



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Radim Cajzl

Studium elektronových přeskoků v systému barviv fotosystémů metodami kvantové mechaniky. Simulace absorpčních a emisních fotoelektronových spekter.

Katedra chemické fyziky a optiky

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Matematické a počítačové modelování ve fyzice

Praha 2017

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

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

V dne

Podpis autora

Název práce: Studium elektronových přeskoků v systému barviv fotosystémů metodami kvantové mechaniky. Simulace absorpčních a emisních fotoelektronových spekter.

Autor: Bc. Radim Cajzl

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

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

Abstrakt: Cílem práce je vypracování metodiky pro simulace dynamických vlastností karotenoidů pomocí OMx metod v kombinaci elektronovou dynamikou. Jako modelové systémy jsou použity lineární konjugované polyeny: ethen, butadien, hexatrien až po řetězec s 22 uhlíky. Nejprve jsou počítána spektra, zde je dosaženo dobrého souhlasu s experimentem při určení pořadí exc. stavů i s ohledem na odchylky od experimentu. Tyto výsledky jsou použity při simulacích elektronové dynamiky pro výpočet středních dob života exc. stavů studovaných polyenů. Řádového souhlasu s experimentem je dosaženo u butadienu, hexatrienu a oktatetraenu. Získané časy pro polyeny s 20 resp. 22 uhlíky odpovídají hodnotám pro chemicky analogické karotenoidy.

Klíčová slova: kvantová mechanika, fotoelektronová spektra, barviva fotosystémů, elektronové přechody, molekulární a elektronová dynamika

Title: Quantum mechanical study of the electron hopping processes of pigments from photosystems. Simulation of absorption and emission photoelectron spectra.

Author: Bc. Radim Cajzl

Department: Department of Chemical Physics and Optics

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

Abstract: The aim of this thesis is to develop a methodology for simulation of dynamical properties of carotenoids by OMx method combined with surface electron hopping. We use linear conjugated polyenes: ethene, butadiene, hexatriene up to polyenes with 22 carbon atoms as model systems. First, the spectra are calculated with sufficiently good agreement with the experimental data by both correct order of excited states and small deviation from experimental data. These results are used for electron surface hopping for calculation of mean lifetimes of excited states of studied polyenes. Calculated lifetimes are of the same order as experimental data for butadiene, hexatriene and octatetraene. Calculated lifetimes for polyenes with 20 resp. 22 carbon atoms agree well with chemically analogous carotenoids.

Keywords: quantum mechanics, photoelectron spectra, pigments of photosystems, electron transitions, molecular and electronic dynamics

Děkuji svému vedoucímu, prof. RNDr. Ing. Jaroslavu Burdovi, DrSc. za vedení této práce a předání mnoha cenných zkušeností. Zejména jsem vděčný za pomoc při řešení mnoha problémů vzniklých při realizaci výpočtů, motivaci k řešení náročných úloh, vedení k samostatnosti a celkovou pomoc s rozvojem vědecké kariéry.

Dále děkuji své rodině za celkovou podporu při studiu.

Také jsem velmi vděčný za poskytnutí přístupu k výpočetním a úložným kapacitám vlastněným členskými organizacemi Národní gridové infrastruktury MetaCentrum v rámci programu „Projects of Large Research, Development, and Innovations Infrastructures“ (CESNET LM2015042).

V neposlední řadě děkuji za zapůjčení programu MNDO99 prof. Walterem Thielem z Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.

Obsah

Úvod	3
1 Popis použitých metod	5
1.1 Značení a jednotky	5
1.2 Separace času a adiabatická aproximace	6
1.2.1 Bornova–Oppenheimerova aproximace	7
1.3 Kvantově–chemické metody	9
1.3.1 Hartree–Fockova metoda a Roothanovy rovnice	9
1.3.1.1 Roothanovy rovnice	11
1.3.1.2 Volba bazových funkcí	12
1.3.2 Semiempirické metody MNDO a OMx	13
1.3.2.1 Metoda MNDO	13
1.3.2.2 Metody OMx	16
1.3.3 PostHF metody	19
1.3.3.1 Metoda konfigurační interakce	19
1.3.3.2 Metoda vázaných klastrů	21
1.3.4 Metody hustotního funkcionálu	22
1.3.5 Výpočty excitačních spekter	24
1.3.5.1 Výpočty spekter CI metodou	24
1.3.5.2 Výpočty spekter pomocí DFT – TDDFT	24
1.4 Jaderný pohyb	28
1.4.1 Ab-initio molekulární dynamika	28
1.4.2 Elektronová dynamika	29
1.4.2.1 Pravděpodobnosti přeskoků mezi stavy	30
1.4.2.2 Korekce rychlostí při přeskocích	31
1.4.3 Popis implementace MD a elektronové dynamiky	32
1.4.3.1 Použité numerické metody	32
1.4.3.2 Mapování stavů	34
1.4.3.3 Zachování energie v simulacích	34
2 Výpočty spekter	37
2.1 Souhrn dostupných experimentálních a teoretických studií spekter polyenů	37
2.2 Výpočty spekter pomocí ab-initio a DFT metod	38
2.2.1 Spektra etylenu	38
2.2.1.1 Volba optimální báze	39

2.2.1.2	Porovnání ab-initio a DFT metod na spektru ety- lenu	40
2.2.2	Ab-initio výpočty spekter delších polyenů	45
2.3	Výpočty spekter pomocí semiempirických metod	47
2.3.1	Etylen	47
2.3.2	Delší polyeny	48
2.3.2.1	Volba AS „hrubou silou“	48
2.3.2.2	Jemnější volba AS	50
3	Výpočty dob života exc. stavů	59
3.1	Etylen	63
3.2	Hexatrien	63
3.3	Butadien a delší polyeny	64
	Závěr	71
	Seznam použité literatury	73
	Seznam obrázků	81
	Seznam tabulek	83
	Seznamm použitých zkratk	85
1	Odvození fitovaných funkcí	87
2	Charakteristiky elektronových dynamik	91

Úvod

Cílem této práce je úspěšné zpracování metodiky simulací pro popis dynamických vlastností excitovaných stavů, organických molekul s konjugovaným systémem vazeb pomocí elektronové dynamiky a semiempirických kvantově-chemických metod. Po simulacích tohoto typu je vysoká poptávka ze strany experimentálního výzkumu, například od spektroskopického oddělení Katedry chemické fyziky a optiky. To se mj. zabývá studiem procesů probíhajících ve fotosyntetickém reakčním centru, viz např. (Pšenčík a kol., 2002; Vácha a kol., 2005). Výpočty dynamických vlastností zde přítomných chlorofylů by pomohly zodpovědět řadu důležitých, dosud nezodpovězených otázek. Další zajímavou aplikací jsou výpočty dalších organických barviv, například karotenoidů. Jako modelové systémy pro zpracování metodiky simulací jsou zvoleny chemicky velmi podobné dlouhé lineární konjugované alkeny s délkou řetězce od dvou do dvaceti dvou uhlíků.

Nutným předpokladem pro fyzikálně relevantní popis dynamických vlastností, zejména dob života excitovaných stavů, jsou dostatečně přesné výpočty energií těchto stavů – spekter. Tyto výpočty jsou v současnosti prováděny vzhledem k vysoké korelaci pohybu elektronů téměř výhradně s použitím ab-initio metod extrémně náročných na výpočetní čas; například MRCI nebo CASPT2. Výpočty spekter krátkých konjugovaných alkenů jsou v těchto metodách provedeny s vysokou přesností; velmi dobrý souhlas s experimentem pro spektra etylenu, butadienu a hexatrienu byl získán například v článku (Serrano-Andrés a kol., 1993). V (Krawczyk a kol., 2000) byla popsána i dynamika excitovaných stavů butadienu na základě modelu vibronického párování spočteného pomocí metody CASPT2. Výpočetní náročnost těchto metod, které i pro výpočty krátkých alkenů často trvají dny až týdny, znemožňuje jejich aplikaci pro delší řetězce a tedy ani pro složitější zajímavé systémy organických barviv.

Nemožnost použít tyto přesné metody pro větší molekuly vede k myšlence použít pro tento účel semiempirické metody. Jejich vývoj je veden snahou zefektivnit výpočet zjednodušením hamiltoniánu, s pomocí empiricky získaných parametrů. Pro tuto práci jsme se rozhodli využít moderní metody OMx (Weber a Thiel, 2000).

Pro samotné výpočty dob života excitovaných stavů je použita metoda elektronové dynamiky. Ta je popsána již v článku (Tully a Preston, 1971) z roku 1971. Zde je popsána její významnost pro studii dynamiky systémů, u nichž je důležité svázání pohybu jader s přechody molekuly mezi jednotlivými excitovanými stavy. Příkladem uvedeným v této studii je srážka iontu vodíku s molekulou deuteria, přičemž bylo dosaženo výborného souhlasu s experi-

mentálními daty. Svázání přechodů mezi excitovanými stavy a pohybu jader je důležité i u polyenů, jak je ukázáno v (Kosma a kol., 2008) na příkladu etylenu.

Základní ideou pro realizaci cíle této práce – úspěšnému zvládnutí metodiky simulací pro popis dynamických vlastností karotenoidů – je vyzkoušení elektronové dynamiky na konjugovaných lineárních polyenech s řetězcí dlouhými dva až dvacet dva uhlíků. U krátkých řetězců je možné se opřít o množství již známých výpočtů i měření, dlouhé řetězce umožní plynulé navázání na fyzikálně zajímavé karotenoidy. Jak bylo řečeno výše, nejprve je nutné se zabývat statickými výpočty spekter těchto polyenů. Zde je kladen hlavní důraz na dobrý souhlas OMx metod s experimentem, přesnější ab-initio metody jsou použity pouze pro porovnání. Výsledky získané v této části jsou pak využity při výpočtech elektronové dynamiky, obě části jsou porovnány s dostupnými experimentálními daty.

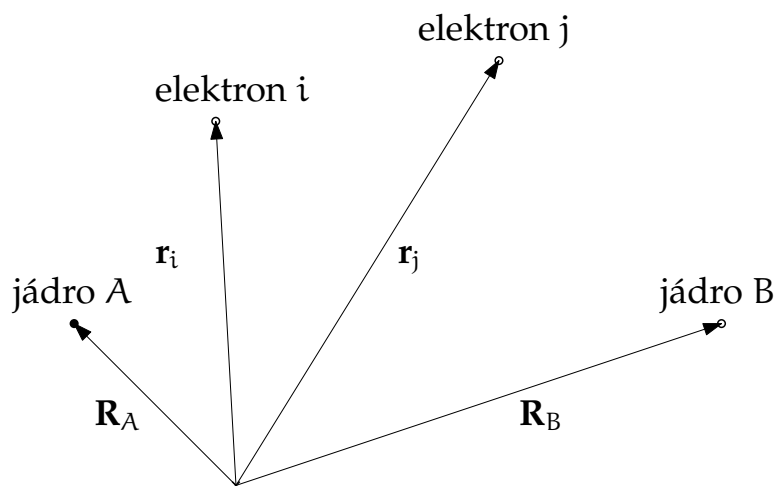
Kapitola 1

Popis použitých metod

1.1 Značení a jednotky

Pro teoretický popis použitých metod je v práci používáno toto značení:

- \mathbf{r} popisuje souřadnice elektronů, symbolem $\{\mathbf{r}\}$ je značena sada souřadnic všech elektronů. Souřadnice $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$ popisuje i spin elektronu označený ω . Viz obr. 1.1.
- \mathbf{R} jsou souřadnice atomových jader molekuly, $\{\mathbf{R}\}$ má význam sady souřadnic všech atomů. Viz obr. 1.1. Rychlosti atomových jader jsou značeny $\dot{\mathbf{R}}_A$.
- t značí čas.
- Pro rozlišení elektronů jsou používána malá písmena latinské abecedy jako spodní indexy: např. \mathbf{r}_i resp. \mathbf{r}_j popisují souřadnice i -tého resp. j -tého elektronu. Elektrony číslujeme od 1 do N . V popisu kvantově–chemických metod je využito obvyklé zkrácení zápisu, kdy je vynechán symbol \mathbf{x} v argumentech funkcí, tj. např. $\varphi(\mathbf{x}_1) \equiv \varphi(1)$.



Obrázek 1.1: Značení souřadnic

- Atomová jádra jsou naopak rozlišována velkými písmeny latinské abecedy, například \mathbf{R}_A resp. \mathbf{R}_B jsou souřadnice atomu A resp. B. Jádra číslujeme od 1 do M. Z_A značí náboj jádra atomu A, m_A je jeho hmotnost.
- Stejně značení je dodrženo i pro diferenciální operátory: ∇_i je operátor derivující podle souřadnic i-tého elektronu.
- Pro zápis stavových vektorů (vlnových funkcí) je využívána Diracova symbolika: tzv. „ket“ $|\varphi\rangle$ značí stavový vektor popisovaného systému, typicky z prostoru kvadraticky integrovatelných funkcí na celém souřadnicovém prostoru. Hermitovsky sdružený vektor je pak dán „bra“ vektorem $\langle\psi|$. $\langle\psi|\varphi\rangle$ pak značí jejich skalární součin, například pro prostor stavů elektronů:

$$\langle\psi|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^N} \psi^* (\{\mathbf{r}\}) \varphi (\{\mathbf{r}\}) d\{\mathbf{r}\}$$

a střední hodnotu operátoru A lze zapisovat ve tvaru

$$\langle\psi|A|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^N} \psi^* (\{\mathbf{r}\}) A\varphi (\{\mathbf{r}\}) d\{\mathbf{r}\}.$$

Dále jsou v celé práci používány tzv. atomové jednotky. Zde jsou z definice položeny Planckova redukovaná konstanta, hmotnost a velikost náboje elektronu rovny jedné, tj.:

$$\hbar = 1 \qquad m_e = 1 \qquad Q_e = -1.$$

1.2 Separace času a adiabatická aproximace

Vlastnosti a časový vývoj molekul jsou popsány časovou Schrödingerovou rovnicí

$$H|\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)\rangle = i\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)\rangle \quad (1.1)$$

kde H je hamiltonián. Řešením problému je vlnová funkce $|\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)\rangle$ popisující molekulu – uvažujeme ji jako vektor v prostoru kvadraticky integrovatelných funkcí, tj. $L^2(\mathbb{R}^{3N+3M})$. Pro hamiltonián molekul v nerelativistickém přiblížení platí:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}}_{H_e} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\substack{A,B=1 \\ A>B}}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 \frac{1}{2m_A} \quad (1.2)$$

přičemž H_e značí elektronovou část hamiltoniánu.

Hamiltonián je zjevně nezávislý na čase, lze tedy separovat časovou a prostorovou část vlnové funkce:

$$|\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)\rangle = |\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle |\xi(t)\rangle$$

přičemž z rovnice (1.1) pak dostaneme dvě rovnice popisující časovou resp. prostorovou část (Skála, 2005):

$$H |\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle = E_{\text{tot}} |\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle \quad (1.3)$$

$$i \frac{\partial |\xi(t)\rangle}{\partial t} = E_{\text{tot}} |\xi(t)\rangle, \quad (1.4)$$

kde E_{tot} je celková energie molekuly.

Zavedeným přístupem při řešení tohoto problému je oddělení pohybu jader a elektronů (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989). Nechť známe řešení elektronické části nečasové Schrödingerovy rovnice, tj. vlastní funkce $|\phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle$ a vlastní čísla $E_\alpha(\mathbf{R})$:

$$H_e(\{\mathbf{R}\}) |\phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle = E_\alpha(\{\mathbf{R}\}) |\phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle. \quad (1.5)$$

\mathbf{R} zde vystupuje pouze jako parametr, $E_\alpha(\mathbf{R})$ mají význam energie elektronů odpovídající stavu α . Jelikož H_e je pozitivně definitní operátor, tvoří ϕ_α úplnou ON bázi prostoru L^2 . Pak lze vlnovou funkci řešící celkový problém (1.3) napsat pomocí rozvoje do $|\phi_\alpha\rangle$:

$$|\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle = \sum_{\alpha=1}^{\infty} |\phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle |\chi_\alpha(\{\mathbf{R}\})\rangle \quad (1.6)$$

Řešení problému (1.3) se značně zjednoduší použitím adiabatické aproximace: předpokládáme, že $|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ je přímým součinem vlnové funkce elektronové a jaderné části (Skála, 1995):

$$|\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle = |\phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle |\chi(\{\mathbf{R}\})\rangle. \quad (1.7)$$

To odpovídá uvažováním pouze jednoho členu sumy v (1.6).

1.2.1 Bornova–Oppenheimerova aproximace

Dosazením rozvoje (1.6) do (1.3), vynásobením zleva $\langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) |$ a integrací pouze přes prostor souřadnic elektronů¹ dostaneme maticovou rovnici

$$\sum_{\alpha} \left[E_{\beta}(\{\mathbf{R}\}) \delta_{\beta\alpha} + \sum_{\substack{A, B=1 \\ A > B}}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + (H_N)_{\beta\alpha} \right] |\chi_{\alpha}(\{\mathbf{R}\})\rangle = E_{\text{tot}} \sum_{\alpha} \delta_{\alpha} |\chi_{\alpha}(\{\mathbf{R}\})\rangle \quad (1.8)$$

¹Integraci pouze přes prostor souřadnic elektronů budeme označovat pomocí spodního indexu $\{\mathbf{r}\}$: $\langle \phi_{\alpha}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | A | \phi_{\beta}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}}$ je stále operátorem na $\{\mathbf{R}\}$, prostor elektronů je však již vyintegrován.

kde $(H_N)_{\beta\alpha} = \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2m_A} \langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \nabla_A^2 | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}}$. $(H_N)_{\alpha\beta}$ je stále (maticovým) operátorem na prostoru souřadnic jader.

Matici $(H_N)_{\beta\alpha}$ lze pomocí pravidel derivace součinu funkcí rozepsat do tvaru

$$(H_N)_{\beta\alpha} = \delta_{\beta\alpha} H_N - \sum_{A,\xi} \frac{1}{m_A} \langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \nabla_A | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}} \cdot \nabla_A - \sum_{A,\xi} \frac{1}{2m_A} \langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | (\nabla_A^2 \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})) \rangle_{\{\mathbf{r}\}} \quad (1.9)$$

Další aproximací při řešení Schrödingerovy rovnice pro molekuly (1.3) je tzv. Bornova–Oppenheimerova aproximace, jež vzniká zanedbáním neadiabatických členů $\langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \nabla_A | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}}$, $\langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | (\nabla_A^2 \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})) \rangle_{\{\mathbf{r}\}}$ v (1.9) (Born a Oppenheimer, 1927; Skála, 1995).

Toto zjednodušení je obvykle zdůvodňováno skutečností, že pohyb jader je o několik řádů pomalejší, než pohyb elektronů (Skála, 1995). Po úpravách pak dostaneme pro pohyb jader z (1.8) podstatně jednodušší rovnici (Skála, 1995)

$$-\sum_A \frac{1}{2m_A} \nabla_A |\chi(\{\mathbf{R}\})\rangle + E(\{\mathbf{R}\}) |\chi(\{\mathbf{R}\})\rangle = E_{\text{tot}} |\chi(\{\mathbf{R}\})\rangle.$$

Neadiabatické členy lze chápat v rámci poruchové metody jako korekce k adiabatické aproximaci prvního resp. druhého řádu odpovídající členům $\langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \nabla_A | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}}$ resp. $\langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | (\nabla_A^2 \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})) \rangle_{\{\mathbf{r}\}}$ (Born a Oppenheimer, 1927). Pozornost věnujeme korekci prvního řádu, ukážeme, kdy diverguje.

Rozlišíme případy, kdy $\alpha = \beta$ a $\alpha \neq \beta$. Pro $\alpha = \beta$ využijeme možnost volit $|\phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle$ reálné (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989) a dostaneme

$$\begin{aligned} 0 &= \nabla_A \langle \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}} \\ &= \langle (\nabla_A \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})) | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}} + \langle \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \nabla_A \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}} \\ &= 2\text{Re} \langle \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \nabla_A | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}}, \end{aligned}$$

přičemž první rovnost platí díky ortonormalitě $|\phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle$:

$$\langle \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}} = \delta_{\alpha\beta};$$

derivace v ∇_A tedy vždy působí na konstantu. Možnost volit $|\phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle$ reálné pak vede na nulovost členu $\langle \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \nabla_A | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}}$.

Pro $\alpha \neq \beta$ využijeme pomocnou identitu

$$\begin{aligned} \langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \nabla_A H_e - H_e \nabla_A | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}} = \\ \langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \nabla_A E_\alpha(\{\mathbf{R}\}) - E_\beta(\{\mathbf{R}\}) \nabla_A | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle_{\{\mathbf{r}\}}. \end{aligned}$$

První člen rozepíšeme pomocí pravidel derivace součinu

$$\begin{aligned} \langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \nabla_A E_\alpha(\{\mathbf{R}\}) | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle = \\ \langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \left(-i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{A\xi}} E_\alpha(\{\mathbf{R}\}) \right) + E_\alpha(\{\mathbf{R}\}) \nabla_A | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle. \end{aligned}$$

Výraz $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{A\xi}} E_\alpha(\{\mathbf{R}\})$ dá po derivaci číslo a lze jej tedy vytknout před skalární součin. Příslušný sčítanec je však nulový pro $\alpha \neq \beta$ díky ortogonalitě $|\phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle$. Celkem tedy dostáváme

$$\langle \phi_\beta(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | \nabla_A | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle = \frac{\langle \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) | [\nabla_A, H_e] | \phi_\alpha(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \rangle}{E_\alpha(\{\mathbf{R}\}) - E_\beta(\{\mathbf{R}\})} \quad (1.10)$$

Pokud tento člen diverguje, pak Bornova–Oppenheimerova aproximace selhává. To nastává ve chvíli, kdy se dvě energetické hladiny elektronů blíží k sobě (Skála, 1995).

1.3 Kvantově–chemické metody

Metody kvantové chemie se zabývají řešením nečasové Schrödingerovy rovnice pro elektrony (1.5), přičemž předpokládáme, že jádra jsou nehybná.

1.3.1 Hartree–Fockova metoda a Roothanovy rovnice

Základní metodou pro hledání vlnové funkce je Hartree–Fockova metoda (HF). Jde o jednoelektronovou aproximaci, předpokládáme vlnovou funkci ve tvaru tzv. Slaterova determinantu (Szabo a Ostlund, 1989; Skála, 1995):

$$\phi(\{\mathbf{r}\}) \equiv \phi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.11)$$

přičemž pro výraz na pravé straně budeme dále využívat zkrácený zápis

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1(1) \dots \varphi_N(N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}.$$

$|\varphi_i(j)\rangle$ jsou tzv. spinorbitaly, vektory popisující stav jednoho elektronu. Pro HF metodu předpokládáme jejich ortonormalitu (Szabo a Ostlund, 1989):

$$\langle \varphi_i(1) | \varphi_j(2) \rangle = \delta_{ij}.$$

HF rovnice pak lze odvodit z požadavku minimalizace energie za podmínky ortonormality spinorbitalů, neboli minimalizací funkcionálu L daného následujícím vztahem (Szabo a Ostlund, 1989):

$$\begin{aligned} L &= E - \sum_{i,j=1}^N (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) \varepsilon_{ji} \\ &= \langle \phi(1, 2, \dots, N) | H_e | \phi(1, 2, \dots, N) \rangle - \sum_{i,j=1}^N (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) \varepsilon_{ji}. \end{aligned}$$

Řešením $\delta L = 0$ dostaneme zobecněné vlastní rovnice pro jednotlivé spinorbitaly:

$$\left[h(1) + \sum_{j=1}^N J_j(1) - \sum_{j=1}^N K_j(1) \right] |\varphi_i(1)\rangle = \sum_j \varepsilon_{ji} |\varphi_j(1)\rangle$$

kde $h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|}$ je jednoelektronový příspěvek, $J_j(1)$ resp. $K_j(1)$ je Coulombický resp. výměnný integrál, které jsou dány vztahy (Szabo a Ostlund, 1989)

$$J_j(1) |\varphi_i(1)\rangle = \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \varphi_j(2)\rangle |\varphi_i(1)\rangle$$

$$K_j(1) |\varphi_i(1)\rangle = \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \varphi_i(2)\rangle |\varphi_j(1)\rangle.$$

Unitární transformací $|\varphi_i(1)\rangle$ tento problém převedeme na vlastní problém pro tzv. kanonické spinorbitaly (Skála, 1995)

$$\left[h(1) + \sum_{j=1}^N J_j(1) - \sum_{j=1}^N K_j(1) \right] |\varphi_i(1)\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(1)\rangle, \quad (1.12)$$

pro zjednodušení budeme kanonické spinorbitaly zapisovat stejným symbolem $|\varphi_i\rangle$.

Spinorbitaly jsou součinem prostorové a spinové části

$$|\varphi_i(j)\rangle = |\psi_i(\mathbf{r}_j)\rangle |\gamma_i(\omega_j)\rangle.$$

Spin může nabývat dvou hodnot: $|\gamma_i(\omega_j)\rangle = \begin{cases} |\alpha\rangle & \text{spin „nahoru“} \\ |\beta\rangle & \text{spin „dolů“} \end{cases}$, přičemž platí $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$, $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$. Pro molekuly se sudým počtem elektronů (s tzv. uzavřenými slupkami) vede požadavek symetrie na ekvivalenci prostorových částí spinorbitalů s opačným spinem, což lze zapsat například ve tvaru

$$|\varphi_{2i}(1)\rangle = \psi_i(1) \alpha(\omega)$$

$$|\varphi_{2i+1}(1)\rangle = \psi_i(1) \beta(\omega) \quad i = 1, 2, \dots, \frac{N}{2}. \quad (1.13)$$

Uvažovaný hamiltonián nezávisí na spinu, tuto proměnnou tedy můžeme v HF rovnicích (1.12) vyintegrovat a dostaneme tzv. „restricted“ HF rovnice (RHF) (Szabo a Ostlund, 1989; Skála, 1995):

$$\underbrace{\left[h(1) + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} 2J_j(1) - \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} K_j(1) \right]}_{f(i)} |\psi_i(1)\rangle = \varepsilon_i |\psi_i(1)\rangle. \quad (1.14)$$

Pro výraz v hranaté závorce budeme nadále používat symbol $f(i)$, Fockův operátor.

1.3.1.1 Roothanovy rovnice

Pro praktické výpočty jsou prostorové části vyjádřeny pomocí N_b bázových funkcí $|\theta_\mu(1)\rangle$:

$$|\psi_i(1)\rangle = \sum_{\mu=1}^{N_b} C_{\mu i} |\theta_\mu(1)\rangle. \quad (1.15)$$

Pak RHF rovnice (1.14) vedou na tzv. Roothanovy rovnice:

$$\sum_{\nu=1}^{N_b} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \sum_{\nu=1}^{N_b} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \varepsilon_i \quad (1.16)$$

kde $F_{\mu\nu} = \langle \theta_\mu(1) | f(1) | \theta_\nu(1) \rangle$ je matice Fockova operátoru a $S = \langle \theta_\mu | \theta_\nu \rangle$ je matice překryvu (Szabo a Ostlund, 1989). Fockovu matici lze dále po dosažení rozvoje prostorových částí spinorbitalů do Coulombických a výměnných integrálů rozepsat do tvaru :

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{\lambda,\sigma=1}^{N_b} \underbrace{C_{\lambda i} C_{\sigma i}^*}_{\frac{1}{2} P_{\lambda\sigma}} [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + G_{\mu\nu} \end{aligned}$$

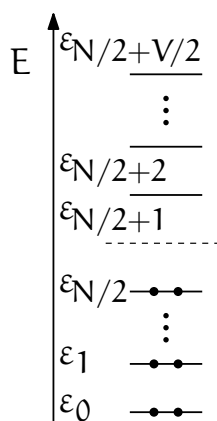
kde $H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \langle \theta_\mu(1) | h(1) | \theta_\nu(1) \rangle$ je jednoelektronový příspěvek, $(\mu\nu|\lambda\sigma) = \langle \theta_\mu(1) \theta_\lambda(2) | \frac{1}{|r_1-r_2|} | \theta_\nu(1) \theta_\sigma(2) \rangle$ jsou tzv. dvouelektronové integrály v chemické notaci, $P_{\lambda\sigma}$ je matice hustoty a $G_{\mu\nu}$ je dvouelektronový příspěvek (Szabo a Ostlund, 1989).

Řešením Roothanových rovnic (1.16) je matice koeficientů C a z nich i prostorové části spinorbitalů pomocí (1.15). Odsud lze triviálně získat spinorbitaly z (1.13). Celkovou vlnovou funkci elektronů v molekule pak získáme pomocí Slaterova determinantu (1.11). Z (1.11) je zřejmé, že počet bázových funkcí musí být pro uzavřené slupky roven alespoň polovině počtu elektronů. V praxi je výhodné využívat bohatší báze (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989), v takovém případě pak lze konstrukci Slaterova determinantu v (1.11) interpretovat jako obsazení nejnižších $N/2$ orbitalů. Každé energetické hladině ε_i odpovídají dva spinorbitaly, nabízí se tedy přímočará interpretace obsazení každé energetické hladiny ε_i pro $i = 1, \dots, N/2$ dvěma elektrony, schematicky zobrazeno na obr. 1.2. Neobsazené energetické hladiny jsou virtuální, počet jim odpovídajících spinorbitalů budeme označovat V .

Pro energie elektronické části získanou HF metodou pro uzavřené slupky platí

$$E^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \varepsilon_i + H_{ii}$$

kde $H_{ii} = \langle \varphi_i(1) | h(1) | \varphi_i(1) \rangle$ je jednoelektronový maticový element (Skála, 1995).



Obrázek 1.2: Energetické hladiny spinorbitalů pro základní stav.

1.3.1.2 Volba bázových funkcí

Pro volbu bázových funkcí se v metodách kvantové chemie osvědčily tzv. atomové orbitály, tedy funkce odpovídající řešení Schrödingerovy rovnice pro samotné atomy (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989; Vacík, 1986). Atomové orbitály lze napsat jako součin kulové funkce Y_{lm} a radiální části R_n .

Typickou volbou pro radiální část jsou tzv. Slaterovy funkce, STO:

$$R_n(r) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

kde n je hlavní kvantové číslo a ζ je Slaterův exponent, viz (Skála, 1995). V praktických výpočtech se STO až na výjimky nepoužívají přímo, neboť integrace potřebných maticových elementů je v této bázi velmi obtížná. Jedním z řešení je použití báze STO-KG, kde jsou jednotlivé Slaterovy funkce aproximovány lineární kombinací K gaussovských funkcí

$$G_n(r) = \mathcal{N} r^n e^{-a|r|^2},$$

jejichž výhodou je možnost vyjádřit všechny potřebné maticové elementy analyticky (Skála, 1995). \mathcal{N} je normovací faktor.

Kulové funkce jsou obvykle voleny reálné (Skála, 1995):

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \Theta_{lm}(\vartheta) \eta_m(\varphi)$$

$$\Theta_{lm}(\vartheta) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \vartheta)$$

$$\eta_m(\varphi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\varphi & m > 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\varphi & m < 0, \end{cases}$$

kde

- ϑ, φ jsou úhlové proměnné prostorových souřadnic,

- l je vedlejší kvantové číslo,
- m je magnetické kvantové číslo,
- $P_l^{|m|}$ jsou přidružené Legendreovy polynomy, jejichž předpis lze nalézt v (Skála, 2005).

Kvantová čísla l a m určují typ orbitalu:

- $l = 0$ odpovídá sféricky symetrickým s orbitalům,
- $l = 1$ odpovídá p orbitalům. Hustota pravděpodobnosti $R_n(r) |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2$ pro p orbitaly má podobu dvou spojených smyček podél různých souřadných os.
- $l = 2$ resp. 3 odpovídá d resp. f orbitalům. Tvary hustoty pravděpodobnosti jsou již poměrně komplikované, podrobný popis a grafické zobrazení lze nalézt v (Skála, 2005; Vacík, 1986).

Umístění AO na jednotlivé atomy pak provedeme položením počátku souřadné soustavy báze funkce na jádro příslušného atomu.

Při použití AO jako báze funkcí je nutné, aby báze obsahovala alespoň AO odpovídající tzv. elektronové konfiguraci² všech atomů dané molekuly v základním stavu; takovou bázi označíme jako minimální. Rozšířené báze pak obsahují minimální bázi a další báze funkce (Skála, 1995).

1.3.2 Semiempirické metody MNDO a OMx

Pro snížení výpočetní náročnosti HF metody, zejména při výpočtech velkých molekul, byly vyvinuty tzv. semiempirické metody. Zrychlení výpočtů je provedeno zejména pomocí snížení počtu atomových orbitalů (tedy báze funkcí) a zanedbání některých dvouelektronových integrálů (Skála, 1995). Snížení počtu atomových orbitalů uvažováním pouze tzv. valenčních elektronů odpovídá zkušenosti chemiků, že chemie atomů je určena zejména vlastnostmi elektronů v nejvyšší slupce (Vacík, 1986). Zanedbání některých dvouelektronových integrálů je založeno na praktické zkušenosti, že zejména vícecentrové dvouelektronové integrály³ vycházejí při výpočtech velmi malé v porovnání s ostatními příspěvky (Skála, 1995).

1.3.2.1 Metoda MNDO

Metoda MNDO je založena na zjednodušení HF výpočtu. Stejně jako u HF metody jsou spinorbitaly $|\psi_i\rangle$ dány pomocí lineární kombinace atomových orbitalů, $|\psi_i(1)\rangle = \sum_{\mu=1}^{N_b} C_{\mu i} |\theta_{\mu}(1)\rangle$. Uvažovány jsou ale pouze valenční orbitaly

²Popis elektronové konfigurace a postup jejího určení pro daný atom viz (Vacík, 1986).

³Dvouelektronový integrál $\langle \theta_{\mu}(1) \theta_{\lambda}(2) | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | \theta_{\nu}(1) \theta_{\sigma}(2) \rangle$ nazveme n-centrový, pokud báze funkce $\theta_{\mu}, \theta_{\lambda}, \theta_{\nu}, \theta_{\sigma}$ odpovídají atomovým orbitalům nacházející se právě na n různých atomech.

(Dewar a Thiel, 1977). Základem jsou Roothanovy rovnice (1.16), kde aproximujeme matici překryvu jednotkovou maticí (Dewar a Thiel, 1977):

$$\sum_{\mu=1}^{N_b} (F_{\mu\nu}^{\text{MNDO}} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0. \quad (1.17)$$

Energie elektronů E_{el} a celková energie molekuly E_{tot} jsou dány vztahy (Dewar a Thiel, 1977)

$$E_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N_b} \sum_{\nu=1}^{N_b} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{\text{MNDO}})$$

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{A,B=1 \\ A \neq B}}^M E_{AB},$$

kde E_{AB} je repulze mezi jádry atomů A a B.

V tomto oddíle budeme rozlišovat spodní indexy AO: $|\theta_{\mu}\rangle$ a $|\theta_{\nu}\rangle$ jsou umístěny na atomu A, $|\theta_{\lambda}\rangle$ a $|\theta_{\sigma}\rangle$ na atomu B různém od A. Sčítání \sum_{ν}^A znamená součet přes AO umístěné na atomu A. Pak jsou elementy Fockovy matice dány následovně (Dewar a Thiel, 1977):

$$F_{\mu\mu}^{\text{MNDO}} = U_{\mu\mu} + \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^M V_{\mu\mu,B} + \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} \left[(\mu\mu|\nu\nu) - \frac{1}{2} (\mu\nu,\mu\nu) \right] + \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^M \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu,\lambda\sigma)$$

$$F_{\mu\nu}^{\text{MNDO}} = \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^M V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\nu\nu} [3 (\mu\nu,\mu\nu) - (\mu\mu|\nu\nu)] + \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^M \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu,\lambda\sigma)$$

$$F_{\mu\lambda}^{\text{MNDO}} = \beta_{\mu\lambda}^{\text{MNDO}} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma).$$

Zde se vyskytují následující členy:

- Jednocentrové jednoelektronové příspěvky $U_{\mu\mu}$, jež reprezentují součet kinetické energie elektronu nacházejícím se v AO $|\theta_{\mu}\rangle$ na atomu A a potenciální energii jeho interakce s jádrem atomu A. Jsou fitovány pomocí experimentálně zjištěných spekter atomů (Dewar a Thiel, 1977).
- Jednocentrové dvouelektronové příspěvky $(\mu\mu|\nu\nu)$ resp. $(\mu\nu,\mu\nu)$, tj. Coulombické resp. výměnné integrály. Dále je budeme značit $g_{\mu\nu} = (\mu\mu|\nu\nu)$ a $h_{\mu\nu} = (\mu\nu,\mu\nu)$.
- Dvoucentrové jednoelektronové rezonanční integrály $\beta_{\mu\lambda}^{\text{MNDO}}$.
- Dvoucentrové jednoelektronové příspěvky $V_{\mu\nu,B}$ mezi elektronem popsaným hustotou pravděpodobnosti $\langle\theta_{\mu}|\theta_{\nu}\rangle$ na atomu A a jádrem atomu B.

- Dvoucentrové dvouelektronové repulzní integrály $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.

Dvoucentrové repulzní integrály $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ odpovídají energii interakce mezi hustotami náboje $\langle\theta_\mu|\theta_\nu\rangle$ na atomu A a $\langle\theta_\lambda|\theta_\sigma\rangle$ na atomu B. Pro jejich vyhodnocení je využit výraz z klasické fyziky, interakce mezi multipóly M_{lm}^X daných hustot náboje:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma)_M = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B]$$

přičemž pro MNDO jsou multipólové interakce spočteny jako interakce 2^l bodových nábojů velikosti 2^{-l} rozmístěných tak, aby poskytly multipóly odpovídající dané hustotě náboje, podrobněji viz (Dewar a Thiel, 1977). Pro interakce multipólů $[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B]$ pak platí (Dewar a Thiel, 1977):

$$[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B] = \frac{1}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(R_{ij})$$

kde R_{ij} je vzdálenost odpovídajících bodových nábojů a $f_1(R_{ij})$ je tzv. Dewarova–Sabelliho–Klopmanova aproximace daná vztahem (Dewar a Thiel, 1977).

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B)^2]^{-\frac{1}{2}}.$$

Parametry ρ_l jsou určeny tak, aby byla zajištěna vnitřní konzistence metody, speciálně aby interakce multipólů $[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B]$ poskytly správný výsledek pro interakci dvou monopólů, dipólů a kvadrupólů (Dewar a Thiel, 1977).

Dvoucentrové příspěvky $V_{\mu\nu,B}$ a E_{AB} jsou dány následovně

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu,B} &= -Z_B (\mu^A \nu^A, s^B s^B)_M \\ E_{AB} &= Z_A Z_B (s^A s^A, s^B s^B)_M + f_3(R_{AB}) \end{aligned}$$

kde s^X značí AO $|\theta_\xi\rangle$ odpovídající s orbitalu na atomu X, R_{AB} je vzdálenost atomů A a B, f_3 je funkce daná vztahem:⁴

$$f_3(R_{AB}) = Z_A Z_B (s^A s^A, s^B s^B)_M [e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}],$$

kde α_X je parametr závisející na protonovém čísle atomu X (Dewar a Thiel, 1977). Výjimkou jsou příspěvky od párů dusík–vodík a kyslík–vodík; zde je f_3 spočtena pomocí modifikovaného vztahu

$$f_3(R_{XH}) = Z_X Z_H (s^X s^X, s^H s^H)_M [R_{XH} e^{-\alpha_X R_{XH}} + e^{-\alpha_H R_{XH}}]$$

kde R_{XH} je vzdálenost daných dvou atomů, dosazená v Å (Dewar a Thiel, 1977).

Zbývající jednoelektronové rezonanční integrály jsou definovány pomocí matice překryvu:

$$\beta_{\mu\lambda}^{\text{MNDO}} = \frac{\beta_\mu^A + \beta_\lambda^B}{2} S_{\mu\lambda}$$

⁴V odvození metody v (Dewar a Thiel, 1977) se vyskytuje i funkce f_2 , autoři ji nicméně v závěru článku položí rovnou nule, v této práci tedy není uvedena. Držíme se však stejného značení – zde použité funkce f_i mají stejný význam jako v původní publikaci.

kde β_{μ}^A je parametr charakteristický pro AO θ_{μ} na atomu A (Dewar a Thiel, 1977).

Poslední sadou parametrů jsou exponenty orbitalů AO (viz oddíl 1.3.1.2). Tyto exponenty vycházejí závislé pouze na typu atomu, nikoliv na typu samotného orbitalu (Dewar a Thiel, 1977).

V předchozím popisu metody MNDO bylo zavedeno velké množství parametrů. Tyto parametry byly získány minimalizací funkce

$$Y = \sum_{l=1}^L (Y_l^{\text{vyp.}} - Y_l^{\text{poz.}})^2 W_l^2,$$

kde $Y_l^{\text{vyp.}}$ je vypočtená hodnota a $Y_l^{\text{poz.}}$ je pozorovaná hodnota veličiny Y_l , W_l je její váhový faktor. Jako veličiny byly použity: slučovací teplo, ionizační potenciál, dipólový moment; délka vazby, vazebné a dihedrální úhly a gradienty energie při změnách geometrických veličin (Dewar a Thiel, 1977). K optimalizaci bylo využito několik desítek organických molekul. Jejich přehled a podrobnější popis optimalizace lze nalézt v (Dewar a Thiel, 1977).

1.3.2.2 Metody OMx

Na metodě MNDO je založeno velké množství modernějších semiempirických metod, typicky poskytujících přesnější výsledky díky větší sadě testovacích molekul při optimalizaci parametrů, zvětšení báze nebo změny empirických funkcí f_x uvedených výše; jako příklady lze uvést metody AM1, PMx nebo MNDO/d (Dral a kol., 2016).

Jiným směrem vývoje je vylepšení samotného MNDO modelu. V této práci jsou popsány metody OM1, OM2 a OM3, které vznikly přidáním ortogonalizačních korekcí do metody MNDO (Dral a kol., 2016).

Nutnost zavedení ortogonalizačních korekcí vyvstává z porovnání Roothanových rovnic (1.16) používaných u ab-initio metod a odpovídajících rovnic MNDO metody (1.17): aproximujeme matici překryvu jednotkovou maticí. Tato aproximace platí přesně, pokud je báze AO $|\theta_{\mu}\rangle$ ortogonální, přičemž tuto ortogonalizaci lze provést tzv. symetrickou Löwdinovou transformací (Weber a Thiel, 2000):

$$\begin{aligned} \bar{C} &= S^{\frac{1}{2}} C \\ \bar{F} &= S^{\frac{1}{2}} F S^{-\frac{1}{2}} \\ \implies FC &= SC\varepsilon & \iff \bar{F}\bar{C} &= \bar{C}\varepsilon. \end{aligned}$$

Oproti tomu u metody MNDO a dalších odvozených metod předpokládáme matici překryvu ve tvaru jednotkové matice přímo bez explicitní ortogonalizace báze (Dewar a Thiel, 1977) a tedy spočtená Fockova matice aproximuje matici spočtenou v ortogonalizované bázi (Weber a Thiel, 2000). Následující zanedbání tří- a čtyřcentrových dvouelektronových integrálů je s touto aproximací konzistentní, neboť tyto příspěvky jsou zanedbatelné pouze v ortogonálních bazích (Weber a Thiel, 2000).

Přímý výpočet korekcí k Fockově matici lze provést rozdělením Löwdinovy transformace Fockovy matice na jedno- a dvouelektronový příspěvek (Weber a Thiel, 2000)

$$\begin{aligned}\bar{F} &= S^{\frac{1}{2}}FS^{-\frac{1}{2}} = S^{\frac{1}{2}}(H^{\text{core}} + G)S^{-\frac{1}{2}} \\ &= \underbrace{S^{\frac{1}{2}}H^{\text{core}}S^{-\frac{1}{2}}}_{\bar{H}^{\text{core}}} + \underbrace{S^{\frac{1}{2}}GS^{-\frac{1}{2}}}_{\bar{G}}.\end{aligned}$$

Zatímco přímý výpočet \bar{H}^{core} je proveditelný bez významného zhoršení výpočetní náročnosti metody MNDO, výpočet \bar{G} by znamenal vyhodnocení všech dvouelektronových integrálů, kvůli čemuž by metoda přestala být dostatečně efektivní pro praktické aplikace. Z tohoto důvodu jsou ortogonalizační korekce v metodách OMx zavedeny jako další parametrické funkce (Weber a Thiel, 2000). Tuto část korekcí budeme dále značit V^{ORT} .

Nevalenční elektrony jsou v metodě MNDO zahrnuti snížením náboje jádra o jednotkový náboj na elektron. To nicméně neumožňuje zahrnout tzv. Pauliho repulzi, požadavek, aby orbitály odpovídající nevalenčním elektronům byly kolmé k těm valenčním. Dle lze (Weber a Thiel, 2000) tuto interakci velmi přesně modelovat tzv. pseudopotenciálem, který budeme dále značit V^{ECP} .

Přesné odvození těchto dvou korekčních členů lze nalézt v (Weber a Thiel, 2000). Pro vnitřní konzistenci metody je dále nutné zahrnout i tzv. penetrační integrály V^{PI} (Dral a kol., 2016).

Rovnice popisující modely OMx jsou tyto (Dral a kol., 2016):⁵

$$\begin{aligned}F^{\text{OMx}} &= H_{\text{OMx}}^{\text{core}} + G^{\text{OMx}} \\ H_{\mu\nu}^{\text{core}} &= U_{\mu\mu}\delta_{\mu\nu} + \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^M [V_{\mu\nu,B} + V_{\mu\nu,B}^{\text{ORT}} + V_{\mu\nu,B}^{\text{PI}} + V_{\mu\nu,B}^{\text{ECP}}] \\ H_{\mu\lambda}^{\text{core}} &= \beta_{\mu\lambda} + \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^M V_{\mu\lambda,B}^{\text{ORT}}\end{aligned}$$

⁵Opět budeme rozlišovat spodní indexy AO, stejně jako u popisu metody MNDO: $|\theta_{\mu}\rangle$ a $|\theta_{\nu}\rangle$ jsou umístěny na atomu A, $|\theta_{\lambda}\rangle$ a $|\theta_{\sigma}\rangle$ na atomu B různém od A, sčítání \sum_{ν}^A znamená součet přes AO umístěné na atomu A.

přičemž ortogonalizační korekce jsou dány pomocí

$$\begin{aligned}
 V_{\mu\nu,B}^{\text{ORT}} &= -\frac{1}{2}F_1^A \sum_{\rho}^B (S_{\mu\rho}\beta_{\rho\nu}^{\text{OMx}} + \beta_{\mu\rho}^{\text{OMx}}S_{\rho\nu}) \\
 &\quad + \frac{1}{8}F_2^A \sum_{\rho}^B S_{\mu\rho}S_{\rho\nu} (U_{\mu\mu} + V_{\mu\mu,B} + U_{\nu\nu} + V_{\nu\nu,B} - 2U_{\rho\rho} - 2V_{\rho\rho,A}) \\
 V_{\mu\lambda,B}^{\text{ORT}} &= -\frac{1}{4}(G_1^A + G_1^B) \sum_{\rho}^B (S_{\mu\rho}\beta_{\rho\lambda}^{\text{OMx}} + \beta_{\mu\rho}^{\text{OMx}}S_{\rho\lambda}) \\
 &\quad + \frac{1}{16}(G_2^A + G_2^B) \sum_{\rho}^B S_{\mu\rho}S_{\rho\lambda} (U_{\mu\mu} + V_{\mu\mu,B} + U_{\lambda\lambda} + V_{\lambda\lambda,B} - 2U_{\rho\rho} - 2V_{\rho\rho,A}),
 \end{aligned}$$

kde $F_{1,2}^X$ a $G_{1,2}^X$ jsou parametry ovlivňující velikost ortogonalizačních korekcí pro atom X (Dral a kol., 2016). Metoda OM1 používá pouze korekce jednocentrových členů $V_{\mu\nu,B}^{\text{ORT}}$, v OM2 jsou implementovány i korekce vícecentrových členů podle vzorců výše. V OM3 byla na základě praktických zkušeností z výpočtů vynechána druhá suma, tj. formálně $F_2 = G_2 = 0$ pro všechny atomy (Dral a kol., 2016).

Penetrační integrály jsou spočteny tak, aby v součtu se semiempirickým výrazem pro interakci elektronu s jádrem atomu dávaly stejný výsledek jako analytický výpočet

$$V_{\mu\nu,B} + V_{\mu\nu,B}^{\text{PI}} = f_{\text{KO}} V_{\mu\nu,B}^a$$

kde f_{KO} je Klopmanův–Ohnův faktor a $V_{\mu\nu,B}^a$ je analytická interakce elektronu s jádrem atomu, koeficient f_{KO} je dán pomocí (Dral a kol., 2016)

$$f_{\text{KO}} = \frac{(s^A s^A | s^B s^B)_M}{(s^A s^A | s^B s^B)}.$$

Pseudopotenciály V^{ECP} spočteme pomocí (Dral a kol., 2016)

$$V_{\mu\nu,B}^{\text{ECP}} = - \sum_{\alpha}^B (S_{\mu\alpha}G_{\alpha\nu} + G_{\mu\alpha}S_{\alpha\nu} + S_{\mu\alpha}S_{\alpha\nu}F_{\alpha\alpha}^{\text{MNDO}})$$

a dvouelektronová část G^{OMx} je dána pouze rezonančními integrály $G_{\mu\lambda}^{\text{OMx}} = \beta_{\mu\lambda}^{\text{OMx}}$, které jsou pro OMx metody definovány pomocí

$$\beta_{\mu\lambda}^{\text{OMx}}(R_{AB}) = \frac{1}{2}(\beta_{\mu}^A + \beta_{\lambda}^B) \sqrt{R_{AB}} e^{-(\alpha_{\mu}^A + \alpha_{\lambda}^B)R_{AB}^2}$$

kde jsme pro popis zavedli další parametr β_{μ}^X závisující na typu atomu X a příslušného orbitalu μ (Dral a kol., 2016). Poslední modifikací oproti MNDO je odlišný výpočet energie repulze mezi jádry

$$E_{AB}^{\text{OMx}} = f_{\text{KO}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}.$$

Tato modifikace je nutná kvůli vnitřní konzistenci metody při výpočtech elektrostatických interakcí (Dral a kol., 2016).

1.3.3 PostHF metody

Řešení HF rovnic poskytuje jednoelektronovou aproximaci celkové vlnové funkce. Základním nedostatkem této metody je, že vzájemný pohyb elektronů je ovlivněn pouze na úrovni interakce elektronu s elektrostatickým polem daným průměrnou hustotou všech ostatních elektronů. Tzv. dynamická korelace pohybu elektronů je zde zanedbána úplně (Skála, 1995).

Pomocí postHF metod však lze do HF řešení tuto korelaci zahrnout zpětně. V této práci jsou využívány metody konfigurační interakce (CI) a vázaných klastrů (CC).

1.3.3.1 Metoda konfigurační interakce

Řešením HF metody jsou získány spinorbitaly $|\varphi_i(1)\rangle$ a pomocí Slaterova determinantu (1.11) vlnová funkce aproximující základní stav $|\Phi_0(\{\mathbf{r}\})\rangle = |\varphi_1(1) \dots \varphi_a(a) \dots \varphi_b(b) \dots \varphi_N(N)\rangle$. V závěru sekce 1.3.1 bylo zmíněno, že při použití vyššího počtu bázevých funkcí, než je polovina počtu elektronů, získáme kromě N obsazených i V neobsazených, tzv. virtuálních spinorbitalů. V metodě konfigurační interakce se tyto virtuální orbitaly využívají pro konstrukci víceelektronové vlnové funkce (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989), kterou budeme dále značit $|\Phi^{CI}(\{\mathbf{r}\})\rangle$. Záměnou obsazeného spinorbitalu $|\varphi_a(a)\rangle$ za virtuální $|\varphi_r(a)\rangle$ ve Slaterově determinantu získáme vlnovou funkci odpovídající jednonásobné excitaci

$$|\Phi_a^r(\{\mathbf{r}\})\rangle = |\varphi_1(1) \dots \varphi_r(a) \dots \varphi_b(b) \dots \varphi_N(N)\rangle.$$

Analogicky získáme i dvojnásobné excitace

$$|\Phi_{ab}^{rs}(\{\mathbf{r}\})\rangle = |\varphi_1(1) \dots \varphi_r(a) \dots \varphi_s(b) \dots \varphi_N(N)\rangle,$$

trojnásobné $|\Phi_{abc}^{rst}(\{\mathbf{r}\})\rangle$ či vícenásobné excitace (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989).

Korelovanou vlnovou funkci získáme pomocí rozvoje (Skála, 1995)

$$\begin{aligned} |\Phi^{CI}(\{\mathbf{r}\})\rangle = & c_0 |\Phi_0(\{\mathbf{r}\})\rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{r=N}^V c_a^r |\Phi_a^r(\{\mathbf{r}\})\rangle + \sum_{\substack{a,b=1 \\ b < a}}^N \sum_{\substack{r,s=N+1 \\ s < r}}^V c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}(\{\mathbf{r}\})\rangle \\ & + \sum_{\substack{a,b,c=1 \\ c < b < a}}^N \sum_{\substack{r,s,t=N+1 \\ t < s < r}}^V c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}(\{\mathbf{r}\})\rangle + \dots \end{aligned} \quad (1.18)$$

Koeficienty c jsou získány minimalizací pomocí Ritzova variačního postupu, který vede na vlastní problém

$$\sum_n H_{mn}^{CI} c_n = E^{CI} \sum_n c_n \quad (1.19)$$

kde $H_{mn}^{CI} = \langle \Phi_m(\{\mathbf{r}\}) | H_e | \Phi_n(\{\mathbf{r}\}) \rangle$ označuje blok matice odpovídající párování m - a n -násobných excitací, c_n obsahuje příslušné koeficienty z (1.18) (Skála, 1995).

V praxi samozřejmě není možné započítat všechny excitace, řada v (1.18) se tedy uvažuje pouze konečná do daného počtu excitací. Počet n násobných excitací je určen kombinačním číslem $\binom{N}{n} \binom{V}{n}$, které roste velmi rychle pro $n \neq 0, 1$ i pro velmi malé molekuly (Szabo a Ostlund, 1989). Celkový počet excitací odpovídá velikosti báze pro řešení zobecněného vlastního problému. Je tedy žádoucí co nejvíce omezit počet excitací i redukovat počet maticových elementů v (1.19).

K redukci počtu maticových elementů v H_{mn}^{CI} resp. S_{mn}^{CI} lze využít následující pozorování:

- V důsledku Brillouinova teorému jsou maticové elementy mezi základním stavem a jednonásobnými excitacemi nulové (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989)

$$\langle \phi_0(\{\mathbf{r}\}) | H_e | \phi_1(\{\mathbf{r}\}) \rangle = 0.$$

Tedy jednonásobné excitace nejsou započteny v H_{mn}^{CI} přímo, ale pouze zprostředkovaně ve formě H_{m1}^{CI} pro $m > 0$. Z tohoto důvodu lze očekávat, že jejich vliv na celkovou vlnovou funkci $|\phi^{CI}(\{\mathbf{r}\})\rangle$ i energii E^{CI} bude malý (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989).

- Díky tzv. Slaterovým–Condonovým pravidlům jsou nulové i elementy H_{mn}^{CI} , kdy se počet excitací m liší od n o více než dva (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989).

Korelovanou energii E^{CI} lze díky těmto pozorováním spočít pomocí (Szabo a Ostlund, 1989)

$$E^{CI} = c_0 E^{HF} + \sum_{\substack{a,b=1 \\ b < a}}^N \sum_{\substack{r,s=N+1 \\ s < r}}^V c_{ab}^{rs} \langle \phi_0(\{\mathbf{r}\}) | H_e | \phi_{ab}^{rs}(\{\mathbf{r}\}) \rangle,$$

je však nutné počítat i ostatní koeficienty c , neboť koeficienty dvojnásobných excitací c_{ab}^{rs} jsou na nich závislé.

Pro metodu CI s omezeným počtem excitací se používají názvy např. CISD pro CI se jedno- a dvojnásobnými excitacemi, CID při započtení pouze dvojnásobných excitací, CISDTQ při započtení troj- i čtyřnásobných excitací apod.

Často používanou metodou je CAS („complete active space“), kdy je omezen aktivní prostor například pevně daným počtem obsazených a virtuálních orbitalů a na tomto aktivním prostoru je provedeno FCI.

Pro studium specifických systémů je možné vyzorovat, které excitace nejvíce ovlivňují výslednou vlnovou funkci a v rozvoji (1.18) započítat pouze ty. Tento přístup je často kombinován s tzv. multireferenční CI metodou (MRCI), kdy jsou příslušné excitace brány nejen ze základního stavu, ale z několika specifikovaných elektronových konfigurací. Tyto konfigurace jsou voleny na základě předchozích vlastností studovaného systému.

Dalšími možnostmi rozšíření metody CI jsou CASSCF („complete active space“) resp. zkráceně CAS a MCSCF („multi-configuration self consistent field“), kdy jsou současně optimalizovány CI koeficienty c_n v (1.19) i HF koeficienty spinorbitalů $C_{\mu\nu}$ z (1.16); v případě CASSCF je uvažován kompletní

aktivní prostor zadané velikosti, u MCSCF jsou voleny referenční konfigurace a excitace (Szabo a Ostlund, 1989).

Výhodou CI metod je, že je lze použít nejen v kombinaci s HF metodou, ale i se spinorbitály získanými ze semiempirických metod (Skála, 1995). V případě semiempirických metod je velkou výhodou omezení výpočtu na valenční elektrony, díky kterému velikost CI báze neroste s počtem atomů tak rychle, jako u CI metod založených na HF spinorbitálech (Skála, 1995).

1.3.3.2 Metoda vázaných klastrů

Metoda vázaných klastrů zahrnuje korelaci pohybu elektronů do HF řešení pomocí exponenciály tzv. klastrového operátoru T , tedy

$$|\phi^{CC}(\{\mathbf{r}\})\rangle = e^T |\phi^{HF}(\{\mathbf{r}\})\rangle$$

kde T je definován jako součet operátorů T_n (Skála, 1995)

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_N.$$

T_n je n -částicový operátor definovaný pomocí působení na $|\phi^{HF}(\{\mathbf{r}\})\rangle$ (Skála, 1995):

$$T_1 |\phi^{HF}(\{\mathbf{r}\})\rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{r=N+1}^V t_a^r |\phi_a^r(\{\mathbf{r}\})\rangle$$

$$T_2 |\phi^{HF}(\{\mathbf{r}\})\rangle = \sum_{a,b=1}^N \sum_{r,s=N+1}^V t_{ab}^{rs} |\phi_{ab}^{rs}(\{\mathbf{r}\})\rangle$$

a analogicky dále až k T_N . Exponenciála e^T je definována pomocí Taylorova rozvoje (Skála, 1995)

$$e^T = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{T^i}{i!}.$$

Cílem metody CC je nalezení koeficientů t a tedy i vlnové funkce dosazením do Schrödingerovy rovnice pro elektrony (1.5)

$$H_e e^T |\phi^{HF}(\{\mathbf{r}\})\rangle = E^{CC} e^T |\phi^{HF}(\{\mathbf{r}\})\rangle.$$

Podrobný popis řešení je uveden v (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989).

Obvyklou aproximací je uvažování pouze dvojnásobných excitací, tj. $T \approx T_2$, označovanou jako CCD. Pro CCD vlnovou funkci pak platí (Skála, 1995)

$$|\phi^{CCD}(\{\mathbf{r}\})\rangle = e^{T_2} |\phi^{HF}(\{\mathbf{r}\})\rangle,$$

kde jsou například čtyřnásobné a vyšší excitace započteny také, avšak pouze přibližně pomocí koeficientů dvojnásobných excitací.

1.3.4 Metody hustotního funkcionálu

Známe-li vlnovou funkci $|\phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\rangle$ popisující elektrony, můžeme definovat elektronovou hustotu $\rho(\mathbf{r})$ vztahem (Skála, 1995)

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^{3N-3}} |\phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N$$

a v případě HF metody poskytující spinorbitaly i elektronovou hustotu jednotlivých spinorbitalů (Skála, 1995; Becke, 2014)

$$\rho_i(\mathbf{r}) = |\varphi_i(\mathbf{r})|^2,$$

jež jsou pro systémy se sudým počtem elektronů svázány vztahem (Becke, 2014)

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \rho_i(\mathbf{r}).$$

Vlnová funkce obsahuje všechny principiálně získatelné informace o systému (Skála, 2005). Dle Hohenbergova–Kohnova teorému lze všechny principiálně získatelné informace o systému v základním stavu získat i z elektronové hustoty (Becke, 2014; Parr a Weitao, 1994; Skála, 1995). Speciálně musí být elektronovou hustotou jednoznačně určena energie pomocí funkcionálu $E^{\text{DFT}}(\rho)$. Pokud bychom znali explicitní tvar tohoto funkcionálu, pak bychom jeho minimalizací mohli získat elektronovou hustotu základního stavu a v důsledku i popis všech vlastností studovaného systému. (Parr a Weitao, 1994). Přesný tvar funkcionálu energie však není s výjimkou několika málo analyticky řešitelných příkladů znám (Becke, 2014).

Funkcionál energie lze zapsat jako součet funkcionálů kinetické $T(\rho)$ a potenciální energie $V(\rho)$ a externího potenciálu $V_{\text{ext}}(\rho)$:

$$E^{\text{DFT}}(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + V_{\text{ext}}(\rho),$$

přičemž lze provést následující aproximace jednotlivých členů (Becke, 2014):

$$T(\rho) \approx T_0(\rho) = - \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle$$

$$V(\rho) \approx J(\rho) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Ve funkcionálu $T_0(\rho)$ se objevují spinorbitaly $|\varphi(\mathbf{r})\rangle$, ty jsou v důsledku Hohenbergova–Kohnova teorému též jednoznačně určeny elektronovou hustotou ρ (Becke, 2014). $J(\rho)$ má význam klasické Coulombovské energie dané nábojové hustoty ρ . Člen V_{ext} odpovídá interakci elektronů s vnějším potenciálem $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, v případě molekul určeným interakci s jádry atomů:

$$V_{\text{ext}}(\rho) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}}_{v_{\text{ext}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}.$$

Celkovou energii dostaneme ve tvaru

$$E^{\text{DFT}}(\rho) = T_0(\rho) + J(\rho) + V_{\text{ext}}(\rho) + E_{\text{XC}}(\rho)$$

kde $E_{\text{XC}}(\rho)$ je tzv. výměnně–korelační energie, zavedená jako součet chyb výše uvedených aproximací (Becke, 2014).

Varianty aproximace $E_{\text{XC}}(\rho)$ pak vedou na různé DFT metody (Becke, 2014).

Variační minimalizací E^{DFT} a úpravami lze získat Kohnovou–Shamovu rovnici pro orbitaly $|\varphi_i(\mathbf{r})\rangle$ (Becke, 2014)

$$-\frac{1}{2}\nabla^2|\varphi_i(\mathbf{r})\rangle + v_{\text{KS}}|\varphi_i(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i(\mathbf{r})\rangle, \quad (1.20)$$

kde v_{KS} je Kohnův–Shamův potenciál definovaný

$$v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{el}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E(\rho)}{\delta(\rho)},$$

kde $v_{\text{el}}(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ je potenciál vzájemné interakce elektronů a $\frac{\delta E(\rho)}{\delta\rho}$ je tzv. funkcionální derivace (Becke, 2014) definovaná pomocí (Parr a Weitao, 1994)

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\delta E(\rho(\mathbf{r}))}{\delta\rho(\mathbf{r})} \Upsilon(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{E(\rho + \varepsilon\Upsilon) - E(\rho)}{\varepsilon} \quad \forall \Upsilon \in C^\infty(\mathbb{R}^3).$$

Pro úplnost uvedeme, že (1.20) lze ekvivalentně vyjádřit pomocí matice hustoty $P_{\mu\nu}$ ve tvaru (Dreuw a Head-Gordon, 2005)

$$\sum_{\mu=1}^{N_b} (F_{\nu\mu}P_{\mu\lambda} - P_{\nu\mu}F_{\mu\lambda}) = 0. \quad (1.21)$$

V této práci jsou používány funkcionály B3LYP, LC- ω PBE a ω B57XD
Korelační energie pro funkcionál B3LYP je dána součtem (Becke, 2014)

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = E_{\text{XC}}^{\text{LDA}} + a(E_X^{\text{exact}} - E_X^{\text{LDA}}) + b\Delta E_X^{\text{B88}} + c\Delta E_C^{\text{LYP}},$$

jednotlivých funkcionálů

- aproximace pomocí lokální hustoty $E_{\text{XC}}^{\text{LDA}} = E_X^{\text{LDA}} + E_C^{\text{LDA}}$ popsaná v (Becke, 2014),
- korekce z funkcionálu B88 ΔE_X^{B88} popsaná v (Becke, 1988),
- korekce z funkcionálu LYP popsaná v (Lee a kol., 1988) a
- E_X^{exact} přesná HF výměnná energie (Becke, 2014).

Varianta CAM-B3LYP obsahuje korekce pro dalekodosařové interakce (Gaussian Inc., 2017) popsané v (Yanai a kol., 2004).

Funkcionál LC- ω PBE je obdobně získán přidáním korekcí pro dalekodosařových interakcí k funkcionálu ω PBE (Vydrov a Scuseria, 2006; Gaussian Inc., 2017).

Poslední použitý funkcionál ω B97XD obsahuje dalekodosařové i disperzní korekce (Chai a Head-Gordon, 2008; Gaussian Inc., 2017).

1.3.5 Výpočty excitačních spekter

Elektronová excitační spektra vznikají při přeskokích mezi různými excitovanými a/nebo základním stavem molekuly. Těmto stavům odpovídají jednotlivé energetické hladiny E_α , řešení nečasové Schrödingerovy rovnice pro elektrony (1.5) (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989).

Pravděpodobnost přechodu mezi hladinami E_α a E_β , při kterém je vyzářen foton s energií $\Delta E_{\alpha \rightarrow \beta} = E_\beta - E_\alpha$ je dána tzv. tranzitním momentem $\mu_{\alpha \rightarrow \beta}$ definovaným pomocí

$$\mu_{\alpha \rightarrow \beta} = \langle \psi_\alpha | \hat{\mu} | \psi_\beta \rangle,$$

kde $\hat{\mu}$ je operátor tranzitního momentu, pro excitační spektra určen jako dipólový moment elektronů $\hat{\mu} = \sum_i \mathbf{r}_i$ (Fišer, 1980).

Mezi energií fotonů $\Delta E_{\alpha \rightarrow \beta}$ a jejich vlnovou délkou $\lambda_{\alpha \rightarrow \beta}$ platí vztah

$$\Delta E_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{hc}{\lambda_{\alpha \rightarrow \beta}},$$

kde h je Planckova konstanta a c je rychlost světla (Vacík, 1986).

1.3.5.1 Výpočty spekter CI metodou

Výpočet spekter počítaných pomocí CI metod popsanych v sekci 1.3.3 je jednoduchý; metody spočívají v řešení vlastního problému ve tvaru nečasové Schrödingerovy rovnice pro elektrony (1.5) (Skála, 1995; Szabo a Ostlund, 1989) a tedy přímo poskytují energetické hladiny E_α i příslušné vlastní stavy $|\phi_\alpha\rangle$ umožňující přímý výpočet energií vyzářených fotonů $\Delta E_{\alpha \rightarrow \beta}$ i tranzitních momentů $\mu_{\alpha \rightarrow \beta}$.

Stejný postup lze použít i v kombinaci se semiempirickými metodami, neboť CI metody lze aplikovat nejen na HF orbitály, ale i na orbitály získané ze semiempirických metod (Skála, 1995).

1.3.5.2 Výpočty spekter pomocí DFT – TDDFT

Pro výpočty spekter pomocí DFT metod je nutné uvažovat časově závislý systém, tj. řešení časové Schrödingerovy rovnice pro elektrony

$$H_e |\Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)\rangle = i \frac{\partial |\Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)\rangle}{\partial t}$$

kde $|\Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)\rangle$ je časově závislá vlnová funkce popisující elektrony (Dreuw a Head-Gordon, 2005). Možnost řešení pomocí el. hustoty $\rho(\mathbf{r})$ je dána Rungeho–Grossovým teorémem, který říká, že přesná časově závislá elektronová hustota definuje časově závislou vlnovou funkci $|\Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)\rangle$ jednoznačně až na časově závislou prostorově konstantní fázi $\alpha(t)$, tedy (Dreuw a Head-Gordon, 2005)

$$\Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) = \Phi(\rho(\mathbf{r}, t)) e^{i\alpha(t)}.$$

Pro získání variačního principu, jehož vyřešením dostaneme hledanou elektronovou hustotu zavedeme funkcionál akce (Dreuw a Head-Gordon, 2005)

$$A(\rho) = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Phi(\rho(\mathbf{r}, t)) | i \frac{\partial}{\partial t} - H_e | \Phi(\rho(\mathbf{r}, t)) \rangle dt.$$

Přesnou hustotu ρ odpovídající minimu funkcionálu akce pak lze získat řešením Eulerovy rovnice (Dreuw a Head-Gordon, 2005)

$$\frac{\delta A(\rho)}{\delta \rho} = 0. \quad (1.22)$$

Funkcionál akce lze rozdělit na univerzální část $B(\rho)$ a část závislou na daném externím funkcionálu:

$$A(\rho) = B(\rho) - \int_{t_0}^{t_1} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}, t) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt,$$

kde univerzální část je definována pomocí (Dreuw a Head-Gordon, 2005)

$$B(\rho) = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Phi(\rho(\mathbf{r}, t)) | i \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N/2} \nabla_i^2 - \sum_{i,j=1}^{N/2} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Phi(\rho(\mathbf{r}, t)) \rangle.$$

Pro praktické výpočty je vhodné získat funkcionály pro tzv. neinteragující elektronovou hustotu zanedbáním poslední sumy:

$$A_S(\rho) = B_S(\rho) - \int_{t_0}^{t_1} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}, t) v_S(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt,$$

kde (Dreuw a Head-Gordon, 2005)

$$B_S(\rho) = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Phi(\rho(\mathbf{r}, t)) | i \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N/2} \nabla_i^2 | \Phi(\rho(\mathbf{r}, t)) \rangle.$$

Dosazením do Eulerovy rovnice (1.22) dostaneme

$$\frac{\delta B(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{\text{XC}}(\rho)}{\delta(\mathbf{r}, t)}.$$

Funkcionál $A(\rho)$ vyjádříme pomocí funkcionálů pro neinteragující hustotu a výměnně-korelační části $A_{\text{XC}}(\rho)$:

$$A(\rho) = B_{S(\rho)} - \int_{t_0}^{t_1} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}, t) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{\rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - A_{\text{XC}}(\rho),$$

kde A_{XC} je formálně definován pomocí (Dreuw a Head-Gordon, 2005)

$$A_{\text{XC}}(\rho) = B_{S(\rho)} - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{\rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - B(\rho).$$

Jde o časově závislou analogii dříve uvedeného funkcionálu E_{XC} . Přesný tvar tohoto funkcionálu není znám a je tedy nutné přistoupit k aproximacím pomocí výše uvedených DFT metod (Dreuw a Head-Gordon, 2005).

Variační minimalizace $A(\rho(\mathbf{r},t))$ vede na časově závislé Kohnovy–Shamovy rovnice pro orbitaly φ_i

$$-\frac{\partial |\varphi_i(\mathbf{r},t)\rangle}{\partial t} = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r},t) + \frac{\delta A_{XC}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r},t)} \right) |\varphi_i(\mathbf{r},t)\rangle,$$

kde v_{KS} má stejný význam jako v časově nezávislé variantě (1.20) (Dreuw a Head-Gordon, 2005).

Operátor v závorce na pravé straně budeme dále značit jako F^{KS} . Po dosažení rozvoje do báze AO (1.15) s časově závislými koeficienty $C(t)$ dostaneme maticovou rovnici (Dreuw a Head-Gordon, 2005)

$$-i\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{C}_i(t) = F^{KS} \mathbf{C}_i(t) \quad (1.23)$$

resp. po složkách:

$$-i\frac{\partial}{\partial t} C_{vi}(t) = \sum_{\mu=1}^{N_b} F_{v\mu}^{KS} C_{\mu i}(t).$$

K řešení (1.23) jsou využívány dva přístupy: přímé řešení a rozšířenější metoda lineární odezvy TDDFT (Dreuw a Head-Gordon, 2005). Pro řešení metodou lineární odezvy je třeba přejít k matici hustoty $P_{\mu\nu}$ vynásobením (1.23) zprava $\mathbf{C}^\dagger(t)$ a odečtením hermitovskey sdružené rovnice:

$$\sum_{\mu=1}^{N_b} (F_{v\mu} P_{\mu\lambda} - P_{v\mu} F_{\mu\lambda}) = i\frac{\partial}{\partial t} P_{v\lambda},$$

přičemž vztah mezi elektronovou hustotou a maticí hustoty je následující (Dreuw a Head-Gordon, 2005):

$$\rho(\mathbf{r},t) = \sum_{\mu,\nu=1}^{N_b} P_{\mu\nu} \theta_\mu(\mathbf{r}) \theta_\nu^*(\mathbf{r}).$$

Matrice hustoty je nutně idempotentní (Hirata a Head-Gordon, 1999; Dreuw a Head-Gordon, 2005):

$$\sum_{\nu=1}^{N_b} P_{\mu\nu} P_{\nu\lambda} = P_{\mu\lambda}. \quad (1.24)$$

Metoda lineární odezvy je založena na úvaze, že popisovaný systém je na počátku v základním stavu popsáným maticí hustoty $P_{\mu\nu}^{(0)}$, jež je řešením časově nezávislé Kohnovy–Shamovy rovnice (1.21). Poté je zkoumána odezva této hustoty do prvního řádu na periodické externí pole mající charakter poruchy (Dreuw a Head-Gordon, 2005).

Matici hustoty základního stavu $P_{ij}^{(0)}$ a matici Kohnova–Shamova hamiltoniánu $F_{ij}^{(0)}$ lze zapsat v bázi molekulových orbitalů ve tvaru (Hirata a Head-Gordon, 1999)

$$\begin{aligned} F_{ij}^{(0)} &= \delta_{ij} \varepsilon_i \\ P_{ab}^{(0)} &= \delta_{ab} \\ P_{as}^{(0)} &= P_{sa}^{(0)} = P_{st}^{(0)} = 0, \end{aligned}$$

přičemž indexy a, b odpovídají obsazeným orbitalům, s, t orbitalům neobsazeným a $\mu_i, \nu_j, \lambda_k, \kappa_l, \iota_m$ obecným orbitalům (Hirata a Head-Gordon, 1999).

Aplikované periodické vnější pole zapíšeme pomocí jediné fourierovské komponenty:

$$g_{ij} = \frac{1}{2} (f_{ij} e^{-i\omega t} + f_{ij}^* e^{i\omega t}),$$

kde matice f popisuje zvolenou poruchu (Hirata a Head-Gordon, 1999). Celková hustota po zahrnutí odezvy $P_{ij}^{(1)}$ pak je

$$P_{ij} = P_{ij}^{(0)} + P_{ij}^{(1)},$$

přičemž odezvu zapíšeme pomocí

$$P_{ij}^{(1)} = \frac{1}{2} (d_{ij} e^{-i\omega t} + d_{ij}^* e^{i\omega t}).$$

d_{ij} jsou hledané proměnné (Hirata a Head-Gordon, 1999).

Změnu v Kohnově–Shamově hamiltoniánu lze rozdělit na přímou odezvu v jednoelektronové části a změnu dvouelektronové části indukovanou odezvou matice hustoty, neboli

$$F_{ij} = F_{ij}^{(0)} + g_{ij} + \sum_{kl} \frac{\partial F_{ij}}{\partial P_{kl}} P_{kl}^{(1)};$$

derivaci v sumě lze zapsat pomocí

$$\frac{\partial F_{ij}}{\partial P_{kl}} = (ij|lk) + (ij|w|lk),$$

kde dvouelektronový integrál $(ij|w|lk)$ je dán vztahem (Hirata a Head-Gordon, 1999)

$$(ij|w|lk) = \int_{\mathbb{R}^6} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \psi_k^*(\mathbf{r}') \psi_l(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Dosazením do (1.23) a porovnáním členů s faktorem $e^{-i\omega t}$ dostaneme (Hirata a Head-Gordon, 1999)

$$\begin{aligned} \sum_j \left[F_{ij}^{(0)} d_{jk} - d_{ij} F_{jk}^{(0)} + \left(f_{ij} + \sum_{lm} \frac{\partial F_{ij}}{\partial P_{lm}} d_{lm} \right) P_{jk}^{(0)} - P_{ij}^{(0)} \left(f_{jk} + \sum_{lm} \frac{\partial F_{jk}}{\partial P_{lm}} d_{lm} \right) \right] \\ = \omega d_{ik}. \end{aligned} \tag{1.25}$$

Podmínka idempotence (1.24) vede na vynulování velké části matice d , jediné nenulové elementy jsou (Hirata a Head-Gordon, 1999):

$$\begin{aligned}d_{sa} &= x_{sa} \\ d_{as} &= y_{sa}.\end{aligned}$$

Využitím diagonálního tvaru $F_{ij}^{(0)}$ a $P_{ij}^{(0)}$ převedeme rovnici (1.25) na dvě jednodušší rovnice

$$\begin{aligned}F_{ss}^{(0)}x_{sa} - x_{sa}F_{aa}^{(0)} + \left[f_{sa} + \sum_{tb} \left(\frac{\partial F_{sa}}{\partial P_{tb}} x_{tb} + \frac{\partial F_{sa}}{\partial P_{bt}} y_{tb} \right) \right] P_{aa}^{(0)} &= \omega x_{sa} \\ F_{aa}^{(0)}y_{sa} - y_{sa}F_{ss}^{(0)} + P_{ss}^{(0)} \left[f_{as} + \sum_{tb} \left(\frac{\partial F_{sa}}{\partial P_{tb}} x_{tb} + \frac{\partial F_{as}}{\partial P_{bt}} y_{tb} \right) \right] &= \omega y_{sa}.\end{aligned}$$

Tyto dvě rovnice lze zapsat kompaktněji v blokově maticové formě

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

kde A a B jsou matice dané pomocí

$$\begin{aligned}A_{sa,tb} &= \delta_{ab}\delta_{st} (\varepsilon_s - \varepsilon_a) + (sa|bt) + (sa|w|bt) \\ B_{sa,tb} &= (sa|tb) + (sa|w|tb),\end{aligned}$$

ω jsou excitační energie a 1 , -1 resp. 0 značí jednotkovou, zápornou jednotkovou resp nulovou matici odpovídajících rozměrů, \mathbf{X} resp. \mathbf{Y} jsou vektory se složkami x_{sa} resp y_{sa} (Hirata a Head-Gordon, 1999).

Rovnice (1.26) je nehermitovským vlastním problémem, řešením získáme excitační energie ω (Hirata a Head-Gordon, 1999). Označení TDDFT, zkráceně TD, bude dále používáno pro tuto metodu.

V praxi je využívána i tzv. Tammova–Dancoffova aproximace, kterou lze uvažovat jako zjednodušení (1.26) zanedbáním matice B a vektoru \mathbf{Y} , neboli řešení maticové rovnice

$$A\mathbf{X} = \omega\mathbf{X},$$

přičemž význam symbolů je stejný jako v (1.26) (Hirata a Head-Gordon, 1999). Tuto metodu budeme dále značit TDADFT, zkráceně TDA.

Aproximace TDADFT poskytuje kvalitativně stejné výsledky jako TDDFT (Hirata a Head-Gordon, 1999).

1.4 Jaderný pohyb

1.4.1 Ab-initio molekulární dynamika

Pro stavy, kde jsou stří. kvadratické odchylky kvantově–mechanických souřadnic a hybností částic zanedbatelné, přechází Schrödingerova rovnice na klasickou Newtonovu pohybovou rovnici (Skála, 2005).

V případě Bornovy–Oppenheimerovy aproximace lze takto popisovat pohyb jader (Fabiano a kol., 2008):

$$m_A \frac{d\mathbf{R}_A}{dt} = \nabla_A E_{\text{tot}}(\mathbf{R}_A) \quad A = 1, \dots, M, \quad (1.27)$$

přičemž sílu jsme určili jako gradient celkové energie, v tomto případě součet kvantově–mechanické energie elektronů a klasické energie interakce jader.

Označení molekulární dynamika (MD) je v této práci vždy používáno pro ab-initio molekulární dynamiku.

1.4.2 Elektronová dynamika

Ab-initio MD nutně závisí na platnosti Bornovy–Oppenheimerovy aproximace. I v oblasti nízkých teplot existuje velké množství procesů,⁶ kde tato aproximace přestává platit a tedy ani ab-initio molekulární dynamika nemůže poskytovat přesné výsledky (Tully a Preston, 1971).

Tato práce se zabývá metodou Tullyho elektronových přeskoků.⁷ Tato metoda předpokládá, že jádra se pohybují po klasických trajektoriích popsaných Newtonovou rovnicí (1.27), zatímco elektrony jsou popsány časovou Schrödingerovou rovnicí (Fabiano a kol., 2008; Tully a Preston, 1971)

$$i \frac{\partial |\Phi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}, t)\rangle}{\partial t} = H_e^{\text{hop}} |\Phi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}, t)\rangle, \quad (1.28)$$

kde H_e^{hop} je elektronický hamiltonián definovaný níže a $|\Phi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}, t)\rangle$ je (časově závislá) vlnová funkce elektronů.

$$H_e^{\text{hop}} = H_e + \sum_{\substack{A, B=1 \\ A > B}}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

Vzhledem k tomu, že jádra se pohybují klasicky, nelze tento hamiltonián na rozdíl od (1.2) považovat za časově nezávislý – časová závislost se do H_e^{hop} dostává skrz trajektorie $\mathbf{R}_X(t)$. Tedy nelze provést separaci časové části jako v (1.3), je nutné provést rozvoj do funkcí $|\phi_\alpha(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})\rangle$:

$$|\Phi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}, t)\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) |\phi_{\alpha}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})\rangle \quad (1.29)$$

přičemž $c_{\alpha}(t)$ jsou časově závislé koeficienty mající význam amplitudy pravděpodobnosti stavu α a $|\phi_{\alpha}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})\rangle$ jsou řešení vlastního problému (Fabiano a kol., 2008)

$$H_e^{\text{hop}} |\phi_{\alpha}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})\rangle = E_{\alpha} |\phi_{\alpha}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})\rangle \quad (1.30)$$

⁶Například již zmíněné oblasti vyhnutých křížení.

⁷V anglické literatuře se používá termín „Tully surface hopping“ či jeho zkratky. Ustálený český překlad tohoto termínu není autorovi práce znám; pro stručnost je tento termín dále překládán jako „elektronová dynamika“ či „elektronové přeskoky“.

Je vhodné poznamenat, že vlastní funkce $|\phi_\alpha(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})\rangle$ jsou vlastní funkce jiného hamiltoniánu než stejně značené funkce v sekci 1.2. Pro přehlednost je však zvoleno stejné značení.

Dosažením rozvoje do (1.28) a vynásobením zleva $\langle \phi_\beta(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})|$ dostaneme rovnici pro koeficienty

$$i \frac{dc_\beta(t)}{dt} = \sum_\alpha c_\alpha(t) H_{\beta\alpha} - i\{\dot{\mathbf{R}}\} \cdot \mathbf{d}_{\beta\alpha}, \quad (1.31)$$

kde jsou jednotlivé členy dány pomocí:

$$\begin{aligned} H_{\beta\alpha} &= \langle \phi_\beta(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) | H_e^{\text{hop}} | \phi_\alpha(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) \rangle \\ \mathbf{d}_{\beta\alpha} &= \langle \phi_\beta(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) | \nabla_{\{\mathbf{R}\}} | \phi_\alpha(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) \rangle \\ \{\dot{\mathbf{R}}\} \cdot \mathbf{d}_{\beta\alpha} &= \left\langle \phi_\beta(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) \left| \frac{\partial \phi_\alpha(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})}{\partial t} \right. \right\rangle, \end{aligned}$$

přičemž $\mathbf{d}_{\beta\alpha}$ je vektorem neadiabatického párování (Fabiano a kol., 2008). V adiabatické aproximaci je matice hamiltoniánu $H_{\beta\alpha}$ diagonální a (1.31) přejde v rovnici

$$i \frac{dc_\beta(t)}{dt} = c_\beta(t) E_\beta - i\{\dot{\mathbf{R}}\} \cdot \mathbf{d}_{\beta\alpha}, \quad (1.32)$$

popisující amplitudu pravděpodobnosti kvantově–mechanického stavů elektronů β (Fabiano a kol., 2008).

1.4.2.1 Pravděpodobnosti přeskoků mezi stavy

Při simulaci systému metodou elektronové dynamiky předpokládáme, že v každém časovém okamžiku jsou elektrony v (čistém) stavu popsáným vektorem $|\phi_\alpha(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})\rangle$, jádra se pohybují klasicky dle (1.27), přičemž výpočet sil odpovídá kvantově–mechanickému stavu α . Dále jsou počítány pravděpodobnosti přeskoků do ostatních stavů a při splnění stochastického kritéria je proveden přeskok na jinou hladinu systému β (Fabiano a kol., 2008).

Nejčastěji používaným kritériem pro vyhodnocování přeskoků je tzv. algoritmus nejmenšího počtu přeskoků. Zde minimalizujeme počet přeskoků mezi stavy při požadavku na zachování hustoty pravděpodobnosti obsazení jednotlivých stavů. Pravděpodobnost přeskoků ze stavu α do stavu β během časového kroku Δt je zde dána pomocí

$$P_{\alpha\beta} = \max \left(2 \frac{\int_{\Delta t} \text{Re} \left(c_\alpha^*(t) c_\beta(t) \{\dot{\mathbf{R}}\} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta} \right) dt}{c_\alpha^*(t) c_\alpha(t)}, 0 \right) \quad (1.33)$$

přičemž maximum je ve vztahu kvůli vyřazení nefyzikálních záporných pravděpodobností (Fabiano a kol., 2008). Pro provedení přeskoků do stavu γ musí být splněna podmínka

$$\sum_{\beta=1}^{\gamma} P_{\alpha\beta} < \text{Rnd}(0,1) < \sum_{\beta=1}^{\gamma+1} P_{\alpha\beta} \quad (1.34)$$

kde $\text{Rnd}(0,1)$ je náhodné číslo v intervalu $(0,1)$, generované s rovnoměrnou pravděpodobností (Fabiano a kol., 2008).

Hustota pravděpodobnosti obsazení jednotlivých stavů je pro každý studovaný systém spočtena pomocí středování obsazených stavů přes N_t paralelně spuštěných trajektorií (Fabiano a kol., 2008).

1.4.2.2 Korekce rychlostí při přeskokích

Simulace izolovaných systémů je nutné uvažovat jako probíhající v NVE souboru, tedy se zachováním celkové energie. Při přeskokích mezi stavy elektronů α a β však dochází ke změně v potenciální energii; kvantově–mechanický příspěvek se změní z E_α na E_β ; tuto změnu je nutné kompenzovat změnou v kinetické energii pomocí korekcí v rychlostech atomů. Běžně používanou možností je změna ve směru vektoru neadiabatického párování $\mathbf{d}_{\alpha\beta}^A$, tedy při splnění stochastického kritéria pro přeskok je nutné pro každé jádro A provést změnu rychlosti dle vztahu

$$\dot{\mathbf{R}}_A^{(\beta)} = \dot{\mathbf{R}}_A^{(\alpha)} - \gamma_{\alpha\beta} \frac{\mathbf{d}_{\alpha\beta}^A}{m_A}, \quad (1.35)$$

kde $\gamma_{\alpha\beta}$ je faktor určený požadavkem zachování energie, viz níže; $\dot{\mathbf{R}}_A^{(\alpha)}$ je rychlost atomu A odpovídající stavu α (před přeskokem), $\dot{\mathbf{R}}_A^{(\beta)}$ rychlost odpovídající stavu β (po přeskoku) a $\mathbf{d}_{\alpha\beta}^A$ je komponenta vektoru adiabatického párování příslušná atomu A : (Fabiano a kol., 2008)

$$\mathbf{d}_{\beta\alpha}^A = \langle \phi_\beta(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) | \nabla_A | \phi_\alpha(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) \rangle.$$

Pro určení $\gamma_{\alpha\beta}$ rozepíšeme celkovou změnu kinetické energie, danou pomocí

$$\frac{1}{2} \sum_A m_A \left(\dot{\mathbf{R}}_A^{(\beta)} \right)^2 - \frac{1}{2} \sum_A m_A \left(\dot{\mathbf{R}}_A^{(\alpha)} \right)^2 = \gamma_{\alpha\beta}^2 \mathbf{a}_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta} \mathbf{b}_{\alpha\beta},$$

kde (Fabiano a kol., 2008)

$$\mathbf{a}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_A \frac{(\mathbf{d}_{\alpha\beta}^A)^2}{m_A}$$

$$\mathbf{b}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_A \dot{\mathbf{R}}_A^{(\alpha)} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta}^A.$$

Zachování celkové energie je ekvivalentní řešení kvadratické rovnice (Fabiano a kol., 2008)

$$\gamma_{\alpha\beta}^2 \mathbf{a}_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta} \mathbf{b}_{\alpha\beta} - (E_\alpha - E_\beta) = 0.$$

Pokud je diskriminant $\mathbf{b}_{\alpha\beta}^2 + 4\mathbf{a}_{\alpha\beta} (E_\alpha - E_\beta)$ záporný, pak neexistují reálná řešení pro koeficient $\gamma_{\alpha\beta}$ a přeskok nemůže být proveden; rychlosti ve směru $\mathbf{d}_{\alpha\beta}$ jsou pouze otočeny pomocí (1.35) s faktorem $\gamma_{\alpha\beta} = \mathbf{b}_{\alpha\beta} / \mathbf{a}_{\alpha\beta}$. Fyzikálně to odpovídá situaci, že v systému není dostatek energie pro provedení přeskoku, otočení rychlostí odpovídá elastickému rozptylu. Pokud v systému dostatek energie je,

pak je přeskok proveden a rychlosti jsou změněny pomocí (1.35) s faktorem (Fabiano a kol., 2008)

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{b_{\alpha\beta} + \sqrt{b_{\alpha\beta}^2 + 4a_{\alpha\beta} (E_{\alpha} - E_{\beta})}}{2a_{\alpha\beta}} \quad \text{pro } b_{\alpha\beta} < 0$$

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{b_{\alpha\beta} - \sqrt{b_{\alpha\beta}^2 + 4a_{\alpha\beta} (E_{\alpha} - E_{\beta})}}{2a_{\alpha\beta}} \quad \text{pro } b_{\alpha\beta} \geq 0.$$

1.4.3 Popis implementace MD a elektronové dynamiky

Molekulárně– i elektronově–dynamické simulace jsou v této práci prováděny pomocí programu MNDO99, k tomuto účelu poskytnutém skupinou prof. Waltra Thiela z ústavu „Max-Planck-Institut für Kohlenforschung“. Kvantově–mechanická část (energie, síly, amplitudy pravděpodobnosti stavů, vektory neadiabatického párování) jsou počítány pomocí CI metod aplikovaných na orbitály získané OMx semiempirickými metodami (Fabiano a kol., 2008).

Základní algoritmus pro výpočet trajektorií je následující:

1. inicializace rychlostí, sil a amplitud pravděpodobnosti stavů,
2. propagace jaderných souřadnic a rychlostí,
3. výpočet sil a vektorů neadiabatického párování pro relevantní CI stavy,
4. v prvním kroku uložení energií, vektorů neadiabatického párování a CI koeficienty pro mapování stavů a interpolaci,
5. propagace amplitud pravděpodobnosti dle (1.32), výpočet pravděpodobností dle (1.33),
6. generování náhodného čísla a rozhodnutí, zda provést skok dle kritéria (1.34) a případné škálování rychlostí dle (1.35),
7. uložení potřebných veličin a výpočet nového časového kroku od bodu 2.

1.4.3.1 Použité numerické metody

Časový vývoj jaderných souřadnic a rychlostí je v programu MNDO99 implementován pomocí rychlostního Verletova algoritmu (Fabiano a kol., 2008) popsaného následujícími vztahy (Swope a kol., 1982):

$$\mathbf{R}_A(t + \Delta t) = \mathbf{R}_A(t) + \Delta t \dot{\mathbf{R}}_A(t) - \frac{1}{2m_A} \nabla_A E_{\text{tot}}(\mathbf{R}_A(t))$$

$$\dot{\mathbf{R}}_A(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{R}}_A(t) + \Delta t \frac{\nabla_A E_{\text{tot}}(\dot{\mathbf{R}}_A(t + \Delta t)) + \nabla_A E_{\text{tot}}(\dot{\mathbf{R}}_A(t))}{2m_A}.$$

Vektory neadiabatického párování jsou vypočteny pomocí tzv. mezistavového párování

$$\mathbf{h}_{\alpha\beta}(\{\mathbf{R}\}) = \mathbf{C}_{\alpha}^{\dagger} \frac{\partial H^{\text{CI}}}{\partial \{\mathbf{R}\}} \mathbf{C}_{\beta}^{\dagger}$$

kde \mathbf{C}_α jsou CI vektory příslušné stavu α . Vektory neadiabatického párování pak spočteme aproximací

$$\mathbf{d}_{\alpha\beta} = \frac{\mathbf{h}_{\alpha\beta}}{E_\alpha - E_\beta}.$$

Tato aproximace platí velmi dobře v oblastech, kde často dochází k přeskokům mezi stavy (Fabiano a kol., 2008).

Skalární součin $\{\dot{\mathbf{R}}\} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta}$ lze spočítat analyticky po složkách, nebo numericky pomocí jednoduché aproximace v polovině časového kroku

$$\left[\{\dot{\mathbf{R}}\} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta} \right] \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \approx \frac{1}{2\Delta t} (\langle \phi_\alpha(t) | \phi_\beta(t + \Delta t) \rangle - \langle \phi_\alpha(t + \Delta t) | \phi_\beta(t) \rangle),$$

přičemž tato aproximace poskytuje srovnatelně přesné výsledky s ušetřením zhruba 30 % výpočetního času (Fabiano a kol., 2008). V simulacích spočtených v rámci této práce je používáno výhradně analytické vyjádření tohoto skalárního součinu.

Pro propagaci amplitud stavů dle (1.32) jsou v programu MNDO99 implementovány tyto metody: Rungeho–Kuttovy metody druhého a čtvrtého řádu, Adamsovy–Bashforthovy–Moultonovy metody typu prediktor–korektor a vývoj pomocí operátoru časového vývoje.

Operátor časového vývoje vychází z časové části Schrödingerovy rovnice (1.4): vlnovou funkci $|\Phi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}, t)\rangle$ popisující libovolný stav daného systému lze s využitím rozkladu (1.29) do vlastních funkcí $|\phi_\alpha(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})\rangle$ propagovat v čase pomocí

$$e^{-i\mathbf{H}(t)} |\Phi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}, t)\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) |\phi_{\alpha}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})\rangle e^{-i \int^t E_{\alpha}(\{\mathbf{R}\}) dt},$$

kde $\tilde{\mathbf{H}}$ je hamiltonián daného systému (Tully a Preston, 1971). Pro propagaci amplitud pravděpodobnosti stavů je použit „hamiltonián“ odpovídající pravé straně (1.32):

$$\left(\tilde{\mathbf{H}} \right)_{\beta\alpha} = E_{\beta} \delta_{\beta\alpha} - i \{\dot{\mathbf{R}}\} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta},$$

přičemž exponenciála je brána v polovině časového kroku (Fabiano a kol., 2008), tedy celkem:

$$c_{\beta}(t + \Delta t) = \sum_{\alpha} \left(e^{-i\tilde{\mathbf{H}}(t+\Delta t/2)\Delta t} \right)_{\beta\alpha} c_{\alpha}(t).$$

Pro dostatečnou přesnost je nutné tuto integraci provádět s výrazně menším časovým krokem, než lze použít pro Verletův algoritmus, řádově stokrát menším. Obdobně pak lze počítat i pravděpodobnosti přeskoků dle (1.33) (Fabiano a kol., 2008).

Dostatečně přesné jsou při rozumné spotřebě výpočetních zdrojů Rungeho–Kuttova metoda čtvrtého řádu a vývoj pomocí operátoru časového vývoje, operátor časového vývoje navíc implicitně zachovává energii systému (Fabiano a kol., 2008). Z těchto důvodů je pro simulace spočtené pro účely této je vždy používána integrace metodou operátoru časového vývoje.

1.4.3.2 Mapování stavů

V okolí oblastí podobných vyhnutým křížením se může pořadí vlastních stavů v (1.30) změnit a tím by se změnil i fyzikální význam příslušných amplitud a pravděpodobností přeskočení. Z tohoto důvodu je nutné v simulacích mapovat pořadí orbitalů mezi jednotlivými kroky a v případě potřeby přeuspořádat orbitály a odpovídající energie, síly i vektory neadiabatického párování (Fabiano a kol., 2008).

Pro mapování je využito kritérium maximálního překryvu: orbital α v čase t odpovídá orbitalu β v čase $t + \Delta t$, pokud platí (Fabiano a kol., 2008)

$$\langle \phi_\alpha(t) | \phi_\beta(t + \Delta t) \rangle = \max_\gamma \langle \phi_\alpha(t) | \phi_\gamma(t + \Delta t) \rangle.$$

1.4.3.3 Zachování energie v simulacích

Při simulacích polyenů vznikl problém s kumulací numerických chyb, který vedl k porušení zákona zachování energie, nefyzikálnímu přehřívání systému a v důsledku k pádu simulací, viz sekce 3.3. V původní dostupné verzi programu MNDO99 bylo možné pro řešení této části využít pouze termostat pomocí škálování rychlostí, tedy výpočet rychlostí pomocí Verletova algoritmu a následně jejich škálování dle

$$\dot{\mathbf{R}}_A \leftarrow \alpha \dot{\mathbf{R}}_A \quad \alpha = \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}},$$

kde T_0 je požadovaná teplota systému a $T(t)$ je jeho okamžitá teplota daná vztahem (Berendsen a kol., 1984)

$$T(t) = \frac{2}{(3M - 3) k_B} \sum_{A=1}^M \frac{m_A}{2} |\dot{\mathbf{R}}_A|^2.$$

Nevýhoda tohoto přístupu spočívá v tom, že nepopisuje požadovaný NVE statistický soubor, metoda pouze zachovává okamžitou teplotu systému na předem určené hodnotě.⁸ Dle sdělení autorů programu původní implementace je zde tato metoda přítomná pouze pro účely ekvilibrace systému na určenou teplotu. Toto škálování bude v práci dále označováno jako VS („velocity scaling“).

Pro simulace NVE souboru jsme do programu MNDO99 přidali dodatečné korekce

$$\dot{\mathbf{R}}_A \leftarrow \alpha \dot{\mathbf{R}}_A \quad \alpha = \sqrt{\frac{E_0^{\text{tot}} - U(t)}{T(t)}},$$

kde E_0^{tot} je počáteční celková energie systému a $U(t)$ je okamžitá potenciální energie systému. Tyto korekce zajistí zachování energie na dané hladině (Zolotov a Zalizniak, 2013). V této práci bude tato forma korekcí označována jako NVE.

⁸Tato metoda dokonce ani nepopisuje NVT soubor, neboť nejsou umožněny kanonické fluktuace teploty (Bussi a kol., 2007).

Analogickou možností pro aproximaci NVT souboru je Berendsenův termostat se škálováním rychlostí pomocí

$$\dot{\mathbf{R}}_A \leftarrow \alpha \dot{\mathbf{R}}_A \quad \alpha = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right)},$$

kde τ je relaxační čas. Berendsenův termostat aproximuje kanonický NVT soubor včetně fluktuací teploty (Berendsen a kol., 1984). Zkratkou NVT je v této práci rozuměn právě Berendsenův termostat.

Autoři programu MNDO99 problém se zachováním energie řeší zavedením schématu pro adaptivní volbu časového kroku. Pokud změna celkové energie mezi jednotlivými časovými kroky překročí stanovenou mez nebo skalární součiny $\langle \phi_\alpha(t) | \phi_\beta(t + \Delta t) \rangle$ pro mapování stavů klesnou pod danou hodnotu, pak je tento časový krok proveden znovu s polovičním časovým krokem. Tato procedura je pak iterována, dokud nejsou kritéria splněna nebo nedojde k překročení definovaného počtu zmenšení časových kroků (Spörkel a Thiel, 2016).

Tyto tři přístupy jsou porovnány v sekci 3.3.

Kapitola 2

Výpočty spekter

Dobře zvládnuté výpočty elektronových excitačních spekter jsou nutným předpokladem pro úspěšné zvládnutí simulací pomocí elektronové dynamiky. Zejména je nutné získat správné pořadí jednotlivých excitovaných stavů, dále co nejlepší shodu s experimentálními daty; to vše za nízké spotřeby výpočetního času – pro použití v dynamikách dlouhých řádově stovky femtosekund je nutné, aby výpočty statických spekter skončily na dostupných výpočetních zdrojích¹ přibližně do dvou minut.

Při řazení jednotlivých metod je nutné brát ohled zejména na první dva excitované stavy, neboť elektronová dynamika bude v kapitole 3 spouštěna právě na nich.

2.1 Souhrn dostupných experimentálních a teoretických studií spekter polyenů

Spektra krátkých polyenů byla v minulosti studována experimentálně. Tato sekce obsahuje přehled experimentálních dat a existujících teoretických studií.

Etylen

Ačkoliv je etylen nejjednodušším systémem studovaným v rámci této diplomové práce, interpretace získaných experimentálních dat byla historicky velmi obtížným úkolem (Serrano-Andrés a kol., 1993). Souhrn experimentálně určených energií excitovaných stavů je uveden v tab. 2.1 spolu se srovnáním s předchozími výpočetními studiemi. Sice stále zůstávají některé nejasnosti podrobně popsané v (Snyder a kol., 2004) ohledně přiřazení jednotlivých píků ve spektru, nicméně dostupná data se shodují alespoň ve skutečnosti, že spektrum odpovídající optimální geometrii základního stavu začíná nepříliš výrazným excitovaným stavem B_{3u} , další, výrazně viditelnější, stav viditelný ve spektru je B_{1u} (Snyder a kol., 2004; Serrano-Andrés a kol., 1993). Stav B_{3u} je v naměřených spektrech navíc překryt výrazně silnějším signálem pocházejícím od etylenu

¹Klastry Virtuální organizace MetaCentrum a fakultní klastr KK2, v době psaní diplomové práce šlo v obou případech o stroje s vícejádrovými procesory o frekvenci přibližně 3 GHz.

stav	ΔE				
	exp.	CASSCF	CASPT2	CIS	MRCI
B _{3u}	7.11 ^{a,d}	6.82 ^e	7.17 ^e	7.10 ^f	7.13 ^g
B _{1u}	7.75 ^d	8.20 ^e	8.40 ^e	7.78 ^f	7.96 ^g
B _{1g}	7.80 ^{b,c}	7.43 ^e	7.85 ^e	7.68 ^f	7.86 ^g
B _{2g}	7.90 ^c	7.51 ^e	7.95 ^e	7.83 ^f	7.89 ^g
A _g	8.28 ^c	7.92 ^e	8.40 ^e	8.10 ^f	8.21 ^g

Tabulka 2.1: Souhrn známých experimentálních a spočtených energií nejnižších excitovaných stavů etylenu. Rozdíly energií jsou uváděny proti energii základního stavu, vždy v eV.

Zdroje:

^a(Mulliken, 1977)

^b(Gedanken a kol., 1982)

^c(Williams a Cool, 1991)

^d(Snyder a kol., 2004)

^e(Serrano-Andrés a kol., 1993)

^f(Foresman a kol., 1992)

^g(Petrongolo a kol., 1982)

v energeticky neoptimální geometrii, kdy roviny určené uhlíkem a vodíky svázanými kovalentní vazbou svírají pravý úhel. (Serrano-Andrés a kol., 1993)

Delší polyeny

U delších polyenů jsou prvními dvěma excitovanými stavy vždy stavy A_g resp. B_u. Pouze stav B_u je viditelný v optickém spektru, neboť i základní stav má symetrii A_g. S výjimkou hexatrienu se temný exc. stav A_g nachází vždy energeticky pod svítivým stavem B_u. Tabulka 2.2 obsahuje souhrn experimentálně známých energií a existujících výpočetních studií pomocí metod CASPT2, ADC2² a CIS(D)³ lineárních konjugovaných polyenů se čtyřmi až čtrnácti uhlíky.

2.2 Výpočty spekter pomocí ab-initio a DFT metod

2.2.1 Spektra etylenu

Etylen byl použit jako testovací molekula pro vyzkoušení velkého množství kvantově-chemických metod. V případě DFT metod jde o funkcionály CAM-B3LYP, LC- ω PBE a ω B97XD, ve všech případech jsou spektra spočtena pomocí TDDFT a TDADFT přístupu. TDDFT formalismus lze aplikovat i na HF řešení (Dreuw a Head-Gordon, 2005), tuto kombinaci dále označujeme TDHF.

²„Algebraic diagrammatic construction“, viz (Schirmer, 1982).

³CI metoda se započtením jednonásobných excitací a dodatečných korekcí pro excitace dvojnásobné.

molekula	exp.	ΔE_{A_g}		exp.	ΔE_{B_u}	
		ADC2	CASPT2		ADC2	CASPT2
butadien	5.53 ^a	5.19 ^f	6.70 ^g	5.73 ^a	6.69 ^f	6.23 ^g
hexatrien	5.21 ^b	3.99 ^f	5.20 ^g	4.93 ^c	5.44 ^f	5.01 ^g
oktatetraen	3.59 ^d	3.24 ^f	4.38 ^h	4.38 ^d	4.67 ^f	4.42 ^h
dekapentaen	3.10 ^d	2.74 ^f		3.98 ^d	4.14 ^f	
dodekahexaen	2.73 ^d	2.38 ^f		3.65 ^d	3.76 ^f	
tetradekaheptaen	2.46			3.46		

Tabulka 2.2: Experimentálně určené energie prvních dvou excitovaných stavů polyenů se dvěma až čtrnácti uhlíky. Data jsou převzata z (Starcke a kol., 2006), jde o kompilaci spektroskopických studií. Rozdíly energií jsou uváděny proti energii základního stavu.

Zdroje:

^a (Phillips a kol., 1993)

^b (Fujii a kol., 1985)

^c (Leopold a kol., 1984)

^d (D'Amico a kol., 1980)

^e (Snyder a kol., 1985)

^f (Starcke a kol., 2006)

^g (Serrano-Andrés a kol., 1993)

^h (Serrano-Andres a kol., 1993)

Z metod konfigurační interakce byly vyzkoušeny metody CIS a CIS(D), SAC-CI ve více variantách⁴ a MRCI s velkou variabilitou konfiguračního prostoru; z vázaných klastrů byla spektra počítána pomocí metody EOMCCSD.⁵

2.2.1.1 Volba optimální báze

Ve všech případech byly výpočty spuštěny v korelačně konzistentních bazích označených 2 ζ , 3 ζ , 4 ζ , 5 ζ a 6 ζ , viz Dunning Jr. (1989), a dále v bázi 6-311++G(2df,2pd), tj. v bázi popsané v (McLean a Chandler, 1980) s rozšířením o difúzní funkce, sadu dvou d a jednoho f orbitalu na těžkých atomech (Clark a kol., 1983), na vodíku pak jsou přidány dva p orbitály a jeden d orbital; tuto bázi budeme dále označovat g.

Jedním z kritérií porovnání metod v sekci 2.2.1.2 je průměrná kvadratická odchylka od experimentálních dat pro B_{3u} a B_{1u} stavy etylenu. Tyto odchylky jsou zaneseny pro všechny spočtené metody ve všech bazích do tab. 2.4. V tab. 2.3 jsou pak uvedena podrobnější data pro TDDFT výsledky funkcionálu ω B97XD. Z obou tabulek je patrné, že systematické zvětšování báze má až na výjimky na vypočtené hodnoty téměř zanedbatelný vliv, neboť získané energie se liší pouze o malé desetiny eV.

⁴Symetricky adaptované klastry, CI metoda, viz (Nakatsuji, 1979). Zkratky L1, L2 resp. L3 („level“ 1, 2 resp. 3) označují zvyšující se úroveň přesnosti metody.

⁵„Equation of motion“ CCSD, výpočet spekter pomocí pohybové rovnice a CCSD metody, viz (Geertsens a kol., 1989).

báze	ΔE	B_{3u} μ	Δ_{exp}	ΔE [eV]	B_{1u} μ	Δ_{exp}	σ_{exp}
g	7,16	0,40	0,05	7,56	1,92	-0,19	0,10
2 ζ	7,07	0,45	-0,04	7,55	1,92	-0,20	0,10
3 ζ	7,06	0,44	-0,05	7,55	1,86	-0,20	0,10
4 ζ	7,06	0,43	-0,05	7,54	1,84	-0,21	0,11
5 ζ	7,05	0,42	-0,06	7,54	1,83	-0,21	0,11
6 ζ	7,05	0,41	-0,05	7,54	1,81	-0,21	0,11

Tabulka 2.3: Typická závislost spekter v závislosti na bázi pro první dva svítivé stavy etylenu. Rozdíly energií ΔE i tranzitní dipólové momenty μ jsou uváděny proti základnímu stavu. Energie jsou uvedeny v eV, dipólové momenty v a. u. Odchylky od experimentálních dat Δ_{exp} jsou pro oba stavy počítány na základě dat uvedených v tab. 2.1, dále střední kvadratická odchylka od experimentu pro tyto dva stavy σ_{exp} . Vše je spočteno metodou TDDFT s funkcí ω B97XD.

Ohledně kvalitativních změn spekter v závislosti na velikosti báze však lze pozorovat dvě skutečnosti. U metod SAC-CI ve všech variantách a EOMCCSD se v bázi 2 ζ mezi svítivými stavy nachází jeden či více temných stavů, zatímco v ostatních bazích tomu u těchto metod tak není. Druhou skutečností je počet temných stavů mezi svítivým stavem B_{1u} a temným (excitovaným) stavem A_g . Dle experimentálních dat z tab. 2.1 jde o čtyři stavy. Pro všechny TDDFT a TDADFT metody je toto splněno pouze při výpočtu v bázi 6 ζ , zatímco pro ostatní báze nikoliv.

Jedinou metodou, kde se zvětšující se bazí dochází ke zlepšení sledované střední kvadratické odchylky, je SAC-CI ve variantě L1. Zde báze 2 ζ poskytuje mnohem horší výsledek než všechny ostatní.

Celkově je však nutné za optimální bázi považovat bázi 2 ζ , neboť poskytuje velmi dobré výsledky a jak již bylo řečeno výše, další zvětšování báze nepřináší dostatečný užitek, obzvláště s ohledem na zvyšující se výpočetní náročnost. Tato báze tedy bude dále používána pro porovnávání metod.

2.2.1.2 Porovnání ab-initio a DFT metod na spektru etylenu

Spočtené energie excitovaných stavů jsou uvedeny v tab. 2.5. Rozlišení svítivých a nesvítivých stavů odpovídá experimentu; nenulový tranzitní dipólový moment je pouze u stavů B_{3u} a B_{1u} , přičemž všechny metody pro něj dávají podobné hodnoty:

$$\mu_{0 \rightarrow B_{1u}} = 0,47 \pm 0,05 \text{ a.u.}$$

$$\mu_{0 \rightarrow B_{3u}} = 2,3 \pm 0,4 \text{ a.u.}$$

Toto je v souladu s experimentálně zjištěnou skutečností, že stav B_{1u} je v naměřeném spektru méně výrazný než B_{3u} (Serrano-Andrés a kol., 1993).

Pro kvalitativní a kvantitativní porovnání výpočetních metod byla použita následující kritéria: střední kvadratická odchylka od experimentu σ_{exp} spočtená

báze:	2 ζ	3 ζ	4 ζ	5 ζ	6 ζ	g
metoda	$\sigma_{\text{exp}}^{\text{B}_{3u}}$					
CAM-B3LYP, TD	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,13
CAM-B3LYP, TDA	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10	0,11
LC- ω PBE, TD	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,27
LC- ω PBE, TDA	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30	0,34
ω B97XD, TD	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,10
ω B97XD, TDA	0,12	0,12	0,11	0,10	0,10	0,13
CIS	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06
TDHF	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18
CIS(D)	0,11	0,17	0,20	0,21		0,21
EOMCCSD	0,19	0,14	0,15	0,16		0,17
SAC-CI L1	0,14	0,06	0,04			0,18
SAC-CI L2	0,16	0,12	0,11			0,20
SAC-CI L3	0,20	0,18	0,21			0,24
průměr metod	0,16	0,15	0,15	0,16	0,15	0,19

Tabulka 2.4: Průměrné kvadratické odchylky od experimentálních dat ab-initio a TDDFT metod pro různé báze. σ_{exp} značí průměr kvadratických odchylek od experimentu pro stavy B_{3u} a B_{1u} , jež jsou spočteny na základě dat uvedených v tab. 2.1. Odchylky jsou uvedeny v eV.

metoda	B_{3u}	B_{1u}	B_{1g}	B_{2g}	A_g	$\downarrow B$	#B
CAM-B3LYP, TD	6,95	7,50	7,56	7,63	8,68	ok	5
CAM-B3LYP, TDA	6,95	7,92	7,56	7,63	8,72		5
LC- ω PBE, TD	7,57	7,69	8,12	8,24	9,18		5
LC- ω PBE, TDA	7,57	8,16	8,14	8,36	9,21		5
ω B97XD, TD	7,07	7,55	7,69	7,78	8,73	ok	5
ω B97XD, TDA	7,07	7,98	7,69	7,78	8,76		5
CIS	7,18	7,77	7,78	7,95	8,82	ok	4
TDHF	7,16	7,42	7,77	7,95	8,77	ok	4
CIS(D)	7,19	7,95	7,86	7,88	8,88		5
EOMCCSD	7,34	8,06	8,01	8,06	8,99		5
SAC-CI L1	7,27	7,98	7,95	8,00	8,98		4
SAC-CI L2	7,31	8,01	7,99	8,03	9,01		4
SAC-CI L3	7,37	8,07	8,05	8,09	9,06		4
SAC-CI L1, 3 ζ	7,22	7,80	7,87	7,94	8,66	ok	4
experiment	7,11	7,75	7,80	7,90	8,28		

Tabulka 2.5: Energie jednotlivých excitovaných stavů etylenu. Všechny energie jsou uvedeny v eV. Výpočty byly provedeny vždy v bázi 2 ζ , s výjimkou posledního řádku, kde je pro ilustraci uveden výpočet metodou SAC-CI L1 v bázi 3 ζ .

metoda	Δ_{exp}				A_g	$\sigma_{\text{exp}}^{B_{*u}}$	σ_{exp}^{*g}	$\sigma_{\text{exp}}^{\text{tot}}$
	B_{3u}	B_{1u}	B_{1g}	B_{2g}				
CAM-B3LYP, TD	-0,16	-0,25	-0,24	-0,27	0,40	0,15	0,18	0,12
CAM-B3LYP, TDA	-0,16	0,17	-0,24	-0,27	0,44	0,12	0,19	0,12
LC- ω PBE, TD	0,46	-0,06	0,32	0,34	0,90	0,23	0,34	0,22
LC- ω PBE, TDA	0,46	0,41	0,34	0,46	0,93	0,31	0,37	0,25
ω B97XD, TD	-0,04	-0,20	-0,11	-0,12	0,45	0,10	0,16	0,10
ω B97XD, TDA	-0,04	0,23	-0,11	-0,12	0,48	0,12	0,17	0,11
CIS	0,07	0,02	-0,02	0,05	0,54	0,03	0,18	0,11
TDHF	0,05	-0,33	-0,03	0,05	0,49	0,17	0,16	0,12
CIS(D)	0,08	0,20	0,06	-0,02	0,60	0,11	0,20	0,13
EOMCCSD	0,23	0,31	0,21	0,16	0,71	0,19	0,25	0,17
SAC-CI L1	0,16	0,23	0,15	0,10	0,70	0,14	0,24	0,15
SAC-CI L2	0,20	0,26	0,19	0,13	0,73	0,16	0,26	0,17
SAC-CI L3	0,26	0,32	0,25	0,19	0,78	0,20	0,28	0,19
SAC-CI L1, 3 ζ	0,11	0,05	0,07	0,04	0,38	0,06	0,13	0,08

Tabulka 2.6: Porovnání výpočetních metod na spektru etylenu. Všechny odchylky jsou uvedeny v eV.

pro pět nejnižších excitovaných stavů i zvlášť pro svítivé i temné stavy, pořadí prvních čtyř stavů o symetriích B_{3u} , B_{1u} , B_{1g} a B_{2g} značené $\downarrow B$ a jejich počet před prvním excitovaným stavem se symetrií A_g , označený #B.

Střední kvadratická odchylka od experimentu $\sigma_{\text{exp}}^{\text{stavy}}$ přes K specifikovaných excitovaných stavů je určena vztahem

$$\sigma_{\text{exp}}^{\text{stavy}} = \frac{1}{K} \sqrt{\sum_{i \in \text{stavy}} (\Delta_{\text{exp}}^i)^2},$$

kde Δ_{exp}^i je odchylka spočtené energie stavu i od experimentu, určená vztahem

$$\Delta_{\text{exp}}^i = \Delta E^i - \Delta E_{\text{exp}}^i,$$

kde ΔE^i je spočtená a ΔE_{exp}^i experimentálně určená energie excitovaného stavu i , viz tab. 2.1.

Z tab. 2.1 je dále vidět, že správné pořadí stavů $\downarrow B$ je B_{3u} , B_{1u} , B_{1g} a B_{2g} a že tyto stavy se před prvním excitovaným stavem o symetrii A_g nachází čtyři.

Hodnocení jednotlivých metod v kombinaci s bazí 2 ζ podle odchylek jednotlivých stavů i střední kvadratické odchylky $\sigma_{\text{exp}}^{B_{*u}}$, σ_{exp}^{*g} resp. $\sigma_{\text{exp}}^{\text{tot}}$ spočtené přes svítivé, temné resp. všechny stavy je umístěno v tab. 2.6. Samotný požadavek na správné pořadí $\downarrow B$ a počet #B stavů před prvním exc. A_g stavem z porovnání vyloučí všechny metody v bázi 2 ζ kromě CIS a TDHF. Pokud připustíme existenci dalšího stavu se symetrií B_{1g} před prvním exc. stavem A_g , pak můžeme uvažovat i TDDFT metody CAM-B3LYP a ω B97XD.

Z těchto čtyř metod vychází při celkovém pohledu na spektrum nejlépe ω B97XD, TD, kde je střední kvadratická odchylka přes všechny stavy nejmenší.

Nutno ale zmínit, že uvedené metody se v této veličině liší jen velmi málo. Celkově vychází velmi dobře stavy se symetriemi B_{1u} , B_{3u} , B_{1g} , B_{2g} , zatímco stav A_g je u všech metod spočten s výrazněji větší chybou. TDDFT metodám vychází chyby rovnoměrněji než u CIS a TDHF.

Pokud upřednostníme přesnost u svítivých stavů, pak vyjde nejlépe CIS; zde se u obou svítivých stavů podařilo dosáhnout přesnosti vyšší než 0,1 eV.

Komentář si zaslouží i výpočetní náročnost. Spektrum etylenu v metodách TDDFT, TDADFT, CIS, CIS(D) i TDHF v bázi 2 ζ lze s využitím dostupných zdrojů spočítat do jedné minuty. Metody SAC-CI a EOMCCSD jsou náročnější, výpočet pomocí SAC-CI v bázi 2 ζ proběhne do pěti minut, EOMCCSD výpočet trval sedm minut. Vyšší náročnost je přijatelná pro etylen, pro složitější molekuly však již narazíme na limity současné výpočetní techniky. Z předchozích odstavců však plyne, že výpočetně náročnější metody poskytují horší výsledek a dále se jimi tedy nebudeme zabývat.

Pro ilustraci je ukázána ještě metoda SAC-CI s přesností L1 v bázi 3 ζ , která dosahuje vyšší přesnosti, než nejlépe hodnocené metody v bázi 2 ζ , avšak za cenu dalšího zvýšení výpočetní náročnosti; tento výpočet trval deset minut.

Na základě předchozích úvah budou pro výpočty delších polyenů použity metody CIS, TDHF, a TDDFT metody s funkcionaly CAM-B3LYP a ω B97XD.

Metody CAS a MRCI Poslední zkoušenou variantou pro etylen byly vysoce náročné metody CAS a MRCI, jež mají v komunitě kvantové chemie pověst nejpresnějších metod. S ohledem na časovou náročnost však bylo možné dokončit pouze CAS výpočty. Varianty aktivního prostoru jsou uvedeny v tab. 2.7, porovnání shody s experimentem získaných výsledků pak v tab. 2.8. Při všech výpočtech byly pro snížení výp. náročnosti nejnižší dva orbitály symetrie A_g a dva orbitály symetrie B_{1u} drženy obsazené.⁶

Z výsledků v tab. 2.8 lze pozorovat problematičnost výpočtu exc. stavu B_{1u} , který ani v jednom případě nevychází ve správném pořadí, tj. na druhém místě hned za stavem B_{3u} . Za nejlepší výsledek lze považovat variantu 6, která má spolu s variantou 7 nejmenší celkovou odchylku a zároveň správné pořadí všech stavů s výjimkou B_{1u} . Tato varianta je však také výpočetně nejnáročnější s potřebnými 19 h na výpočet. Při pohledu na příslušnou CAS konfiguraci v tab. 2.7 je vidět, že toto zpřesnění je způsobeno zvýšením aktivního prostoru v symetrii B_{1u} . Pro další výpočty tedy lze doporučit větší variabilitu ve volbě AS právě pro tuto symetrii, a to i s ohledem na snížení počtu orbitalů v ostatních symetriích.

Zde získané výsledky pak budou sloužit jako základ pro MRCI výpočty. Ačkoliv lze očekávat dosažení velmi dobré shody s experimentem, pro výpočty delších polyenů metody MRCI a CAS doporučit nelze; neboť jsou o několik řádů náročnější, než předchozí ab-initio a DFT metody.

⁶Spuštěny byly i varianty s menším počtem takto zafixovaných orbitalů, avšak s ohledem na časovou náročnost těchto výpočtů se nepodařilo je dokončit.

CAS varianta	počet orbitalů v AS								$\sigma_{\text{exp}}^{\text{tot}}$	čas
	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u		
1	6	3	3	2	3	2	3	2	0,18	8
2	7	3	3	2	3	2	3	2	0,19	6
3	6	4	3	2	3	2	3	2	0,17	11
4	6	3	4	2	3	2	3	2	0,18	8
5	6	3	3	3	3	2	3	2	0,18	8
6	6	3	3	2	4	2	3	2	0,16	19
7	6	3	3	2	3	3	3	2	0,16	9
8	6	3	3	2	3	2	4	2	0,18	9
9	6	3	3	2	3	2	3	3	0,18	14
10	5	3	3	2	3	2	3	2	0,18	5
11	6	2	3	2	3	2	3	2	0,21	16
12	6	3	2	2	3	2	3	2	0,18	2
13	6	3	3	1	3	2	3	2	0,18	4
14	6	3	3	2	2	2	3	2	0,60	6
15	6	3	3	2	3	1	3	2	0,41	4
16	6	3	3	2	3	2	2	2	0,17	4
17	6	3	3	2	3	2	3	1	0,18	6
RHF	3	1	1	0	2	0	1	0		

Tabulka 2.7: Varianty aktivního prostoru pro CAS výpočty etylenu. Poslední řádek obsahuje počet RHF orbitalů v dané symetrii a je zde uveden pro porovnání. Poslední sloupec je orientační čas výpočtu v h. Výpočty byly provedeny v bázi 2 ζ .

	B_{3u}		B_{1u}		B_{1g}		B_{2g}		A_g		$\sigma_{\text{exp}}^{B_{*u}}$	σ_{exp}^{*g}	$\sigma_{\text{exp}}^{\text{tot}}$
	Δ_{exp}	↓	Δ_{exp}	↓	Δ_{exp}	↓	Δ_{exp}	↓	Δ_{exp}	↓			
1	-0.19	1	0.77	4	-0.21	2	-0.21	3	0.34	5	0.40	0.15	0.18
2	-0.15	1	0.79	4	-0.17	2	-0.17	3	0.39	5	0.40	0.15	0.19
3	-0.14	1	0.73	4	-0.15	3	-0.16	2	0.35	5	0.37	0.14	0.17
4	-0.16	1	0.72	4	-0.21	2	-0.18	3	0.39	5	0.37	0.16	0.18
5	-0.19	1	0.77	4	-0.22	2	-0.21	3	0.34	5	0.39	0.15	0.18
6	-0.14	1	0.63	4	-0.16	2	-0.15	3	0.40	5	0.32	0.15	0.16
7	-0.17	1	0.62	4	-0.19	3	-0.19	2	0.35	5	0.32	0.15	0.16
8	-0.15	1	0.76	4	-0.18	3	-0.18	2	0.38	5	0.39	0.15	0.18
9	-0.19	1	0.76	4	-0.21	2	-0.21	3	0.34	5	0.39	0.15	0.18
10	-0.29	1	0.65	4	-0.32	3	-0.32	2	0.24	5	0.36	0.17	0.18
11	-0.27	1	0.71	4	-0.30	3	-0.30	2	0.60	5	0.38	0.25	0.21
12	-0.19	1	0.78	4	0.11	3	-0.21	2	0.33	5	0.40	0.14	0.18
13	-0.19	1	0.76	4	-0.22	3	-0.22	2	0.34	5	0.39	0.15	0.18
14	-0.15	1	0.83	3	-0.24	2	2.83	10	0.33	4	0.42	0.95	0.60
15	-0.29	1	1.96	9	-0.32	2	-0.30	3	0.37	5	0.99	0.19	0.41
16	-0.20	1	0.67	4	-0.21	3	-0.22	2	0.32	5	0.35	0.15	0.17
17	-0.19	1	0.77	4	-0.21	2	-0.21	3	0.34	5	0.40	0.15	0.18

Tabulka 2.8: Porovnání výsledků CAS pro výpočty etylenu. Δ_{exp} značí odchylku od experimentu spočtenou na základě dat z tab. 2.1. ↓ značí pořadí daného stavu, dle experimentu by mělo pořadí být shodné s pořadím sloupců.

2.2.2 Ab-initio výpočty spekter delších polyenů

Pro delší polyeny jsou k dispozici energie prvních dvou excitovaných stavů, viz 2.2. Jde o temný stav se stejnou symetrií, jako má základní stav, A_g a svítivý stav se symetrií B_u . Je známo, že temný stav A_g se nachází energeticky níže, než stav B_u , s výjimkou hexatrienu (Starcke a kol., 2006).

Pro výpočty spekter byly použity TDDFT metody s funkcionaly CAM-B3LYP a ω B97XD, CIS a TDHF, neboť poskytují dobré výsledky pro etylen, viz sekce 2.2.1.2. Prvním kritériem pro porovnání metod je opět pořadí stavů. Toto kritérium nesplnila žádná metoda, excitovaný A_g stav je vždy umístěn až za B_u stavem. Navíc se u polyenů kratších než tetradekaheptaen mezi těmito dvěma stavy nachází více excitovaných stavů se symetriemi B_g resp. A_u . Z tohoto důvodu stav A_g není zařazen jako kritérium porovnání metod. Porovnání odchylek stavu B_u s experimentem je spolu s energiemi a orientačním časem výpočtu uvedeno v tab. 2.9.

Při výpočtech vlastností delších polyenů bylo nutné snížit kritérium na konvergenci elektronové hustoty kvůli vyskytující se numerické oscilaci koeficientů orbitalů. Výpočty, kde to bylo nutné udělat, jsou uvedeny v tab 2.9.

Obě TDDFT metody poskytují velmi přesně energii excitovaného stavu, s odchylkou blízkou 0,1 eV a méně pro všechny molekuly. Metoda CIS dopadla výrazně hůře s odchylkami přesahujícími 0,5 eV. TDHF vychází lépe než CIS, avšak výrazně hůře, než obě TDDFT metody.

molekula	CAM-B3LYP, TD			ω B97XD, TD		
	ΔE^{B_u}	$\Delta_{exp}^{B_u}$	čas	ΔE^{B_u}	$\Delta_{exp}^{B_u}$	čas
butadien	5,84	0,11	4 min	5,87	0,14	4 min
hexatrien	4,93	0,00	15 min	4,95	0,02	15 min
oktatetraen	4,33	-0,05	30 min	4,35	-0,03	45 min
dekapentaen	3,90	-0,08	1 hod	3,93	-0,05	2 hod
dodekahexaen	3,59	-0,06	3 hod ^b	3,63	-0,02	7 hod ^a
tetradekaheptaen	3,36	-0,10	3 hod ^c	3,40	-0,06	6 hod ^a
hexadekaoktaen				3,22		3 hod ^b
oktadekanonaen	3,02		3 hod ^c	3,07		6 hod ^c
20				2,96		15 hod ^c

molekula	CIS			TDHF		
	$\Delta E^{B_{3u}}$	$\Delta_{exp}^{B_{3u}}$	čas	$\Delta E^{B_{3u}}$	$\Delta_{exp}^{B_{3u}}$	čas
butadien	6,31	0.58	1 min	6,02	0,30	1 min
hexatrien	5,47	0.54	5 min	5,20	0,27	5 min
oktatetraen	4,88	0.50	5 min	4,63	0,25	30 min
dekapentaen	4,46	0.48	1 hod	4,23	0,25	30 min
dodekahexaen	4,16	0.51	4 hod	3,95	0,30	1 hod

Tabulka 2.9: Energie a odchylky B_{3u} stavů spočtené pomocí TDDFT metod CAM-B3LYP, ω B97XD a CIS. Energie a odchylky jsou uvedeny v eV; odchylky jsou spočteny na základě dat v tab. 2.2. Vše je spočteno v bázi 2 ζ .

Poznámky:

^a přesnost pro konvergenci elektronové hustoty snížena na 10^{-8} ,

^b přesnost pro konvergenci elektronové hustoty snížena na 10^{-7} ,

^c přesnost pro konvergenci elektronové hustoty snížena na 10^{-6} .

2.3 Výpočty spekter pomocí semiempirických metod

Pro další výpočty spekter polyenů byly využity semiempirické metody MNDO, MNDOC, OM1, OM2, OM3, PM3 a AM1, vždy v kombinaci s CI formalismem. Volba aktivního prostoru (AS) je v dostupné implementaci možná pomocí GUGA-CI⁷ přístupu (Kosłowski a kol., 2003), při simulacích v této práci byly využity možnosti započítávat n -násobné excitace ze specifikovaného množství K energeticky nejvyšších obsazených molekulových orbitalů do V nejnižších virtuálních molekulových orbitalů; manuální volba elektronových konfigurací, ze kterých jsou prováděny n -násobné excitace a dále kombinace obou přístupů s vyřazením molekulových orbitalů, které nemají π charakter.⁸

Pro volbu počtu K obsazených a V virtuálních orbitalů pro specifikaci aktivního prostoru se při výpočtech osvědčilo schéma, kdy je virtuálních orbitalů o jedna více, než orbitalů obsazených, tj. $V = K + 1$. Nejprve byla vyzkoušena varianta výpočtu spekter „hrubou silou“, tedy FCI na co největším aktivním prostoru. Dostupná implementace v kombinaci s výpočetními zdroji dovolila dostat se až k FCI z 5 obsazených do 6 virtuálních orbitalů.

Největší důraz byl kladen na OMx metody, neboť pro ně máme dostupnou implementaci elektronové dynamiky. S ohledem na výpočet elektronové dynamiky je dále nutné se zaměřit zejména na nejnižší dva excitované stavy daných molekul, neboť výpočty elektronové dynamiky pro více než tři stavy značně komplikují samotné simulace i následnou analýzu.

2.3.1 Etylen

S ohledem na využitelnost získaných výsledků byla pomocí semiempirických metod nejprve spočtena spektra polyenů delších, než je etylen, viz sekce 2.3.2. Zde byla jako nejvhodnější semiempirická metoda vybrána metoda OM1, spektra etylenu byla pak dodatečně spočtena pouze pomocí této metody.

S ohledem na výborné výsledky metody CIS při výpočtech spektra etylenu byla nejprve vyzkoušena tato metoda, tedy CIS postavená na orbitalech získaných metodou OM1. Malý počet valenčních elektronů dále umožnil spočítat FCI na celém prostoru valenčních orbitalů etylenu. Dále byl vyzkoušen AS tvořený pouze π valenčními orbitály v analogii s volbou pro delší polyeny uvedenou v sekci 2.3.2, tento výsledek je zde umístěn spíše pro ilustraci. Souhrn takto získaných výsledků je uveden v tab. 2.10, odsud je vidět, že ani jedna z těchto variant neposkytuje správné pořadí exc. stavů, speciálně neumísťuje první dva svítivé stavy na začátek spektra, jak vyplývá z exp. dat v tab 2.1. Proto byl na základě získaných výsledků manuálně vybrán velmi omezený aktivní prostor, viz tab 2.11, díky kterému se tyto dva svítivé stavy dostaly na začátek

⁷„Graphical unitary group approach“.

⁸ π orbitály se nacházejí u molekul s dvojnými a vícenásobnými vazbami (Vacík, 1986), pro účely této práce jsou rozlišovány odlišným znaménkem vlnové funkce nad a pod rovinou molekuly.

volba AS	B _{3u}		B _{1u}		$\sigma_{\text{exp}}^{\text{B}^*\text{u}}$	pořadí	
	ΔE	Δ_{exp}	ΔE	Δ_{exp}		B _{3u}	B _{1u}
FCI	7,33	-0,22	7,60	0,15	0,13	3	4
CISD	7,58	-0,47	7,34	0,41	0,31	3	4
CIS	7,97	-0,86	7,63	0,12	0,43	6	2
CIS, 3 ref. st.	7,60	-0,49	7,43	0,32	0,29	1	2
CISD, π , 3 ref. st.	7,47	-0,36	7,56	0,19	0,20	3	4

Tabulka 2.10: El. spektrum etylenu spočtené pomocí OM1 metody na různých AS. Odchytky od experimentu jsou spočteny na základě dat uvedených v tab. 2.1, stř. kvadratická odchytky od experimentu $\sigma_{\text{exp}}^{\text{B}^*\text{u}}$ je spočtená přes stavy B_{3u} a B_{1u}. Pořadí je určeno rostoucí energií excitovaných stavů ve spektru etylenu. CIS výpočet v předposledním řádku využívá excitace ze stavů uvedených v tab. 2.11. CISD výpočet s korelací π orbitalům je proveden na AS odpovídajícím tab. 2.15 pro excitace ze šesti obsazených orbitalů.

sym. orb.	obsazené						virtuální					
	A _g	B _{1u}	B _{2u}	A _g	B _{3g}	B _{3u}	B _{2g}	B _{1u}	A _g	B _{2u}	B _{3g}	B _{1u}
#el.	2	2	2	2	1	0	2	1	0	0	0	0
	2	2	2	2	1	2	0	0	1	0	0	0
	2	2	2	2	2	0	1	0	1	0	0	0

Tabulka 2.11: Aktivní prostor pro výpočet spektra etylenu. Energie orbitalů roste zleva doprava.

spektra. Je však vidět, že pro zachování správného pořadí bylo nutné obětovat přesnost, která je výrazně vyšší u FCI i varianty s korelacemi pouze π orbitalů.

2.3.2 Delší polyeny

Dále byla spočtena spektra lineárních konjugovaných polyenů se čtyřmi až 20 uhlíky. Jak již bylo řečeno, pro výpočty elektronové dynamiky jsou klíčové první dva excitované stavy zajímavých molekul, speciálně jejich pořadí. Z tab. 2.2 plyne, že první dva stavy mají symetrii A_g a B_u, přičemž u polyenů popsaných v této sekci s výjimkou hexatrienu je temný stav se symetrií A_g vždy níže, než svítivý stav o symetrii B_u.

2.3.2.1 Volba AS „hrubou silou“

Při výpočtech spekter při volbě AS „hrubou silou“ bylo možné vyzkoušet závislost výsledků na velikosti AS.

V tab. 2.12 je na příkladu výsledků OM1 metody ukázáno postupné zpřesňování výsledků se zvětšováním aktivního prostoru. Správné znaménko rozdílu energií prvních dvou excitovaných stavů $\Delta E_{\text{B}_u-\text{A}_g}$ ukazuje na správné pořadí těchto dvou stavů. Na stř. kv. odchylce $\sigma_{\text{exp}}^{\text{B}_u, \text{A}_g}$ spočtené přes oba dva exc. stavy pak lze pozorovat celkovou přesnost metody. Odsud je vidět, že s rostoucím počtem elektronů v molekule je potřeba neustále AS zvětšovat, abychom do-

#C	1		2		3	
	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$
4	-0,74	0,65	-0,73	0,64	0,29	0,34
6	-1,16	0,51	-0,30	0,16	-0,31	0,16
8	-1,16	1,02	-0,20	0,53	-0,20	0,53
10	-1,08	0,99	-0,12	0,48	0,15	0,37
12	-1,18	1,20	-0,38	0,72	-0,03	0,54
14	-1,19	1,32	-0,54	0,88	-0,20	0,68
16	-1,16		-0,56		-0,22	
18	-1,16		-0,77		-0,45	
20	-1,13		-0,76		-0,45	
22	-1,07		-0,81		-0,55	

#C	4		5		$\Delta E_{B_u-A_g}^{\text{exp}}$
	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	
4	0,27	0,33	0,25	0,33	0,20
6	-0,04	0,09	-0,06	0,08	-0,28
8	0,09	0,43	0,09	0,43	0,79
10	0,15	0,37	0,45	0,25	0,88
12	-0,03	0,54	0,17	0,47	0,92
14	0,07	0,56	0,07	0,56	1,00
16	0,05		0,21		
18	-0,19		0,02		
20	-0,19		0,02		
22	-0,29		-0,08		

Tabulka 2.12: Přesnost CAS OM1 spekter v závislosti na velikosti AS voleného „hrubou silou“. Rozdíly energií i střední kv. odchylky jsou uvedeny v eV. Odchylky od experimentu jsou spočteny přes stavy A_g a B_u dané molekuly na základě dat uvedených v tab. 2.2. #C je počet uhlíků daného polyenu. Počet virtuálních orbitalů V je vždy o jedna větší, než K .

sáhli správného pořadí excitovaných stavů. Také lze pozorovat postupné zpřesňování výsledků, stř. kv. odchylka spolu se zvětšujícím se aktivním prostorem klesá.

Porovnání jednotlivých metod je uvedeno v tab. 2.13, pro FCI s AS tvořeným $K = 5$ obsazenými a $V = 6$ virtuálními orbitaly. Kritérium správného pořadí excitovaných stavů upřednostňuje metody OM1, MNDO, AM1 a PM3. OM1 z tohoto porovnání vychází nejlépe, neboť zde se špatným pořadím exc. stavů vychází pouze polyen s 22 uhlíky, zatímco u ostatních metod jde vždy o hexatrien. Zatímco u dlouhých polyenů lze předpokládat zlepšení výsledků při dalším rozšíření AS, odchylku u hexatrienu je nutné považovat za velmi obtížně odstranitelnou chybu. Nejhuře zde vycházejí metody OM2 a OM3, které poskytují správné pořadí pouze pro butadien, hexatrien, oktatetraen a dekapentaen.

metoda	$\sigma_{\text{exp}}^{A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u}$	$\sigma_{\text{exp}}^{\text{tot}}$	#správných pořadí
MNDO	1,18	0,58	0,27	9 ^a
MNDOC	0,21	0,05	0,10	8 ^{a,b}
OM1	0,34	0,28	0,16	9 ^b
OM2	0,51	0,26	0,18	4 ^c
OM3	0,72	0,06	0,18	4 ^c
AM1	0,46	0,13	0,16	9 ^a
PM3	0,35	0,08	0,13	9 ^a

Tabulka 2.13: Porovnání semiempirických metod při výpočtech spekter s volbou AS „hrubou silou“, data pochází z CAS pro AS tvořený $K = 5$ obsazenými a $V = 6$ virtuálními orbitaly. Rozdíly energií i střední kv. odchylky jsou uvedeny v eV. Odchylky od experimentu jsou spočteny na základě dat uvedených v tab. 2.2, započteny jsou vždy všechny molekuly od butadienu k tetradekaheptaenu pro uvedený stav A_g resp. B_u , případně oba dva při výpočtu $\sigma_{\text{exp}}^{\text{tot}}$. # správných pořadí uvádí počet molekul, kde je pořadí stavů A_g a B_u určeno správně. Poznámky:

^a pořadí stavů u hexatrienu vychází špatně,

^b pořadí stavů u polyenu s 22 uhlíky vychází špatně,

^c pořadí stavů vychází špatně u všech polyenů s délkou řetězce 12 uhlíků a více.

V této tabulce jsou dále uvedeny stř. kvadratické odchylky $\sigma_{\text{exp}}^{A_g}$, $\sigma_{\text{exp}}^{B_u}$ resp. $\sigma_{\text{exp}}^{\text{tot}}$ spočtené pro stavy A_g , B_u resp. oba dva, vždy středováno přes polyeny od čtyř do čtrnácti uhlíků. Na základě tohoto porovnání vychází nejlépe metoda MNDOC. Z metod, které lze vybrat na základě správného pořadí stavů, pak nejlépe vychází PM3, velmi těsně následována metodami OM1 a AM1.

2.3.2.2 Jemnější volba AS

Aplikace výsledků získaných v sekci 2.3.2.1 pro elektronovou dynamiku naráží na problém, že takto velký aktivní prostor není možné v dostupné implementaci s ohledem na množství spotřebované paměti pro elektronovou dynamiku použít. Z tab. 2.12 je také vidět, že snížení počtu obsazených orbitalů o jedna již vede na špatné pořadí exc. stavů pro molekuly delší než dvanáct uhlíků a tedy takovýto výpočet není možné považovat za relevantní pro tyto delší molekuly.

Navíc i pro FCI na AS s pěti obsazenými orbitaly je rozdíl energií prvních dvou excitovaných stavů pro delší molekuly velmi malý, menší než 0,1 eV, tyto stavy jsou tedy téměř degenerované. I z tohoto důvodu je tedy třeba se pomocí jemnější volby aktivnějšího prostoru pokusit o získání lepších výsledků za současného snížení výpočetní náročnosti.

Dvojnásobné excitace Prvním krokem pro redukci AS je omezení se pouze na jedno- a dvojnásobné excitace, přičemž tato drastická redukce AS je následována manuálním výběrem elektronových konfigurací, ze kterých jsou tyto

		CAS					CISD					
		#C	ΔE_{A_g}	ΔE_{B_u}	ΔE_{A_g}	ΔE_{B_u}	ΔE_{A_g}	ΔE_{B_u}	ΔE_{A_g}	ΔE_{B_u}		
a)		4	5,97	6,21	5,97	6,21	5,97	6,21	5,97	6,21		
		6	5,14	5,08	5,14	5,08	5,14	5,08	5,14	5,08		
		8	4,43	4,52	4,44	4,52	4,44	4,52	4,44	4,52		
		10	3,60	4,05	3,61	4,06	3,61	4,06	3,61	4,06		
		12	3,65	3,82	3,67	3,83	3,67	3,83	3,67	3,83		
		14	3,56	3,63	3,58	3,63	3,58	3,63	3,58	3,63		
		16	3,20	3,41	3,23	3,41	3,23	3,41	3,23	3,41		
		18	3,35	3,38	3,39	3,38	3,39	3,38	3,39	3,38		
		20	3,14	3,16	3,18	3,16	3,18	3,16	3,18	3,16		
		22	3,15	3,07	3,19	3,07	3,19	3,07	3,19	3,07		

		obsazené					virtuální					
sym. orb.		B _u	A _g	A _u	A _g	B _g	A _u	B _g	A _g	B _u	B _u	A _g
b)	počet el. v orb.	2	2	2	2	0	2	0	0	0	0	0
		2	2	2	1	2	1	0	0	0	0	0
		2	2	2	1	1	1	1	0	0	0	0
		2	2	2	2	0	1	1	0	0	0	0
		2	2	2	2	1	0	0	1	0	0	0
		2	2	2	2	1	1	0	0	0	0	0
		2	2	2	1	2	0	1	0	0	0	0

Tabulka 2.14: Porovnání výsledků CISD a CAS a elektronové konfigurace pro CISD. Všechny energie jsou uvedeny v eV. Energie mol. orbitalů roste zleva doprava.

dvojnásobné excitace prováděny. Postupným zkoušením bylo vybráno sedm takovýchto konfigurací uvedených v tab. 2.14, které byly použity jako základ pro CISD. K těmto el. konfiguracím bylo dále automaticky přidáno dalších deset konfigurací vzniklých excitacemi z těchto základních, jejichž CI koeficienty pro některý z exc. stavů dosáhly v prvním CISD výpočtu více než 0,85. Porovnání výsledků je uvedeno v tab. 2.14, odsud je vidět, že dopad na přesnost výsledků je minimální, typicky v řádu setin eV. Bohužel i takováto malá změna vede u delších polyenů ke změně pořadí stavů A_g a B_u . Tuto konfiguraci je nicméně možné použít pro elektronovou dynamiku.

CISD pouze na π orbitalech Další modifikace AS bylo možné dosáhnout jeho redukcí vyřazením orbitalů, které nemají π charakter. Dalším zpřesňováním metodou pokus–omyl bylo zjištěno, že pro tyto výpočty stačí uvažovat pouze tři el. konfigurace uvedené v tab. 2.15, tentokrát již bez následného automatického přidávání dalších konfigurací. (V případě větších aktivních prostorů byly tyto konfigurace doplněny „zleva“ energeticky nejvyššími plně obsazenými orbitály a „zprava“ energeticky nejnižšími prázdnými orbitály.

Vliv této redukce na výsledky při zachování stejné velikosti AS, tj. excitací z pěti obsazených do šesti virtuálních orbitalech je uveden v tab. 2.16, spolu

sym. orb.	obsazené					virtuální					
	B _u	A _g	A _u	A _g	B _g	A _u	B _g	A _g	B _u	B _u	A _g
#el.	2	2	2	2	0	2	0	0	0	0	0
	2	2	2	1	1	1	1	0	0	0	0
	2	2	2	2	0	1	1	0	0	0	0

Tabulka 2.15: Aktivní prostor pro výpočty spekter s korelací π orbitalů. Energie orbitalů roste zleva doprava.

s výsledky získanými další redukcí AS popsanou níže.

Z tab. 2.16 je vidět, že započtení pouze korelace π orbitalů sníží počet molekul, kde je správné pořadí stavů A_g a B_u. Dále lze pozorovat, že tímto způsobem došlo ke zvýšení přesnosti energie B_u stavu a snížení přesnosti stavu A_g, v obou případech až na jednotlivé výjimky. Principiální problém nastává u hexatrienu, kde započtení korelace pouze π orbitalů způsobilo záměnu pořadí spodních dvou excitovaných stavů.

Započtení korelace pouze π orbitalů umožňuje další zvětšování aktivního prostoru. Konkrétně varianta CISD na π orbitalech se třemi konfiguracemi uvedenými v tab. 2.15 umožňuje počítat spektra až pro excitace z K = 8 obsazených do V = 9 virtuálních orbitalů, přičemž elektronovou dynamiku je v této variantě možno pouštět pro AS určený K = 6 a V = 7. Porovnání výsledků tohoto výpočtu pro OM1 metodu je uvedeno v tab. 2.17.

Zde je opět vidět rostoucí přesnost výsledků se zvětšujícím se aktivním prostorem spolu s rostoucím počtem molekul se správným pořadím prvních dvou excitovaných stavů.

Další redukce AS, kdy je použita pouze jedna referenční konfigurace určená prvním řádkem v tab. 2.15 pak umožní výpočty el. dynamik pro AS určený K = 11 a V = 12, výpočty spekter byly zkoušeny až pro K = 12 a V = 13. Srovnání takto získaných spekter je uvedeno v tab. 2.18.

Použitím této konfigurace došlo k dosažení správného pořadí a dostatečně velkého energetického rozdílu mezi stavy B_u a A_g u všech molekul s výjimkou hexatrienu. Dále lze pozorovat postupně zvyšující se přesnost spočtených spekter. Tato přesnost sice nedosahuje přesnosti TDDFT metod, viz tab. 2.9, nicméně na rozdíl od nich je zde správné pořadí stavů. Další úpravy AS již nebyly v rámci této práce zkoušeny, lze však předpokládat, že dodatečným laděním referenčních stavů pro CISD excitace by bylo možné dosáhnout přesnějších výsledků.

V tab. 2.19 je uvedeno porovnání jednotlivých semiempirických metod s touto volbou AS pro největší AS, který je možné použít pro elektronovou dynamiku. Pořadí stavů A_g a B_u vychází pro všechny metody správně, s výjimkou hexatrienu. Hodnocení na základě středních odchylek pro polyeny s délkou do čtrnácti uhlíků jednoznačně preferuje metodu OM1.

Souhrn Hrubé porovnání tří výše uvedených přístupů k volbě AS je uvedeno v tab. 2.20 pro OM1 metodu. CAS výpočet je třeba považovat za nutný první krok pro následující jemnější volbu AS. I tak ale poskytuje velmi dobré výsledky,

#C	CISD		CISD, π orb.	
	ΔE_{A_g}	ΔE_{B_u}	ΔE_{A_g}	ΔE_{B_u}
4	5.97	6.21	6,10	6,22
6	5.14	5.08	4,79	5,26
8	4.44	4.52	4,03	4,62
10	3.61	4.06	3,30	4,05
12	3.67	3.83	3,33	3,73
14	3.58	3.63	3,37	3,54
16	3.23	3.41	3,12	3,28
18	3.39	3.38	3,36	3,29
20	3.18	3.16	3,15	3,08
22	3.19	3.07	3,20	3,02

#C	CISD			CISD, π orb.		
	$\Delta_{\text{exp}}^{A_g}$	$\Delta_{\text{exp}}^{B_u}$	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\Delta_{\text{exp}}^{A_g}$	$\Delta_{\text{exp}}^{B_u}$	$\Delta E_{B_u-A_g}$
4	0,24	0,68	0,24	0,57	0,49	0,12
6	0,21	-0,13	-0,06	-0,42	0,33	0,48
8	0,06	0,93	0,08	0,44	0,24	0,59
10	-0,37	0,96	0,44	0,20	0,07	0,75
12	0,02	1,10	0,15	0,60	0,08	0,40
14	0,12	1,17	0,06	0,91	0,08	0,17
16			0,18			0,16
18			-0,01			-0,08
20			-0,01			-0,07
22			-0,12			-0,18

Tabulka 2.16: Porovnání výsledků CISD s volbou AS „hrubou silou“ započtením pouze π orbitalů. Všechny energie jsou uvedeny v eV. Energie mol. orbitalů roste zleva doprava. Výsledky označené pouze CISD odpovídají tab. 2.14 a jsou zde uvedeny pro porovnání, označení CISD, π orb. odpovídá výpočtům s AS určeným tab. 2.15.

K	4		5		6	
	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$
4	0,18	0,33	0,16	0,33	0,11	0,31
6	0,55	0,30	0,55	0,30	0,54	0,29
8	0,65	0,23	0,65	0,23	0,65	0,22
10	0,57	0,15	0,81	0,08	0,81	0,07
12	0,21	0,40	0,45	0,27	0,65	0,21
14	0,04	0,54	0,21	0,44	0,40	0,33
16	0,03		0,20		0,33	
18	-0,22		-0,04		0,10	
20	-0,21		-0,04		0,10	
22	-0,31		-0,15		-0,02	

K	7		8		$\Delta E_{B_u-A_g}^{\text{exp}}$
	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	
4	0,11	0,29	0,10	0,25	0,20
6	0,53	0,29	0,52	0,29	-0,28
8	0,65	0,22	0,65	0,22	0,79
10	0,81	0,07	0,81	0,07	0,88
12	0,66	0,21	0,66	0,21	0,92
14	0,57	0,27	0,57	0,27	1,00
16	0,49		0,63		
18	0,20		0,34		
20	0,21		0,31		
22	0,09		0,19		

Tabulka 2.17: Přesnost CISD OM1 spekter v závislosti na velikosti AS se třemi referenčními stavy. Rozdíly energií i střední kv. odchylky jsou uvedeny v eV. Odchylky od experimentu jsou spočteny přes stavy A_g a B_u dané molekuly na základě dat uvedených v tab. 2.2. #C je počet uhlíků daného polyenu. Počet virtuálních orbitalů V je vždy o jedna větší, než K.

K	8		9		10	
	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$
4	0,27	0,34	0,30	0,33	0,40	0,31
6	0,15	0,16	0,16	0,16	0,17	0,16
8	0,38	0,32	0,38	0,32	0,39	0,31
10	0,55	0,21	0,55	0,20	0,56	0,20
12	0,41	0,38	0,41	0,38	0,42	0,38
14	0,34	0,47	0,35	0,47	0,35	0,47
16	0,46		0,46		0,47	
18	0,20		0,35		0,35	
20	0,17		0,36		0,51	
22	0,02		0,18		0,37	

K	11		12		$\Delta E_{B_u-A_g}^{\text{exp}}$
	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	$\Delta E_{B_u-A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$	
4	0,45	0,28	0,50	0,27	0,20
6	0,21	0,17	0,25	0,19	-0,28
8	0,39	0,30	0,40	0,29	0,79
10	0,56	0,20	0,56	0,19	0,88
12	0,42	0,38	0,42	0,37	0,92
14	0,35	0,46	0,36	0,46	1,00
16	0,47		0,48		
18	0,36		0,36		
20	0,51		0,52		
22	0,52		0,52		

Tabulka 2.18: Přesnost CISD OM1 spekter v závislosti na velikosti AS s jedním referenčním stavem. Rozdíly energií i střední kv. odchylky jsou uvedeny v eV. Odchylky od experimentu jsou spočteny přes stavy A_g a B_u dané molekuly na základě dat uvedených v tab. 2.2. #C je počet uhlíků daného polyenu. Počet virtuálních orbitalů V je vždy o jedna větší, než K.

metoda	$\sigma_{\text{exp}}^{A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u}$	$\sigma_{\text{exp}}^{\text{tot}}$
MNDO	1,08	0,17	0,23
MNDOC	0,36	0,02	0,13
OM1	0,32	0,07	0,13
OM2	0,37	0,08	0,14
OM3	0,35	0,08	0,13
AM1	0,62	0,06	0,17
PM3	0,56	0,07	0,16

Tabulka 2.19: Porovnání semiempirických metod při výpočtech spekter s korelací π orbitalů a jedním referenčním stavem. Data pochází z CISD výpočtu pro AS tvořený $K = 11$ obsazenými a $V = 12$ virtuálními orbitaly, referenční stav odpovídá prvnímu řádku v tab. 2.15. Rozdíly energií i střední kv. odchylky jsou uvedeny v eV. Odchylky od experimentu jsou spočteny na základě dat uvedených v tab. 2.2, započteny jsou vždy všechny molekuly od butadienu k tetradekaheptaenu pro uvedený stav A_g resp. B_u , případně oba dva při výpočtu $\sigma_{\text{exp}}^{\text{tot}}$.

zejména pro kratší molekuly.

Následné vyřazení orbitalů nemajících π charakter spolu s omezením se na CISD ze tří referenčních konfigurací výrazně zhoršilo přesnost dosažených výsledků, nicméně umožnilo spolehlivější výpočty pro delší molekuly. Poslední varianta CISD s jedním referenčním stavem díky výraznému zvětšení AS dosahuje dokonce lepší přesnosti a spolehlivosti i pro dlouhé polyeny.

Vyřazení orbitalů nemajících π charakter znehodnotilo výpočet hexatrienu, zde všechny semiempirické metody v obou variantách poskytují špatné pořadí stavů, viz tab. 2.17 a 2.18. V případě hexatrienu je však možné úspěšně použít CAS výpočet, neboť zde toto pořadí vychází správně a i odchylky od experimentu jsou malé, viz tab. 2.12.

V tab. 2.21 je uveden souhrn výsledků pro jednotlivé polyeny, spolu s orientačními časy výpočtu spekter.

volba AS	max K	$\sigma_{\text{exp}}^{A_g}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u}$	$\sigma_{\text{exp}}^{\text{tot}}$	#správných pořadí
„hrubou silou“, CAS	4	0,64	0,06	0,17	6 ^c
π orb., 3 ref. st., CISD	6	1,21	0,34	1,25	8 ^{a,b}
π orb., 1 ref. st., CISD	11	0,32	0,07	0,13	9 ^a

Tabulka 2.20: Porovnání OM1 spekter pro různé volby AS. max K značí maximální počet obsazených orbitalů, které je možné použít pro elektronovou dynamiku s daným AS. Rozdíly energií i střední kv. odchylky jsou uvedeny v eV. Odchylky od experimentu jsou spočteny na základě dat uvedených v tab. 2.2, započteny jsou vždy všechny molekuly od butadienu k tetradekaheptaenu pro uvedený stav A_g resp. B_u , případně oba dva při výpočtu $\sigma_{\text{exp}}^{\text{tot}}$. # správných pořadí uvádí počet molekul, kde je pořadí stavů A_g a B_u určeno správně. Poznámky:

^a pořadí stavů u hexatrienu vychází špatně,

^b pořadí stavů u polyenu s 22 uhlíky vychází špatně,

^c pořadí stavů u polyenu se 16 uhlíky a více vychází špatně.

	AS	#ref.	výp. čas	$\Delta_{\text{exp}}^{A_g}$	$\Delta_{\text{exp}}^{B_u}$	$\sigma_{\text{exp}}^{B_u, A_g}$
butadien	^a	1	0,27	-0,24	-0,50	0,28
hexatrien	^b	7	0,36	0,08	-0,17	0,09
oktatetraen	^a	1	0,19	-0,58	-0,18	0,30
dekapentaen	^a	1	0,31	-0,39	-0,06	0,20
dodekahexaen	^a	1	0,26	-0,72	-0,22	0,38
tetradekaheptaen	^a	1	0,31	-0,89	-0,25	0,46
hexadekaoktaen	^a	1	0,37			
oktadekanonaen	^a	1	0,43			
20	^a	1	0,55			
22	^a	1	0,56			

Tabulka 2.21: Souhrn semiempiricky získaných spekter, vše je spočteno metodou OM1. Odchylky jsou uvedeny v eV, výpočetní čas je uveden v s, jde o výpočet na tomtéž stroji s procesorem Intel[®] Core[™] i5-5200U CPU s frekvencí 2,20 GHz. Odchylky od experimentu jsou spočteny na základě dat uvedených v tab. 2.2. Varianty AS:

^a CISD, korelace π orbitalů, 1 referenční stav,

^b CAS, excitace ze 4 obsazených do 5 virtuálních orbitalů.

Kapitola 3

Výpočty dob života exc. stavů

Se získanou znalostí metodiky výpočtu elektronových excitačních spekter bylo možné přistoupit k výpočtům elektronové dynamiky pro získání dob života jednotlivých exc. stavů lineárních konjugovaných polyenů s délkou řetězce od dvou do dvaceti dvou uhlíků. S ohledem na odlišnosti spekter etylenu, hexatrienu a ostatních polyenů jsou tyto výpočty uváděny zvlášť, neboť etylen má vyšší symetrii než všechny ostatní molekuly; u hexatrienu je jiné pořadí prvních dvou excitovaných stavů. Obě dvě skutečnosti vedou na nutnost použít jiný aktivní prostor, viz kap. 2.

Moderní spektroskopické metody umožňují přímé měření dob života excitovaných stavů, souhrn známých dat je uveden v tab. 3.1. Nutno poznamenat, že dostupnost experimentálních dat není zdaleka ideální. Pro studované polyeny se podařilo nalézt doby života pouze pro butadien (Fuß a kol., 2001), hexatrien (Ohta a kol., 1998; Leopold a kol., 1984) a oktateetraen (Leopold a kol., 1984; Kohler a Terpougov, 1996). Doby života svítivého B_u stavu pro dekapentaen lze odhadnout pomocí změřené hodnoty pro dodekapentaen (Bouwman a kol., 1990), který je chemicky velmi podobný.

Střední doby života delších polyenů pak lze velmi hrubě odhadnout na základě chemicky příbuzných molekul. Například byly změřeny doby života difenylpolyenů se dvěma až čtrnácti uhlíky (Bachilo a kol., 1998). Jejich struktura je zobrazena na obr. 3.1. Porovnání s „čistými“ polyeny je přinejmenším problematické, neboť fenylové skupiny na okrajích difenylpolyenů jsou taktéž tvořeny systémem dvojných vazeb a tedy není zřejmé, jestli je vhodné tyto fenylové skupiny považovat za zanedbatelné s ohledem na simulace středních dob života. U kratších polyenů se příslušné doby života liší dokonce o tři řády, jak je vidět z tab. 3.1. Lze však očekávat, že s rostoucí délkou řetězce bude vliv fenylových skupin na vlastnosti polyenu klesat. I tak ale lze použít hodnoty naměřené pro difenylpolyeny maximálně pro řádové srovnání.

Spolehlivější, avšak stále pouze řádové, srovnání nejdelších polyenů lze provést na základě studia karotenoidů, které jsou naopak chemicky velmi podobné polyenům, neboť se u nich na společném konjugovaném řetězci dvojných vazeb zpravidla nenachází skupiny s dalšími dvojnými vazbami. Známý jsou například doby života prvních dvou stavů pro lutein (Miki a kol., 2016) a zeaxanthin (Billsten a kol., 2005), jejichž struktura je taktéž na obr. 3.1.

molekula	t_{A_g}	t_{B_u}	#C=C
butadien	18 ^b	44 ^b	2
hexatrien	295 ± 105 ^c	40 ^d	3
oktatetraen	340 ± 110 ^e	250 ^d	4
dodekapentaen		250 ^f	5
difenylpolyeny			
difenylbutadien	345 ps ^a		2
difenylhexatrien	5300 ps ^a		3
difenyloktatetraen	5100 ps ^a		4
difenyldekapentaen	770 ps ^a		5
difenylododekahexaen	180 ps ^a		6
difenyltetradekaheptaen	49 ps ^a		7
karotenoidy			
lutein	40 ± 10 ^h	35 ± 2 ^h	10
zeaxanthin	135 ^g	350 ^g	11

Tabulka 3.1: Experimentálně určené doby života excitovaných stavů polyenů a analogických molekul. Časy jsou uvedeny v fs, pokud není uvedeno jinak. #C=C značí počet dvojných vazeb v základním řetězci. Karotenoidy a difenylpolyeny jsou zde uvedeny pro řádové porovnání; konjugovaný systém dvojných vazeb je u nich stejný, jako u delších studovaných polyenů; pro tyto polyeny nejsou experimentálně zjištěné doby života dostupné. Zdroje:

^a (Bachilo a kol., 1998)

^b (Fuß a kol., 2001)

^c (Ohta a kol., 1998)

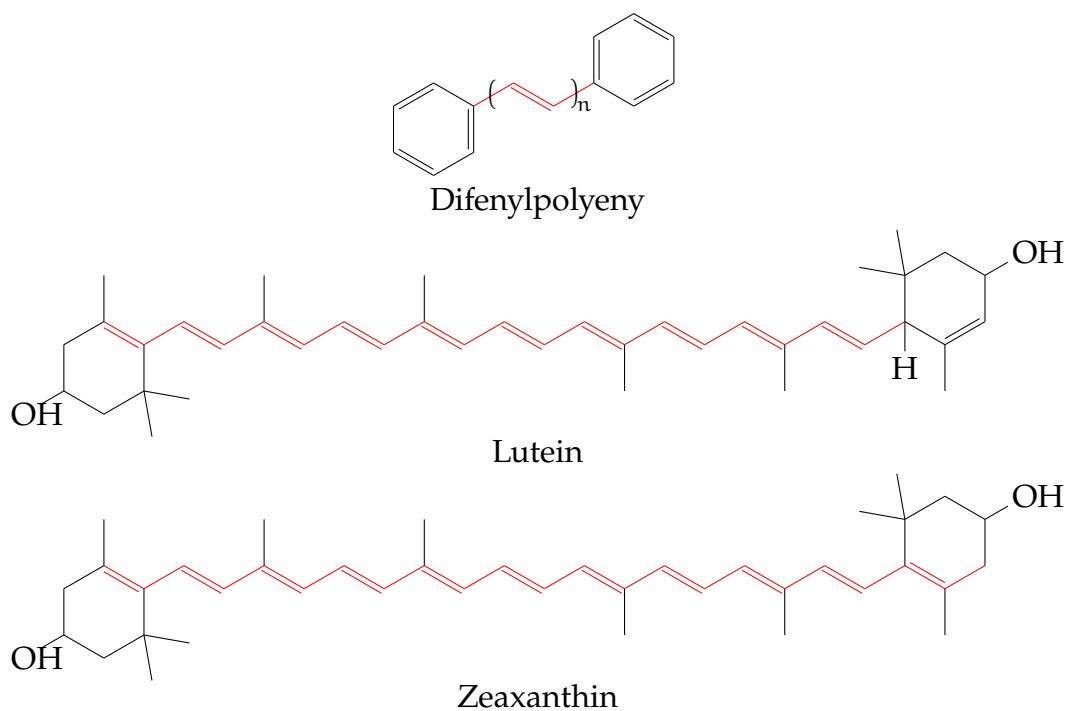
^d (Leopold a kol., 1984)

^e (Kohler a Terpougov, 1996)

^f (Bouwman a kol., 1990)

^g (Billsten a kol., 2005)

^h (Miki a kol., 2016)



Obrázek 3.1: Strukturální chemické vzorce difenylpolyenů a vybraných karotenoidů. Červeně je znázorněno konjugované jádro tvořené studovanými polyeny.

V případě etylenu známe střední dobu života prvních dvou exc. stavů, pro B_{3u} vychází 80 fs, pro stav B_{1u} pak 21 fs (Kosma a kol., 2008).

Při simulacích metodou elektronové dynamiky lze sledovat číslo CI stavu, ve kterém se aktuálně molekula nachází, viz sekce 1.4.2. Vzhledem k tomu, že jde o stochastický proces, je nutné spustit paralelně více běhů a z nich sledovat relativní zastoupení jednotlivých stavů, $n_i(t)$ v závislosti na čase. Pro následné získání středních dob života je nutné takto získaná data fitovat, v této práci jsou použity funkce tvaru

$$\begin{aligned} \tilde{n}_2(t) &= (1 - c_2) e^{-t/t_2} + c_2 \\ \tilde{n}_1(t) &= -\frac{(c_2 - 1) t_1 e^{-t/t_2}}{t_2 - t_1} - \frac{(c_1 t_1 t_2 + (1 - c_1 - c_2) t_1^2) e^{-t/t_1}}{t_1 (t_1 - t_2)} + c_1, \end{aligned} \quad (3.1)$$

t_i zde mají význam střední doby života i -tého stavu, c_i pak odpovídá „rovnovážnému“ zastoupení na konci simulace, které bylo nutné zahrnout s ohledem na konečnou délku simulací. Podrobnější popis včetně odvození tvaru těchto funkcí lze nalézt v příloze 1.

Při fitování byly nejprve fitovány parametry křivky $\tilde{n}_2(t)$ na získaných datech relativního zastoupení druhého exc. stavu. Tyto výsledky byly použity jako počáteční odhad pro následné fitování obou dvou parametrů na relativním zastoupení prvního exc. stavu $\tilde{n}_1(t)$. Tedy výsledné relaxační časy t_1 i t_2 byly získány fitováním na jedné křivce $\tilde{n}_1(t)$, pokud není řečeno jinak.

V některých případech vycházely z fitování metodou nejmenších čtverců odchylky menší než 1 fs. Autor práce považuje 1 fs za nejlepší možnou přesnost, jakou použité metody mohou poskytnout a tedy získané časy nejsou nikdy

uvedeny s přesností vyšší.

Pro výpočet byla vždy použita metoda OM1 s různými aktivními prostory, jejichž porovnání lze nalézt v kap. 2 a je stručně zmíněno v následujících oddílech. Pro každou níže popsanou simulaci variantu byla nejprve spuštěna OM1 molekulární dynamika o 4000 krocích délky 5 fs. Molekulární dynamika vždy vycházela z optimalizované geometrie použité pro výpočty spekter, rychlosti byly zvoleny náhodně tak, aby počáteční teplota byla 298 K. Z takto získané trajektorie byl následně náhodně vybrán vzorek sto až pěti set geometrií dané molekuly. Tento náhodně vybraný vzorek byl dále filtrován na základě pravděpodobnosti přechodu ze základního do druhého exc. stavu stochastickým kritériem popsaným v (Barbatti a kol., 2007). Pro každou geometrii byla následně spuštěna elektronová dynamika o 12000 krocích délky $5 \cdot 10^{-2}$ fs (celkem 600 fs)¹ Níže uvedený počet simulací pak odpovídá počtu elektronových dynamik, které dobehly až do konce.

V průběhu simulací se objevil problém s přehříváním systému v důsledku kumulace numerických chyb, jež vedl k pádu simulací. U krátkých polyenů bylo možné tento problém vyřešit zavedením omezeného VS termostatu (viz sekce 1.4.3.3), kdy byla sledována změna kinetické energie po přenásobení rychlostí příslušným faktorem; pokud tato změna dosáhla příliš vysoké hodnoty, pak byl faktor pro škálování rychlostí snížen na maximální možnou hodnotu, která nepřesahuje zadané maximum. Pro účely níže uvedených simulací byla změna kinetické energie omezena na 0,1 eV a škálování bylo prováděno pouze jednou za deset kroků. Tento přístup je nadále značen jako omezené VS a je stále považován za simulaci mikrokanonického souboru.

U delších molekul takto jednoduchý postup přestal fungovat. Problém se zachováním energie bylo zpočátku možné řešit pouze neustálým zvyšováním limitů omezeného VS, vedoucím až k jejich úplnému zrušení, tj. ke škálování rychlostí k cílové teplotě v každém časovém kroku. Takovýto postup zcela zjevně poskytuje simulace nezanedbatelně se lišící od mikrokanonického souboru, s ohledem na absenci jiných řešení jsme tento přístup však vyzkoušeli. V následujících tabulkách a textu je tento přístup označen zkratkou VS bez jakýchkoliv dodatků, případně pod označením „neomezený VS“ termostat.

Dále jsme do dostupné implementace programu MNDO přidali NVE a NVT korekce popsané v sekci 1.4.3.3 a obě dvě metody vyzkoušeli. NVE korekce zajistí simulaci v mikrokanonickém souboru; NVT korekce prostřednictvím Berendsenova termostatu jsme vyzkoušeli pro porovnání.

Poslední metodou použitou pro řešení tohoto problému bylo zavedení adaptabilní volby časového kroku, které nám bylo dostupné po obdržení novější verze programu MNDO od původních autorů. Adaptabilní volba časového kroku umožňuje v problematických oblastech zvolit jemnější časový krok a tím se zmíněným problémům vyhnout (Spörkel a Thiel, 2016).

¹S výjimkou polyenů o 20 a 22 uhlících, kde bylo nutné pro snížení výpočetní náročnosti trajektorii omezit na 10000 kroků resp. 500 fs.

	sim	exp
$t_1 (B_{3u})$	109	80
$t_2 (B_{1u})$	6	21
$c_1 (B_{3u})$	-0,02	
$c_2 (B_{1u})$	0,01	

Tabulka 3.2: Porovnání získaných dob života excitovaných stavů etylenu s experimentem. Časy jsou uvedeny v fs. Spočtené časy byly fitovány na vzorku 113 simulací elektronové dynamiky etylenu, OM1 metoda na AS z jednonásobných excitací ref. stavů uvedených v tab. 2.11. El. dynamika proběhla s omezeným VS termostatem. Exp. data jsou shodná s tab. 3.1. Odchylka získaná fitováním metodou nejmenších čtverců ve všech případech vyšla menší než je řád poslední platné číslice.

3.1 Etylen

V tab. 3.2 jsou uvedeny doby života prvních dvou excitovaných stavů. Pro výpočet byl zvolen aktivní prostor tvořený jednonásobnými excitacemi na třech referenčních stavech uvedených v tab. 2.11, neboť tato varianta jako jediná zkoumaná poskytla správné pořadí těchto exc. stavů. Získaná časová závislost rel. zastoupení exc. stavů spolu s fitovanými křivkami je na obr. P2.1.

Z výsledků v tab. 3.2 je patrná alespoň řádová shoda s experimentem. S ohledem na nízkou přesnost spočtených spekter etylenu (viz sekce 2.3.1) však shoda s experimentem předčila očekávání. Koeficienty „rovnovážného rel. zastoupení“ jednotlivých exc. stavů jsou blízké nule, nízkou zápornou hodnotu u c_1 lze považovat za numerickou nepřesnost. Blížkost koef. rovnovážného rel. zastoupení nule odpovídá rychlé relaxaci exc. stavů do stavu základního, což je konzistentní s relativně nízkými relaxačními časy.

3.2 Hexatrien

Doby života hexatrienu byly počítány pomocí OM1 CAS s excitacemi ze 4 obsazených do 5 virtuálních orbitalů. Výsledky jsou uvedeny v tab. 3.3. Graf závislosti relativních zastoupení exc. stavů je spolu s fitovanými závislostmi zanesen do obr. P2.3.

Z výsledků je patrná pouze výrazně horší řádová shoda s experimentem. Je poměrně zajímavé, že při záměně stavů B_u a A_g by došlo k výraznému zlepšení shody s experimentem. Jako vysvětlení se nabízí jednak nízká přesnost semiempirických metod a dále se nabízí i nejasná interpretace exp. dat; popis mechanismu relaxace v (Ohta a kol., 1998) naznačuje i možnost, že autoři považují A_g stav za energeticky nižší než stav B_u a tedy popisují dynamiku systému s opačným pořadím stavů.

	sim	exp
$t_1 (B_u)$	192	40
$t_2 (A_g)$	34	295
$c_1 (B_u)$	0,56	
$c_2 (A_g)$	0,00	

Tabulka 3.3: Porovnání získaných dob života excitovaných stavů hexatrienu s experimentem. Časy jsou uvedeny v fs. Spočtené časy byly fitovány na vzorku 95 simulací elektronové dynamiky hexatrienu, CAS OM1, excitace ze 4 obsazených do 5 virtuálních orbitalů. El. dynamika proběhla s omezeným VS termostatem. Exp. data jsou shodná s tab. 3.1. Odchylka získaná fitováním metodou nejmenších čtverců ve všech případech vyšla menší než je řád poslední platné číslice.

3.3 Butadien a delší polyeny

K butadienu, oktatetraenu a delším polyenům bylo možné přistupovat systematicky, neboť zde se již nevyskytují žádné anomálie v pořadí ani v symetrii prvních dvou exc. stavů.

Na butadienu a oktatetraenu bylo možné porovnat výsledné doby života při OM1 simulacích s CAS s excitacemi ze čtyř obsazených do pěti virtuálních orbitalů a CISD na prostoru π orbitalů, viz sekce 2.3.2. Porovnání je uvedeno v tab. 3.4. Pro butadien sice vychází v obou případech velmi dobře a v rámci určené odchylky stejně střední doba života stavu B_u , shoda stavu A_g s experimentem je však horší. Odchylku pro variantu CAS lze vysvětlit nedůvěryhodností získaného výsledku kvůli zápornému rovnovážnému relativnímu zastoupení tohoto stavu i nízkého počtu simulací, ze kterých byla data získána. V případě CISD varianty však lze vysokou odchylku od experimentu vysvětlit pouze nepřesností metody OM1.

Data získaná pro oktatetraen je nutné považovat za nedůvěryhodná, neboť rovnovážná relativní zastoupení vycházejí velmi záporná; navíc doby života druhého exc. stavu B_u jsou delší, než byla délka trajektorií. (880 ± 70) fs lze považovat na čas na hranici přesnosti pro simulace o délce 600 fs, v případě CISD pak dostáváme zcela nesmyslné hodnoty. S ohledem na to, že zastoupení A_g stavu je nutně závislé na relaxaci stavu B_u , která zjevně není popsána správně, je nutné za nedůvěryhodné považovat i doby života stavu A_g , a to i přesto, že v případě CAS dostáváme alespoň řádovou shodu s experimentem.

V tab. 3.4 lze dále pozorovat vliv VS termostatu na získané výsledky. Je poměrně překvapivé, že v případě butadienu je vliv na výsledné časy malý; zdá se, že jediným rozdílem je zvýšení rovnovážného relativního zastoupení A_g stavu.

Po získání AS popisujícího správně pořadí A_g a B_u exc. stavů až pro polyen s 22 uhlíky bylo možné rozšířit elektronovou dynamiku i na tyto delší polyeny. Jak již bylo zmíněno výše, v průběhu těchto simulací se vyskytly problémy se zachováním energie v důsledku numerických chyb, tyto problémy byly řešeny zavedením korekcí VS, NVT a NVE (viz sekce 1.4.3.3) a adaptabilní volbou

	AS termostat	CAS omezené VS	CISD, π orb., 3 ref. VS		exp
butadien	$t_1 (A_g)$	411 ± 6	245 ± 2	390 ± 10	18
	$t_2 (B_u)$	24	24	21	44
	$c_1 (A_g)$	-0,20	0,26	0,48	
	$c_2 (B_u)$	0,05	0,06	0,08	
	#sim	28	58		
oktatetraen	$t_1 (A_g)$	162 ± 2	72	$10^4 \pm 10^8$	340
	$t_2 (B_u)$	880 ± 70	$10^4 \pm 10^5$	$10^9 \pm 10^{16}$	250
	$c_1 (A_g)$	0,74	0,41	0 ± 10^8	
	$c_2 (B_u)$	-1,11	-16	$-2 \cdot 10^5$	
	#sim	19	62	90	

Tabulka 3.4: Porovnání získaných středních dob života butadienu a oktatetraenu. Všechny časy jsou uvedeny v fs. Experimentální data odpovídají tab. 3.1. #sim značí počet paralelních simulací, ze kterých byly získané časy fitovány.

časového kroku. V tab. 3.5 je uvedeno porovnání těchto přístupů na výpočtech středních dob života exc. stavů butadienu a oktatetraenu, v tab. 3.6 jsou uvedeny doby života exc. stavů delších polyenů.

Z tab. 3.5 a 3.6 je zřejmé, že jsme pro každou molekulu dostali několik, často vzájemně nekonzistentních, výsledků. Tyto výsledky je nutné protřídit. Pro vyřazení z důvodu nedůvěryhodnosti daného výsledku a ohodnocení důvěryhodnosti výsledků zbývajících byla použita následující kritéria:

- Parametry jsou fitovány na méně než 20 simulacích. V takovém případě lze získané hodnoty považovat přinejlepším za řádový odhad.
- Odchylka parametru vyjde řádově vyšší, než samotná hodnota.
- Koeficienty c_1 nebo c_2 výrazně vybočují z intervalu $[0,1]$, včetně zahrnutí určené odchylky. Jde o relativní zastoupení, hodnoty mimo tento interval tedy nedávají fyzikální smysl. Koeficienty přesahující tento interval pouze mírně lze akceptovat jako numerické chyby. Pokud je koeficient c_i označen za nedůvěryhodný, pak je nutné za nedůvěryhodný považovat i příslušný čas t_i .
- Časy t_1, t_2 vycházejí výrazně delší než několikanásobek simulované trajektorie, tj. 600 resp. 500 fs. U takovýchto hodnot by pro dostatečnou spolehlivost bylo třeba simulovat delší trajektorie; v rámci této práce to z časových důvodů nebylo možné. U molekul, kde lze na základě experimentu očekávat doby života stavů dlouhé několik desítek pikosekund a vyšší dokonce není s ohledem na současné výpočetní možnosti možné tyto trajektorie simulovat vůbec.
- Pokud je t_2 u některé varianty označen za nedůvěryhodný, pak není možné považovat t_1 získaný ze stejných simulací považovat za důvěryhodný, neboť jde o střední dobu života stavu vzniklého relaxací druhého excitovaného stavu, který zjevně není popsán korektně.

#C		VS	NVT	NVE	adapt. krok
4	$t_1 (A_g)$	43	$10^8 \pm 10^{12}$	212 ± 5	$10^7 \pm 10^9$
	$t_2 (B_u)$	247 ± 4	30	28	25
	$c_1 (A_g)$	0,70	$-10^5 \pm 10^8$	0,58	$-10^3 \pm 10^6$
	$c_2 (B_u)$	-0,29	0,10	0,17	0,00
	#sim		65	46	17
8	$t_1 (A_g)$	400 ± 400	840 ± 300	600 ± 400	800 ± 100
	$t_2 (B_u)$	260 ± 120	960 ± 250	500 ± 100	450 ± 280
	$c_1 (A_g)$	$0,55 \pm 0,15$	$0,49 \pm 0,12$	0,55	$0,4 \pm 0,5$
	$c_2 (B_u)$	-0,17	-0,72	-0,41	-0,23
	#sim		74	84	70

Tabulka 3.5: Porovnání různých metod pro zachování energie pro butadien a oktatetraen. Všechny časy jsou uvedeny v fs. Není-li uvedena odchylka, znamená to, že je menšího řádu než nejnižší platná číslice. Data pochází z OM1 el. dynamik s CISD excitacemi z 11 π orbitalů a jednoho ref. stavu, viz sekce 2.3.2.2.

- Pokud je t_1 u některé varianty označen za nedůvěryhodný, pak nelze za důvěryhodný považovat čas t_2 získaný společným fitováním na relativním obsazení prvního excitovaného stavu. Lze však provést nové fitování času t_2 čistě na relativním obsazení druhého exc. stavu a při splnění ostatních kritérií takto získaný čas t_2 za důvěryhodný považovat.
- Výpočty mají formálně probíhat v mikrokanonickém souboru; hodnoty získané při (neomezeném) VS nebo Berendsenově termostatu tedy nelze považovat za důvěryhodné a proto do finálního porovnání nebyly zařazeny. Jsou-li k dispozici důvěryhodné údaje z více variant metod zachování energie v mikrokanonickém souboru, pak má přednost ta varianta, u které byla data fitována na větším počtu paralelních simulací.
- Jsou-li k dispozici data z více typů AS pro danou molekulu, pak má přednost ta varianta, jejíž spektrum v kap. 2 vycházejí nejlépe.
- Existuje-li více srovnatelně důvěryhodných výsledků na základě předchozích kritérií výrazně se lišících určenou odchylkou, pak je upřednostněn výsledek s nejnižší odchylkou.
- Poslední kontrolou byla vizuální inspekce časových závislostí relativních zastoupení, speciálně konzistence kvalitativního pohledu na fitované křivky se simulovanými rel. zastoupeními exc. stavů a získanými parametry. Takto byl vyřazen pouze výpočet oktatetraenu s NVE korekcemi, viz obr. P2.10. Ostatní kvalitativně neodpovídající varianty byly odstraněny díky předchozím kritériím; to naznačuje správnost jejich volby.

Nejlepší získané doby života pro jednotlivé molekuly jsou uvedeny v tab. 3.7. Časovou závislost rel. zastoupení jednotlivých stavů pro zde uvedené výsledky lze nalézt v příloze 2, obr. P2.1–P2.14.

#C		VS	NVT	NVE	adapt. krok
8	t ₁ (A _g)	400±400	840±300	600±400	800±100
	t ₂ (B _u)	260±120	960±250	500±100	450±280
	c ₁ (A _g)	0,55±0,15	0,49±0,12	0,55	0,4±0,5
	c ₂ (B _u)	-0,17	-0,72	-0,41	-0,23
	#sim		74	84	70
10	t ₁ (A _g)	362±323	1500±2000	1000±1500	350±30
	t ₂ (B _u)	273±151	10 ⁴ ± 10 ⁵	400±130	10 ⁴ ± 10 ⁵
	c ₁ (A _g)	0,27±0,03	1±2	0,02	0,3±0,1
	c ₂ (B _u)	0,55	-6	0,53	-4,48
	#sim		63	77	81
12	t ₁ (A _g)	700±300	380±30	10 ⁶ ± 10 ⁸	290±8
	t ₂ (B _u)	10 ⁵ ± 10 ⁷	430±10	10 ⁹ ± 10 ¹⁵	1E04
	c ₁ (A _g)	0±6	0,01	0 ± 10 ⁷	0,2
	c ₂ (B _u)	-39	0,65	-6 · 10 ⁵	-5,5
	#sim		61	73	79
14	t ₁ (A _g)	487±93	230±10	630 ± 120	510±120
	t ₂ (B _u)	10 ⁴ ± 10 ⁶	10 ⁴ ± 10 ⁵	10 ⁵ ± 10 ⁹	3 · 10 ³ ± 10 ⁴
	c ₁ (A _g)	0±1	0,26±0,08	0 ± 10	0,17±0,07
	c ₂ (B _u)	-12	-5	-151	-0,27
	#sim		29	68	76
16	t ₁ (A _g)	469±109	10 ⁴ ± 10 ⁶	320	107
	t ₂ (B _u)	10 ⁴ ± 10 ⁶	10 ⁸ ± 10 ¹⁴	5 · 10 ³ ± 10 ⁴	10 ⁴ ± 10 ⁵
	c ₁ (A _g)	0,3±0,8	0 ± 10 ⁶	0,20±0,05	0,27±0,03
	c ₂ (B _u)	-7,13	-5 · 10 ⁴	-2,9	-9,64±0,02
	#sim		49	59	61
18	t ₁ (A _g)	10	4	10 ⁸ ± 10 ¹²	104
	t ₂ (B _u)	10	10 ⁸ ± 10 ¹⁸	1,6±0,2	15
	c ₁ (A _g)	0,12	0 ± 60	-10 ⁴ ± 10 ⁸	0,24
	c ₂ (B _u)	0,81	-8 · 10 ⁴	0,87	0,50
	#sim		17	46	12
20	t ₁ (A _g)	2	78	104±3	(1,3 ± 0,2) · 10 ¹⁴
	t ₂ (B _u)	270±90	13	370±8	81
	c ₁ (A _g)	0,22	0,18	0,08	(-1,0 ± 0,2) · 10 ⁹
	c ₂ (B _u)	0,48	0,67	0,60	0,63
	#sim		36	38	43
22	t ₁ (A _g)		0,7	480±200	440±60
	t ₂ (B _u)		90±80	350±50	10 ⁴ ± 10 ⁶
	c ₁ (A _g)		0,15	0,14±0,09	0,3±0,7
	c ₂ (B _u)		0,61	0,31	-17
	#sim		29	27	37

Tabulka 3.6: Porovnání různých metod pro zachování energie pro dlouhé polyeny. Všechny časy jsou uvedeny v fs. Není-li uvedena odchylka, znamená to, že je menšího řádu než nejnižší platná číslice. Data pochází z OM1 el. dynamik s CISD excitacemi z 11 π orbitalů a jednoho ref. stavu, viz sekce 2.3.2.2.

#C	#sim _{B_{3u}}	t _{B_{3u}}	t _{B_{3u}} ^{exp}	#sim _{B_{1u}}	t _{B_{1u}}	t _{B_{1u}} ^{exp}
2	113 ^{a, lim VS}	110±80	80 ^{eth}	113 ^{lim VS}	6	21 ^{eth}
	#sim _{A_g}	t _{A_g}	t _{A_g} ^{exp}	#sim _{B_u}	t _{B_u}	t _{B_u} ^{exp}
4	95 ^{b, NVE}	212±5	18 ^{pol}	46 ^{NVE}	28	44 ^{pol.}
6	95 ^{lim VS}	40	295 ± 105 ^{pol}	95 ^{lim VS}	34	192 ^{pol.}
8	84 ^{NVE}	560±410	340 ± 110 ^{pol}	70 ^{adapt}	373±2	250 ^{pol.}
10	∅		770 ps ^{difenyl}	81 ^{adapt,f}	467±3	250 ^{pol.}
12	∅		180 ps ^{difenyl}	79 ^{adapt,f}	408±2	
14	∅		49 ps ^{difenyl}	76 ^{adapt,f}	664±9	
16	∅			61 ^{adapt,f}	185±1	
18	∅				∅	
20	38 ^{NVE}	104±3	40 ± 10 ^{car}	43 ^{adapt,f}	46	35 ± 2 ^{car}
22	27 ^{NVE}	500±200	135 ^{car}	37 ^{adapt,f}	712±9	350 ^{car}

Tabulka 3.7: Výsledné doby života studovaných polyenů získané pomocí OM1 elektronové dynamiky. Všechny časy jsou uvedeny v ps, pokud není uvedeno jinak. Exp. data pochází z tab. 3.1 s výjimkou etylenu, viz poznámky níže. Není-li uvedena odchylka, pak je nižšího řádu, než poslední platná číslice. Pro všechny polyeny s výjimkou etylenu a hexatrienu byl výpočet proveden na CISD na π orbitalech s excitacemi z 11 obsazených stavů na jednom referenčním stavu, viz tab. 2.20.

Poznámky:

^a speciální případ AS pro etylen, viz sekce 2.3.1.

^b CAS ze čtyř obsazených do pěti virtuálních orbitalů, viz sekce 2.3.2.1.

^c vyřazeno na základě vizuální kontroly, viz příloha 2.

^f fitováno pouze na relativním obsazení druhého stavu.

^{lim VS} omezený VS termostat.

^{NVE} NVE korekce.

^{adapt} adaptabilní časový krok.

^{VS} neomezený VS termostat.

∅ v žádné z variant se nepodařilo získat důvěryhodný údaj.

^{eth} data změřená přímo pro etylen, viz (Kosma a kol., 2008).

^{pol} experimentálně určené časy jsou měřeny přímo na polyenech se stejným systémem konjugovaných vazeb, viz tab. 3.1.

^{difenyl} experimentálně určené časy jsou měřeny na difenylpolyenech se stejným systémem konjugovaných vazeb, viz tab. 3.1. Tato data lze považovat pouze za řádový odhad.

^{car} experimentálně určené časy jsou měřeny na karotenoidech se stejným systémem konjugovaných vazeb, viz tab. 3.1. Data je opět nutno považovat za řádový odhad.

U výsledků lze celkově pozorovat řádovou shodu, zejména u polyenů kratších, než je oktateetraen. Pokud bychom považovali experimentálně získané hodnoty pro difenylpolyeny za odpovídající polyenům, pak lze považovat nemožnost získat spolehlivě doby života temného A_g exc. stavu u polyenů délky 10 (dekapentaen) až 14 uhlíků (tetradekaheptaen) za souhlas s experimentem, neboť žádané hodnoty nejsou dosažitelné kvůli nízké délce trajektorií. Pokud by toto byla pravda, pak můžeme vyslovit předpoklad, že relaxační časy temného A_g stavu hexadekaoktaenu a oktadekanonaenu jsou také řádu desítek ps a více, neboť se nám ani v jedné variantě nepodařilo získat důvěryhodnou hodnotu, stejně jako v případě polyenů o délce 10 až 14 uhlíků.

Střední doby života polyenů s 20 a 22 uhlíky pak řádově odpovídají příslušným časům u karotenoidů se stejně dlouhými řetězci. Ačkoliv jde z chemického pohledu o velmi podobné molekuly, odlišnosti mezi nimi existují a je tedy nutné tuto řádovou shodu považovat za úspěšnou simulaci; přesnější porovnání není možné.

Pro další zvýšení důvěryhodnosti je žádoucí sjednotit a zvýšit počet el. dynamik, na kterých jsou střední doby života fitovány. Na základě množství vyřazených výsledků z tab. 3.6 i vizuální inspekce příslušných časových závislostí v příloze 2 lze doporučit, aby počet paralelně spouštěných trajektorií byl vyšší než sto. Pro tuto diplomovou práci nicméně nebylo časově možné toto dodatečné zvýšení počtu el. dynamik uskutečnit.

Závěr

V teoretické části byla stručně představena základní teorie kvantově chemických výpočtů od Schrödingerovy rovnice pro molekuly přes odvození Bornovy–Oppenheimerovy aproximace k odvození Hartreeho–Fockově metodě. Dále je zde představena semiempirická metoda MNDO jako aproximace HF řešení a OMx metody jako opravy této aproximace. Pro úplnost jsou zde popsány postHF metody využívané v následujících kapitolách pro výpočty spekter. Poté je představena elektronová dynamika spolu s množstvím implementačně důležitých detailů. Na závěr jsou představeny metody, kterými se dodatečně korigují numerické chyby, kvůli kterým se v simulacích nezachovává energie. Jednu z těchto metod (NVE korekce) spolu s implementačně podobným Berendsenovým termostatem jsme v rámci této práce přidali do dostupné implementace programu MNDO, pomocí které byly výpočty prováděny.

Výpočty spekter ab-initio a TDDFT metodami

Ve výsledkové části se nejprve zabýváme výpočty elektronových excitačních spekter lineárních konjugovaných polyenů se dvěma až dvaceti dvěma uhlíky. Na etyleny bylo porovnáno velké množství ab-initio a DFT metod s účelem najít dostatečně přesnou a efektivní metodu pro výpočty spekter delších polyenů. Pro etylen výborně vychází TDDFT metody CAM-B3LYP a ω B97XD, z ab-initio metod lze doporučit CIS a TDHF výpočty. U všech těchto metod je možné za použití relativně malé (2 ζ) báze dostat správné pořadí excitovaných stavů a střední kvadratickou odchylku od experimentu spočtenou přes prvních pět excitovaných stavů menší než 0,1 eV. Použití metody SAC-CI L1 s větší bazí (3 ζ) vede k ještě lepším výsledkům, avšak za neúnosně vysokých výpočetních nároků. Dále byla vyzkoušena metoda CAS, zde se však nepodařilo dosáhnout ani správného pořadí excitovaných stavů. Získané výsledky však alespoň naznačují směr, který by v případě CAS a navazujících MRCI výpočtů mohl vést k cíli. Pro ještě vyšší výpočetní náročnost, než má metoda SAC-CI L1, však CAS a MRCI výpočty pro delší polyeny doporučit nelze.

Při výpočtech spekter delších polyenů vybranými ab-initio a TDDFT metodami se nepodařilo replikovat správné pořadí prvních dvou exc. stavů, z tohoto důvodu byly tyto metody porovnávány pouze na základě energetické polohy nejvýraznějšího svítivého stavu se symetrií B_u . Metody CIS a TDHF, které velmi dobře popisují spektra etyleny, se u delších polyenů velmi zhoršily, odchylka od experimentálně změřené polohy B_u stavu se pohybuje v okolí 0,5 eV resp. 0,25 eV pro CIS resp. TDHF, zatímco TDDFT s funkcionaly CAM-B3LYP a ω B97XD dávají odchylky menší, než 0,1 eV, s výjimkou butadienu, kde jsou

tyto odchylky menší než 0,5 eV.

Celkově doporučujeme pro výpočty spekter TDDFT metody CAM-B3LYP a ω B97XD, ω B97XD dosahuje trochu větší přesnosti u etylenu i delších polyenů.

Výpočty spekter semiempirickými metodami

Při výpočtech spekter pomocí semiempirických metod je nejprve ukázáno, že OM1 metoda poskytuje mezi dostupnými metodami (MNDO, MNDOC, AM1, PM3, OM1, OM2 a OM3) nejpřesnější výsledky. Dále je velmi důkladně studována závislost přesnosti výsledků na použitém aktivním prostoru pro výpočty spekter a pro všechny molekuly jsou nalezeny aktivní prostory, které poskytují jednak správné pořadí prvních dvou exc. stavů a zároveň polohu těchto stavů popisují dostatečně přesně.

Spektra spočtená metodou OM1 ukazují, že pomocí semiempirických metod lze dosáhnout kvalitativně dokonce lepší výsledky, než poskytují ab-initio a TDDFT metody, neboť se podařilo dosáhnout správného pořadí prvních dvou exc. stavů u všech studovaných polyenů. Kvantitativní přesnost vyjádřená střední kvadratickou odchylkou od experimentu je srovnatelná se stejnou veličinou pro TDHF metodu, tedy dochází k mírnému zhoršení přesnosti. Pro použití při elektronové dynamice jde o dostatečnou přesnost.

Určení středních dob života excitovaných stavů polyenů

Poslední část výsledků je věnována použití elektronové dynamiky pro určení dob života prvních dvou excitovaných stavů studovaných polyenů. Zde je dosaženo řádové shody s experimentem pro etylen, hexatrien a oktetraen. Pro polyeny dlouhé 10 až 16 uhlíků se podařilo získat důvěryhodné časy života pouze u druhého excitovaného stavu se symetrií B_u . Nemožnost získat i doby života prvního exc. stavu se symetrií A_g u těchto polyenů může být způsobena tím, že jsou příliš vysoké pro dosažitelnou délku simulací, jak naznačují experimentální hodnoty naměřené u difenylpolyenů. Tyto exp. hodnoty však nelze považovat za dostatečně spolehlivé, neboť přítomnost benzenových jader na krajích polyenů může velmi výrazně ovlivnit celkové vlastnosti molekul. Pro získané doby života stavu B_u bohužel nejsou dostupná experimentální data k porovnání.

U posledních dvou polyenů o dvaceti resp. dvaceti dvou uhlících se podařilo dosáhnout řádové shody zjištěných dob života A_g a B_u stavů se stejnými hodnotami u chemicky podobných karotenoidů.

Při simulacích elektronové dynamiky bylo možné porovnat tři metody dodatečné korekce rychlostí jako nápravu nárůstu energie v důsledku numerických chyb. Bylo vyzkoušeno škálování rychlostí (VS), Berendsenův termostat a NVE korekce, viz sekce 1.4.3.3. Berendsenův termostat a NVE korekce jsme přidali do dostupné implementace el. dynamiky. Dále byla pro nápravu nárůstu energie vyzkoušena adaptivní volba časového kroku. Z těchto čtyř variant lze za spolehlivé považovat NVE korekce a adaptivní volbu časového kroku.

Celkový pohled na výsledky poskytuje velkou naději pro úspěšné zvládnutí simulací karotenoidů v budoucnu stejnou metodikou.

Seznam použité literatury

- BACHILO, S., SPANGLER, C. a GILLBRO, T. (1998). Excited state energies and internal conversion in diphenylpolyenes: from diphenylbutadiene to diphenyltetradecaheptaene. *Chemical Physics Letters*, **283**(3–4), 235 – 242. ISSN 0009-2614. doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01373-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01373-0). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261497013730>.
- BARBATTI, M., GRANUCCI, G., PERSICO, M., RUCKENBAUER, M., VAZDAR, M., ECKERT-MAKSIĆ, M. a LISCHKA, H. (2007). The on-the-fly surface-hopping program system newton-x: Application to ab initio simulation of the nonadiabatic photodynamics of benchmark systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **190**(2–3), 228 – 240. ISSN 1010-6030. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.12.008>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603006006368>. Theoretical Aspects of Photoinduced Processes in Complex Systems.
- BECKE, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098–3100. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- BECKE, A. D. (2014). Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, **140**(18), 18A301. doi: 10.1063/1.4869598. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4869598>.
- BERENDSEN, H. J. C., POSTMA, J. P. M., VAN GUNSTEREN, W. F., DiNOLA, A. a HAAK, J. R. (1984). Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, **81**(8), 3684–3690. doi: 10.1063/1.448118. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.448118>.
- BILLSTEN, H. H., PAN, J., SINHA, S., PASCHER, T., SUNDSTRÖM, V. a POLÍVKA, T. (2005). Excited-state processes in the carotenoid zeaxanthin after excess energy excitation. *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**(31), 6852–6859. doi: 10.1021/jp052227s. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp052227s>. PMID: 16834041.
- BORN, M. a OPPENHEIMER, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, **389**(20), 457–484. ISSN 1521-3889. doi: 10.1002/andp.19273892002. URL <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.

- BOUWMAN, W. G., JONES, A. C., PHILLIPS, D., THIBODEAU, P., FRIEL, C. a CHRISTENSEN, R. L. (1990). Fluorescence of gaseous tetraenes and pentaenes. *The Journal of Physical Chemistry*, **94**(19), 7429–7434. doi: 10.1021/j100382a022. URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100382a022>.
- BUSSI, G., DONADIO, D. a PARRINELLO, M. (2007). Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of Chemical Physics*, **126**(1), 014101. doi: 10.1063/1.2408420. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2408420>.
- CHAI, J.-D. a HEAD-GORDON, M. (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 6615–6620. doi: 10.1039/B810189B. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B810189B>.
- CLARK, T., CHANDRASEKHAR, J., SPITZNAGEL, G. W. a SCHLEYER, P. V. R. (1983). Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. iii. the 3-21+g basis set for first-row elements, li–f. *Journal of Computational Chemistry*, **4**(3), 294–301. ISSN 1096-987X. doi: 10.1002/jcc.540040303. URL <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540040303>.
- D'AMICO, K. L., MANOS, C. a CHRISTENSEN, R. L. (1980). Electronic energy levels in a homologous series of unsubstituted linear polyenes. *Journal of the American Chemical Society*, **102**(6), 1777–1782. doi: 10.1021/ja00526a003. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00526a003>.
- DEWAR, M. J. S. a THIEL, W. (1977). Ground states of molecules. 38. the mndo method. approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society*, **99**(15), 4899–4907. doi: 10.1021/ja00457a004. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00457a004>.
- DRAL, P. O., WU, X., SPÖRKELE, L., KOSLOWSKI, A., WEBER, W., STEIGER, R., SCHOLTEN, M. a THIEL, W. (2016). Semiempirical quantum-chemical orthogonalization-corrected methods: Theory, implementation, and parameters. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **12**(3), 1082–1096. doi: 10.1021/acs.jctc.5b01046. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01046>. PMID: 26771204.
- DREUW, A. a HEAD-GORDON, M. (2005). Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. *Chemical Reviews*, **105**(11), 4009–4037. doi: 10.1021/cr0505627. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr0505627>. PMID: 16277369.
- DUNNING JR., T. H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, **90**(2), 1007–1023. doi: 10.1063/1.456153. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.456153>.
- FABIANO, E., KEAL, T. a THIEL, W. (2008). Implementation of surface hopping molecular dynamics using semiempirical methods. *Chemical Physics*, **349**(1–3),

- 334–347. ISSN 0301-0104. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.01.044>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010408000785>. Electron Correlation and Molecular Dynamics for Excited States and Photochemistry.
- FIŠER, J. (1980). *Úvod do molekulové symetrie*. SNTL.
- FORESMAN, J. B., HEAD-GORDON, M., POPLE, J. A. a FRISCH, M. J. (1992). Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *The Journal of Physical Chemistry*, **96**(1), 135–149. doi: 10.1021/j100180a030. URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100180a030>.
- FUJII, T., KAMATA, A., SHIMIZU, M., ADACHI, Y. a MAEDA, S. (1985). Two-photon absorption study of 1,3,5-hexatriene by cars and csrs. *Chemical Physics Letters*, **115**(4), 369 – 372. ISSN 0009-2614. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85150-2](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(85)85150-2). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261485851502>.
- FUSS, W., SCHMID, W. a TRUSHIN, S. (2001). Ultrafast electronic relaxation of s-trans-butadiene. *Chemical Physics Letters*, **342**(1–2), 91 – 98. ISSN 0009-2614. doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00562-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00562-0). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261401005620>.
- GAUSSIAN INC. (2017). Density functional (dft) methods — gaussian.com. URL <http://gaussian.com/dft/>.
- GEDANKEN, A., KUEBLER, N. A. a ROBIN, M. B. (1982). An mpi search for the $\pi \rightarrow 3p$ rydberg states of ethylene. *The Journal of Chemical Physics*, **76**(1), 46–52. doi: 10.1063/1.442746. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.442746>.
- GEERTSEN, J., RITBY, M. a BARTLETT, R. J. (1989). The equation-of-motion coupled-cluster method: Excitation energies of be and co. *Chemical Physics Letters*, **164**(1), 57 – 62. ISSN 0009-2614. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)85202-9](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(89)85202-9). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261489852029>.
- HIRATA, S. a HEAD-GORDON, M. (1999). Time-dependent density functional theory within the tamm–dancoff approximation. *Chemical Physics Letters*, **314**(3–4), 291 – 299. ISSN 0009-2614. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01149-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01149-5). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261499011495>.
- KOHLER, B. E. a TERPOUGOV, V. (1996). Octatetraene m^1a_g states: Two-photon fluorescence excitation spectrum from 28 000 to 50 000 cm^{-1} . *The Journal of Chemical Physics*, **104**(23), 9297–9303. doi: 10.1063/1.471675. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.471675>.
- KOSLOWSKI, A., BECK, M. E. a THIEL, W. (2003). Implementation of a general multireference configuration interaction procedure with analytic gradients in a semiempirical context using the graphical unitary group approach. *Journal of Computational Chemistry*, **24**(6), 714.

ISSN 01928651. URL <http://search.ebscohost.com/login.aspx?authtype=shib&custid=s1240919&profile=eds>.

- KOSMA, K., TRUSHIN, S. A., FUSS, W. a SCHMID, W. E. (2008). Ultrafast dynamics and coherent oscillations in ethylene and ethylene-d4 excited at 162 nm. *The Journal of Physical Chemistry A*, **112**(33), 7514–7529. doi: 10.1021/jp803548c. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp803548c>. PMID: 18661929.
- KRAWCZYK, R. P., MALSCH, K., HOHLNEICHER, G., GILLEN, R. C. a DOMCKE, W. (2000). $1^1B_u - 2^1A_g$ conical intersection in trans-butadiene: ultrafast dynamics and optical spectra. *Chemical Physics Letters*, **320**, 535–541. doi: 10.1016/S0009-2614(00)00248-7.
- LEE, C., YANG, W. a PARR, R. G. (1988). Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, **37**, 785–789. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- LEOPOLD, D. G., PENDLEY, R. D., ROEBBER, J. L., HEMLEY, R. J. a VAIDA, V. (1984). Direct absorption spectroscopy of jet-cooled polyenes. ii. the $1^1b_u^+ \leftarrow 1^1a_g^-$ transitions of butadienes and hexatrienes. *The Journal of Chemical Physics*, **81**(10), 4218–4229. doi: 10.1063/1.447453. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.447453>.
- MCLEAN, A. D. a CHANDLER, G. S. (1980). Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. i. second row atoms, $z=11-18$. *The Journal of Chemical Physics*, **72**(10), 5639–5648. doi: 10.1063/1.438980. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.438980>.
- MIKI, T., BUCKUP, T., KRAUSE, M. S., SOUTHALL, J., COGDELL, R. J. a MOTZKUS, M. (2016). Vibronic coupling in the excited-states of carotenoids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 11443–11453. doi: 10.1039/C5CP07542D. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP07542D>.
- MULLIKEN, R. S. (1977). The excited states of ethylene. *The Journal of Chemical Physics*, **66**(6), 2448–2451. doi: 10.1063/1.434239. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.434239>.
- NAKATSUJI, H. (1979). Cluster expansion of the wavefunction. electron correlations in ground and excited states by sac (symmetry-adapted-cluster) and sac ci theories. *Chemical Physics Letters*, **67**(2), 329 – 333. ISSN 0009-2614. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(79\)85172-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(79)85172-6). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261479851726>.
- OHTA, K., NAITOH, Y., TOMINAGA, K., HIROTA, N. a YOSHIHARA, K. (1998). Femto-second transient absorption studies of trans- and cis-1,3,5-hexatriene in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, **102**(1), 35–44. doi: 10.1021/jp9725994. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp9725994>.

- PARR, R. a WEITAO, Y. (1994). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press. ISBN 9780195357738. URL <https://books.google.cz/books?id=mGOpScSIwU4C>.
- PETRONGOLO, C., BUENKER, R. J. a PEYERIMHOFF, S. D. (1982). Nonadiabatic treatment of the intensity distribution in the ν -n bands of ethylene. *The Journal of Chemical Physics*, **76**(7), 3655–3667. doi: 10.1063/1.443403. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.443403>.
- PHILLIPS, D. L., ZGIERSKI, M. Z. a MYERS, A. B. (1993). Resonance raman excitation profiles of 1,3-butadiene in vapor and solution phases. *The Journal of Physical Chemistry*, **97**(9), 1800–1809. doi: 10.1021/j100111a015. URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100111a015>.
- PŠENČÍK, J., MA, Y.-Z., ARELLANO, J. B., GARCIA-GIL, J., HOLZWARTH, A. R. a GILLBRO, T. (2002). Excitation energy transfer in chlorosomes of chlorobium phaeobacteroides strain cl1401: the role of carotenoids. *Photosynthesis Research*, **71**(1), 5–18. ISSN 1573-5079. doi: 10.1023/A:1014943312031. URL <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014943312031>.
- SCHIRMER, J. (1982). Beyond the random-phase approximation: A new approximation scheme for the polarization propagator. *Phys. Rev. A*, **26**, 2395–2416. doi: 10.1103/PhysRevA.26.2395. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.26.2395>.
- SERRANO-ANDRES, L., LINDH, R., ROOS, B. O. a MERCHAN, M. (1993). Theoretical study of the electronic spectrum of all-trans-1,3,5,7-octatetraene. *The Journal of Physical Chemistry*, **97**(37), 9360–9368. doi: 10.1021/j100139a018. URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100139a018>.
- SERRANO-ANDRÉS, L., MERCHÁN, M., NEBOT-GIL, I., LINDH, R. a ROOS, B. O. (1993). Towards an accurate molecular orbital theory for excited states: Ethene, butadiene, and hexatriene. *The Journal of Chemical Physics*, **98**(4), 3151–3162. doi: 10.1063/1.465071. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.465071>.
- SKÁLA, L. (1995). *Kvantová teorie molekul*. Karolinum. ISBN 80-7184-007-6.
- SKÁLA, L. (2005). *Úvod do kvantové mechaniky*. Academia. ISBN 80-200-1316-43.
- SNYDER, P. A., ATANASOVA, S. a HANSEN, R. W. C. (2004). Ethylene. experimental evidence for new assignments of electronic transitions in the $\pi \rightarrow \pi^*$ energy region. absorption and magnetic circular dichroism measurements with synchrotron radiation. *The Journal of Physical Chemistry A*, **108**(19), 4194–4201. doi: 10.1021/jp030837r. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp030837r>.
- SNYDER, R., ARVIDSON, E., FOOTE, C., HARRIGAN, L. a CHRISTENSEN, R. L. (1985). Electronic energy levels in long polyenes: S2 .fwdarw. s0 emission in all-trans-1,3,5,7,9,11,13-tetradecaheptaene. *Journal of the American Chemical Society*, **107**

- (14), 4117–4122. doi: 10.1021/ja00300a004. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00300a004>.
- SPÖRKEKEL, L. a THIEL, W. (2016). Adaptive time steps in trajectory surface hopping simulations. *The Journal of Chemical Physics*, **144**(19), 194108. doi: 10.1063/1.4948956. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4948956>.
- STARCKE, J. H., WORMIT, M., SCHIRMER, J. a DREUW, A. (2006). How much double excitation character do the lowest excited states of linear polyenes have? *Chemical Physics*, **329**(1–3), 39 – 49. ISSN 0301-0104. doi: <http://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.07.020>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010406004022>. Electron Correlation and Multimode Dynamics in Molecules(in honour of Lorenz S. Cederbaum).
- SWOPE, W. C., ANDERSEN, H. C., BERENS, P. H. a WILSON, K. R. (1982). A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, **76**(1), 637–649. doi: 10.1063/1.442716. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.442716>.
- SZABO, A. a OSTLUND, N. (1989). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications. ISBN 9780486691862.
- TULLY, J. C. a PRESTON, R. K. (1971). Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: The reaction of h^+ with d_2 . *The Journal of Chemical Physics*, **55**(2), 562–572. doi: 10.1063/1.1675788. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1675788>.
- VACÍK, J. (1986). *Obečná chemie*. SPN.
- VYDROV, O. A. a SCUSERIA, G. E. (2006). Assessment of a long-range corrected hybrid functional. *The Journal of Chemical Physics*, **125**(23), 234109. doi: 10.1063/1.2409292. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2409292>.
- VÁCHA, F., PŠENČÍK, J., KUTY, M., DURCHAN, M. a SIFFEL, P. (2005). Evidence for localisation of accumulated chlorophyll cation on the d1-accessory chlorophyll in the reaction centre of photosystem ii. *Photosynthesis Research*, **84**(1), 297–302. ISSN 1573-5079. doi: 10.1007/s11120-004-6817-2. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11120-004-6817-2>.
- WEBER, W. a THIEL, W. (2000). Orthogonalization corrections for semiempirical methods. *Theoretical Chemistry Accounts*, **103**(6), 495–506. ISSN 1432-2234. doi: 10.1007/s002149900083. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s002149900083>.
- WILLIAMS, B. A. a COOL, T. A. (1991). Two-photon spectroscopy of rydberg states of jet-cooled c_2h_4 and c_2d_4 . *The Journal of Chemical Physics*, **94**(10), 6358–6366. doi: 10.1063/1.460314. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.460314>.

YANAI, T., TEW, D. P. a HANDY, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). *Chemical Physics Letters*, **393**(1–3), 51–57. ISSN 0009-2614. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261404008620>.

ZOLOTOV, O. A. a ZALIZNIAK, V. E. (2013). Accurate energy conservation in molecular dynamics simulation. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **4**(5), 657–669.

Seznam obrázků

1.1	Značení souřadnic	5
1.2	Energetické hladiny spinorbitalů pro základní stav.	12
3.1	Strukturní chemické vzorce difenylpolyenů a vybraných karotenoidů.	61
P1.1	Příklad fitované závislosti s jednodušším funkčním vyjádřením.	88
P1.2	Porovnání obou funkčních závislostí pro fitování.	89
P1.3	Porovnání obou funkčních závislostí na butadienu v NVE variantě.	90
P2.1	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů etylenu.	92
P2.2	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů butadienu.	92
P2.3	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů hexatrienu.	93
P2.4	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů oktateetraenu, NVE korekce.	93
P2.5	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů oktateetraenu s adaptabilní volbou čas. kroku.	94
P2.6	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů dekapentaenu.	94
P2.7	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů dodekahexaenu.	95
P2.8	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů tetradekaheptaenu.	95
P2.9	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů hexadekaoktaenu.	96
P2.10	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů oktadekanonaenu, NVE korekce.	96
P2.11	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů polyenu s 20 uhlíky, NVE korekce.	97
P2.12	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů polyenu s 20 uhlíky, adapt. čas. krok.	97
P2.13	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů polyenu s 22 uhlíky, NVE korekce.	98
P2.14	Časový průběh rel. zastoupení exc. stavů polyenu s 22 uhlíky, adapt. čas. krok.	98

Seznam tabulek

2.1	Souhrn známých experimentálních a spočtených energií nej- nižších excitovaných stavů etylenu.	38
2.2	Experimentálně určené energie prvních dvou excitovaných stavů polyenů se dvěma až čtrnácti uhlíky.	39
2.3	Typická závislost spekter v závislosti na bázi pro první dva sví- tivé stavy etylenu.	40
2.4	Průměrné kvadratické odchylky od experimentálních dat ab- initio a TDDFT metod pro různé báze.	41
2.5	Energie jednotlivých excitovaných stavů etylenu.	41
2.6	Porovnání výpočetních metod na spektru etylenu.	42
2.7	Varianty aktivního prostoru pro CAS výpočty etylenu.	44
2.8	Porovnání výsledků CAS pro výpočty etylenu.	45
2.9	Energie a odchylky B_{3u} stavů spočtené pomocí TDDFT metod CAM-B3LYP, B97XD a CIS.	46
2.10	El. spektrum etylenu spočtené pomocí OM1 metody na různých AS.	48
2.11	Aktivní prostor pro výpočet spektra etylenu.	48
2.12	Přesnost CAS OM1 spekter v závislosti na velikosti AS voleného „hrubou silou“.	49
2.13	Porovnání semiempirických metod při výpočtech spekter s vol- bou AS „hrubou silou“.	50
2.14	Porovnání výsledků CISD a CAS a elektronové konfigurace pro CISD.	51
2.15	Aktivní prostor pro výpočty spekter s korelací orbitalů.	52
2.16	Porovnání výsledků CISD s volbou AS „hrubou silou“ započte- ním pouze π orbitalů.	53
2.17	Přesnost CISD OM1 spekter v závislosti na velikosti AS, 3 ref. stavy.	54
2.18	Přesnost CISD OM1 spekter v závislosti na velikosti AS, 1 ref. stav.	55
2.19	Porovnání semiempirických metod při výpočtech spekter s ko- relací π orbitalů a 1 ref. stavem.	56
2.20	Porovnání OM1 spekter pro různé volby AS.	57
2.21	Souhrn semiempiricky získaných spekter.	57
3.1	Experimentálně určené doby života excitovaných stavů.	60
3.2	Porovnání získaných dob života exc. stavů etylenu s experimentem.	63

3.3	Porovnání získaných dob života exc. stavů hexatrienu s experimentem.	64
3.4	Porovnání získaných středních dob života butadienu a oktate- tenu.	65
3.5	Porovnání různých metod pro zachování energie pro butadien a oktate- tenu.	66
3.6	Porovnání různých metod pro zachování energie pro dlouhé polyeny.	67
3.7	Výsledné doby života studovaných polyenů získané pomocí OM1 elektronové dynamiky.	68

Seznam použitých zkratek

ADC2 „Algebraic diagrammatic construction“

AO atomový orbital

AS aktivní prostor

B3LYP Beckeho tříparametrový a Leeho–Yangův–Parrův funkcionál

CAM-B3LYP „Coulomb–attenuating method“ B3LYP funkcionál, volně přeloženo jako B3LYP funkcionál s tlumením Coulombické interakce

CAS kompletní aktivní prostor

CASPT2 „complete active space, perturbation theory of 2nd order“, neboli metoda kompletního aktivního prostoru s poruchovou metodou druhého řádu

CASSCF viz CAS

CCD metoda vázaných klastrů; rozvoj pomocí dvojnásobných excitací

CC metoda vázaných klastrů

CID metoda se započtením pouze dvojnásobných excitací

CI metoda konfigurační interakce

CIS CI metoda se započtením jednonásobných excitací

CISD CI metoda se započtením jedno- a dvojnásobných excitací

CIS(D) CI metoda se započtením jednonásobných excitací a dodatečných korekcí pro excitace dvojnásobné

CISDTQ CI metoda se započtením jedno- až čtyřnásobných excitací

DFT metody hustotního funkcionálu

ECP „electron core potential“

EOMCCSD „Equation of motion“ CCSD, výpočet spekter pomocí pohybové rovnice a CCSD metody

GUGA-CI „graphical unitary group approach“

HF Hartree–Fockova metoda

LC- ω PBE Perdewův–Burkeho–Ernzerhofův funkcional s dalekodosahovými korekcemi

MD molekulární dynamika

MNDO „modified neglect of diatomic differential overlap“

MRCI multireferenční CI metoda

NVE mikrokanonický soubor; v této práci používáno též pro označení korekcí rychlostí vedoucích k zachování rychlostí

NVT kanonický soubor; v této práci používáno též pro označení Berendsenova termostatu

ω B57XD Headův–Gordonův funkcional

PI penetrační integrál

postHF metody založené na řešení HF metody

RHF „Restricted“ Hartree–Fockova metoda, HF pro systémy se sudým počtem elektronů

SAC-CI symetricky adaptované klastry, CI metoda

SAC-CI L1 symetricky adaptované klastry, CI metoda, úroveň přesnosti 1

SAC-CI L2 symetricky adaptované klastry, CI metoda, úroveň přesnosti 2

SAC-CI L2 symetricky adaptované klastry, CI metoda, úroveň přesnosti 3

STO „Slater type orbitals“, orbitaly Slaterova typu

TDADFT Tammova–Dancoffova aproximace TDDFT

TDA viz TDADFT

TDDFT časově závislá DFT metoda

TDHF TDDFT formalismus aplikovaný na HF metodu

TD viz TDDFT

VS „velocity scaling“, škálování rychlostí

Příloha 1. Odvození fitovaných funkcí

Pro získání středních dob života z elektronové dynamiky je nutné fitovat data ze simulací funkčními závislostmi obsahujícími střední doby života. V této příloze jsou odvozeny dva typy funkcí, které tento jev popisují.

Elektronová dynamika byla v rámci této práce spouštěna pro tři energetické hladiny: základní, první a druhou excitovanou. Označme je po řadě 0, 1 a 2. Pro následující odvození předpokládáme, že systém je na začátku ve druhém excitovaném stavu a že deexcitace probíhají pouze mezi sousedními hladinami, tedy nikoliv z druhého excitovaného do základního stavu. Analogicky jako u rozpadového zákona pak střední obsazení $n_i(t)$ stavu i musí splňovat tuto soustavu obyčejných diferenciálních rovnic:

$$\begin{aligned}\dot{n}_2(t) &= -\frac{1}{t_2}n_2(t) & n_2(0) &= 1 \\ \dot{n}_1(t) &= -\dot{n}_2(t) - \frac{1}{t_1}n_1(t) & n_1(0) &= 0 \\ \dot{n}_0(t) &= -\dot{n}_1(t). & n_0(0) &= 0.\end{aligned}$$

Rovnice pro n_0 neposkytuje novou informaci; lze ji tedy vynechat.

Řešení soustavy lze provést pomocí Laplaceovy transformace, výsledkem je:

$$\begin{aligned}n_2(t) &= e^{-t/t_2} \\ n_1(t) &= \frac{t_1}{t_2 - t_1} (e^{-t/t_2} - e^{t/t_1}).\end{aligned}$$

Parametry t_1, t_2 lze jednoduše získat fitováním metodou nejmenších čtverců na střední obsazení příslušného stavu získaného ze simulací. Porovnání získané teoretické závislosti s daty ze simulací je na obr. P1.1.

V obr. P1.1 odsud je vidět, že ačkoliv takto získané závislosti zachycují jisté vlastnosti získaných dat, o ideálním popisu rozhodně hovořit nelze. Také zde lze pozorovat, že jednotlivé excitované stavy relaxují k jisté rovnovážné hodnotě, nikoliv k nule, jak předpokládá předchozí model. Tuto skutečnost můžeme vyjádřit pro druhý excitovaný stav následovně:

$$\tilde{n}_2(t) = (1 - c_2) e^{-t/t_2} + c_2,$$

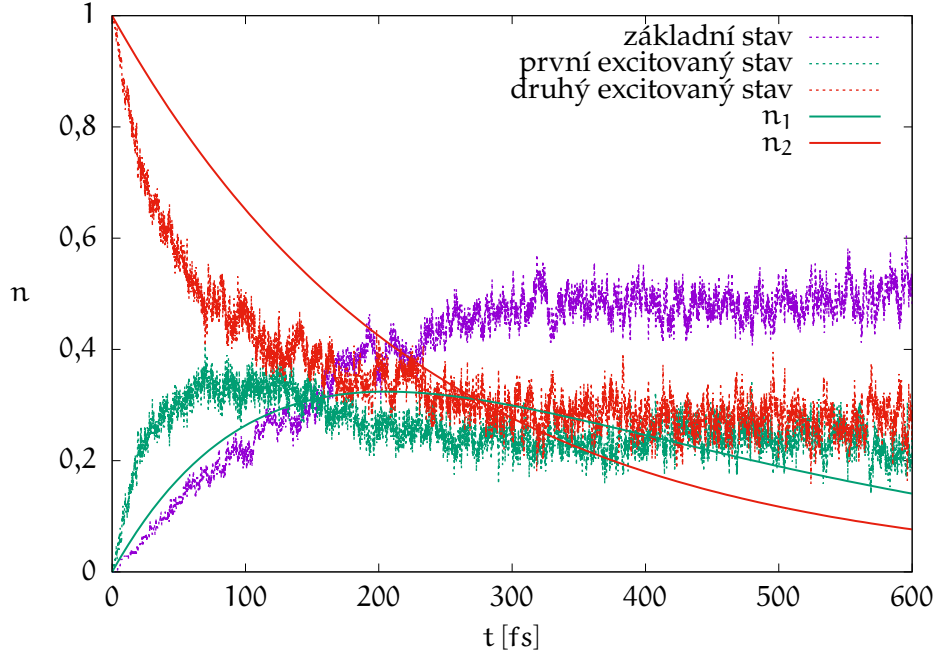
přičemž c_2 má význam cílové rovnovážné hodnoty. Koeficient $(1 - c_2)$ je před exponenciálou kvůli splnění počáteční podmínky.

Pro získání konzistentní funkce pro popis prvního excitovaného stavu \tilde{n}_1 je nutné přejít zpět k diferenciálním rovnicím. Pro časovou derivaci \tilde{n}_2 platí:

$$\dot{\tilde{n}}_2(t) = \frac{1 - c_2}{t_2} e^{-t/t_2} = -\frac{\tilde{n}_2(t)}{t_2} + \frac{c_2}{t_2}$$

a tedy \tilde{n}_2 splňuje diferenciální rovnici

$$\dot{\tilde{n}}_2(t) = -\frac{\tilde{n}_2(t)}{t_2} + \frac{c_2}{t_2}.$$



Obrázek P1.1: Příklad fitované závislosti s jednodušším funkčním vyjádřením.

Porovnáním s předchozím modelem vidíme, že rovnovážné obsazení je v obyčejných diferenciálních rovnicích popsáno přičtením c_2/t_2 k časové derivaci. Díky linearitě toto můžeme přímo aplikovat i na funkci popisující první excitovaný stav a tedy dostaneme soustavu rovnic

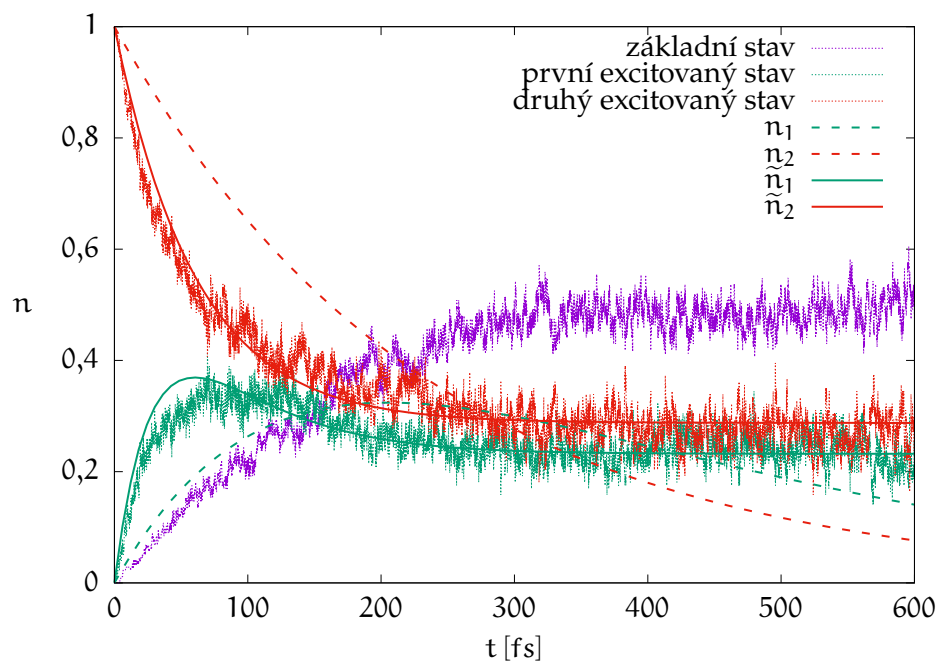
$$\begin{aligned} \dot{\tilde{n}}_2(t) &= -\frac{1}{t_2}n_2(t) + \frac{c_2}{t_2} & \tilde{n}_2(0) &= 1 \\ \dot{\tilde{n}}_1(t) &= -\dot{\tilde{n}}_2(t) - \frac{1}{t_1}n_1(t) + \frac{c_1}{t_1} & \tilde{n}_1(0) &= 0. \end{aligned}$$

Tu lze opět vyřešit pomocí Laplaceovy transformace, odkud získáme tvar (3.1), neboli

$$\begin{aligned} \tilde{n}_2(t) &= (1 - c_2) e^{-t/t_2} + c_2 \\ \tilde{n}_1(t) &= -\frac{(c_2 - 1) t_1 e^{-t/t_2}}{t_2 - t_1} - \frac{(c_1 t_1 t_2 + (1 - c_1 - c_2) t_1^2) e^{-t/t_1}}{t_1 (t_1 - t_2)} + c_1. \end{aligned}$$

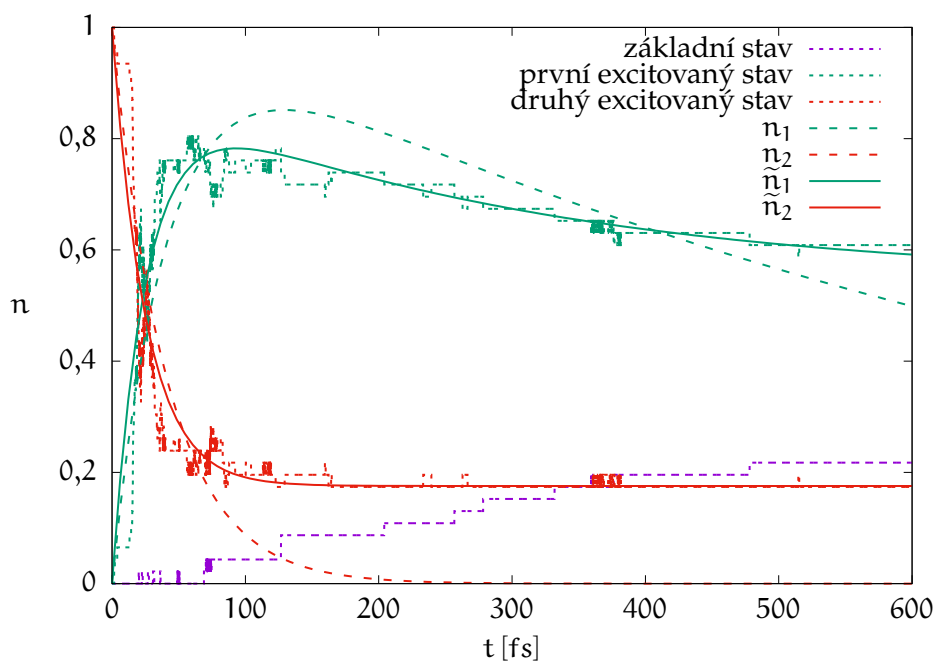
Parametry t_i a c_i získáme fitováním metodou nejmenších čtverců.

Z obr. P1.2 vidíme, že tato funkční závislost popisuje získaná data mnohem lépe. Tato data byla získána při simulacích etylenu s jiným aktivním prostorem, než jaký byl nakonec použit pro určení středních dob života. Ze simulací, které se dostaly do finálních výsledků v tab 3.7 lze zmínit například simulace elektronové dynamiky butadienu v NVE variantě. Příslušná časová závislost relativních zastoupení je uvedena na obr. P1.3. Fitování pomocí původních funkcí $n_i(t)$ poskytuje doby života $t_1 = 800$ fs a $t_2 = 41$ fs, zatímco fitování pomocí zde odvozených závislostí $\tilde{n}_i(t)$ poskytne $t_1 = 211$ fs resp. $t_2 = 28$ fs. I zde je čistě na základě kvalitativního pohledu na získané závislosti nutné upřednostnit námi odvozenou variantu $\tilde{n}_i(t)$.



Obrázek P1.2: Porovnání obou funkčních závislostí pro fitování.

Pro úplnost zbývá dodat, že u ostatních výpočtů elektronové dynamiky je situace podobná, funkce dané vztahem (3.1) postihují získaná data mnohem lépe.



Obrázek P1.3: Porovnání obou funkčních závislostí na butadienu v NVE variantě.

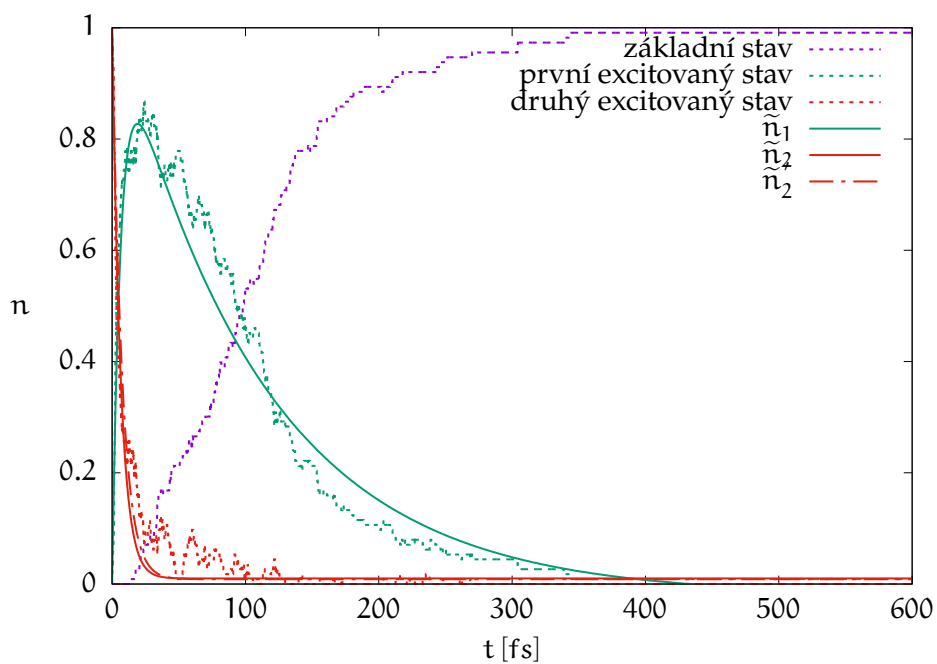
Příloha 2. Charakteristiky elektronových dynamik

V této příloze je uveden souhrn časových závislostí elektronových dynamik splňujících kritéria výběru v sekci 3.3, jsou zde uvedeny grafy odpovídající hodnotám v tab. 3.7.

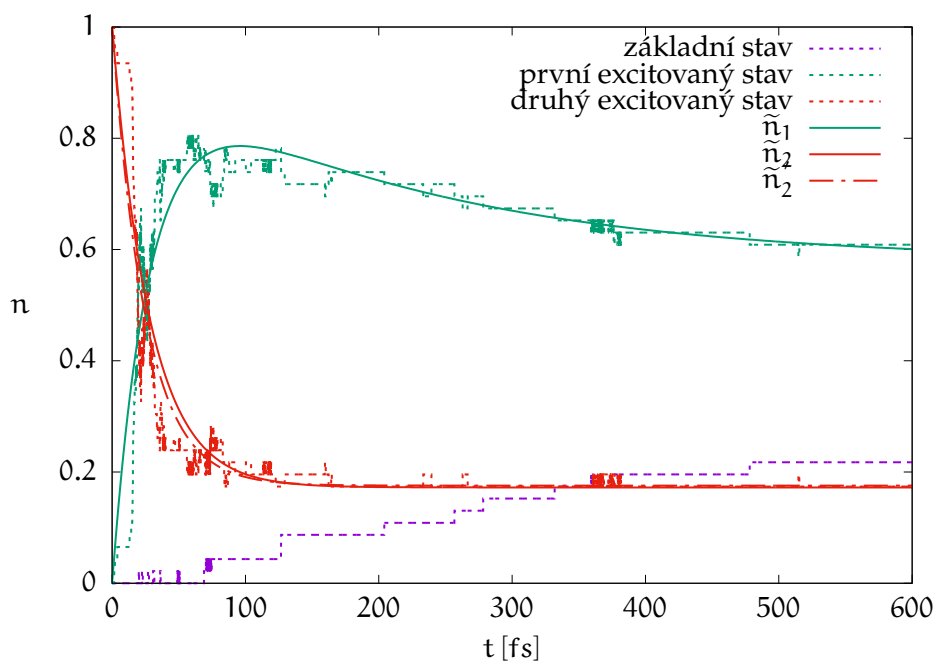
Jelikož se v tab. 3.7 vyskytují dva typy fitování funkcí (3.1), jsou různě fitované funkce uvedeny i v zde uvedených grafech. Prvním přístupem je fitování parametrů t_2 , c_2 na relativním zastoupení druhého stavu získaném ze simulací, přičemž tyto parametry byly použity jako počáteční odhad pro následné fitování parametrů t_1 , c_1 , t_2 a c_2 . Této variantě odpovídají plné křivky v obr. P2.1–P2.14.

V případech, kdy byly parametry odpovídající prvnímu excitovanému stavu označeny za nedůvěryhodné, bylo nutné parametry t_2 a c_2 fitovat pouze na relativním zastoupení druhého exc. stavu. Závislosti získané tímto způsobem jsou na obr. P2.1–P2.14 značeny čerchovaně.

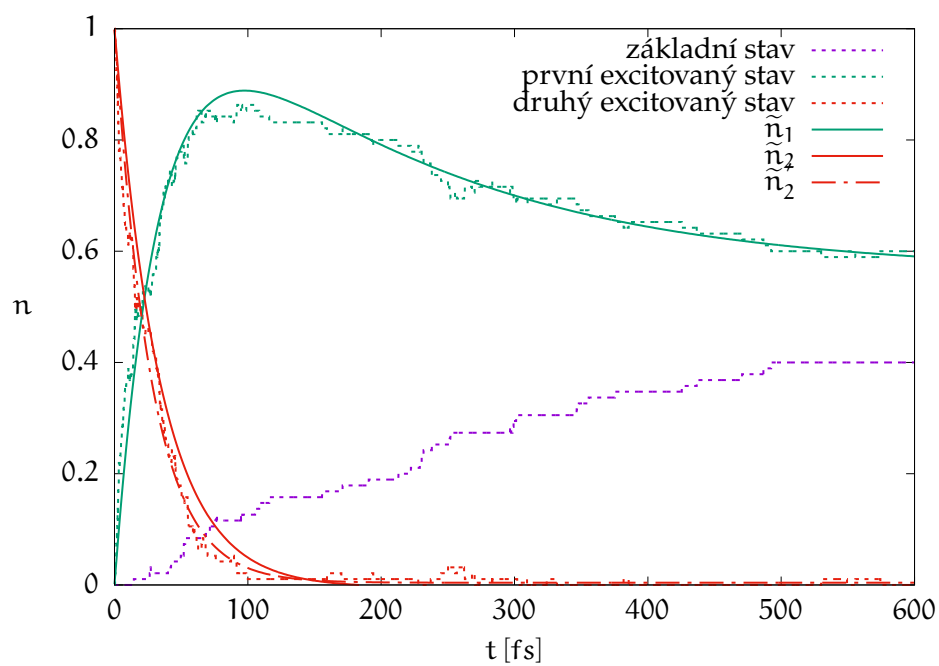
Tečkovaně jsou ve všech grafech zanesena data získaná ze simulací.



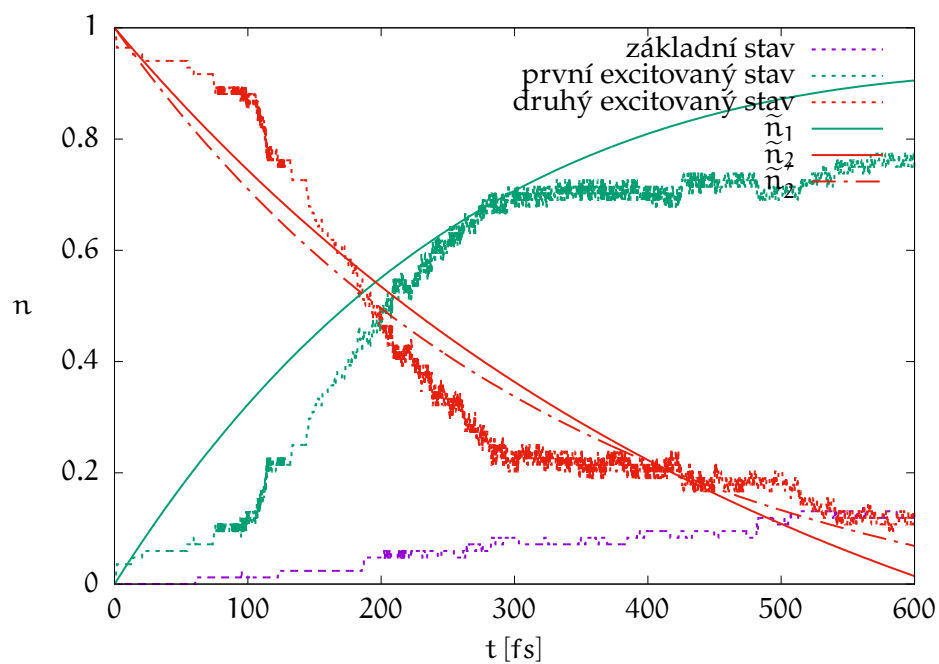
Obrázek P2.1: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů etylenu.



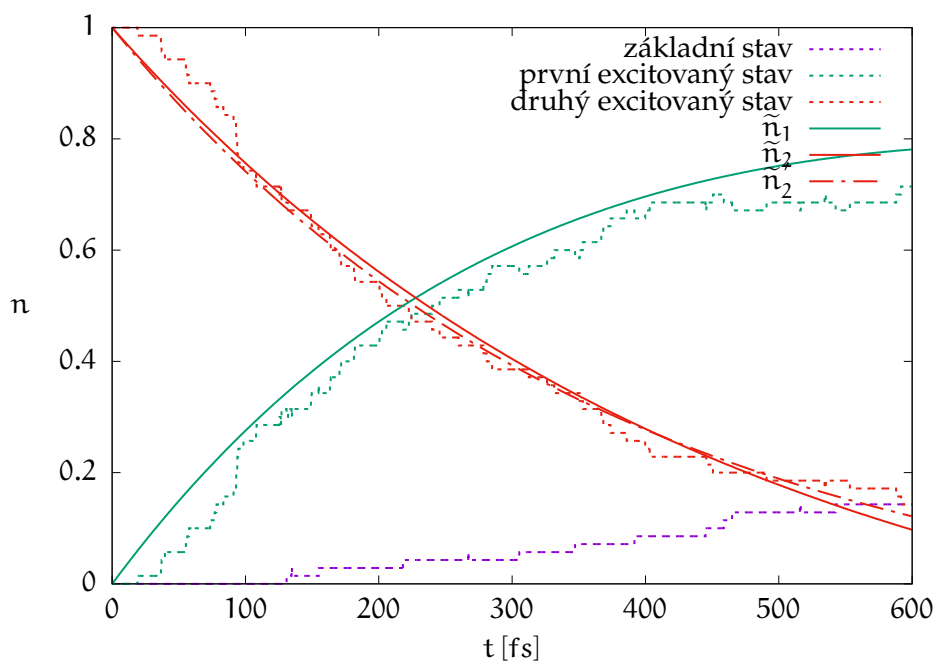
Obrázek P2.2: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů butadienu.



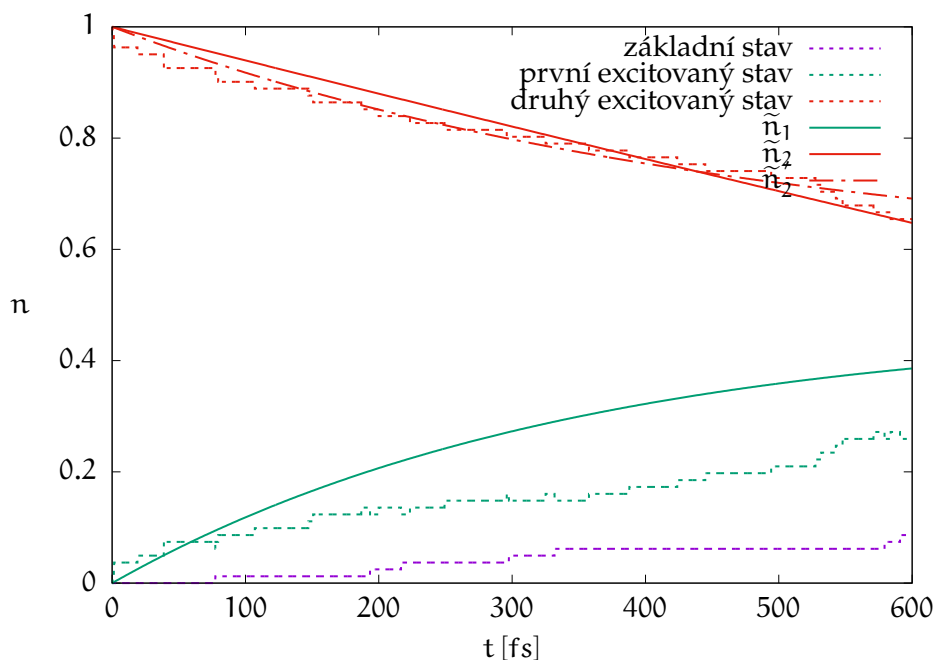
Obrázek P2.3: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů hexatrienu.



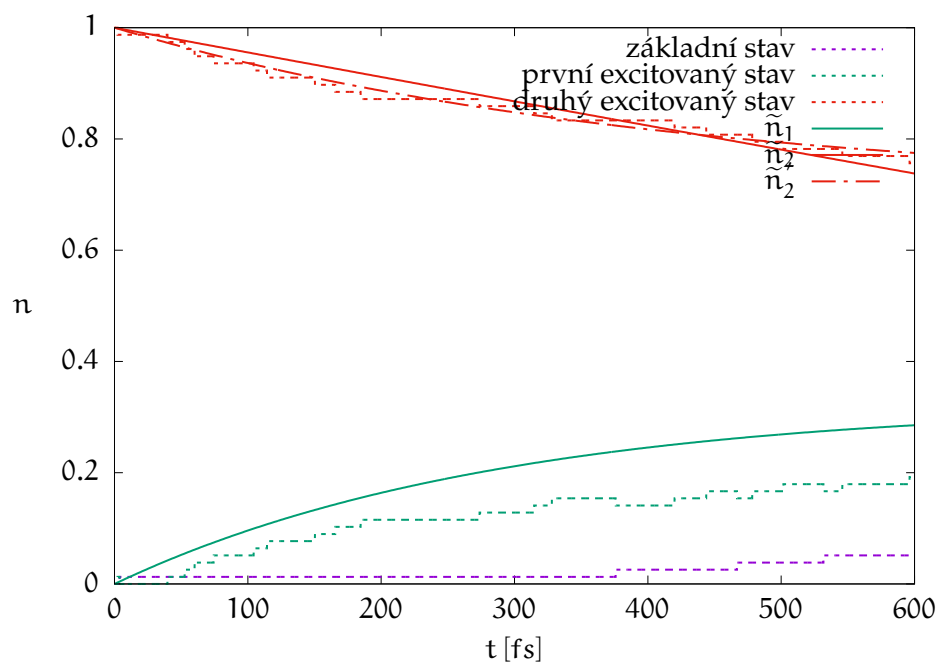
Obrázek P2.4: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů okta-tetraenu, NVE korekce.



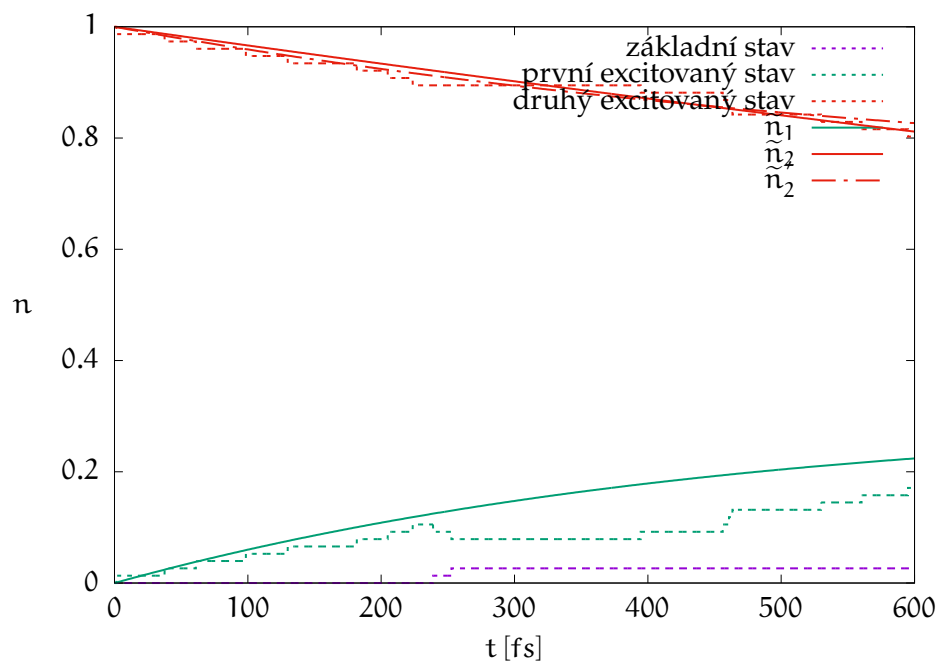
Obrázek P2.5: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů etyleny s adaptabilní volbou časového kroku.



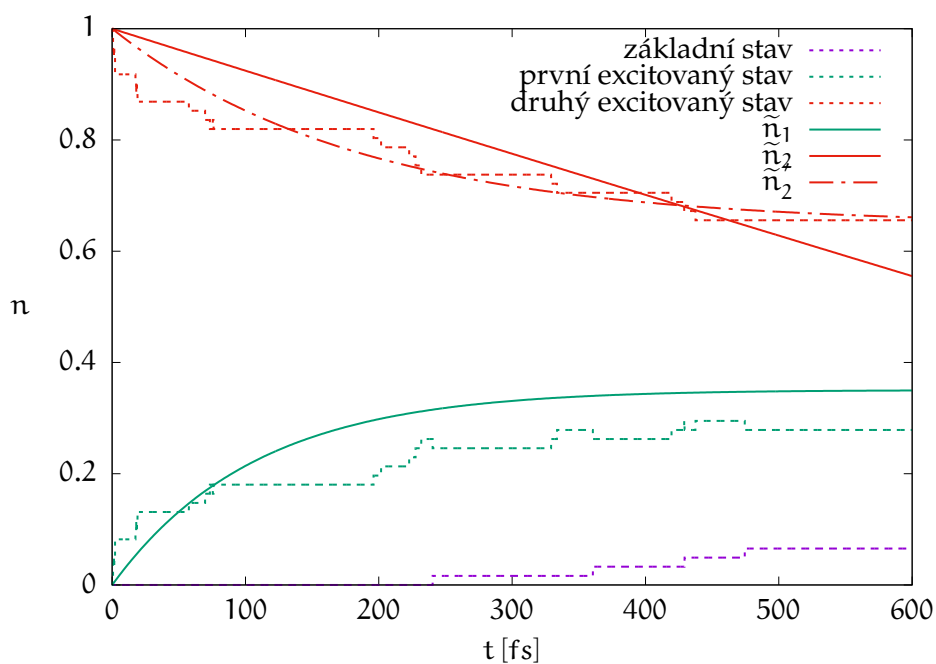
Obrázek P2.6: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů deka-pentaenu.



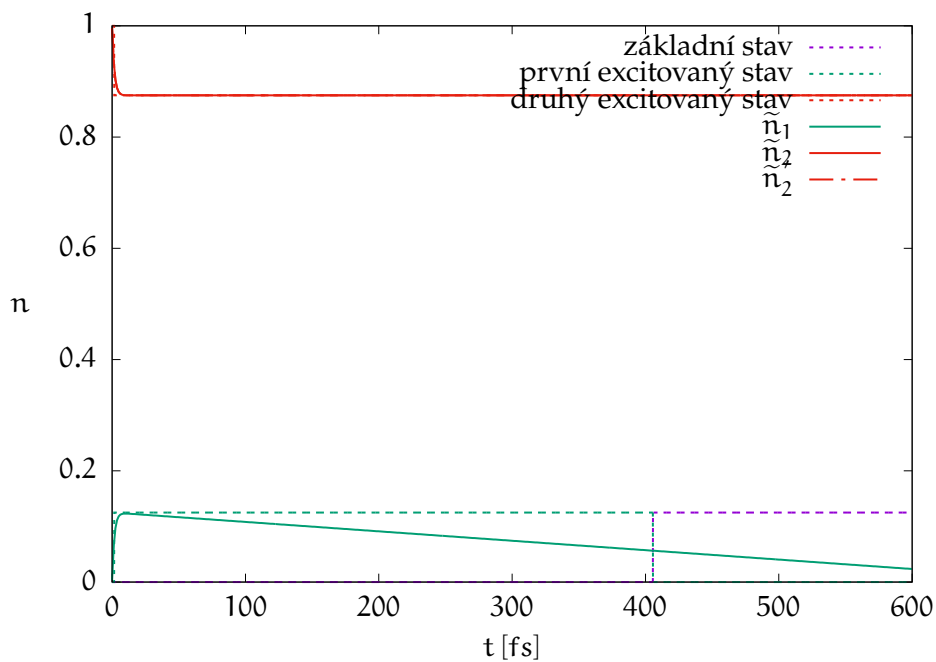
Obrázek P2.7: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů dodekahexaenu.



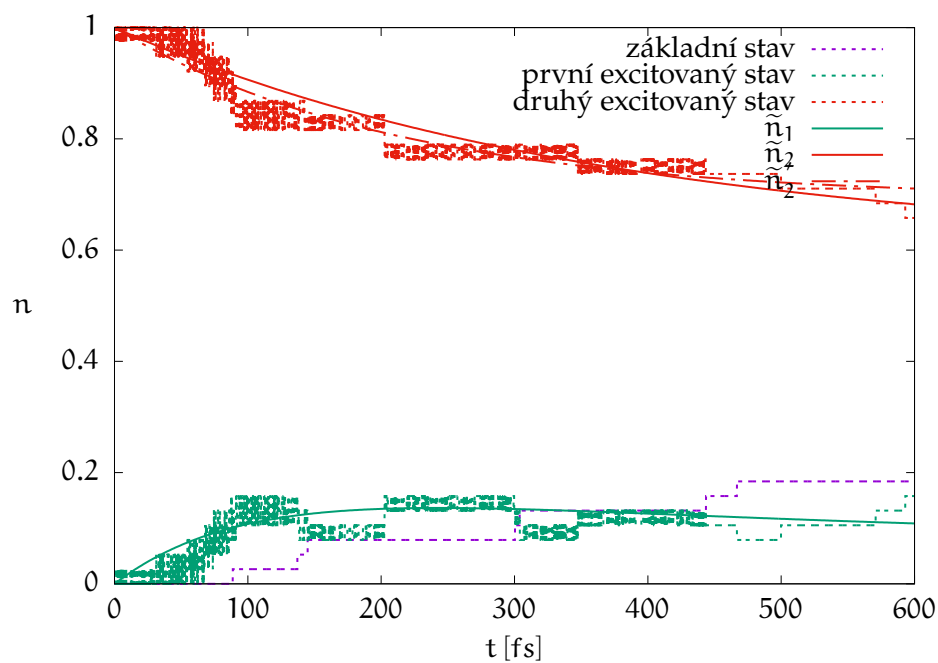
Obrázek P2.8: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů tetradekaheptaenu.



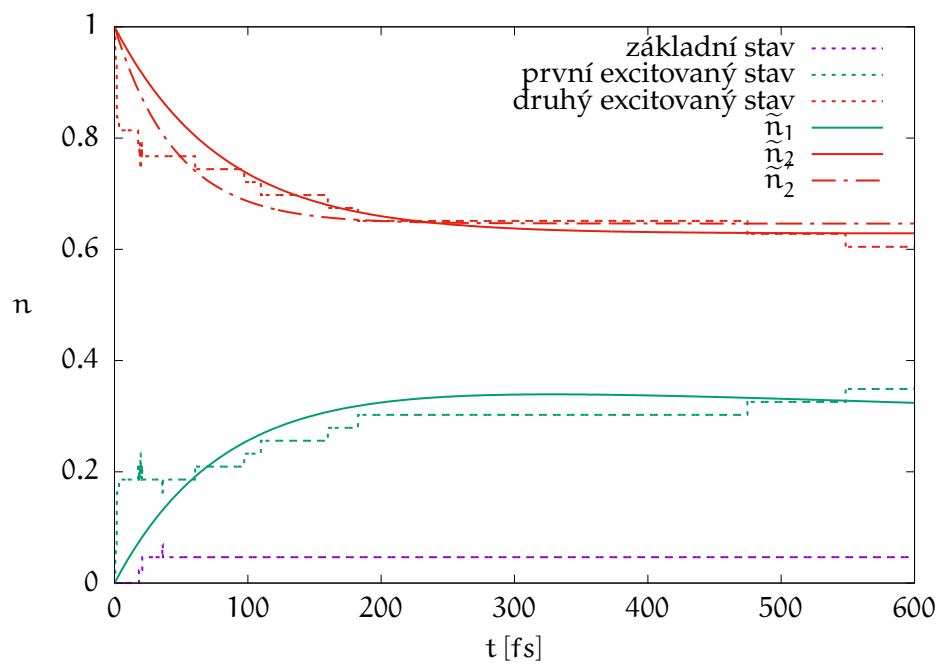
Obrázek P2.9: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů hexadekaoktaenu.



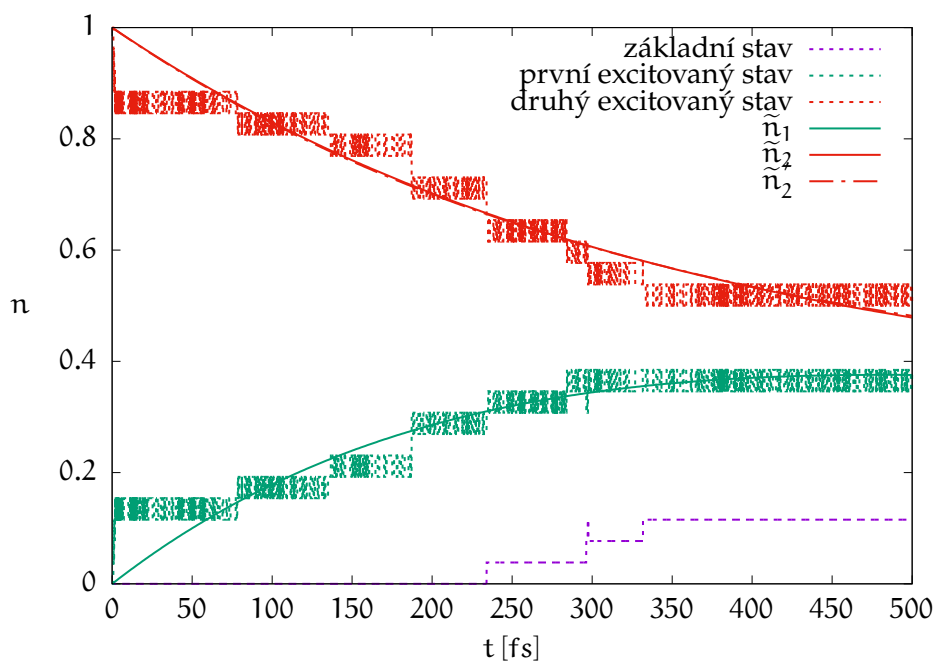
Obrázek P2.10: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů oktadekanaenu, NVE korekce.



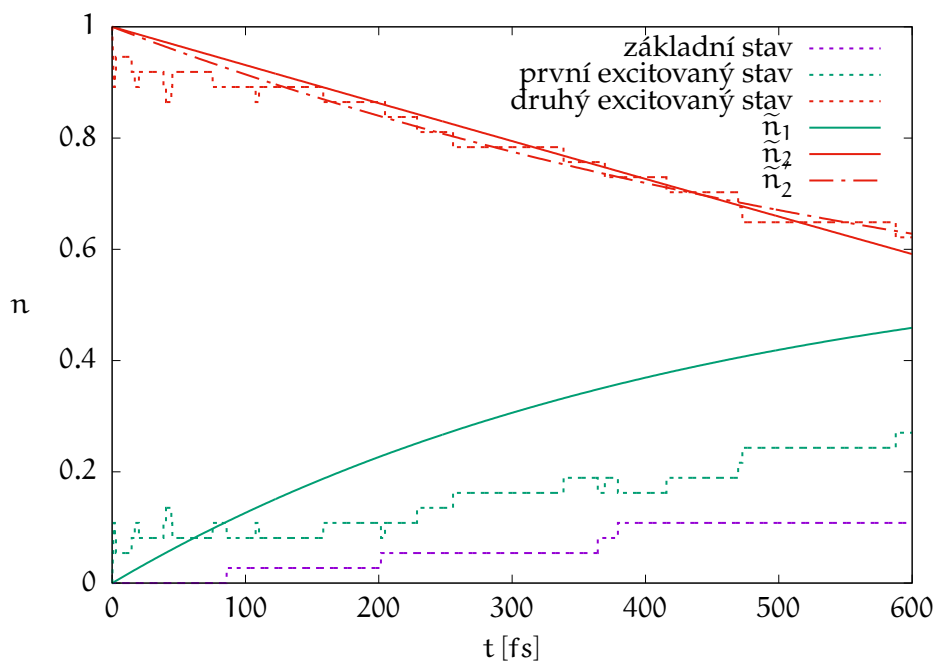
Obrázek P2.11: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů polyenu s 20 uhlíky, NVE korekce.



Obrázek P2.12: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů polyenu s 20 uhlíky, adaptabilní časový krok.



Obrázek P2.13: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů polyenu s 22 uhlíky, NVE korekce.



Obrázek P2.14: Časový průběh relativních zastoupení excitovaných stavů polyenu s 22 uhlíky, adaptabilní časový krok.