modrým trojúhelníčkem).

Zjistili jsme, že znaménko daného integrálu mimo jiné ovlivňovaly i technické detaily metody, a tudíž bylo nutné velmi pečlivě ošetřit skutečný průběh křivek. Za tímto účelem jsme provedli několik zjemňujících výpočtů, pro kontrolu i v bázi cc-pVTZ. Svou pozornost jsme soustředili především na znaménka a hodnoty icMRCI referenčních koeficientů, standardně vypisovaných do výstupních souborů. Změna symetrie vlnové funkce indikovaná jako obousměrná změna ze souhlasných ( $++$  nebo  $--$ ) na nesouhlasná ( $+ - / - +$ ) znaménka nebo výrazný číselný skok u dvojic icMRCI referenčních koeficientů degenerované konfigurace pro dvě blízké geometrie signalizuje přeskok na jiný (nepožadovaný) stav nebo také přítomnost pseudokřížení. U stavů  $\Pi$  s nulovým výskytem degenerovaných konfigurací platil stejný postup pro referenční koeficienty dvojice složek stavu  $B_1$  a  $B_2$ .

Tabulka 3.6 popisuje konkrétní integrály spin-orbitální vazby z obr. 3.7. V druhém

Tab. 3.6. Spin-orbitální integrály

Tvar integrálu	CASSCF
$\langle X^2\Sigma^+, M_S = +\frac{1}{2}   \hat{L}_y \hat{S}_y   A^2\Pi_x, M_S = -\frac{1}{2} \rangle$	S-A (2)
$\langle X^2\Sigma^+, M_S = -\frac{1}{2}   \hat{L}_y \hat{S}_y   ^4\Pi_x, M_S = +\frac{1}{2} \rangle$	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>
$\langle A^2\Pi_x, M_S = -\frac{1}{2}   \hat{L}_y \hat{S}_y   a^4\Sigma^+, M_S = +\frac{1}{2} \rangle$	A <sup>2</sup> Π
$\langle A^2\Pi_y, M_S = +\frac{1}{2}   \hat{L}_z \hat{S}_z   ^4\Pi_x, M_S = +\frac{1}{2} \rangle$	A <sup>2</sup> Π
$\langle ^4\Pi_x, M_S = -\frac{1}{2}   \hat{L}_y \hat{S}_y   a^4\Sigma^+, M_S = +\frac{1}{2} \rangle$	S-A (2)
$\langle A^2\Pi_x, M_S = +\frac{1}{2}   \hat{L}_y \hat{S}_y   B^2\Sigma^+, M_S = -\frac{1}{2} \rangle$	S-A (6)
$\langle B^2\Sigma^+, M_S = -\frac{1}{2}   \hat{L}_y \hat{S}_y   ^4\Pi_x, M_S = +\frac{1}{2} \rangle$	S-A (6)

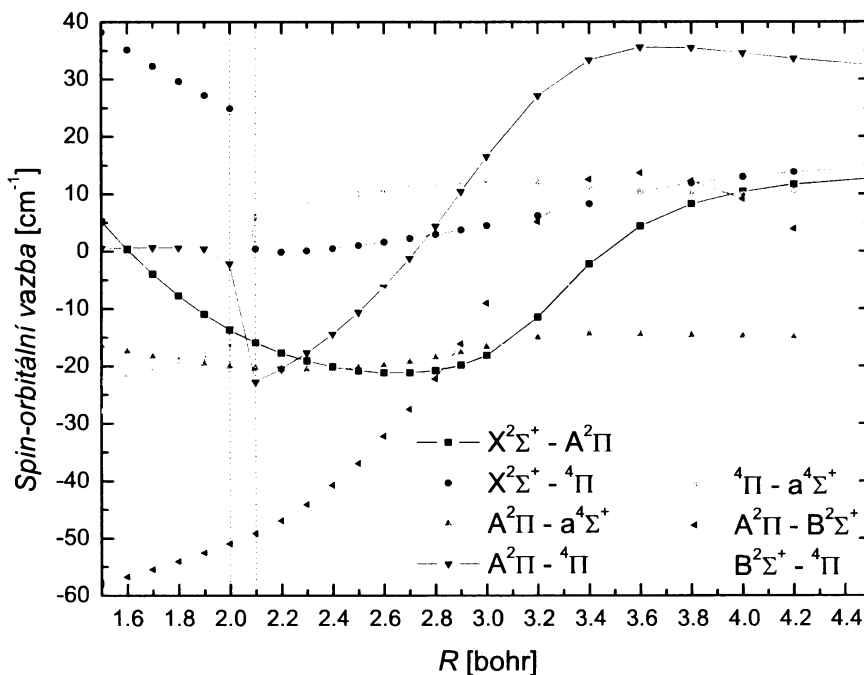
sloupci tabulky 3.6 je uvedeno zadání pro výpočet CASSCF. Pokud vlnové funkce  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$  měly stejnou spinovou multiplicitu, pak jsme provedli stavově zprůměrovaný výpočet CASSCF zahrnující oba tyto stavy. Jestliže měly různou multiplicitu, spočítali jsme obě jednostavové varianty – z jejich porovnání vyplývá, že se mezi sebou v některých případech trochu liší, přesto však křivky vykazovaly stejný průběh a lze je tedy prohlásit za téměř shodné. Za konečný výsledek jsme nakonec vybrali varianty uvedené v tabulce 3.6.

U dvou elementů obsahujících stav  $B^2\Sigma^+$  jsme se v původních jednostavových a dvoustavových výpočtech potýkali s jistými obtížemi – například v intervalu 1.5 – 2.3 bohr se vyskytly vážné problémy s konvergencí icMRCI výpočtů. I proto jsme pro tyto dva případy zvolili stavově zprůměrovaný CASSCF výpočet složený ze šesti dubletních stavů (tři stavy  $^2\Sigma^+$ , jeden  $^2\Sigma^-$  a dva  $^2\Delta$ ) – celkově jsou SA-CASSCF/icMRCI hodnoty spolehlivější, byť nepatrně posunuté oproti původním výpočtům.

V oblasti mezijaderných vzdáleností 1.5 – 2.3 bohr jsme se přesto museli uchýlit k nahrazení SA-CASSCF(AE)/icMRCI jinými dodatečnými výpočty, kde již bylo splněno kritérium konvergence. U  $\langle A^2\Pi | \hat{L}_y \hat{S}_y | B^2\Sigma^+ \rangle$  jsme za konečný výsledek prohlásili škálované hodnoty na úrovni SA-CASSCF (upravené odečtením rozdílu spin-orbitální vazby mezi SA-CASSCF(AE) a icMRCI metodou v bodě 2.4 bohr). Pro  $\langle B^2\Sigma^+ | \hat{L}_y \hat{S}_y | ^4\Pi \rangle$  jsme použili hodnoty SA-CASSCF/icMRCI s dvěma nejnižšími fixovanými core orbitaly. Pohledem na příslušnou křivku v obr. 3.7 je vidět, že takový postup vede k hladké křivce.

U obou elementů docházelo k přeskokům stavu  $B^2\Sigma^+$  na stav  $^2\Delta$  (složka  $A_1$ ) mezi 4.2 a 4.5 bohr. Na obr. 3.2 totiž oba stavy při vzdálenosti blízké 4.5 bohr splývají (mají společnou disociační limitu). Z toho důvodu jsme napočítali elementy  $\langle \Psi | \hat{H}_{SO}(\alpha) | ^4\Pi \rangle$ , kde za  $\Psi$  jsme postupně dosadili stavy/složky stavů  $^2\Sigma^-$  a  $^2\Delta$ , které se v dané oblasti víceméně překrývají. Na základě rovnosti hodnot složek stavu  $^2\Delta$  jsme posléze byli schopni určit, jaké hodnoty náleží hledaným integrálům se stavem  $B^2\Sigma^+$ .

Na závěr bych se ráda věnovala zajímavému chování funkcí spin-orbitálních interakcí mezi stavem  $^4\Pi$  a libovolným jiným stavem. Ve vyznačené oblasti (tj. mezi 2.0 – 2.1 bohr) v obr. 3.8 vidíme u těchto integrálů výrazný skok v číselné hodnotě, tedy jakousi nespojitost na jinak hladkých křivkách. Velmi pravděpodobné



Obr. 3.8. Detailnější pohled na závislosti integrálů spin-orbitální vazby z předchozího obrázku

zdůvodnění náhlých změn souvisí s pseudokřížením stavů  ${}^4\Pi$  a  ${}^c{}^4\Pi$  (na obr. 3.3 zobrazeny tyrkysovou a růžovou barvou). Právě při mezijaderných vzdálenostech okolo 2.0 bohr dochází k jejich přiblížení, a tudíž se zde oba adiabatické stavy nejvíce odpuzují – tento jev má vliv i na spin-orbitální vazbu.

### 3.3 Neadiabatická vazba

Vycházeli jsme opět z SA-CASSCF/icMRCI vlnových funkcí, počítaných v bázi cc-pV5Z s omezením na  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -funkce. Jelikož dvoustavový výpočet, obsahující  $X^2\Sigma^+$  a  $B^2\Sigma^+$ , nebyl v MOLPRU realizovatelný v požadovaném rozsahu mezijaderných vzdáleností (tj. 1.5 – 10 bohr), museli jsme CASSCF rozšířit až na šestistavový výpočet (tři stavy  ${}^2\Sigma^+$ , jeden  ${}^2\Sigma^-$  a dva  ${}^2\Delta$ ). Do korelace byly zahrnuty všechny elektrony. Stejně jako u spin-orbitálních vazeb, i v tomto případě docházelo při výpočtu k přeskokům stavů  $B^2\Sigma^+$  na jiný stav mezi 4.2 a 4.5 bohr. Dalšími výpočty s uvážením vyšších stavů se však ukázalo, že hodnoty neadiabatické vazby jsou pro vzdálenosti vyšší než 4.2 bohr v podstatě nulové.

Na obr. 3.9 je zobrazena závislost maticového elementu NACME2 na mezijaderné vzdálenosti – ten je výstupem přesnějšího algoritmu 2. řádu (2.18) v programu DDR. Číselně ekvivalentní výsledek se stejnou přesností poskytuje i NACMEav, který je však získán zprůměrováním hodnot NACME1p, NACME1m z méně přesného algoritmu 1. řádu (2.17). V tabulce 3.7 jsou pro srovnání uvedeny hodnoty všech čtyř



**Tab. 3.7.** Maticové prvky neadiabatické vazby mezi stavy  $X^2\Sigma^+ - B^2\Sigma^+$  (SA-CASSCF(AE)/icMRCI, báze cc-pV5Z) – v reciprokových atomových jednotkách délky

$R$ [bohr]	NACME1p	NACME1m	NACMEav	NACME2
2.4	0.17406	0.17800	0.17603	0.17603
2.5	0.15612	0.15849	0.15731	0.15735
2.6	0.17849	0.17651	0.17750	0.17750
2.7	0.24676	0.24028	0.24352	0.24352
2.8	0.36949	0.35801	0.36375	0.36375
2.9	0.56082	0.55435	0.55758	0.55511
3.0	0.82111	0.79917	0.81014	0.81014
3.2	1.22975	1.23109	1.23042	1.23042
3.4	0.89814	0.92534	0.91174	0.91173
3.6	0.46321	0.47942	0.47131	0.47131

typů maticových elementů neadiabatické vazby pro několik různých mezijaderných vzdáleností. Zatímco NACME2 a NACMEav jsou shodné, NACME1p a NACME1m dávají vždy nižší nebo vyšší výsledky a lze na ně tedy pohlížet jako na přibližné odhady přesných hodnot, za něž považujeme NACME2.

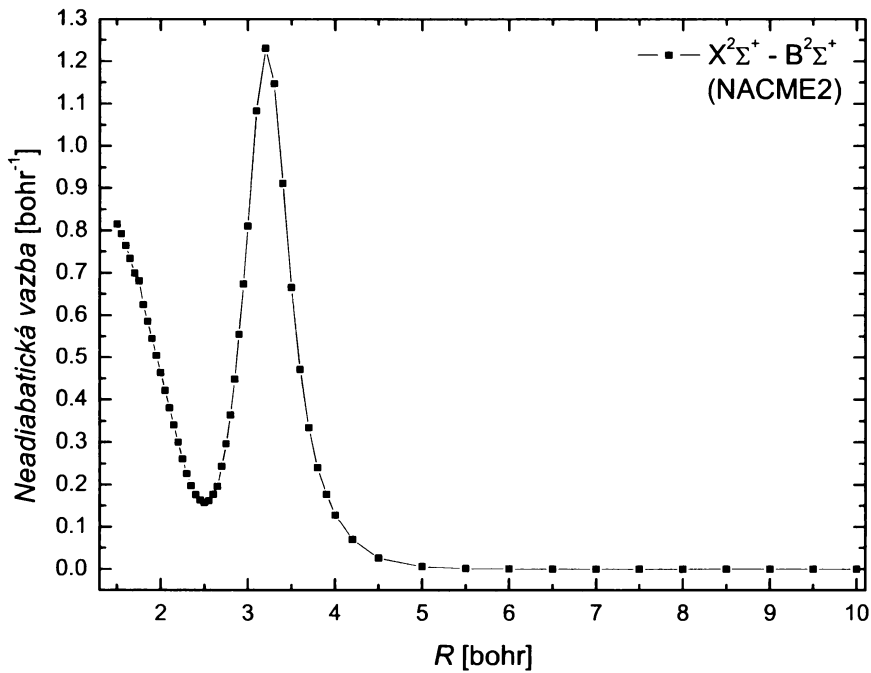
Jednoduchým důkazem lze odvodit a výpočtem potvrdit, že prohodíme-li bra- a ket-vektory v elementu (2.16), platí následující rovnost:

$$\left\langle \Psi_2 \left| \frac{d}{dR} \right| \Psi_1 \right\rangle_{\mathbf{r}} = - \left\langle \Psi_1 \left| \frac{d}{dR} \right| \Psi_2 \right\rangle_{\mathbf{r}}. \quad (3.3)$$

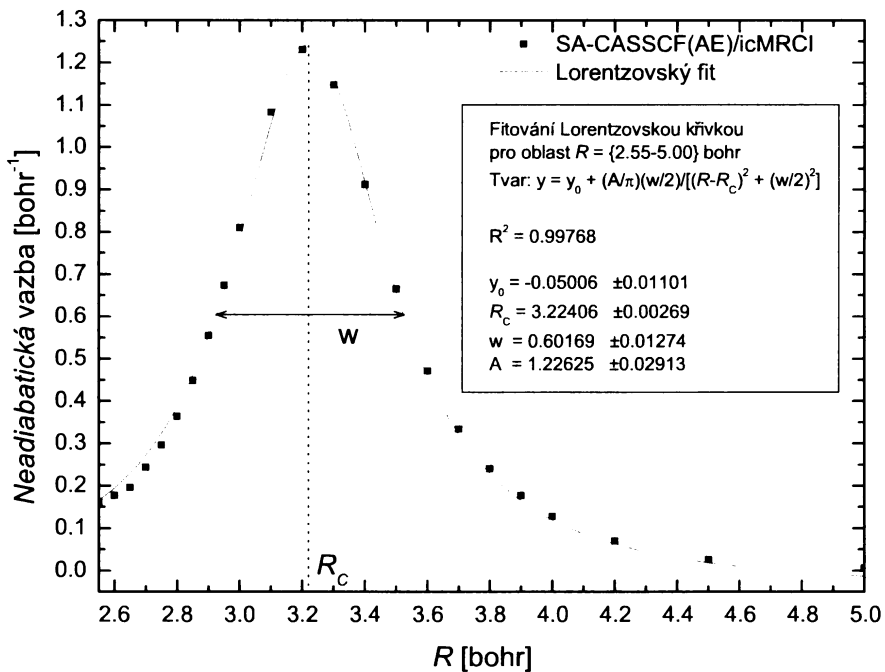
Zároveň však znaménko neadiabatické vazby ovlivňuje i volba báze a technické pozadí programu. Pro úplnost tedy jen dodám, že hodnoty na obrázcích 3.9 a 3.10 jsou vynásobené (-1).

Průběh neadiabatické vazby mezi stavy  $X^2\Sigma^+$  a  $B^2\Sigma^+$  dobře koresponduje s tvarem jejich PEC na obr. 3.6. Okolo 3.2 bohr (v oblasti neadiabaticity), kdy se adiabatické křivky potenciální energie dostávají do nejtěsnější blízkosti, se stavy v souladu s pravidlem nekřížení navzájem nejvíce odpuzují (pseudokřížení vyznačeno na obr. 3.1) – to se projeví lokálním maximem neadiabatické vazby v kritické vzdálenosti  $R_C$ . Naopak pro vzdálenosti větší než 4.5 bohr je neadiabatická vazba téměř nulová – stavy totiž přísluší odlišným disociačním limitám.

Neadiabatická vazba mezi stavy  $X^2\Sigma^+$  a  $B^2\Sigma^+$  tedy vykazuje ostrý pík se středem v  $R = R_C$ . Lze ukázat [10], že se jedná o lorentzovský pík, což jsme ověřili nafitováním našich dat v intervalu  $R = \{2.55 - 5.0\}$  bohr. Výsledek zachycuje obrázek 3.10, kde jsou zároveň uvedeny hodnoty vzdálenosti  $R_C$  a pološířky píku  $w$ .



Obr. 3.9. Závislost neadiabatické vazby mezi stavy  $X^2\Sigma^+$  a  $B^2\Sigma^+$  na mezijaderné vzdálenosti



Obr. 3.10. Lorentzovský fit vypočtených dat neadiabatické vazby v oblasti pseudokřížení

## 3.4 Spektroskopické konstanty vybraných kvazivázaných stavů

Spektroskopické konstanty byly určeny programem VIBROT na základě CASSCF(AE)/icMRCI křivek potenciální energie vybraných kvazivázaných stavů (v bázi cc-pV6Z). V tabulce 3.8 jsou uvedeny hodnoty jak ze stavově zprůměrovaných výpočtů, tak z jednostavových (ty jsou k dispozici pouze u nejnižších stavů v dané symetrii); jak bez Davidsonovy korekce, tak s jejím zahrnutím. Naše data jsme porovnali s dostupnými experimentálními údaji [17, 24], které jsou pro přehlednost umístěny vždy v posledním řádku u daného stavu pod příslušnými vypočtenými hodnotami.

Můžeme si všimnout vlivu Davidsonovy korekce na hodnoty rovnovážné mezijaderné vzdálenosti – obecně vede tato korekce u daného stavu k  $R_e$  vyšším oproti výpočtům bez ní, což na druhé straně způsobuje pokles vibrační harmonické frekvence (to vidíme např. u stavů  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ).

Naše teoretické spektroskopické konstanty jsou relativně v souladu s experimentem. Pro stav  $X^2\Sigma^+$  jsme dosáhli shody relativně nejlepší, a to ve všech třech experimentálních hodnotách (chyba je menší než 1 %); rozdíl ve vibrační harmonické frekvenci činí 22 – 33  $\text{cm}^{-1}$ . Vypočtená rovnovážná mezijaderná vzdálenost stavu  $A^2\Pi$  se pohybuje v rámci intervalu vymezeného odchylkou experimentu, bohužel jeho anharmonicitu se k experimentu pouze blíží. Největší rozdíl ve vibrační harmonické frekvenci a anharmonicitě jsme našli u stavu  $B^2\Sigma^+$ . Detailnějším prostudováním literatury jsem zjistila, že Edvardssonovy [23] vypočítané hodnoty spektroskopických konstant pro tento stav jsou zatíženy podobně velikou chybou.

Pohledem na tabulku je patrné, že Davidsonova korekce poskytuje přesnější hodnoty (jednotně u obou stavů s dostupným experimentem) jediné pro mezijadernou vzdálenost. V ostatních případech se původní hodnoty PEC bez korekce většinou jeví jako lepší a vhodnější pro výpočet spektroskopických konstant.

Dále se nabízí otázka, jak velký je rozdíl mezi jednostavovými a stavově zprůměrovanými výpočty – oba postupy dávají v podstatě shodné výsledky, což je z našeho hlediska velmi uspokojivá odpověď. Data s Davidsonovou korekcí se naproti tomu většinou výrazně liší od svých variant bez korekce a v tabulce 3.8 jsou spíše pro úplnost.

Další způsob, jak určit spektroskopické konstanty, je fitování křivky potenciální energie Dunhamovým rozvojem (2.24). Výpočet jsme provedli pouze u stavů, u nichž jsou dostupné experimentální hodnoty – vycházeli jsme ze stavově zprůměrovaných výpočtů bez Davidsonovy korekce. Za Dunhamův rozvoj jsme zvolili polynom devátého stupně a fit křivky získali v Originu. Do tabulky 3.9 jsem vybrala spektroskopické konstanty  $\omega_c$  a  $\omega_c x_c$  – u stavů  $X^2\Sigma^+$  a  $A^2\Pi$  nepřinesla Dunhamova metoda v podstatě žádný přínos, hodnoty se víceméně shodují s VIBROTem. Avšak v případě stavu  $B^2\Sigma^+$ , u něhož se výsledky v tabulce 3.8 liší od experimentu, se jedná o relativně velké zlepšení přesnosti.

Tab. 3.8. Spektroskopické konstanty pro vybrané elektronové stavy  $\text{NO}^{2+}$ 

Stav	Metoda	$R_e$ [Å]	$E_{min}$ [hartree]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\alpha_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$X^2\Sigma^+$	1-S	1.0872	-128.432686	2108.0	20.63	1.9096	0.0221
	1-S (+Q)	1.0884	-128.444175	2097.2	20.77	1.9054	0.0223
	S-A	1.0876	-128.432587	2106.7	20.66	1.9084	0.0222
	S-A (+Q)	1.0885	-128.445089	2097.0	20.82	1.9051	0.0223
Exp.		$1.088 \pm 0.002^a$					
Exp.		$1.089 \pm 0.0003^c$		2074.9 <sup>b</sup>	20.65 <sup>b</sup>		
$A^2\Pi$	1-S	1.2072	-128.374432	1451.3	25.27	1.5490	0.0267
	1-S (+Q)	1.2089	-128.387805	1438.5	25.44	1.5445	0.0270
	S-A	1.2071	-128.374080	1450.3	25.97	1.5493	0.0271
	S-A (+Q)	1.2088	-128.388379	1439.3	25.31	1.5448	0.0270
	Exp.		$1.222 \pm 0.018^a$	1463.9 <sup>b</sup>	32.26 <sup>b</sup>		
$B^2\Sigma^+$	S-A	1.0882	-128.253764	1888.8	69.29	1.9046	0.0418
	S-A (+Q)	1.0873	-128.268199	1898.0	66.68	1.9067	0.0390
	Exp.			1808.5 <sup>b</sup>	75.74 <sup>b</sup>		
	Exp.						
$^2\Pi$	S-A	1.6405	-128.230021	654.9	30.25	0.8423	0.0308
	S-A (+Q)	1.6412	-128.246241	660.9	28.37	0.8411	0.0287
$C^2\Sigma^+$	S-A (+Q)	1.2239	-128.123446	1817.7	0.00	1.4883	0.0000
	Exp.						
$a^4\Sigma^+$	1-S	1.3775	-128.271984	810.6	35.30	1.1850	0.0414
	1-S (+Q)	1.3846	-128.285429	774.8	29.27	1.1703	0.0389
	S-A	1.3782	-128.271614	809.0	34.80	1.1836	0.0411
	S-A (+Q)	1.3838	-128.285478	779.9	29.74	1.1720	0.0389
$b^4\Delta$	1-S	1.3775	-128.271937	818.1	38.27	1.1850	0.0412
	1-S (+Q)	1.3855	-128.285581	777.1	31.10	1.1684	0.0381
	S-A	1.3989	-128.215608	775.8	45.49	1.1604	0.0577
	S-A (+Q)	1.4072	-128.231714	745.5	45.33	1.1462	0.0577
$c^4\Pi$	S-A	1.1387	-128.047601	2344.4	263.25	1.7244	0.0825
	S-A (+Q)	1.1387	-128.062172	2337.1	255.74	1.7253	0.0821
	Exp.						

<sup>a</sup> DCT spektrum, Furuhashi [24]<sup>b</sup> TPESCO, Dawber [17]<sup>c</sup> OES (optická emisní spektroskopie) poskytující  $R_0 = 1.0926 \pm 0.0003$  Å- v tabulce uvedena  $R_e$  přepočítaná podle vztahu  $R_e = R_0 \sqrt{1 - \frac{\alpha_e}{2B_e}}$ , Cossart *et al.* [7]

Tab. 3.9. Vibrační harmonické frekvence a anharmonicity Dunhamovou metodou

Stav	$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\omega_e x_e$ [cm <sup>-1</sup> ]
X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	2105.4	20.06
A <sup>2</sup> Π	1445.2	22.27
B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	1848.7	77.38

### 3.5 Vibrační energie a doby života rezonancí

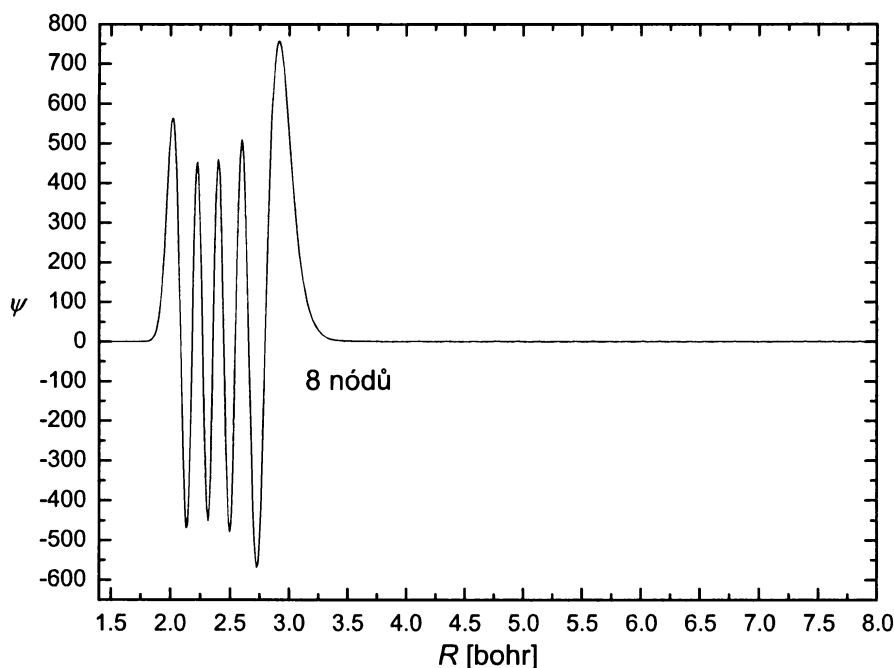
Rezonanční energie a pološířky tunelování/tunelovací doby života byly spočítány programy LEVEL a LAP pro křivky potenciální energie čtyř nejnižších kvazivázaných elektronových stavů: X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, A<sup>2</sup>Π, a<sup>4</sup>Σ<sup>+</sup> a B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> (viz obr. 3.6). U obou programů jsme vycházeli z jednostavových i stavově zprůměrovaných CASSCF(AE)/icMRCI PEC bez Davidsonovy korekce. Systém byl popsán Watsonovou redukovanou hmotností (<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O)<sup>2+</sup> zohledňující náboj dikationtu,  $\mu_W = 7.4667 m_u$ .

Pro výpočet vibračních rezonancí a jejich pološířek tunelování v programu LEVEL jsme nulovou energii PEC umístili do lokálních minim křivek, a to přičtením příslušné hodnoty  $E_{min}$  (viz tabulku 3.8) k celé křivce. Stavby byly specifikovány kvantovým číslem projekce celkového momentu hybnosti dvouatomové molekuly na osu molekuly  $\Omega$  – to souvisí s faktem, že uvažujeme rotující molekulu (v našem případě rotuje ve dvou dimenzích). Do výpočtu jsme zvolili složku  $\Omega = 1/2$ , neboť tu mají všechny čtyři stavy společnou.

Co se týče programu LAP, bylo použito čtyřnásobné přesnosti výpočtu (QP, Quadruple Precision), při níž hodnota nejmenší pološířky, kterou lze ještě správně vyčíslit, činí zhruba 10<sup>-24</sup> cm<sup>-1</sup>. Body PEC byly v intervalu  $R = \{1.5 - 10\}$  bohr, pouze u stavu a<sup>4</sup>Σ<sup>+</sup> v intervalu  $R = \{1.7 - 10\}$  bohr, přičemž bod  $R_{out}$  byl u všech posledním bodem zadání potenciálu, tedy  $R_{out} = 10$  bohr. U všech křivek byl stejně jako v předchozím případě v programu LEVEL přidán potenciál odstředivé torze (opět pro všechny stavy shodně  $\Omega = 1/2$ ).

Výstupem metody LAP jsou mimo jiné vibrační vlnové funkce jednotlivých rezonancí v závislosti na mezijaderné vzdálenosti a dále energetické závislosti fáze vlnové funkce a přirozeného logaritmu absolutní hodnoty derivace fáze podle energie – na vybraných elektronových stavech budou v následujících obr. 3.11 – 3.17 dokumentovány charakteristické rysy rezonancí. Z porovnání 1-S a S-A výpočtů vyplývá kvalitativní shoda výsledných obrázků – rozdíly jsou tedy spíše na kvantitavní úrovni a budou patrné z níže uvedených tabulek vibračních energií a tunelovacích dob života.

Rezonanční vlnové funkce vibračních hladin kvazivázaných elektronových stavů molekulového dikationtu NO<sup>2+</sup> se svým průběhem velmi podobají klasickým vibračním funkcím vázaných stavů, např. počtem nódů, maximální amplitudou v potenciálové jámě. Na rozdíl od skutečných vázaných stavů (tj. stavů s nekonečně širokou bariérou) nabývá vlnová funkce nenulových hodnot i v oblasti za bariérou (jedná se o pozvolna tlumený sinusový vzhled s nízkou amplitudou ve srovnání s amplitudou v jámě). To si můžeme ukázat například na elektronovém stavu A<sup>2</sup>Π srovnáním vibrační vlnové funkce pro hladinu  $v = 8$  na obr. 3.11 a vibrační vlnové



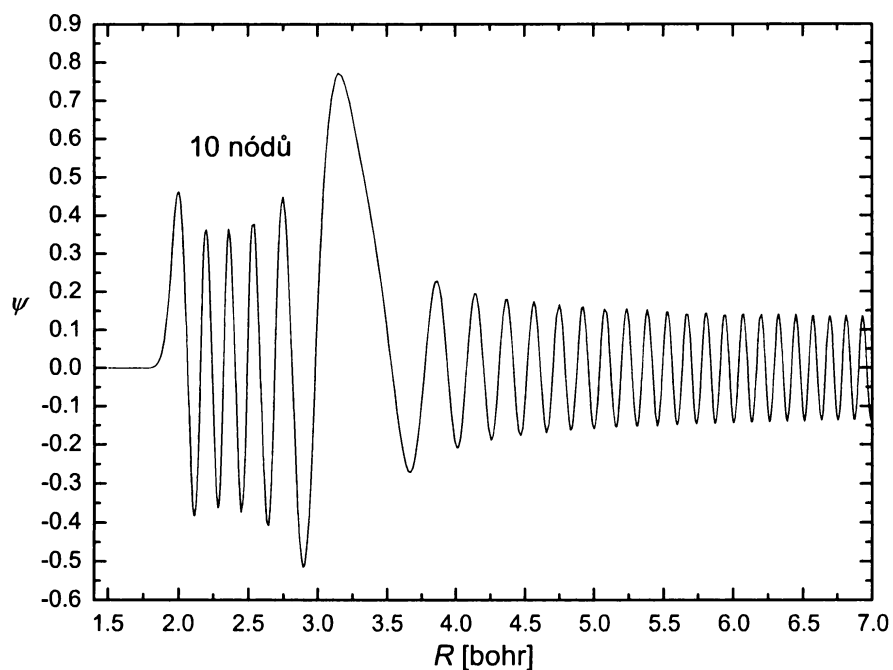
**Obr. 3.11.** Vibrační vlnová funkce rezonance  $v = 8$  elektronového stavu  $A^2\Pi$  (1-S výpočet)

funkce pro hladinu  $v = 10$  na obr. 3.12, což je hladina nad klasickou bariérou.

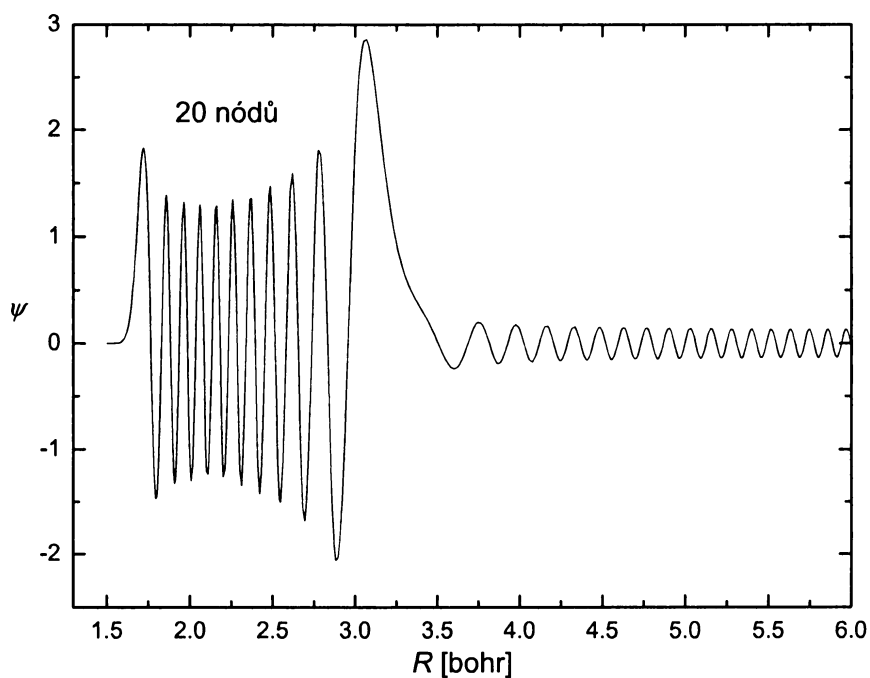
Vidíme, že v obou případech počet nódů vlnových funkcí odráží jejich vibrační kvantové číslo. Amplituda vlnových funkcí je skutečně maximální v oblasti potenciálové jámy, přičemž u stabilnější nižší hladiny  $v = 8$  dosahuje hodnot až o tři řády vyšších oproti velmi nestabilní rezonanci nad bariérou  $v = 10$ . Od vázaných stavů se obě hladiny shodně liší nenulovou velikostí amplitudy vlnové funkce za potenciálovou bariérou (pro vzdálenosti větší než 3.5 bohr), což přesně odpovídá existenci pravděpodobnosti výskytu částice za bariérou díky tunelovému jevu. Amplituda za bariérou na obr. 3.11 se jeví na první pohled jako nulová, avšak zvětšením grafu v této části jsme prokázali, že tomu tak není – hodnota amplitudy za bariérou pro  $v = 8$  je srovnatelná (přesněji nepatrně nižší) s  $v = 10$ .

Pro představu je na obr. 3.13 zachycena vlnová funkce nejvyšší vibrační rezonance  $v = 20$  základního stavu  $X^2\Sigma^+$  – rezonance nad bariérou u tohoto stavu nebyly zjištěny.

Na obr. 3.14 až 3.17 je záznam fáze vlnové funkce, resp. přirozeného logaritmu derivace fáze v závislosti na energii pro čtyři elektronové stavy. Grafy odpovídají vztahům (2.37), resp. (2.39). Tečkovaná křivka popisuje fázi asymptotické vlnové funkce, která pro hodnoty rezonančních energií vykazuje náhlý skok o  $\pi$ , jinak je fáze monotónně rostoucí funkce se zvyšující se energií. Takto jsou určeny energetické polohy rezonancí. Stejně jako u vázaných stavů se i zde energetické rozdíly mezi hladinami zmenšují s rostoucím vibračním kvantovým číslem, jak je pěkně vidět např. na obr. 3.15. Naopak na obr. 3.16 dochází k narušení pravidelně se snižujících



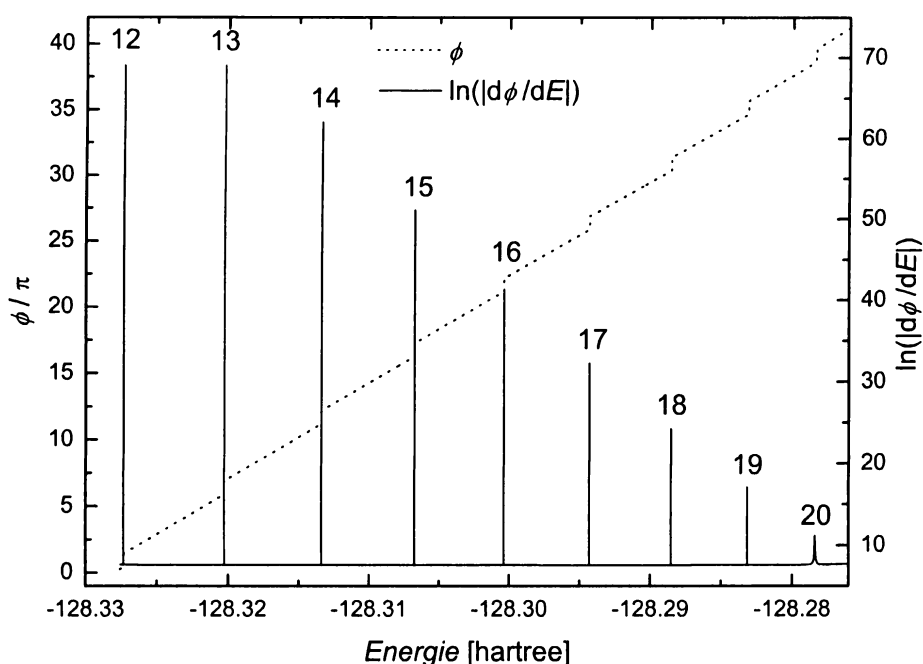
**Obr. 3.12.** Vibrační vlnová funkce rezonance  $v = 10$  nad bariérou u elektronového stavu  $A^2\Pi$  (1-S výpočet)



**Obr. 3.13.** Vibrační vlnová funkce rezonance  $v = 20$  elektronového stavu  $X^2\Sigma^+$  (S-A výpočet)

rozestupů hladin, neboť rozdíl energií mezi hladinami  $v = 8$  a  $v = 9$  je menší než  $v = 9$  a  $v = 10$ . Pravděpodobným důvodem je neadiabatická vazba mezi stavy  $X^2\Sigma^+$  a  $B^2\Sigma^+$  – obě adiabatické PEC se odpuzují, což má ve výsledku vliv na průběh potenciálové křivky stavu  $B^2\Sigma^+$ . Na obr. 3.6 je patrné, že právě v oblasti energií, kde se nachází hladiny  $v = 8 - 10$ , křivka nabývá atypického tvaru.

Tunelovací doby života jsou pak následně získány na základě lorentzovského fitování rezonančních píků přirozeného logaritmu derivace fáze, jež se objevují v místě polohy rezonance. Z obrázků plyne, že čím je rezonanční energie lorentzovského píku rezonance vyšší, tím je jeho pološířka větší, tedy doba života se zkracuje.

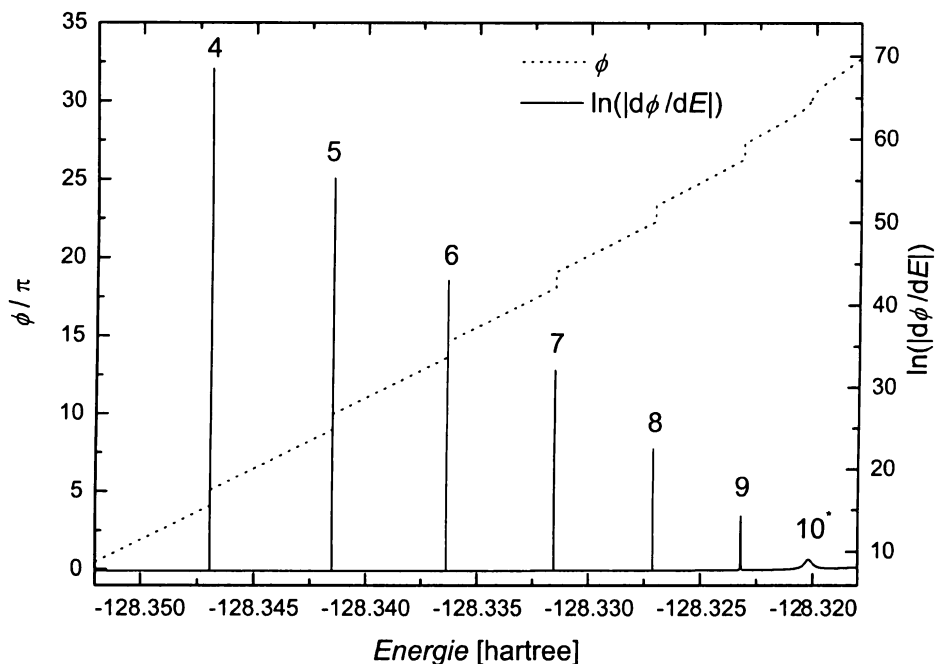


**Obr. 3.14.** Fáze a přirozený logaritmus derivace fáze v závislosti na energii pro elektronový stav  $X^2\Sigma^+$  (1-S výpočet, derivační píky popsány vibračním kvantovým číslem)

Metoda LAP dokáže lokalizovat také vysoce nestabilní rezonance nad klasickou bariérou, tj. s energií vyšší než lokální maximum PEC, u nichž se však fáze nemění o celé  $\pi$ . To si můžeme všimnout u stavů  $A^2\Pi$  (obr. 3.15) a  $B^2\Sigma^+$  (obr. 3.16) – u každého z nich byla nalezena jedna rezonance nad bariérou charakterizovaná širokým píkem. Přestože na obr. 3.17 vidíme pro  $v = 1$  rovněž velmi široký lorentzovský pík a skok fáze o  $\pi$  není tak zřetelný, nenachází se tato rezonance nad bariérou, neboť rezonanční energie je nižší než výška bariéry stavu  $a^4\Sigma^+$ . To jsme potvrdili i dalšími výpočty (LEVEL, stabilizační metoda), jež prokázaly, že hladina je extrémně nestabilní (její tunelovací doba života je v řádu pikosekund).

Tabulka 3.10 uvádí počet vibračních hladin podporovaných křivkou potenciální energie pro různé kvazivázané stavy – hodnoty jsou založeny na výpočtech pomocí





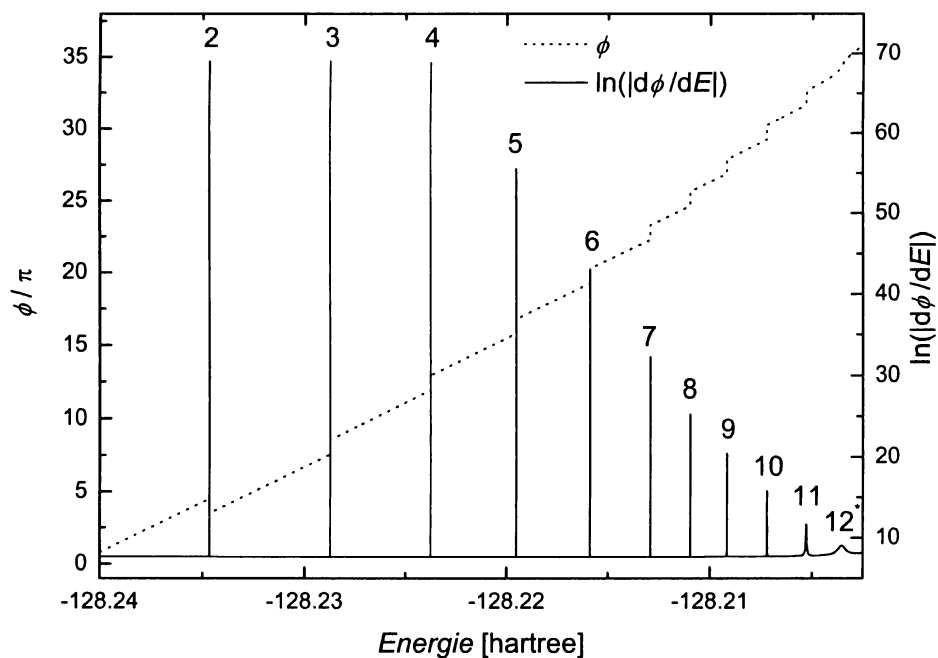
**Obr. 3.15.** Fáze a přirozený logaritmus derivace fáze v závislosti na energii pro elektronový stav  $A^2\Pi$  (1-S výpočet, derivační píky popsány vibračním kvantovým číslem, hvězdička značí rezonanci nad bariérou)

programu LEVEL. Pro čtyři nejnižší kvazivázané stavy jsme hodnoty ověřili i programem LAP, který oproti metodě LEVEL lokalizoval i rezonance nad bariérou (v tabulce jsou značeny přičtením k počtu klasických hladin). Podle předpovědí Dawbera *et al.* [17] by elektronový stav  $X^2\Sigma^+$  měl podporovat 20 hladin, stav  $A^2\Pi$  10 a stav  $B^2\Sigma^+$  pouze 5 hladin – některé z nich pak naměřil pomocí metody TPEsCO. Z našich výpočtů (viz tabulku 3.10) však vyplývají poněkud jiné závěry, jen v případě stavu  $A^2\Pi$  nastala shoda. Podle jiného zdroje [5] má stav  $X^2\Sigma^+$  21 vibračních hladin, což je v souladu s našimi výpočty. Dawberovy odhady jsou tedy podhodnocené.

Výpočet pološířek/predisociačních dob života (indukovaných SO vazbou) a energií rezonancí byl proveden v programu V. Špirka. Za úspěšný test této metody lze považovat studii týkající se molekulového dikationtu  $CO^{2+}$  [63], pro nějž byly teoreticky určené doby života ve výborné shodě s experimentem. Takto byla ověřena spolehlivost predikovaných výsledků, což umožňuje metodu aplikovat i pro další molekulové dikationty.

Pro možnost porovnání vibračních energií s hodnotami z programů VIBROT, LEVEL a LAP jsme opět vycházeli z SA-CASSCF(AE)/icMRCI PEC bez Davidsonovy korekce. Naš konkrétní  $H^d$  sestával z pěti nejnižších elektronových stavů  $NO^{2+}$ , kde  $R_0 = 1.5$  bohr,  $R$  bylo měněno od 1.5 do 10 bohr s krokem 0.001 bohr (což jinými slovy znamená, že proměnná velikost boxu  $\Delta R$  nabývala nejvýše hodnoty 8.5 bohr).

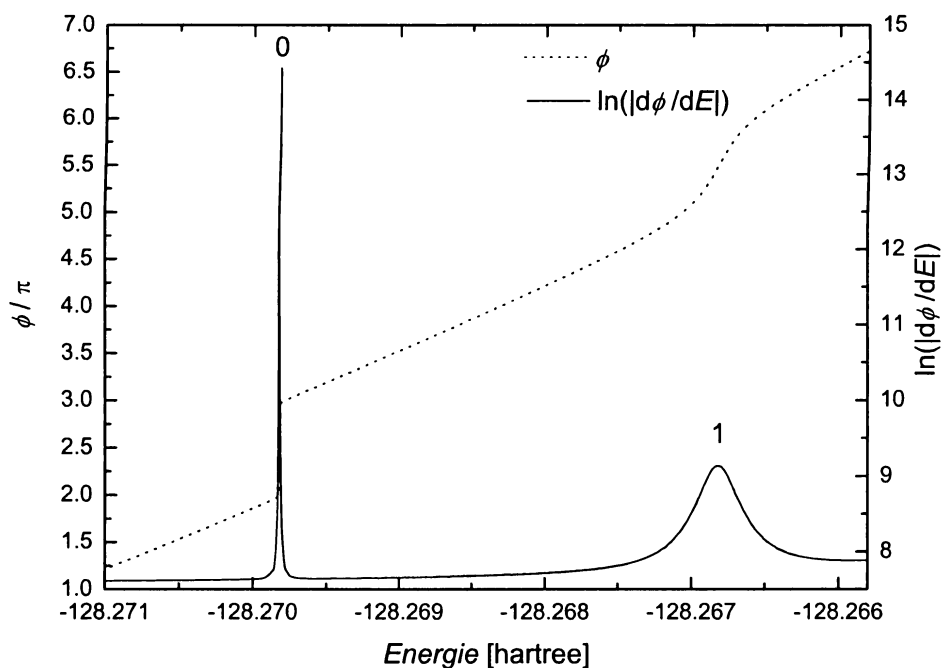
Numerická nestabilita pětidimenzionálního problému v oblasti vyšších energií nás



**Obr. 3.16.** Fáze a přirozený logaritmus derivace fáze v závislosti na energii pro elektronový stav  $B^2\Sigma^+$  (S-A výpočet, derivační píky popsány vibračním kvantovým číslem, hvězdička značí rezonanci nad bariérou)

**Tab. 3.10.** Počet vibračních hladin pro elektronové stavy vykazující lokální minimum

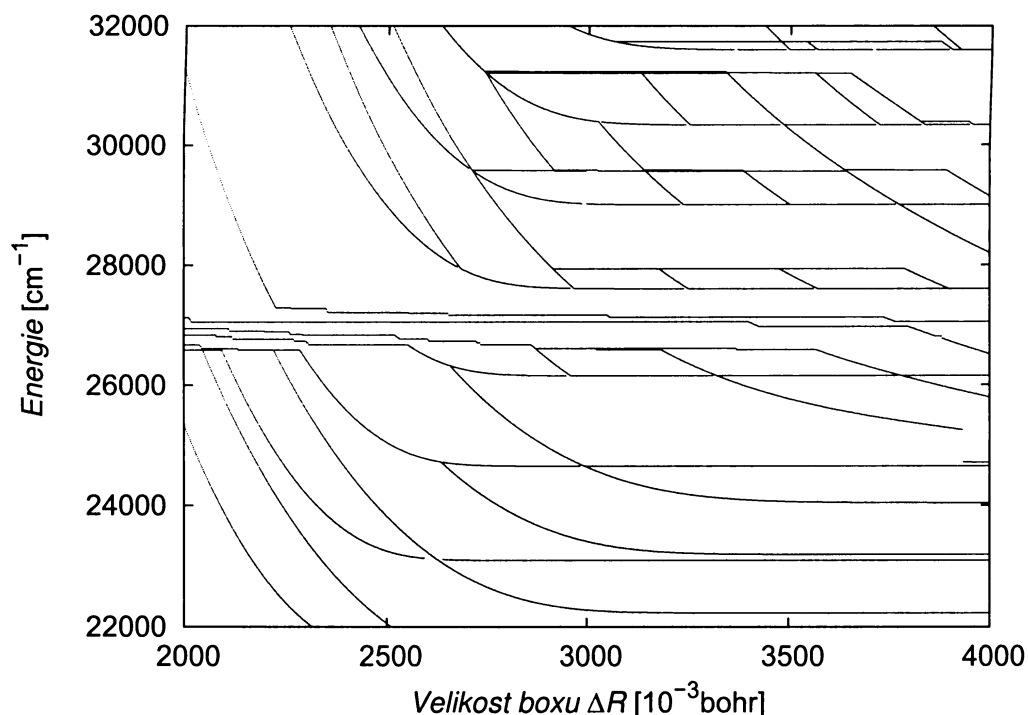
Stav	Počet
$X^2\Sigma^+$	21
$A^2\Pi$	10+1
$B^2\Sigma^+$	12+1
$^2\Pi$	3
$C^2\Sigma^+$	2
$a^4\Sigma^+$	2
$b^4\Delta$	2
$c^4\Pi$	2



**Obr. 3.17.** Fáze a přirozený logaritmus derivace fáze v závislosti na energii pro elektronový stav  $a^4\Sigma^+$  (S-A výpočet, derivační píky popsány vibračním kvantovým číslem)

přiměla postupovat následovně: s maticí pátého řádu byly určeny doby života pouze pro nejnižší dva stavy  $X^2\Sigma^+$  a  $A^2\Pi$ . Pro srovnání byly stejné doby života získány taktéž v matici druhého řádu obsahující právě tyto dva stavy a jejich spin-orbitální vazbu. Rezonance stavů  $B^2\Sigma^+$  a  $a^4\Sigma^+$  nebylo možné kvůli informačnímu šumu ve stabilizačním diagramu počítat v matici pátého řádu. Museli jsme se proto uchýlit ke kompromisnímu řešení, a to k matici třetího řádu zahrnující stavy  $B^2\Sigma^+$ ,  $a^4\Sigma^+$  a  $^4\Pi$ , pomocí níž jsme vypočítali doby života dvou vyšších stavů ( $^4\Pi$  je repulzivní). K takovému kroku nás vedla nejen nutnost, ale hlavně skutečnost, díky níž je korektní rozdělit pět stavů do dvou skupin, v rámci kterých se provede výpočet stabilizační metodou. Z pohledu na obrázek 3.6 vyplývá, že v oblasti lokálních minim PEC mají  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  v jedné skupině a  $B^2\Sigma^+$ ,  $a^4\Sigma^+$ ,  $^4\Pi$  v druhé skupině mezi sebou relativně velký energetický odstup. Tím můžeme ospravedlnit zanedbání spin-orbitálních interakcí mezi oběma skupinami. Vzhledem k nízkým hodnotám v oblasti potenciálových jam uvažovaných kvazivázaných stavů nebyla neadiabatická vazba brána v úvahu – předpokládáme tudíž, že na výsledné doby života by měla nepatrný vliv.

Na obr. 3.18 vidíme ukázkou stabilizačního diagramu pro matici  $\mathbf{H}^d$  pátého řádu obsahující všech pět studovaných elektronových stavů  $\text{NO}^{2+}$ . Křivky s konstantní energií pro široký interval proměnné velikosti boxu přísluší rezonancím, všechny ostatní křivky, jejichž energie se zvyšuje se zmenšující se velikostí boxu, náleží stavům kontinua. Diagram zachycuje výsek energií od 22000 do 32000  $\text{cm}^{-1}$ , v níž jsou právě lokalizovány téměř všechny rezonance stavů  $X^2\Sigma^+$  a  $A^2\Pi$ , pro něž bylo možné

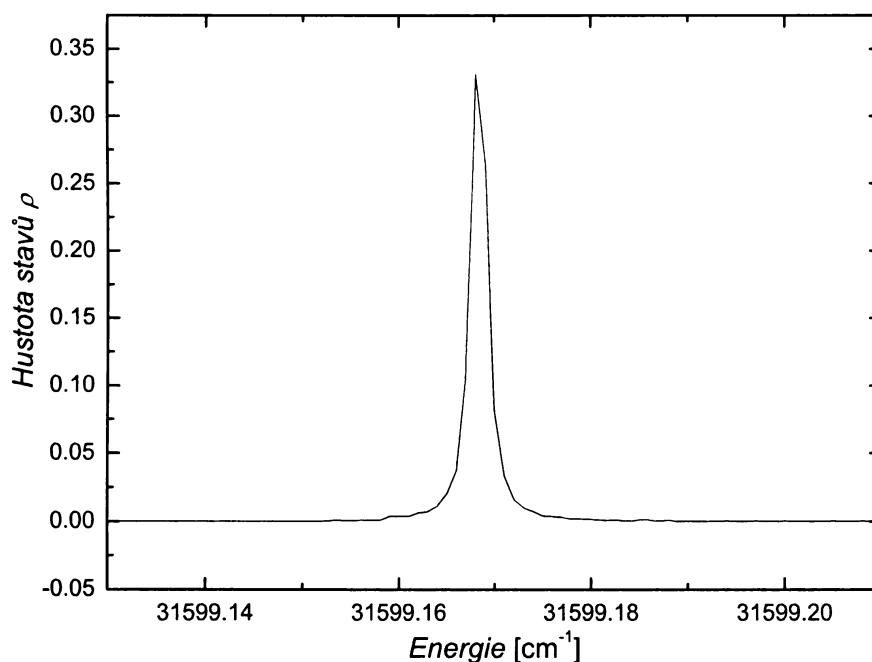


Obr. 3.18. Výšek stabilizačního diagramu pro  $\text{H}^d$  obsahujícího pět nejnižších elektronových stavů  $\text{NO}^{2+}$  – rezonanční energie  $E_n(R)$  jako funkce velikosti boxu  $\Delta R$

spočítat predisociační doby života. Oblast energií nižších než  $22000 \text{ cm}^{-1}$  již obsahuje pouze hladiny velmi stabilní – jejich pološířky jsou natolik úzké, že není možné použít pro zjištění jejich přesné hodnoty stabilizační metodu, neboť tato metoda je vhodná pouze pro určení pološířek větších než  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ . Na druhé straně nelze stabilizační metodou získat přesné doby života pro extrémně krátcežijící rezonance (řádově s pološířkami většími než  $10 \text{ cm}^{-1}$ ) – proto např. chybí údaje pro rezonance nad bariérou, dobu života pro rezonanci  $v = 1$  stavu  $\text{a}^4\Sigma^+$  je třeba brát s rezervou. Z těchto důvodů, ale také kvůli numerické nestabilitě výpočtu v oblasti energií vyšších než zhruba  $48500 \text{ cm}^{-1}$ , nejsou dostupné hodnoty poloh rezonancí a dob života hladin stavu  $\text{B}^2\Sigma^+$   $v = 8 - 11$  (tabulka 3.14).

Jako finální výstup obdržíme lorentzovské píky jednotlivých rezonancí, což jsou závislosti nafitované průměrné hustoty stavů na energii. Pro ilustraci jsem vybrala pík pro hladinu  $v = 18$  elektronového stavu  $\text{X}^2\Sigma^+$  s polohou  $E_{res} = 31599.2 \text{ cm}^{-1}$  a pološířkou  $\Gamma = 0.15 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  (obr. 3.19).

V následujících tabulkách 3.11 – 3.18 budou postupně vypsány teoretické polohy  $E_{res,v}$  a doby života  $\tau_v$  (převrácené pološířky podle vztahu (2.27)) jednotlivých vibračních hladin (rezonancí) daných čtyř kvazivázaných stavů. Pro možnost srovnání, na kolik je stabilita hladin ovlivněna spin-orbitální vazbou mezi stavy či do jaké míry se uplatňuje tunelový efekt, jsem do tabulky vedle sebe položila současně tunelovací  $\tau_{tun,v}$  i predisociační  $\tau_{SO,v}$  doby života. VIBROT, LEVEL a LAP se týkají čistě tunelovacích dob života rezonancí a jejich energií, výsledné hodnoty ze stabilizační metody (vycházející z matic různých řádů) jsou umístěny v posledním/posledních



**Obr. 3.19.** Průměrná hustota stavů pro rezonanci  $v = 18$  elektronového stavu  $X^2\Sigma^+$

dvou sloupcích tabulek. U poloh a dob života tunelování jsou navíc porovnány výstupy z jednostavových a stavově zprůměrovaných výpočtů CASSCF(AE)/icMRCI (s výjimkou stavu  $B^2\Sigma^+$ , u něhož jednostavový výpočet není k dispozici). K rezonančním energiím excitovaných stavů je přičtena hodnota rozdílu energie v minimu tohoto stavu a stavu základního  $X^2\Sigma^+$ , zvláště pro 1-S a S-A výpočty. Je třeba podotknout, že stabilizační metodu lze použít pouze pro výpočet dob života kratších než  $10 \mu\text{s}$  (tedy pro pološířky menší než  $10^{-7} \text{cm}^{-1}$ ), proto u všech stabilnějších stavů údaj o době života chybí.

Na obr. 3.20 vidíme PEC z obr. 3.6 se znázorněnými vibračními hladinami – použity jsou hodnoty rezonančních energií ze stabilizační metody.

Věnujme se nejprve tunelovacím dobám života. Pro dlouhožijící rezonance s nízkým vibračním kvantovým číslem je bariéra, jíž musí projít, mnohem širší než pro vyšší hladiny, tudíž se svou povahou blíží vázaným stavům a vykazují tak extrémně dlouhé doby života v řádech roků a více. S rostoucím vibračním kvantovým číslem jsou hladiny čím dál méně stabilní a jejich doba života se rapidně zkracuje. Vůbec nejkratší doby života pak mají rezonance nad bariérou. Tunelovací doby života v tabulkách 3.12, 3.14, 3.16 a 3.18 jsou plně v souladu s těmito teoretickými fakty. Srovnáním výstupů programu LEVEL a LAP docházíme k uspokojivému závěru, a sice hodnoty z obou metod jsou ve shodě. WKB teorie (program LEVEL) poskytuje pro drtivou většinu případů nepatrně vyšší doby života. Za přesnější bychom měli považovat tunelovací doby plynoucí z jednostavových výpočtů, neboť tunelový efekt je jev, jehož charakteristiky jsou závislé pouze na konkrétní izolované křivce potenciální energie.

**Tab. 3.11.** Polohy  $E_{res,v}$  ( $v$  cm<sup>-1</sup>) vibračních rezonancí elektronového stavu X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>

$v$	$E_{res,v}$ (VIBROT)		$E_{res,v}$ (LEVEL)		$E_{res,v}$ (LAP)		$E_{res,v}$ (Stabilizace)	
	1-S	S-A	1-S	S-A	1-S	S-A	H <sup>d</sup> (2) <sup>†</sup>	H <sup>d</sup> (5) <sup>‡</sup>
0	1049.0	1048.3	1048.2	1047.6				1049.7
1	3116.0	3113.9	3114.6	3112.6				3115.9
2	5141.4	5137.8	5140.2	5136.7				5139.2
3	7125.5	7120.4	7125.1	7120.1				7120.5
4	9068.8	9062.1	9069.2	9062.5				9061.0
5	10971.4	10962.8	10971.9	10963.4				10960.9
6	12833.2	12822.8	12833.6	12823.3			12821.0	12821.0
7	14653.9	14641.5	14653.7	14641.3			14640.1	14640.1
8	16432.9	16418.3	16431.8	16417.4			16418.6	16418.6
9	18169.3	18152.5	18167.2	18150.6			18153.5	18153.5
10	19862.3	19843.3	19859.3	19840.4			19845.2	19845.2
11	21511.0	21489.5	21507.2	21485.9			21492.3	21492.3
12	23114.1	23090.2	23109.6	23085.8	23118.8	23094.9	23093.4	23093.4
13	24670.1	24643.6	24665.2	24638.8	24675.1	24648.6	24647.0	24647.0
14	26176.9	26147.8	26171.9	26142.9	26181.9	26152.8	26151.1	26151.1
15	27631.5	27599.7	27627.0	27595.4	27636.5	27604.8	27603.1	27603.1
16	29030.4	28996.1	29026.6	28992.5	29035.1	29001.0	28999.3	28999.3
17	30368.8	30332.5	30365.0	30328.7	30372.2	30335.9	30334.2	30334.2
18	31635.9	31597.9	31632.8	31595.0	31638.6	31600.8	31599.2	31599.2
19	32810.1	32771.7	32813.4	32775.3	32817.5	32779.5	32778.0	32778.0
20	33895.8	33859.6	33864.8	33829.1	33867.6	33832.0	33832.1	

† Výpočet na základě matice 2. řádu zahrnující stavy X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> a A<sup>2</sup>Π

‡ Výpočet na základě matice 5. řádu zahrnující nejnižších pět stavů

**Tab. 3.12.** Tunelovací doby života  $\tau_{tun,v}$  a doby života indukované SO vazbou  $\tau_{SO,v}$  ( $v$  μs) vibračních rezonancí elektronového stavu X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>

$v$	$\tau_{tun,v}$ (LEVEL)		$\tau_{tun,v}$ (LAP)		$\tau_{SO,v}$ (Stabilizace)	
	1-S	S-A	1-S	S-A	H <sup>d</sup> (2) <sup>†</sup>	H <sup>d</sup> (5) <sup>‡</sup>
0 - 12	> 10 <sup>21</sup>	> 10 <sup>21</sup>	> 10 <sup>16</sup>	> 10 <sup>16</sup>	> 10	> 10
13	1.80×10 <sup>21</sup>	2.01×10 <sup>21</sup>	> 10 <sup>16</sup>	> 10 <sup>16</sup>	5.9×10 <sup>-3</sup>	6.1×10 <sup>-3</sup>
14	1.13×10 <sup>16</sup>	1.28×10 <sup>16</sup>	1.04×10 <sup>16</sup>	1.18×10 <sup>16</sup>	4.1×10 <sup>-3</sup>	4.1×10 <sup>-3</sup>
15	2.06×10 <sup>11</sup>	2.38×10 <sup>11</sup>	1.92×10 <sup>11</sup>	2.21×10 <sup>11</sup>	2.8×10 <sup>-3</sup>	2.7×10 <sup>-3</sup>
16	1.02×10 <sup>7</sup>	1.19×10 <sup>7</sup>	9.59×10 <sup>6</sup>	1.12×10 <sup>7</sup>	3.1×10 <sup>-3</sup>	2.9×10 <sup>-3</sup>
17	1.30×10 <sup>3</sup>	1.53×10 <sup>3</sup>	1.23×10 <sup>3</sup>	1.45×10 <sup>3</sup>	2.9×10 <sup>-3</sup>	3.1×10 <sup>-3</sup>
18	4.17×10 <sup>-1</sup>	4.88×10 <sup>-1</sup>	3.96×10 <sup>-1</sup>	4.63×10 <sup>-1</sup>	3.5×10 <sup>-3</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>
19	3.39×10 <sup>-4</sup>	3.94×10 <sup>-4</sup>	3.26×10 <sup>-4</sup>	3.78×10 <sup>-4</sup>	4.1×10 <sup>-4</sup>	1.7×10 <sup>-4</sup>
20	8.79×10 <sup>-7</sup>	9.94×10 <sup>-7</sup>	8.73×10 <sup>-7</sup>	9.82×10 <sup>-7</sup>	7.7×10 <sup>-7</sup>	≈ 5 × 10 <sup>-7</sup>

† Výpočet na základě matice 2. řádu zahrnující stavy X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> a A<sup>2</sup>Π

‡ Výpočet na základě matice 5. řádu zahrnující nejnižších pět stavů

**Tab. 3.13.** Polohy  $E_{res,v}$  ( $v \text{ cm}^{-1}$ ) vibračních rezonancí elektronového stavu  $B^2\Sigma^+$  (rezonanční energie vztaženy vůči lokálnímu minimu PEC stavu  $X^2\Sigma^+$ )

$v$	$E_{res,v}$ (VIBROT) S-A	$E_{res,v}$ (LEVEL) S-A	$E_{res,v}$ (LAP) S-A	$E_{res,v}$ (Stabilizace) $H^d(3)^\S$
0	40171.6	40170.5		40172.7
1	41904.9	41903.5		41906.5
2	43436.6	43435.4	43438.0	43438.2
3	44739.7	44738.9	44740.6	44740.7
4	45828.7	45828.1	45829.1	45829.4
5	46758.9	46758.6	46759.1	46759.4
6	47563.1	47562.9	47563.2	47563.5
7	48212.2	48212.1	48212.4	48212.9
8	48639.2	48639.8	48640.2	$\sim 48644$
9	49033.0	49033.4	49033.7	
10		49465.9	49466.1	
11		49887.7	49888.1	
12*			50272.0	

\* Rezonance nad bariérou

§ Výpočet na základě matice 3. řádu zahrnující stavy  $B^2\Sigma^+$ ,  $a^4\Sigma^+$  a  $4\Pi$

**Tab. 3.14.** Tunelovací doby života  $\tau_{tun,v}$  a doby života indukované SO vazbou  $\tau_{SO,v}$  ( $v \mu\text{s}$ ) vibračních rezonancí elektronového stavu  $B^2\Sigma^+$

$v$	$\tau_{tun,v}$ (LEVEL) S-A	$\tau_{tun,v}$ (LAP) S-A	$\tau_{SO,v}$ (Stabilizace) $H^d(3)^\S$
0	$2.92 \times 10^{57}$	$> 10^{13}$	$> 10$
1	$2.92 \times 10^{45}$	$> 10^{13}$	2.79
2	$1.67 \times 10^{35}$	$> 10^{13}$	$1.7 \times 10^{-3}$
3	$3.98 \times 10^{26}$	$> 10^{13}$	$2.8 \times 10^{-4}$
4	$2.54 \times 10^{19}$	$> 10^{13}$	$1.8 \times 10^{-4}$
5	$1.71 \times 10^{13}$	$1.69 \times 10^{13}$	3.54
6	$5.77 \times 10^7$	$5.78 \times 10^7$	$1.4 \times 10^{-3}$
7	$1.09 \times 10^3$	$1.24 \times 10^3$	$6.7 \times 10^{-4}$
8	1.26	1.15	
9	$1.02 \times 10^{-2}$	$9.43 \times 10^{-3}$	
10	$9.39 \times 10^{-5}$	$8.88 \times 10^{-5}$	
11	$1.46 \times 10^{-6}$	$1.42 \times 10^{-6}$	
12*		$1.02 \times 10^{-7}$	

\* Rezonance nad bariérou

§ Výpočet na základě matice 3. řádu zahrnující stavy  $B^2\Sigma^+$ ,  $a^4\Sigma^+$  a  $4\Pi$

**Tab. 3.15.** Polohy  $E_{res,v}$  (v  $\text{cm}^{-1}$ ) vibračních rezonancí elektronového stavu  $A^2\Pi$  (rezonanční energie vztaženy vůči lokálnímu minimu PEC stavu  $X^2\Sigma^+$ )

$v$	$E_{res,v}$ (VIBROT)		$E_{res,v}$ (LEVEL)		$E_{res,v}$ (LAP)		$E_{res,v}$ (Stabilizace)	
	1-S	S-A	1-S	S-A	1-S	S-A	$H^d(2)^\dagger$	$H^d(5)^\dagger$
0	13504.7	13559.5	13502.6	13557.5			13559.8	13559.7
1	14906.6	14959.1	14904.5	14957.1			14959.3	14959.2
2	16261.2	16309.9	16259.2	16307.9			16309.4	16309.3
3	17565.9	17610.3	17563.9	17608.4		17609.8	17610.0	17609.9
4	18817.5	18857.5	18815.6	18855.7	18816.8	18856.9	18857.1	18857.0
5	20011.5	20047.1	20009.6	20045.3	20010.8	20046.5	20046.6	20046.6
6	21141.8	21172.6	21139.9	21170.8	21141.1	21171.9	21172.0	21171.9
7	22199.7	22224.9	22197.8	22223.1	22199.0	22224.3	22224.3	22224.3
8			23169.1	23187.9	23170.4	23189.2	23189.2	23189.2
9			24026.4	24036.5	24027.7	24037.8	24038.0	24037.9
10*					24691.5	24688.8		

\* Rezonance nad bariérou

† Výpočet na základě matice 2. řádu zahrnující stavy  $X^2\Sigma^+$  a  $A^2\Pi$ 

‡ Výpočet na základě matice 5. řádu zahrnující nejnižších pět stavů

**Tab. 3.16.** Tunelovací doby života  $\tau_{tun,v}$  a doby života indukované SO vazbou  $\tau_{SO,v}$  (v  $\mu\text{s}$ ) vibračních rezonancí elektronového stavu  $A^2\Pi$ 

$v$	$\tau_{tun,v}$ (LEVEL)		$\tau_{tun,v}$ (LAP)		$\tau_{SO,v}$ (Stabilizace)	
	1-S	S-A	1-S	S-A	$H^d(2)^\dagger$	$H^d(5)^\dagger$
0 - 4	$> 10^{13}$	$> 10^{12}$	$> 10^{13}$	$> 10^{12}$	$> 10$	$> 10$
5	$1.16 \times 10^{13}$	$6.91 \times 10^{12}$	$1.14 \times 10^{13}$	$6.78 \times 10^{12}$	$> 10$	$> 10$
6	$5.72 \times 10^7$	$3.52 \times 10^7$	$5.61 \times 10^7$	$3.45 \times 10^7$	$> 10$	$> 10$
7	$1.02 \times 10^3$	$6.56 \times 10^2$	$1.00 \times 10^3$	$6.44 \times 10^2$	$> 10$	$> 10$
8	$6.76 \times 10^{-2}$	$4.57 \times 10^{-2}$	$6.64 \times 10^{-2}$	$4.48 \times 10^{-2}$	$5.4 \times 10^{-2}$	$5.3 \times 10^{-2}$
9	$1.98 \times 10^{-5}$	$1.44 \times 10^{-5}$	$1.95 \times 10^{-5}$	$1.42 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-5}$
10*			$1.08 \times 10^{-7}$	$9.78 \times 10^{-8}$		

\* Rezonance nad bariérou

† Výpočet na základě matice 2. řádu zahrnující stavy  $X^2\Sigma^+$  a  $A^2\Pi$ 

‡ Výpočet na základě matice 5. řádu zahrnující nejnižších pět stavů

**Tab. 3.17.** Polohy  $E_{res,v}$  (v  $\text{cm}^{-1}$ ) vibračních rezonancí elektronového stavu  $a^4\Sigma^+$  (rezonanční energie vztaženy vůči lokálnímu minimu PEC stavu  $X^2\Sigma^+$ )

$v$	$E_{res,v}$ (VIBROT)		$E_{res,v}$ (LEVEL)		$E_{res,v}$ (LAP)		$E_{res,v}$ (Stabilizace)
	1-S	S-A	1-S	S-A	1-S	S-A	$H^d(3)^\S$
0	35666.5	35725.3	35663.4	35722.1	35664.6	35723.2	35724.2
1	36406.5	36464.7	36319.6		36325.4	36381.4	36377.9

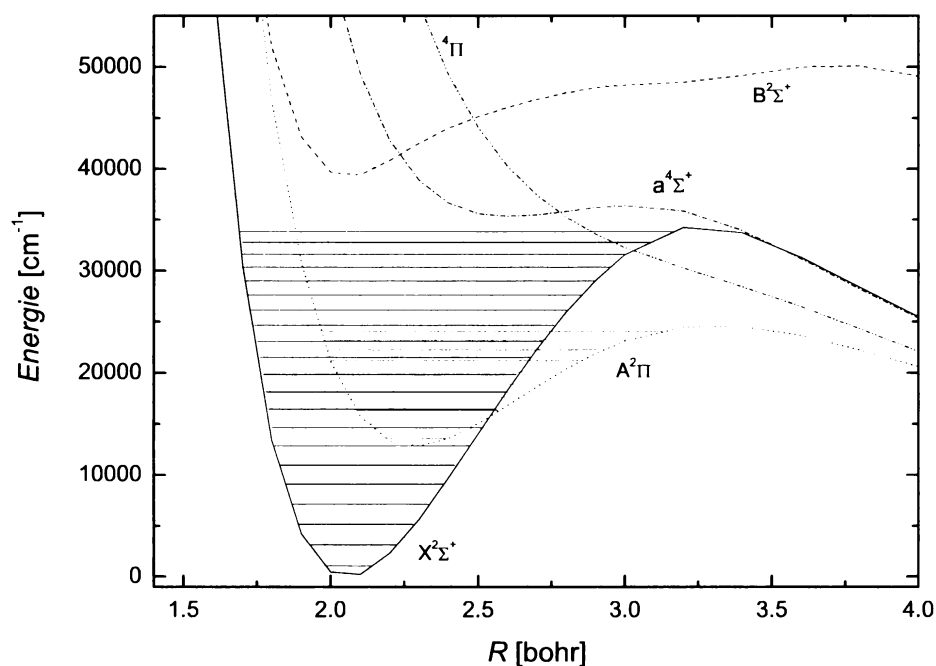
§ Výpočet na základě matice 3. řádu zahrnující stavy  $B^2\Sigma^+$ ,  $a^4\Sigma^+$  a  $4\Pi$



**Tab. 3.18.** Tunelovací doby života  $\tau_{tun,v}$  a doby života indukované SO vazbou  $\tau_{SO,v}$  ( $v$   $\mu s$ ) vibračních rezonancí elektronového stavu  $a^4\Sigma^+$

$v$	$\tau_{tun,v}$ (LEVEL)		$\tau_{tun,v}$ (LAP)		$\tau_{SO,v}$ (Stabilizace) $H^d(3)^\S$
	1-S	S-A	1-S	S-A	
0	$2.74 \times 10^{-5}$	$2.45 \times 10^{-5}$	$2.47 \times 10^{-5}$	$2.21 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$
1	$9.54 \times 10^{-8}$		$1.17 \times 10^{-7}$	$1.13 \times 10^{-7}$	$8.6 \times 10^{-8}$

<sup>§</sup> Výpočet na základě matice 3. řádu zahrnující stavy  $B^2\Sigma^+$ ,  $a^4\Sigma^+$  a  $^4\Pi$



**Obr. 3.20.** Křivky potenciální energie z obr. 3.6 s vyznačenými vibračními hladinami (byly použity hodnoty rezonančních energií ze stabilizační metody)

Zatímco tunelovací doby života již byly počítány (pro stav  $A^2\Pi$ , [26]), předkládané predisociační doby života jsou zřejmě prvními výpočty tohoto typu pro molekulový dikation  $\text{NO}^{2+}$ . Na první pohled je z tabulek dob života patrné, že zahrnutí spin-orbitální vazby mezi stavy způsobí radikální rozdíly tunelovacích a predisociačních dob života, tedy stabilizační metodou jsme prokázali nezanedbatelný vliv SO vazby, jež vede k predisociaci rezonancí – predisociace indukovaná SO vazbou je tak pravděpodobně dominantním mechanismem pro systém  $\text{NO}^{2+}$ . U stavu  $X^2\Sigma^+$  zůstávají nejnižší vibrační hladiny v podstatě neovlivněny, naopak v oblasti nad bodem, kde se PEC  $X^2\Sigma^+$  kříží se stavem  $A^2\Pi$  ( $v$  blízkosti hladin  $v = 8$  ( $X^2\Sigma^+$ ) a  $v = 2$  ( $A^2\Pi$ )), jsou doby života v řádu nanosekund, což je o několik řádů méně než hodnoty tunelovacích dob.

U stavu  $A^2\Pi$  docházíme k překvapivé shodě tunelovacích a predisociačních dob života pro všechny vibrační hladiny. Pohled na obr. 3.6 může osvětlit možné důvody takové shody – vzhledem k tomu, že potenciálová bariéra stavu  $A^2\Pi$  leží výrazně níže než u stavu  $X^2\Sigma^+$ , a s jinými stavy stav  $A^2\Pi$  neinteraguje, lze předpokládat, že u tohoto stavu je hlavní příčinou predisociace kvantově mechanický tunelový jev.

Výstupy stabilizační metody z matic druhého a pátého řádu u stavů  $X^2\Sigma^+$  a  $A^2\Pi$  poskytují téměř shodná data – v případě vibračních energií je shoda úplná, doby života se mírně liší pro tři nejvyšší hladiny stavu  $X^2\Sigma^+$ , kde podle očekávání zahrnutí všech stavů vede ke kratším dobám života. Náš předpoklad, který nás vedl k rozdělení problému na problémy dva (dva nižší v jedné matici a tři vyšší elektronové stavy v druhé matici), se tedy jeví jako správný.

Obě rezonance stavu  $a^4\Sigma^+$  jsou vysoce nestabilní. Potenciálová křivka má totiž velmi mělké minimum, navíc se stav kříží s repulzivním stavem  $^4\Pi$ .

Predisociace vibračních rezonancí stavu  $B^2\Sigma^+$  je opět výrazně podmíněna SO vazbou – zajímavé je prodloužení doby života rezonance  $v = 5$  oproti ostatním hladinám. Její rezonanční energie je vyšší než energie odpovídající křížení stavů  $X^2\Sigma^+$  a  $^4\Pi$ , proto tato rezonance žije dlouho díky tvaru nové potenciálové křivky vzniklé míšením obou stavů. Na druhé straně doby života rezonancí s energií nižší než energie v bodě křížení jsou zkráceny, neboť přeskok na repulzivní stav  $^4\Pi$  vede k okamžitému rozpadu na monokationty. Je však nutné mít stále na paměti, že skutečné doby života ovlivňuje i zářivý přechod do stavu  $X^2\Sigma^+$  – oba stavy mají blízké rovnovážné mezijaderné vzdálenosti, tedy v souladu s Franckovým-Condonovým principem je přechod mezi oběma stavy dovolený. Zářivé doby života pro tři nejnižší hladiny  $B^2\Sigma^+$  byly spočítány Edvardssonem *et al.* [23] ( $\tau = 45$  ns ( $v = 0$ ),  $\tau = 51$  ns ( $v = 1$ ) a  $\tau = 62$  ns ( $v = 2$ )). Doby života indukované SO vazbou pro stavy  $v = 0$  a  $v = 1$  jsou ve srovnání se zářivými dobami mnohem delší.

Hodnoty vibračních energií ze všech čtyř různých metod se od sebe víceméně neliší, rozdíly jsou v řádu jednotek, maximálně desítek  $\text{cm}^{-1}$  (viz tabulky 3.11, 3.13, 3.15, 3.17). Za konečné hodnoty považujeme rezonanční vibrační energie získané stabilizační metodou. Je vidět, že metoda LAP (pro PEC ze stavově zprůměrovaných výpočtů) poskytuje hodnoty velmi blízké nebo dokonce shodné s výstupem stabilizační metody.

Na závěr bych se ráda věnovala srovnání vypočtených vibračních energií (stabilizační metodou) s dosud provedenými experimenty. V tabulce 3.19 jsou vypsány experimentální a naše teoretické rozdíly energií vibračních hladin pro několik nejnižších

**Tab. 3.19.** Srovnání rozdílů energií vibračních rezonancí s experimentem – nulté vibrační hladině základního stavu  $X^2\Sigma^+$  je přiřazena nulová energie, ostatní vibrační hladiny všech stavů jsou vztaženy vůči této nulté hladině (všechny hodnoty v reciprokých centrimetrech)

Stav	$v$	Výpočet <sup>a</sup>	TOF-PEPECO <sup>b</sup>	DCT <sup>c</sup>	TPEsCO <sup>d</sup>
$X^2\Sigma^+$	0	0	0	$0\pm 8.1$	0
	1	2066.2	2016.4	$1951.9\pm 24.2$	2032.5
	2	4089.5	4113.4	$3823.1\pm 48.4$	4016.6
	3	6070.8	6049.2	$5524.9\pm 129.0$	5968.5
	4	8011.3	7984.9		7872.0
	5	9911.2	9920.6		9735.1
$A^2\Pi$	0	12510.0	11937.0	$11791.8\pm 32.3$	10388.4
	1	13909.5	13388.8	$13074.2\pm 48.4$	11848.3
	2	15259.6	14518.0	$14364.7\pm 72.6$	13251.7
	3	16560.2	15727.8	$15735.9\pm 161.3$	14582.5
	4	17807.3	17179.6	$17090.9\pm 242.0$	15856.9
	5	18996.9	18550.7		17058.6
$B^2\Sigma^+$	0	39123.0	39037.2		39005.0
	1	40856.8	40811.6		40658.4
	2	42388.5			42166.6

<sup>a</sup> Stabilizační metoda (pro stavy  $X^2\Sigma^+$  a  $A^2\Pi$  je uveden výsledek z matice 5. řádu)

<sup>b</sup> Eland *et al.*, 2003 [25] – hodnoty jsou shodně zatíženy chybou  $\pm 161.3 \text{ cm}^{-1}$

<sup>c</sup> Furuhashi *et al.*, 2003 [24]

<sup>d</sup> Dawber *et al.*, 1994 [17]

rezonancí stavů  $X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+$  a  $A^2\Pi$ . Experimentální data jsou převzata z prací [17], [24] a [25], v nichž můžeme nalézt hodnoty excitačních energií jednotlivých hladin elektronových stavů dikationtu pro dvojnásobnou ionizaci neutrální molekuly NO – pro nás však klíčový význam mají rozdíly těchto dat, neboť pouze ty má smysl porovnávat s teoretickým výpočtem. Pro úplnost jsou v tabulce i hodnoty z TPEsCO spektra z roku 1994 [17] – zde však byla mylně identifikována nultá vibrační hladina stavu  $A^2\Pi$  a všechny hodnoty jsou tak posunuté. Eland [25] tuto chybu opravil a již správně interpretuje hladinu  $v = 1$  v TPEsCO spektru jako hladinu  $v = 0$ .

Stabilizační metoda poskytuje energie vibračních hladin, jejichž rozestupy jsou relativně v souladu s experimentem. Nejlepší shoda je s hodnotami z TOF-PEPECO (Time Of Flight – PhotoElectron PhotoElectron COincidence) spektra, kde je chyba u  $X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+$  menší než jedno procento, o něco větší je u  $A^2\Pi$ . Horší výsledek získáme srovnáním s DCT spektroskopii – odchylka našich dat od střední experimentální hodnoty je zhruba šest procent.

# Kapitola 4

## SHRNUTÍ

Předkládaná diplomová práce si klade za cíl být podrobnou teoretickou studií molekulového dikationtu  $\text{NO}^{2+}$ , jehož význam a výskyt je diskutován výše. Vedle studií molekulových dikationtů  $\text{CO}^{2+}$  [63] a  $\text{CS}^{2+}$  [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  $\text{NO}^{2+}$ . 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  $\text{NO}^{2+}$  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  $\text{NO}^{2+}$  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.

# Seznam použitých zkratek a jednotek

<b>PEC</b>	– křivka potenciální energie
<b>IP</b>	– ionizační potenciál
<b>SO</b>	– spin-orbitální (interakce), též (interakce) spin-orbit
<b>PES</b>	– hyperplocha potenciální energie
<b>EI</b>	– elektronová ionizace
<b>PI</b>	– fotoionizace
<b>DCT</b>	– Double Charge Transfer
<b>CS</b>	– Charge Stripping
<b>ESI</b>	– ionizace elektrosprejem
<b>TOF</b>	– Time of Flight
<b>PIPICO</b>	– Photo-Ion-PhotoIon COincidence
<b>PIFCO</b>	– PhotoIon-photon of Fluorescence COincidence
<b>TPEsCO</b>	– Threshold PhotoElectrons in COincidence
<b>DFKER</b>	– Doppler-free kinetic energy release
<b>TOF-PEPECO</b>	– Time Of Flight – PhotoElectron PhotoElectron COincidence
<b>HF</b>	– Hartreeho-Fockova (metoda)
<b>BOA</b>	– Bornova-Oppenheimerova aproximace
<b>GTO</b>	– orbitaly gaussovského typu
<b>MO-LCAO</b>	– molekulové orbitaly jako lineární kombinace atomových orbitalů
<b>ROHF-SCF</b>	– Restricted Open Shell Hartree-Fock – Self-Consistent Field
<b>CASSCF</b>	– Complete Active Space Self-Consistent Field
<b>icMRCI</b>	– internally contracted MultiReference Configuration Interaction
<b>HFR</b>	– Hartreeho-Fockovy rovnice
<b>SD</b>	– Slaterův determinant
<b>MCSCF</b>	– MultiConfiguration-Self-Consistent Field
<b>CSF</b>	– konfigurační stavová funkce
<b>AE</b>	– All Electrons (korelace všech elektronů v metodě CASSCF)
<b>1-S</b>	– jednostavový výpočet CASSCF
<b>S-A</b>	– stavově zprůměrovaný výpočet CASSCF
<b>FCI</b>	– metoda úplné konfigurační interakce
<b>ESR/EPR</b>	– spektroskopie elektronové spinové/paramagnetické rezonance
<b>ZFS</b>	– Zero-Field Splitting

---

<b>BP</b>	– Breitův-Pauliho (operátor)
<b>NACME</b>	– Non-Adiabatic Coupling Matrix Element
<b>RSR</b>	– radiální Schrödingerova rovnice
<b>WKB</b>	– Wentzel-Kramers-Brillouin
<b>LAP</b>	– Log-Amplitude-Phase
<b>FWHM</b>	– Full Width at Half Maximum
<b>WTK</b>	– Weyl-Titchmarsh-Kodaira
<b>OES</b>	– optická emisní spektroskopie
<b>QP</b>	– Quadruple Precision

1 H(hartree)	= 219474.625 cm <sup>-1</sup>
1 Å	= 10 <sup>-10</sup> m
1 bohr	= 0.52917726 Å
1 eV	= 3.67493095 × 10 <sup>-2</sup> hartree
$m_u$	= 1.66054020 × 10 <sup>-27</sup> kg
$m_e$	= 9.1093897 × 10 <sup>-31</sup> kg
$c$	= 299792458 m/s
$\hbar$	= $h/2\pi = 1.05457267 \times 10^{-34}$ J · s

# Literatura

- [1] J.J. Thomson, *Rays of Positive Electricity*, Longmans, Green, London, 1921.
- [2] L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1** (1933) 56.
- [3] M. Guilhaus, A.G. Brenton, J.H. Beynon, M. Rabrenovic, P.von R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 211.
- [4] C.A. Nicolaides, *Chem. Phys. Lett.* **161** (1989) 547.
- [5] S.G. Cox, A.D.J. Critchley, P.S. Kreymin, I.R. McNab, R.C. Shiell, F.E. Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 663.
- [6] M.J. Besnard, L. Hellner, Y. Malinovich, G. Dujardin *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 1316.
- [7] D. Cossart, M. Bonneau, J.M. Robbe, *J. Mol. Spectry* **125** (1987) 413.
- [8] G. Gamow, *Z. Physik* **51** (1928) 204.
- [9] R.W. Gurney, E.U. Condon, *Phys. Rev.* **33** (1929) 127.
- [10] H. Lefebvre-Brion, R.W. Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Elsevier, New York, 2004.
- [11] D. Schröder, H. Schwarz, *J. Chem. Phys. A* **103** (1999) 7385.
- [12] P.K. Carroll, *Can. J. Phys.* **36** (1958) 1585.
- [13] D. Cossart, C. Cossart-Magos, *J. Mol. Spectry* **147** (1991) 471.
- [14] R. Abusen, F.R. Bennett, I.R. McNab, D.N. Sharp, R.C. Shiell, C.A. Woodward, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 1761.
- [15] D.M. Curtis, J.H.D. Eland, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **63** (1985) 241.
- [16] A.G. McConkey, G. Dawber, L. Avaldi, M.A. MacDonald, G.C. King, R.I. Hall, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** (1994) 271.
- [17] G. Dawber, A.G. McConkey, L. Avaldi, M.A. MacDonald, G.C. King, R.I. Hall, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** (1994) 2191.



- [18] F.R. Bennett, A.D.J. Critchley, G.C. King, I.R. McNab, R.C. Shiell, *Chem. Phys. Lett.* **372** (2003) 557.
- [19] P.C. Cosby, R. Moller, H. Helm, *Phys. Rev. A* **28** (1983) 766.
- [20] M.J. Besnard, L. Hellner, G. Dujardin *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 6554.
- [21] L.G.M. Pettersson, P.E.M. Siegbahn, L. Broström, S. Mannervik, M. Larsson, *Chem. Phys. Lett.* **191** (1992) 279.
- [22] L.G.M. Pettersson, L. Karlsson, M.P. Keane, A. Naves de Brito, N. Correia, M. Larsson, L. Bröstrom, S. Mannervik, S. Svensson, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 4884.
- [23] D. Edvardsson, M. Lundqvist, P. Baltzer, B. Wannberg, S. Lunell, *Chem. Phys. Lett.* **256** (1996) 341.
- [24] O. Furuhashi, T. Kinugawa, T. Hirayama, T. Koizumi, C. Yamada, S. Ohtani, *Chem. Phys.* **295** (2003) 185.
- [25] J.H.D. Eland, S.S.W. Ho, H.L. Worthington, *Chem. Phys.* **290** (2003) 27.
- [26] F.R. Bennett, *Chem. Phys. Lett.* **250** (1996) 40.
- [27] T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.
- [28] MOLPRO, a package of *ab initio* programs designed by H.-J. Werner and P.J. Knowles, verze 2002.1, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P.J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, F.R. Manby, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and H.-J. Werner; (<http://www.molpro.net/>).
- [29] P.O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2** (1959) 207.
- [30] H.-J. Werner, P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 5803.
- [31] P.J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145** (1988) 514.
- [32] P.J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115** (1985) 259.
- [33] L. Skála, *Kvantová teorie molekul*, Univerzita Karlova (Karolinum), Praha, 1995.
- [34] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1982.
- [35] M.R.A. Blomberg, P.E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 5682.
- [36] H.F. Schaefer III, *Applications of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York, 1977.

- [37] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P.J. Knowles, P. Palmieri, *Molec. Phys.* **98** (2000) 1823.
- [38] R.J. Le Roy, LEVEL 8.0: *A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels*, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663 (2007) (<http://leroy.uwaterloo.ca/programs/>).
- [39] K. Smith, *The Calculation of Atomic Collision Processes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.
- [40] J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **80** (1980) 411.
- [41] P.F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Inc., New York, 1995.
- [42] J.W. Cooley, *Math. Computations* **15** (1961) 363.
- [43] J. Cashion, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1872.
- [44] E.Y. Sidky, I. Ben-Itzhak, *Phys. Rev. A* **60** (1999) 3586 (sidky@phys.ksu.edu, ibi@phys.ksu.edu).
- [45] C.H. Townes, A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1955.
- [46] P. Žďánská-Kaprálová, *Teorie kvantových rezonancí v molekulách* (nekompletní skripta: <http://www.molecular.cz/zdanska/>).
- [47] J.F. Babb, M.L. Du, *Chem Phys. Lett.* **167** (1990) 273.
- [48] Z. Chen, I. Ben-Itzhak, C.D. Lin, W. Koch, G. Frenking, I. Gertner, B. Rosner, *Phys. Rev. A* **49** (1994) 3472.
- [49] G.N. Gibson, G. Dunne, K.J. Bergquist, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2663.
- [50] U. Fano, A.R.P. Rau, *Atomic Collisions and Spectra*, Academic Press, Inc., Orlando, 1986.
- [51] F. Robicheaux, U. Fano, M. Cavagnero, D.A. Harmin, *Phys. Rev. A* **35** (1987) 3619.
- [52] J.N.L. Connor, A.D. Smith, *Mol. Phys.* **43** (1981) 397.
- [53] W.E. Milne, *Phys. Rev.* **35** (1930) 863.
- [54] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon, New York, 1965.
- [55] A.U. Hazi, H.S. Taylor, *Phys. Rev. A* **1** (1970) 1109.
- [56] V.A. Mandelshtam, H.S. Taylor, V. Ryaboy, N. Moiseyev, *Phys. Rev. A* **50** (1994) 2764.

- [57] V. Špirko, P. Piecuch, O. Bludský, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 189.
- [58] R. Burcl, P. Piecuch, V. Špirko, O. Bludský, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **591** (2002) 151.
- [59] T. Šedivcová, V. Špirko, J. Fišer, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 164308.
- [60] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
- [61] J. Fišer, *Úvod do molekulové symetrie (Aplikace teorie grup v chemii)*, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 1980.
- [62] C.E. Moore, *Atomic Energy Levels (Volume I)*, National Bureau of Standards, Washington, 1971.
- [63] T. Šedivcová, P.R. Žďánská, V. Špirko, J. Fišer, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 214303.