

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Tomáš Grycz

**Dynamické simulace a výpočty elektronových
spřažení pro interpretaci ultrarychlé IR
spektroskopie excitovaných Re komplexů**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Filip Šebesta, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FP

Praha 2024

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

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

Rád bych poděkoval svému vedoucímu Mgr. Filipu Šebestovi, Ph.D. za podporu a zápal při vedení této práce, ale také za jeho osobitý přístup a ochotu vysvětlit vše co bylo třeba. Dále také všem svým spolužákům a přátelům, bez nichž bych si studium nedovedl představit. V neposlední řadě patří obrovský dík mým rodičům a bratrovi za podporu během studia a emocionální oporu, když bylo třeba.

Název práce: Dynamické simulace a výpočty elektronových spřažení pro interpretaci ultrarychlé IR spektroskopie excitovaných Re komplexů

Autor: Tomáš Grycz

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Filip Šebesta, Ph.D., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: V této práci využíváme metod kvantové chemie a molekulové dynamiky k interpretaci výsledků spektroskopie dvou rheniových donor-akceptorových komplexů

$\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}'\text{-4-}((4\text{-}(\text{difenylamino})\text{fenyl})\text{karbamoyl})\text{-2,2}'\text{-bipyridin})$ a $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}'\text{-5-}((4\text{-}(\text{difenylamino})\text{fenyl})\text{karbamoyl})\text{-2,2}'\text{-bipyridin})$ po excitaci ultrakrátkým laserovým pulsem v blízké UV oblasti. Konkrétně se zde zaměřujeme na přenos mezi stavem s ${}^3\text{MLCT}/{}^3\text{IL}$ charakterem a ${}^3\text{CS}$ a na vysvětlení, proč je u druhého komplexu rychlejší. Struktury komplexů v základním a ${}^3\text{MLCT}$ stavu byly získány z klasických a QM/MM MD simulací v dimetylsulfoxidu ve formě explicitního rozpouštědla. U získaných struktur byly analyzovány geometrické parametry, rozložení elektronové hustoty a vliv elektrostatického působení rozpouštědla. Ovlivnění rychlosti přenosu elektronu bylo odhadováno na základě velikosti elektronových spřažení. Ukazuje se, že vzhledem k jejich velikosti (pro GS ~ 25 meV), je průběh elektronového přenosu spíše adiabatický. Stanovené elektrostatické potenciály ukazují na důležitost vlivu rozpouštědla při stabilizaci ${}^3\text{CS}$ a ${}^3\text{MLCT}$ stavů, kdy se změny potenciálu nejvíce projevují v okolí bpy.

Klíčová slova: QM/MM MD, DFT, elektronová spřažení, Re komplexy, excitované stavy

Title: Dynamic simulations and calculations of electronic couplings for interpretation of ultrafast IR spectroscopy of excited Re complexes

Author: Tomáš Grycz

Department: Department of chemical physics and optics

Supervisor: Mgr. Filip Šebesta, Ph.D., Department of chemical physics and optics

Abstract: In this thesis we make use of methods applied in quantum chemistry and molecular dynamics to interpret the results of the spectroscopy of two rhenium donor-acceptor complexes $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}'\text{-4-}((4\text{-}(\text{diphenyl})\text{phenyl})\text{carbamoyl})\text{-2,2}'\text{-bipyridine})$ and $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}'\text{-5-}((4\text{-}(\text{diphenyl})\text{phenyl})\text{carbamoyl})\text{-2,2}'\text{-bipyridine})$ after exciting them with a ultrashort laser pulse in the near UV range. Specifically we concentrate on the transition between the state with the character of ${}^3\text{MLCT}/{}^3\text{IL}$ and ${}^3\text{CS}$, and why it is faster for the latter. The structures of the complexes in the ground state and the ${}^3\text{MLCT}$ state were obtained from the classical and QM/MM MD simulations in dimethyl sulfoxide in the form of an explicit solvent. The geometrical parameters, electron density distribution and the electrostatic effect of the solvent were analysed from the acquired structures. Their influence on the rate of the electron transmission was estimated based on the value of the electronic coupling. It is shown that due to their size (~ 25 meV for GS), the process of transition of the electron was mostly adiabatic. Determined electrostatic potentials show the crucial effect of the solvent during the stabilisation of the ${}^3\text{CS}$ and ${}^3\text{MLCT}$ states, where the changes in the potential are the largest in the area around bpy.

Keywords: QM/MM MD, DFT, electronic coupling, Re complexes, excited states

Obsah

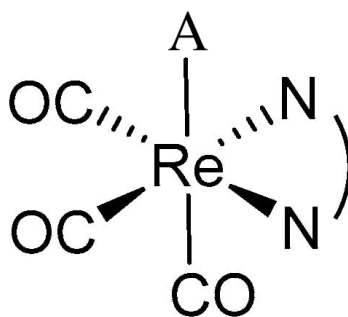
1 Teoretický úvod	2
1.0.1 Rheniové komplexy	2
1.0.2 Studované struktury	3
1.1 Kvantově chemické výpočty	6
1.1.1 Užívané jednotky a značení	6
1.1.2 Molekulový hamiltonián a Schrödingerova rovnice	7
1.1.3 Adiabatická a	
Bornova-Oppenheimerova aproximace	8
1.1.4 Hartreeho-Fockovy rovnice	8
1.1.5 Roothanovy rovnice pro otevřené slupky	10
1.1.6 Teorie hustotního funkcionálu	11
1.1.7 Časově závislá teorie hustotního funkcionálu	13
1.1.8 Model přenosu elektronu	15
1.2 Klasické molekulární simulace	16
1.2.1 Molekulová dynamika	17
1.2.2 Berendsenův termostat	17
1.2.3 Berendsenův barostat	18
1.3 QM/MM výpočty	19
1.3.1 Energie systému	19
2 Výpočetní detaily	21
2.1 Klasická MD	21
2.1.1 Příprava systému pro MD	22
2.1.2 Zahřívání	22
2.1.3 Komprese	22
2.1.4 Propagace	23
2.2 QM/MM MD	24
2.2.1 Studium MLCT stavů pomocí TDA	26
2.3 Analýza excitovaných stavů v programu Q-Chem	27
3 Výsledky a diskuse	29
3.1 Analýza geometrického uspořádání	29
3.2 Rozložení náboje	33
3.3 Elektrostatický potenciál rozpouštědla	34
3.4 Spřažení elektronů	35
Závěr	40
Seznam použité literatury	41
Seznam tabulek	43
Seznam použitých zkratk	44
A Přílohy	45
A.1 Obrázky a grafy	45
A.2 Vstupy použité pro kvantové výpočty	45

1. Teoretický úvod

Ve vědecké komunitě je aktuálním tématem zkoumání využití přírodních i syntetických fotoaktivních systémů [1]. Výzkum takových systémů nabízí široké možnosti aplikace v energetickém, chemickém nebo potravinářském průmyslu. Na tyto systémy jsou kladeny mnohé nároky, jedním z nichž může být funkcionalita na slunečním světle. Mezi takové fotochemické systémy často spadají komplexy přechodných kovů. U těchto komplexů může docházet ke vzniku dlouhožijících tripletních stavů vlivem vyššího spin-orbitálního spřažení [2].

1.0.1 Rheniové komplexy

Vhodným kandidátem s velmi komplexním chováním excitovaných stavů jsou Re komplexy typu $\text{ReA}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}'\text{-L})$, kde A označuje axiální ligand (v této práci je jím Cl). U studovaných komplexů bývají v axiální poloze (A) navázány organické heterocyklické ligandy [3] nebo jejich deriváty mj.



Obrázek 1.1:
Obecný komplex $\text{ReA}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}\text{-L})$
Převzato z [4] a upraveno

- imidazol
- 4,4'-bpy
- *t*-styrylpyridin,

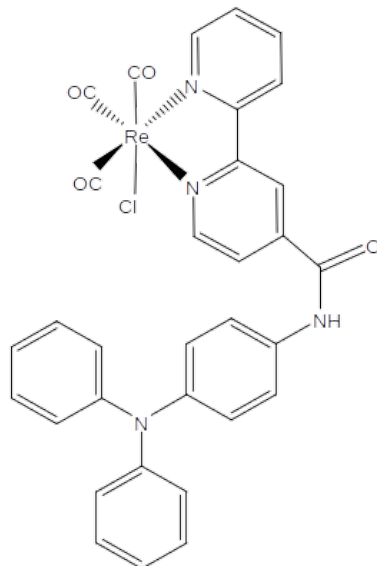
kde *t* označuje místo navázání pyridinu. L označuje navázaný bidentátní imidový ligand. Jelikož jsou tyto $\text{Re}(\text{CO})_3$ komplexy chemicky velmi flexibilní, lze vázat různé typy ligandů nejen do axiální, ale také do bidentátní pozice (L), což je při studiu fotoaktivních komplexů běžnou praxí. V předchozí práci [3] byly zkoumány L ligandy tvořené

- bipyridinem
- fenantrolinem
- 1,4 diazabutadienem

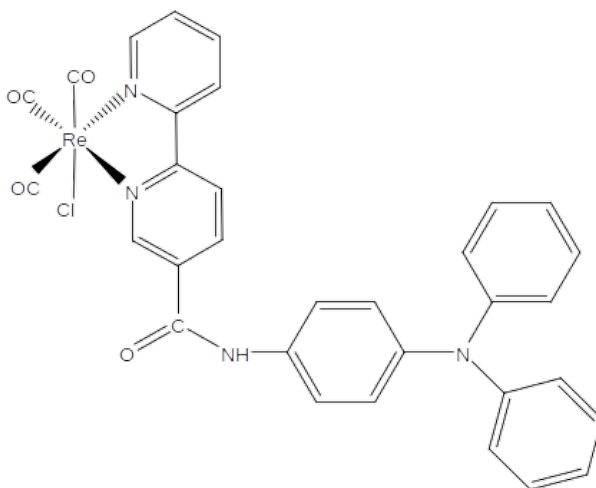
a jiné. $\text{ReA}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}\text{-L})$ se také vyznačují vhodnými termochemickými a fotochemickými vlastnostmi stejně jako snadnou přípravou. Fotochemické vlastnosti těchto komplexů jsou velmi silně ovlivněny ligandem A [5]. Díky množství strukturních variací L a N,N ligandu je možnost navázat komplex na proteiny a jiné organické struktury, což otevírá dveře dalším uplatněním například v medicíně [6], [7]. V této práci se věnujeme především jejich fotochemickým vlastnostem a přeskokem elektronů na těchto komplexech [?].

1.0.2 Studované struktury

Předmětem této práce je studium fotochemických vlastností dvou rheniových komplexů a diskuse jejich rozdílů. Studované komplexy nesou strukturní vzorec $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}'\text{-L})$, kde L je buď 4-((4-(difenylamino)fenyl)karbamoyl)-2,2'-bipyridin [1.2](#) nebo 5-((4-(difenylamino)fenyl)karbamoyl)-2,2'-bipyridin [1.3](#).



Obrázek 1.2:
 $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}'\text{-4-}((4\text{-}(\text{difenylamino})\text{fenyl})\text{karbamoyl})\text{-2,2}'\text{-bipyridin})$
- komplex A

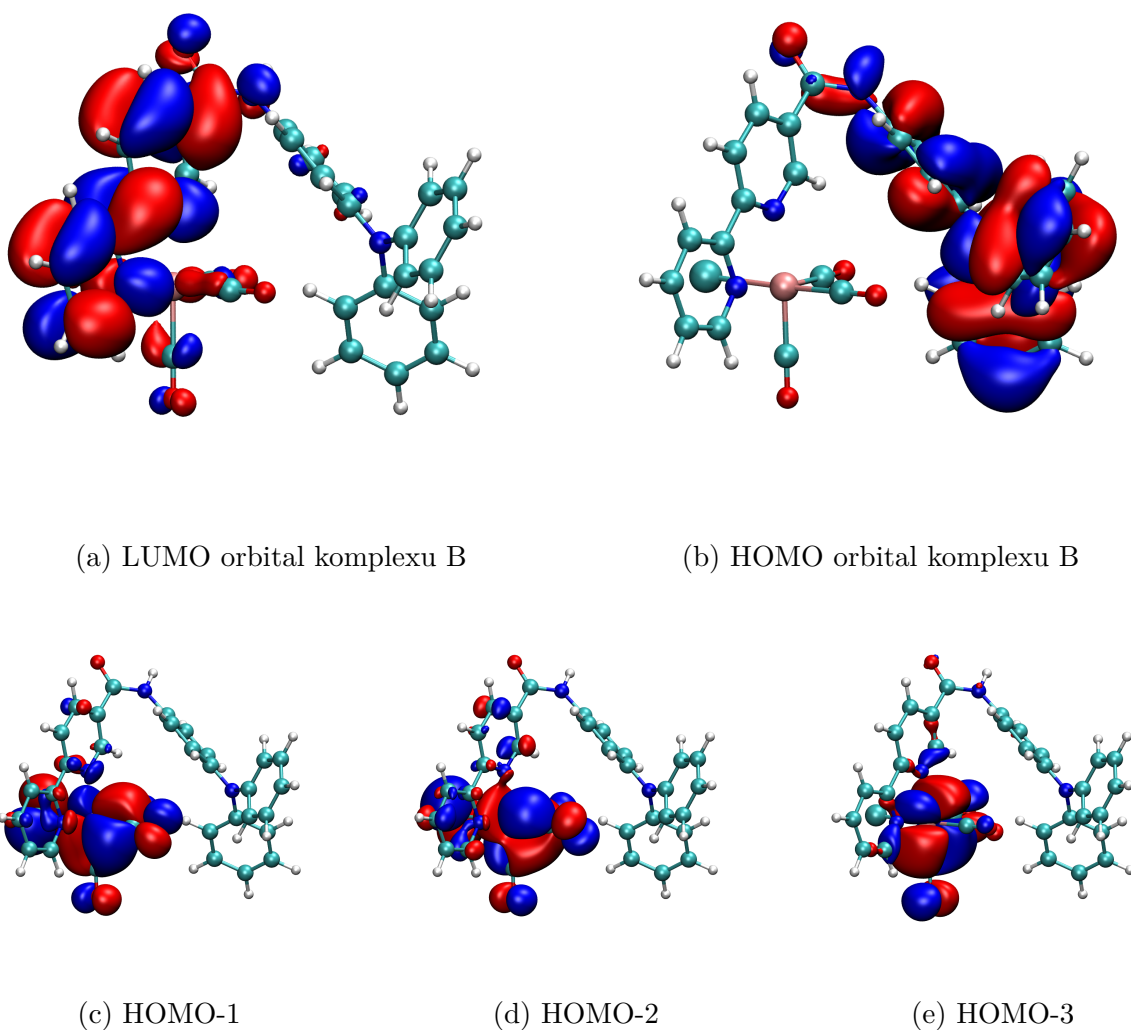


Obrázek 1.3:
 $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}'\text{-5-}((4\text{-}(\text{difenylamino})\text{fenyl})\text{karbamoyl})\text{-2,2}'\text{-bipyridin})$
- komplex B

Z hlediska studovaných procesů je užitečné rozdělit molekulu na tři části - donor, akceptor a amidový můstek, který je odděluje. Funkci donoru zastává trifenylamin (TPA), akceptorem je pak $\text{ReA}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}'\text{-L})$ kde je do A pozice navázán atom Cl a do pozice L bipyridin (bpy). V rámci mého studentského fakultního projektu byla provedena konformační analýza obou struktur a nalezeny energeticky nejnižší ležící konformery v singletním stavu (GS) i v nejnižším tripletním stavu. Pro získání výsledků byl napřed nagenеровán soubor geometrických

konformerů pomocí metadynamických simulací, ty byly následně profiltrovány. Jako filtr jsme uvažovali RMSD odchylku od reprezentativních struktur. Tyto jedinečné geometrie jsem následně optimalizoval v programu *Gaussian 16* verze 16.01 (G16) [8] pomocí hybridního funkcionálu hustoty *PBE0*. Napřed proběhla optimalizace GS se zadáním *PBE0/6-31+G*/SDD*, přičemž atom Re jsme popsali Stuttgart ECP pseudopotenciálem. Uvažovali jsme také Grimmeho disperzní korekce GD3-BJ a implicitně zadaný solvent DMSO. Vybrané optimalizované geometrie jsme poté nechali optimalizovat se stejným zadáním jako triplety. Nakonec jsme vybrali geometricky jedinečné optimalizované geometrie a provedli na nich SP výpočet ve větší bázi *6-311++G(2df,2pd)/SDD* (bázi pseudoorbitalů jsme pro popis Re atomu konzistentně rozšířili o difuzní a polarizační funkce).

Zkoumány byly také HOMO, LUMO a nižší HOMO přičemž HOMO byl lokalizován vždy na TPA, HOMO-1 na Re a jeho ligandech a LUMO na bpy [1.4].



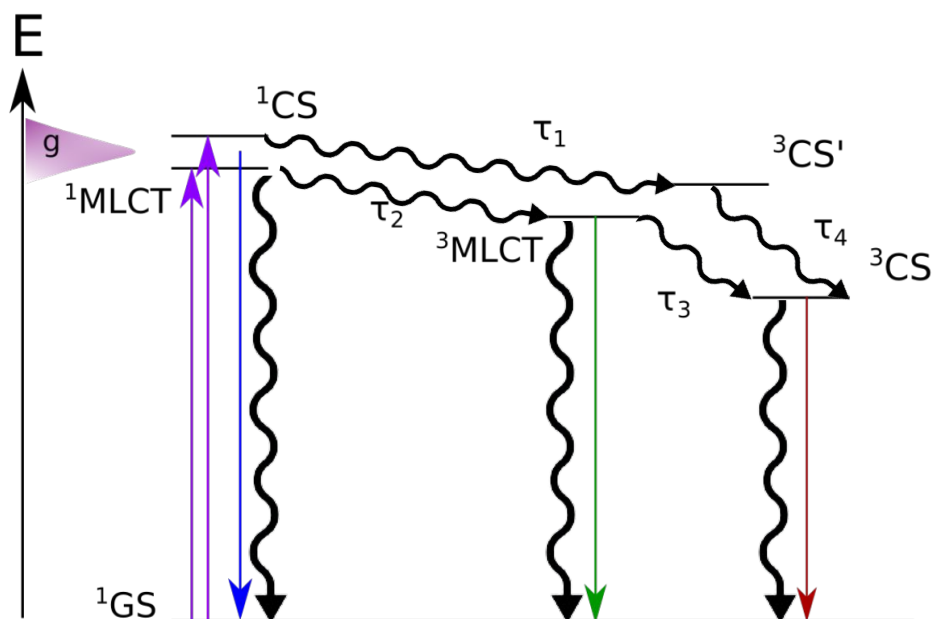
Obrázek 1.4: Orbitály LUMO, HOMO a 3 další nejvyšší zaplněné orbitály komplexu B. Všechny obrázky jsou převzaty z mého studentského fakultního projektu.

Při studiu fotochemických jevů Re komplexů dojde napřed k absorpci fotonu, čímž excitujeme molekulu do vyššího singletního stavu. Pro komplexy studované v této práci je nejnižší frekvence fotonu, který excituje elektron do vyššího stavu asi 380 nm a odpovídá excitaci elektronu z kovu na ligand L -MLCT. Následně dojde k přechodu mezi singletním a tripletním spinovým stavem, který je doprovázen změnou spinu elektronu. Tento ISC je nezářivý a v diagramu [1.5](#) mu odpovídají časy τ_1 a τ_2 .

Systém je excitován pomocí gaussovského svazku, který populuje nejen nejnižší hladinu excitovaného orbitalu, ale také další vibrační hladiny. Systém interakcí s rozpouštědlem může předat část své energie okolí a tím poklesnout na nižší vibrační hladinu. Tento proces označujeme jako relaxace, dále jej nebudeme uvažovat. Pokud excitovaný systém neodevzdá energii během chemické reakce, vrátí se po určitém čase do GS. Tyto procesy jsou popsány na schématickém Jablonského diagramu [1.5](#).

Na excitovaných komplexech interaguje LUMO s HOMO - 1, výsledkem je CT, který na zkoumaných komplexech probíhá z $\text{ReCl}(\text{CO})_3$ na oblast bpy, nazýváme jej 'metal to ligand' CT (MLCT). Pokud je v pozici A byl aromatický ligand, může nastat přenos náboje z ligandu A na bpy - 'ligand to ligand' CT (LLCT). Tyto případy jsou pouze limitní a ve výpočtech se setkáváme téměř výhradně se stavy smíšeného charakteru (mix) [3](#).

V rámci této práce budou metodami výpočetní chemie analyzovány geometrické, energetické, nábojové a další rozdíly mezi komplexy A a B s motivací vysvětlit experimentální rozdíly mezi jejich fotochemickými vlastnostmi. Tyto komplexy jsou si strukturou velmi podobné a liší se jen umístěním můstku na bpy. V experimentu však probíhá přechod ze stavu $^3\text{MLCT}$ do ^3CS [1.5](#) rychleji.



Obrázek 1.5: Jablonského diagram Re komplexů. V obrázku je označen spinový stav horním indexem 1 nebo 3. Na začátku pomocí ultrakrátkého laserového pulzu s gaussovským rozdělením (vyznačeno fialovou barvou a písmenem g) populujeme excitované stavy Re komplexů - ty jsou označeny jako $^1\text{MLCT}$ a ^1CS . Tyto stavy následně díky spin-orbitální interakci změni spin a stav přejde za čas τ_1 nebo τ_2 do daného tripletního stavu. Tyto přechody, *inter system crossing* (ISC), jsou velmi rychlé ($< 1\text{ps}$) a dále je v této práci nezkoumáme. Z těchto stavů pak systém může nezářivě přejít (reprezentováno vlnovkou) do nižšího tripletního stavu ^3CS za čas τ_3 . Ten byl naměřen pro komplex A jako 37.3 ps [3]. U komplexu B tyto procesy probíhají rychleji, byť jsou si komplexy velmi podobné.

1.1 Kvantově chemické výpočty

1.1.1 Užívané jednotky a značení

Velká část této práce je psána jazykem kvantové mechaniky. Ta popisuje studovaný systém pomocí stavů, kterých tento systém může nabývat - tento stav je popsán vektorem na abstraktním prostoru stavů $|\psi\rangle$. S výhodou pracujeme v souřadnicové reprezentaci, kde je stav systému určen $|\psi(\mathbf{r})\rangle = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$.

Na prostoru stavů je definován skalární součin jako

$$\langle \phi | \psi' \rangle = \int \phi^* \psi' d\tau, \quad (1.1)$$

kde $*$ označuje komplexní sdružení a na pravé straně integrujeme přes proměnné vlnových funkcí.

V praxi používáme atomové jednotky, což zvyšuje přehlednost textu. To odpovídá konvenci [9]

$$\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1,$$

kde \hbar je redukovaná Planckova konstanta, m_e hmotnost elektronu, e velikost jeho náboje a ϵ_0 permitivita vakua. Dále používáme značení

¹Z pohledu matematiky se jedná o komplexní Hilbertův prostor

- \mathbf{r}_i je polohový vektor i -tého elektronu
- \mathbf{R}_j je polohový vektor J -tého jádra
- ∇_i je operátor nabra působící na souřadnici i -tého elektronu (pro jádra podobně)
- Δ_i je Laplaceův operátor působící na souřadnici i -tého elektronu (pro jádra podobně)
- Z_J je protonové číslo J -tého jádra
- Spin i -tého elektronu popisujeme spinovou funkcí $\eta(\sigma_{z_i})$, kde σ_{z_i} je průmět spin i -tého elektronu do osy z - význačného směru
- Pro popis atomového orbitalu používáme označení ϕ , molekulového orbitalu ψ a spinorbitalu χ . Platí $|\chi_i(j)\rangle = |\psi_i(\mathbf{r}_j)\rangle |\eta(\sigma_{z_i})\rangle$, kde $|\psi_i(\mathbf{r}_j)\rangle$ prostorová část vlnové funkce.
- Pokud se v rovnici vyskytují elektrony i jádra, používáme velká písmena pro indexy a číslování jader a malá pro indexy a číslování elektronů, pokud pracujeme jen s elektrony používáme pro jejich počet symbol N
- Pro dva operátory \hat{A} a \hat{B} definujeme jejich komutátor jako

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.2)$$

- Při studiu excitovaných stavů používáme konvenci jako [\[10\]](#) a to:
 - indexy a, b, c, \dots používáme pro značení obsazených orbitalů
 - indexy r, s, t, \dots používáme pro značení orbitalů do kterých je elektron excitován

1.1.2 Molekulový hamiltonián a Schrödingerova rovnice

Základem popisu kvantových systémů v nerelativistickém přiblížení je Schrödingerova rovnice, která udává časový vývoj systému popsaného vlnovou funkcí

$$i\frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = \hat{H} |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle. \quad (1.3)$$

Pracujeme-li se stacionárními stavy, platí pro ně nečasová Schrödingerova rovnice ve tvaru

$$\hat{H} |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E_{tot} |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad (1.4)$$

kde E_{tot} je celková energie systému a operátor \hat{H} je Hamiltonův operátor. Při studiu molekul jej uvažujeme jako

$$\hat{H} = \left(-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{J=1}^M \frac{1}{2M_J} \Delta_J + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right), \quad (1.5)$$

kde N je počet elektronů v systému, M počet jader a \hat{V} potenciál zahrnující vzájemnou elektrostatickou interakci elektronů, jader a vnějšího pole. Člen $\frac{1}{2} \Delta_i$ odpovídá kinetické energii i -tého elektronu, analogicky $\frac{1}{2M_J} \Delta_J$ zase J -tého jádra.

1.1.3 Adiabatická a Bornova-Oppenheimerova aproximace

Vlnovou funkci kvantového systému lze nalézt přesně jen pro několik málo případů. Při studiu molekul proto používáme několik přiblížení. První z nich využívá toho, že rozdíl hmotností elektronů a jader je velikosti tří řádů. Elektrony se tedy oproti jádrům pohybují daleko rychleji a na změnu polohy jádra reagují téměř okamžitě. Můžeme tedy uvažovat, že elektrony na krátkých časových úsecích vnímají jádra jako statická. Separujeme-li vlnovou funkci jader a elektronů, zapíšeme ji jako:

$$|\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_J)\rangle = |v(\mathbf{R}_J)\rangle |\phi_{\mathbf{R}_J}(\mathbf{r}_i)\rangle, \quad (1.6)$$

kde jsme pro vlnovou funkci jader použili označení $v(\mathbf{R}_J)$ a elektronů $|\phi_{\mathbf{R}_J}(\mathbf{r}_i)\rangle$. Vlnová funkce elektronů závisí na poloze jader pouze parametricky $\phi_{\mathbf{R}_J}(\mathbf{r}_i)$. Dosadíme-li pro takto separovanou vlnovou funkci do Schrödingerovy rovnice s hamiltoniánem [\[1.5\]](#), dostaneme výraz

$$\begin{aligned} & U(\mathbf{R}_J) |v(\mathbf{R}_J)\rangle |\phi_{\mathbf{R}_J}(\mathbf{r}_i)\rangle - \sum_{J=1}^M \frac{1}{2M_J} \left[|v(\mathbf{R}_J)\rangle \Delta_J |\phi_{\mathbf{R}_J}(\mathbf{r}_i)\rangle + \right. \\ & \left. + 2(\nabla_J |\phi_{\mathbf{R}_J}(\mathbf{r}_i)\rangle)(\nabla_J |v(\mathbf{R}_J)\rangle) + |\phi_{\mathbf{R}_J}(\mathbf{r}_i)\rangle \Delta_J |v(\mathbf{R}_J)\rangle \right] \\ & = E_{tot} |v(\mathbf{R}_J)\rangle |\phi_{\mathbf{R}_J}(\mathbf{r}_i)\rangle, \end{aligned} \quad (1.7)$$

kde funkce $U(\mathbf{R}_J)$ je řešením rovnice

$$\left(-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) |\phi_{\mathbf{R}_J}(\mathbf{r}_i)\rangle = U(\mathbf{R}_J) |\phi_{\mathbf{R}_J}(\mathbf{r}_i)\rangle \quad (1.8)$$

O [\[1.7\]](#) rovnici mluvíme jako o adiabatické aproximaci. Dále lze předpokládat, že elektronová vlnová funkce se s pohybem jader výrazně nemění a její derivace tedy budou nulové. Získáme jednodušší výraz

$$-\sum_{J=1}^M \frac{1}{2M_J} \Delta_J |v(\mathbf{R}_J)\rangle + U(\mathbf{R}_J) |v(\mathbf{R}_J)\rangle = E_{BO} |v(\mathbf{R}_J)\rangle, \quad (1.9)$$

který nazýváme Bornova-Oppenheimerova aproximace.

1.1.4 Hartreeho-Fockovy rovnice

V kvantové chemii je pro všechny metody klíčové nalezení elektronové vlnové funkce. Pro vlnovou funkci elektronů separovanou od pohybu jader řešíme Schrödingerovu rovnici ve tvaru

$$\hat{H}_e |\Psi\rangle = \left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] |\Psi\rangle, \quad (1.10)$$

kde člen $\frac{1}{r_{ij}}$ zohledňuje elektrostatickou interakci mezi dvojicemi elektronů a poslední člen interakci mezi jádry a elektrony. S výjimkou několika jednoduchých systémů nezle obecně nalézt řešení této rovnice, přistoupíme tedy k další aproximaci a vlnovou funkci systému N elektronů budeme předpokládat jako součin N jednoelektronových vlnových funkcí ve tvaru Slaterova determinantu

$$|\Psi(1,2,\dots,N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (1.11)$$

Elementy determinantu $\chi_i(j)$ jsou tvořeny jednoelektronovými spinorbitaly. Determinant [1.11](#) je ekvivalentní zápisu

$$|\Psi(1,2,\dots,N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \varepsilon_P P \{ \psi_1(\mathbf{r}_1) \eta_1(\sigma_{z_1}) \dots \psi_1(\mathbf{r}_N) \eta_1(\sigma_{z_N}) \}, \quad (1.12)$$

kde P je permutační operátor.

Vlnová funkce ve tvaru Slaterova determinantu je nejjednodušší způsob jak zajistit totální antisymetrii vlnové funkce popisující systém fermionů.

Další předpoklad, který na $|\Psi\rangle$ klademe je vzájemná ortogonalita spinorbitalů

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.13)$$

Na těchto předpokladech je postavená variační Hartreeho-Fockova metoda. Energii uvažujeme jako funkcional

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle$$

a provedeme varici s okrajovou podmínkou [1.13](#):

$$\delta \left\{ E[\Psi] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \right\} = 0. \quad (1.14)$$

V rovnici vystupuje matice ε_{ij} jako Lagrangeův koeficient. Provedením variace získáme podmínku extrému jako

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \Delta_1 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \\ & + \sum_{i \neq j}^N \left[\int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \delta(\sigma_{z_i}, \sigma_{z_j}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1) \right] \\ & = \sum_j \varepsilon_{ij} \delta(\sigma_{z_i}, \sigma_{z_j}) \psi_j(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (1.15)$$

pro všechna možná i . Pro obecný determinant ale platí, že jeho hodnota zůstává stejná při přičtení násobku jiného sloupce jeho sloupců, toho lze využít a stavy unitárně transformovat z báze $\{|\psi\rangle\}_{i=1}^N$ do $\{|\psi'\rangle\}_{i=1}^N$, ve které je matice lagrangeových multiplikátorů diagonální ε_i . Tato nová báze je určena jednoznačně. [\[11\]](#)

Elektronový hamiltonián v rovnici [1.10](#) lze rozdělit na jednoelektronový hamiltonián

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (1.16)$$

a dvouelektronový operátor elektron-elektronové interakce. Pomocí nich lze elektronový hamiltonián zapsat jako

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.17)$$

Definujeme-li dále jednoelektronový integrál jako

$$H_{ii}^{core} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (1.18)$$

coulombovský integrál

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.19)$$

a výměnný integrál

$$K_{ij} = \int \int \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.20)$$

získáme rovnici pro energii v Hartreeho-Fockově aproximaci [12]

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N H_{ii}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N [J_{ij} - \delta(\sigma_{z_i}, \sigma_{z_j}) K_{ij}]. \quad (1.21)$$

Užitečné je také zavést Fockův operátor, jehož vlastními funkcemi jsou elementy transformované báze $\{|\psi'\rangle\}_{i=1}^N$

$$\hat{F}\psi'_i = \varepsilon_i \psi'_i, \quad (1.22)$$

1.1.5 Roothanovy rovnice pro otevřené slupky

Většina molekul (vyjímku tvoří například molekula kyslíku) je v základním stavu singletní - každý její orbital je obsazen dvěma elektrony s opačným spinem σ , které dále budeme označovat α a β . Dále předpokládáme, že se v systému nachází p elektronů ve spinovém stavu α a β elektronů je právě q , BÚNO pak volíme $p > q$. Multiplicita této vlnové funkce je pak $p - q + 1$. Je-li v systému odlišný počet elektronů se spinem α a β , liší se obecně také prostorové části vlnových funkcí. Mluvíme o *unrestricted open shell* systému. Vlnová funkce je tedy podobná té v rovnici 1.12 a tvoří jí jeden determinant ve tvaru

$$|\Psi(1,2, \dots, N)\rangle^{p-q+1} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \varepsilon_P P \left\{ \psi_1^\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \psi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \beta(2) \psi_2^\alpha(\mathbf{r}_3) \alpha(3) \dots \psi_q^\beta(\mathbf{r}_{2q}) \beta(2q) \dots \psi_p^\alpha(\mathbf{r}_{p+q}) \alpha(p+q) \right\}, \quad (1.23)$$

kde $\psi_i^{\alpha\backslash\beta}$ je jednoelektronová vlnová funkce které přísluší energie $\varepsilon_i^{\alpha\backslash\beta}$.

Hartreeho-Fockova energie pro takový systém je pak dána jako

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{p+q} H_{ii}^{core} + \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^{p+q} \sum_{j=1}^{p+q} J_{ij} - \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p K_{ij}^\alpha - \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q K_{ij}^\beta \right), \quad (1.24)$$

kde K_{ij}^σ je výměnný integrál, do kterého jsou dosazeny pouze jednoelektronové vlnové funkce se spinem σ [2]. Jelikož v rovnici 1.15 je před výměnným integrálem Diracova delta funkce, nedopustíme se rozdělení výměnného integrálu na dva výrazy zanedbání žádného členu:

$$K_{ij}^\sigma = \int \int \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}_1) \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i^\sigma(\mathbf{r}_1) \psi_j^\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.25)$$

²Pozn. horní index σ dále značí obecný spin $\alpha\backslash\beta$

V moderních výpočtech hledáme vlnové funkce ψ_i^σ jako lineární kombinaci atomových orbitalů (LCAO) $\psi_i^\sigma = \sum_\mu c_{\mu i}^\sigma \phi_\mu$. Dále zavedeme *matici hustoty spinu*

$$P_{\mu\nu}^\sigma = \sum_i^p c_{\mu i}^\sigma c_{\nu i}^\sigma \quad (1.26)$$

a zavedeme celkovou matici hustoty

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta. \quad (1.27)$$

Dosazením *LCAO* rozvoje do [1.24](#) dostaneme rovnici

$$E_{UHF} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\sigma}^\alpha P_{\lambda\nu}^\alpha - P_{\mu\sigma}^\beta P_{\lambda\nu}^\beta) (\mu\nu|\lambda\sigma). \quad (1.28)$$

Výraz na konci rovnice označuje dvouelektronový integrál

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.29)$$

Stejně jako u Hartreeho-Fockových rovnic lze nalézt soustavu rovnic pro rozvojové koeficienty ve tvaru zobecněného vlastního problému ve tvaru rovnice

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^\sigma = 0. \quad (1.30)$$

Soustava těchto dvou rovnic však nejsou nezávislé a je třeba je řešit současně (pro spin α a β) vlastní problémy jsou představují dvě navzájem spřažené soustavy rovnic. Těmto rovnicím říkáme *Roothaanovy rovnice pro otevřené skupky* a Fockova matice $F_{\mu\nu}^\sigma$ v rovnicích [1.30](#) má explicitní tvar

$$F_{\mu\nu}^\sigma = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^\sigma (\mu\sigma|\lambda\nu)].$$

1.1.6 Teorie hustotního funkcionálu

Hledat vlnovou funkci systému je i se všemi výše uvedenými přiblíženími výpočetně velmi náročný úkol. Ukazuje se také, že ve výpočtech nepotřebujeme znát explicitní tvar Ψ , ale že všechny vlastnosti GS systému jsou dány jen elektronovou hustotou, což je objekt se kterým se pracuje poččetně jednodušeji.

Hohenbergův-Kohnův teorém

Pro práci s elektronovou hustotou je klíčová ekvivalence elektronové hustoty a vlnové funkce pro popis systémů v základním stavu. Aby tato relace platila, musí být splněn předpoklad, že vlnová funkce nede degenerovaného stavu je jednoznačným funkcionálem jednoelektronové hustoty³ $\rho(\mathbf{r})$. To dokazuje první Hohenbergův-Kohnův teorém, který předpokládá hamiltonián ve tvaru

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (1.31)$$

kde \hat{T} je operátor kinetické energie, \hat{U} je operátor vzájemné interakce elektronů a poslední operátor na pravé straně je interakční energie s vnějším polem ve tvaru

$$\hat{V} = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.32)$$

³Z matematického hlediska musí být vlnová funkce zobrazena na elektronovou hustotu

kde $v(\mathbf{r})$ je externí potenciál zahrnující také interakci elektronů s jádry. Teorém tvrdí, že potenciál $v(\mathbf{r})$ je jednoznačným (až na aditivní konstantu) funkcionálem elektronové hustoty $\rho(\mathbf{r})$ [13].

Pokud nyní uvažujeme Schrödingerovu rovnici jako variační úlohu, lze ji přepsat pomocí elektronové hustoty jako

$$\frac{\delta E}{\delta \psi} = \frac{\delta E}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta \psi} = 0 \quad (1.33)$$

a jelikož je elektronová hustota $\rho(\mathbf{r})$ určen vlnovou funkcí jednoznačně, platí

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0. \quad (1.34)$$

Kohnovy-Shamovy rovnice

Díky předchozímu teorému můžeme přepsat Schrödingerovu rovnici z formalismu vlnové funkce do řeči elektronové hustoty. Postupujeme-li stejně jako Kohn a Sham, uvážíme napřed referenční systém neinteragujících elektronů, popsaných hamiltoniánem

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i + v(\mathbf{r}) \right) = \sum_i^N \hat{h}_{KS}(i). \quad (1.35)$$

Pro tento hamiltonián je řešením rovnice

$$\hat{h}_{KS} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (1.36)$$

jednoelektronová vlnová funkce ψ_i . Sestavíme-li z N nejnižších orbitalů v rovnici [1.36] Slaterův determinant (včetně spinových složek), získáme vlnovou funkci základního stavu Ψ_{KS} . Elektronová hustota GS je právě [14].

$$\rho = |\Psi_{KS}|^2. \quad (1.37)$$

Energie takového stavu je

$$\begin{aligned} E_{KS} &= \langle \Psi_{KS} | \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i + v(\mathbf{r}) \right) | \Psi_{KS} \rangle \\ &= \langle \Psi_{KS} | - \sum_i^N \frac{1}{2} \Delta_i | \Psi_{KS} \rangle + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= T_{KS}[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.38)$$

kde funkcionál $T_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ zavedený v posledním řádku rovnice [1.38] určuje kinetickou energii systému neinteragujících elektronů. Tato energie není přesná pro interagující systém. Je ale vhodné zavést ji do výrazu pro celkovou energii interagujícího systému jako komponentu přesné kinetické energie. Pro celkovou energii dostaneme výraz

$$E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T_{KS}[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J_{KS} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (1.39)$$

kde Hartreeho člen

$$J_{KS} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.40)$$

udává coulombickou repulzi pro danou elektronovou hustotu. Poslední člen v rovnici [1.39] je výměnně-korelační energie daná

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J_{KS}[\rho], \quad (1.41)$$

kde $T[\rho]$ je přesná kinetická energie a $V_{ee}[\rho]$ je střední hodnota vzájemné elektronové interakce.

Porovnáme-li rovnice [1.38](#) a [1.39](#), uvidíme, že se liší právě potenciálem. Zavedeme-li efektivní potenciál do rovnice [1.38](#) předpisem

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1.42)$$

vzniklý spojením externího potenciálu a elektronového potenciálu. Dostaneme energii systému v aproximaci středního pole. V rovnici [1.42](#) jsme definovali výměně korelační potenciál $v_{xc}(\mathbf{r})$ pomocí variace výměně korelační energie podle elektronové hustoty. Variací energie s daným efektivním potenciálem vede na

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_i + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.43)$$

kde ε_i je energie pro dané orbitalu. Tyto rovnice nazýváme Kohnovy-Shamovy (KS). Tvar výměně-korelačního potenciálu $v_{xc}(\mathbf{r})$ v rovnici [1.42](#) neznáme přesně. Za předpokladu, že potenciál $v_{xc}(\mathbf{r})$ známe přesně [15](#) je tato formulace přesná narozdíl od HF rovnic.

Právě zavedené rovnice určily energii jako funkcionál elektronové hustoty, která je závislá na elektrických potenciálech, které na systém působí. Tento přístup vede ke zpřesnění výpočtů a v dnešní době je často používán také proto, že existuje mnoho dostatečně přesných výměně-korelačních funkcionálů, například známý B3LYP nebo PBE0, který v této práci používáme.

1.1.7 Časově závislá teorie hustotního funkcionálu

V situacích, kdy řešíme, jak molekuly reagují na vnější podněty, v našem případě na vnější proměnné elektromagnetické pole musíme do popisu stavů zahrnout také časovou složku. Mluvíme pak o časově závislé DFT⁴ metodě (TD-DFT). Vývoj systému v časově proměnném potenciálu určíme v Diracově obraze pomocí evolučního operátoru $U(t, t_0)$ z počátečního času t_0 do času t jako

$$\psi(t) = U(t, t_0)\psi_0 = e^{-i \int_{t_0}^t \hat{H}_t(t') dt'} \psi_0, \quad (1.44)$$

kde ψ_0 je vyvíjený stav na počátku představující tak z matematického hlediska počáteční podmínku. Operátor \hat{H}_t je časově závislá část hamiltoniánu.

Rungeův-Grossův teorém

V tomto případě nyní hamiltonián zapsat jako

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{\text{ext}}(t), \quad (1.45)$$

kde operátory reprezentují kinetickou energii, vzájemné elektronové působení a poslední člen je časově závislý externí potenciál. Časový vývoj systému s hamiltoniánem [1.45](#) je dán časovou Schrödingerovou rovnicí [1.3](#). Otázkou je zda lze i časově závislý systém jednoznačně popsat pomocí elektronové hustoty, kde odpověď přináší Rungeův-Grossův teorém [16](#). Ten říká, že pokud předpokládáme vnější potenciál ve tvaru

$$\hat{V}_{\text{ext}}(t) = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i, t) \quad (1.46)$$

⁴Z anglického density functional theory (DFT)

a předpokládáme, že je potenciál je Taylorovsky rozložitelný kolem počátečního času t_0 , pak je externí potenciál určen časově závislou elektronovou hustotou. Vývoj je jedinečný, až na funkci času. Tento teorém má pro časově závislé systémy podobný význam jako Hohenbergův-Kohnův teorém pro stacionární systémy. Hraje tedy klíčovou roli v časově závislých DFT metodách.

Maticové rovnice pro excitační energie

Označíme-li elektronovou hustotu stavu v bodě \mathbf{r} v čase t jako $n(\mathbf{r}, t)$, dostaneme hustotu základního stavu pro Kohnovy-Shamovy rovnice [1.43](#) jako

$$n_{GS}(\mathbf{r}) = \sum_i |\chi_i|^2, \quad (1.47)$$

kde i označuje N nejnižší ležících spinorbitalů. Při studiu excitací můžeme předpokládat, že změna střední hodnoty časově nezávislého operátoru \mathcal{O}^\dagger elektronové hustoty je lineární funkcí poruchy, kterou uvažujeme jako část $\hat{V}_{ext}(t)$ v rovnici [1.45](#) závislou na čase⁵. Pohybovou rovnici zapíšeme ve tvaru

$$[\hat{H}, \mathcal{O}^\dagger] = \omega \mathcal{O}^\dagger, \quad (1.48)$$

kde \hat{H} je hamiltonián systému a ω je rozdíl energie v excitovaném stavu E_r a energie v GS E_a . Operátor \mathcal{O}^\dagger budeme hledat ve tvaru

$$\mathcal{O}^\dagger = \sum_{a,r} r^\dagger a X_{r,a} + \sum_{a,r} a^\dagger r Y_{a,r}, \quad (1.49)$$

kde je v první sumě operátor anihilující elektron v obsazeném orbitalu a a následně kreující elektron v neobsazeném orbitalu r . Pomocí teorie lineární odezvy lze dále odvodit tvar

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}, \quad (1.50)$$

kde matice \mathbf{A} a \mathbf{B} nabývají tvaru:

$$\begin{aligned} A_{ra, sb} &= \delta_{rs} \delta_{ab} (\varepsilon_r - \varepsilon_a) + (ar|bs) + (ar|f_{xc}|bs) \\ B_{ra, sb} &= (ar|sb) + (ar|f_{xc}|sb), \end{aligned} \quad (1.51)$$

kde v kulatých závorkách jsou dvouelektronové integrály a koeficienty $X_{r,a}$ a $Y_{a,r}$ mají v [1.50](#) roli amplitudy.

Zde jsme definovali výměně korelační jádro jako variaci výměně korelačního potenciálu z [1.43](#), které dále využijeme pro nalezení maticových členů pohybové rovnice popisující excitované stavy, jako [18](#)

$$f_{xc}[n_{GS}](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \left. \frac{\delta v_{xc}[n](\mathbf{r}t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \right|_{n=n_{GS}}. \quad (1.52)$$

Dále definujeme tranzitní hustotu

$$\Phi_q(\mathbf{r}) = \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_r(\mathbf{r}), \quad (1.53)$$

kde $\phi_a(\mathbf{r})$ je vlnová funkce obsazeného KS orbitalu a do $\phi_r(\mathbf{r})$ je elektron excitován.

Zanedbáním matic \mathbf{B} v rovnici [1.50](#) nazýváme Tammova-Dancoffova aproximace.

Každé excitaci i krom energie E_i přísluší také oscilátorová síla

$$f_i = \frac{2}{3} \omega_i |\langle 0|\mathbf{r}|i \rangle|^2, \quad (1.54)$$

kde výraz v kvadrátu je dipólový moment přechodu.

⁵Tato aproximace nese název lineární odezva a je více popsána v [17](#)

Absorpční spektra

Jedno z hlavních uplatnění TD-DFT je při studiu UV/vis absorpčních spekter v rámci přiblížení lineární odezvy [19]. Předpokládáme-li malou dynamickou poruchu tvaru

$$\hat{H}_t(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}(t) \cdot \mathbf{r}, \quad (1.55)$$

kde $\mathcal{E}(t)$ je proměnné vnější elektrický pole, pak na systému indukujeme elektrický dipól. Ten je aditivní k permanentnímu dipólu systému a lze vyjádřit pomocí dynamické polarizovatelnosti $\alpha(t)$ jako

$$\mu_{ind}(t) = \int \alpha(t - t') \mathcal{E}(t') dt'. \quad (1.56)$$

Z tvaru Lorentzova modelu oscilací lze odvodit tvar polarizovatelnosti ve frekvenčním obraze

$$\alpha(\omega) = \sum_{i \neq 0} \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}, \quad (1.57)$$

kde se sčítá přes všechny stavy. ω_i jsou úhlové frekvence excitací a f_i [1.54] jejich oscilátorové síly. Pomocí takto dopočítané polarizability pak lze získat Lorentzovsky rozšířené spektrum jako

$$S(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \text{Im} \{ \alpha(\omega + i\eta) \}. \quad (1.58)$$

1.1.8 Model přenosu elektronu

Elektronový transfer (ET) je jev, při kterém změní elektron svou polohu uvnitř molekuly a přesune se na jinou molekulu nebo odlišnou chemickou skupinu původní molekuly. Počáteční a koncové skupiny, na kterých se nachází elektron, nazýváme redoxními centry. Podle trajektorie elektronu se v chemii rozlišují dva hlavní způsoby ET. Pokud přenos probíhá přes kovalentní vazby mezi redoxními centry, říkáme, že elektron přechází ve vnitřní sféře. Jinak může elektron přecházet skrze médium, které může být tvořeno rozpouštědlem nebo nějaký organický chemický komplex - typicky protein. Samotná změna elektronového stavu je rychlá, během přenosu se tedy nepohybují jádra a nemění se geometrie molekuly nebo okolního solventu. Dochází k přenosu elektronu ve vnější sféře.

Marcusova teorie

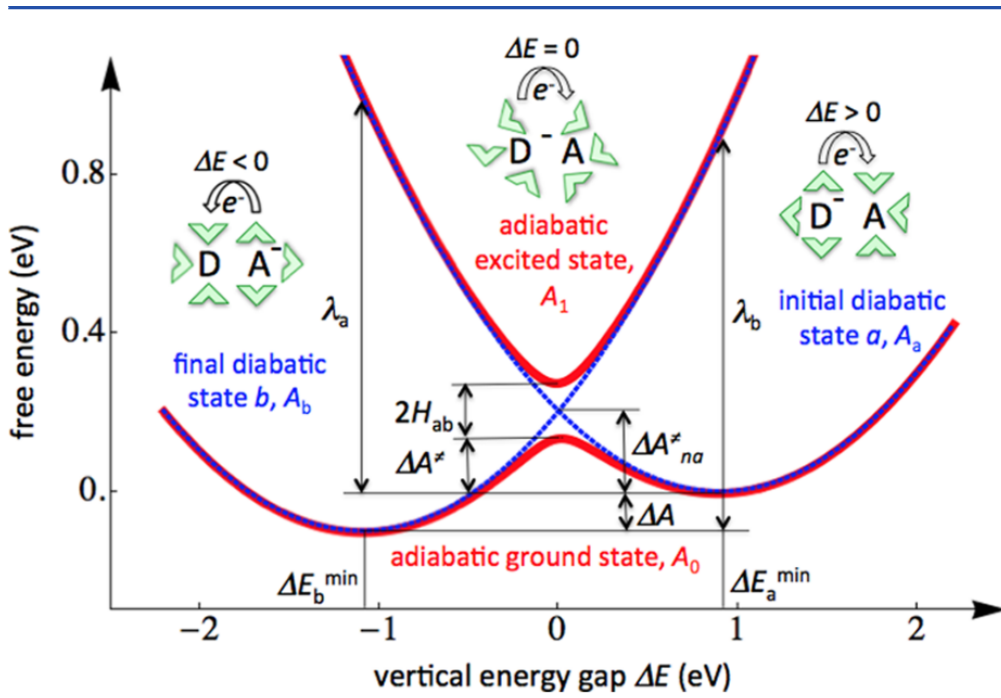
Běžně využívaným přístupem pro popis elektronového přenosu je Marcusova teorie, v ní rozlišujeme dva stavy - počáteční a koncový, kdy je elektron na počátku lokalizován na donoru a odtud přejde na akceptor. V rámci přiblížení lineární odezvy můžeme popsat diabatické plochy volné energie odpovídající těmto dvěma stavům pomocí parabol jak je ukázáno na obr. [1.6]. Paraboly se protínají v bodě, který označujeme jako tranzitní stav (TS).

Takový stav není rovnovážný, je však dosažitelný, vezmeme-li v úvahu termální fluktuace rozpouštědla a molekuly. V momentě, kdy tedy díky fluktuacím dostane do uspořádání které odpovídá tranzitnímu stavu popsanému výše může elektron přeskóčit. Zavedeme-li reorganizační energii λ , která odpovídá změně energie systému, při přechodu systému z geometrie odpovídající minimu jedné paraboly do geometrii odpovídající druhému minimu. Model je k nahlédnutí na Obr. [1.6].

V tomto modelu získáme diabatickou Gibbsovu aktivační energii jako

$$\Delta A^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta A)^2}{4\lambda}. \quad (1.59)$$

Pro $\Delta A^\ddagger = 0$ je elektronový transfer maximální, není nutné překonávat žádnou energetickou bariéru. ΔA je reakční energie. Tento popis odpovídá diabatickému průběhu ET, kdy spřažení



Obrázek 1.6: Křivky Gibbsovy volné energie pro přenos elektronu mezi donorem (D) a akceptorem (A). Modře jsou zaznačeny diabatické křivky volné energie, červeně adiabatické. Na x ové je uveden rozdíl Gibbsových energií. Obrázek převzat z [20]

mezi dvěma stavy, odpovídajícím minimum parabol, je malé. Rychlostní konstantu reakce v diabatickém průběhu lze získat jako [21]

$$k_{dia} = 2\pi \langle |H_{ab}|^2 \rangle_{TS} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta A^\ddagger}{k_B T}\right)^6, \quad (1.60)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta. Je-li spřažení mezi elektronovými stavy velké, ET běží po adiabatických plochách, na obr. 1.6 odpovídá červeným čarám, a rychlostní konstantu vyjádříme pomocí Eyringova vzorce jako

$$k_{adia} = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta A_{adia}^\ddagger}{RT}}, \quad (1.61)$$

kde κ je koeficient propustnosti, dále uvažovaný jako 1.

Uvažujeme-li diabatický průběh, získáme rychlostní konstantu jako kde H_{ab} je maticový element elektronového spřažení. V adiabatickém přiblížení, je tato matice diagonální, zde však musíme pro výpočet k započítat také nediagonální členy.

1.2 Klasické molekulární simulace

Z předchozí kapitoly je patrné plyne, že dynamické faktory, hrají u přenosu elektronu zásadní roli a je třeba uvažovat časový vývoj studovaných systémů. Pro velké systémy nejsme schopni řešit problém řešením časové Schrödingerovy rovnice. Vhodnou volbou v tomto případě představuje klasická mechanika, kdy molekulové systémy popisujeme na úrovni atomů, které jsou charakterizovány hmotností, nábojem a Lennardovými-Jonesovými parametry, případně polarizovatelností a jejich vzájemnou interakci popisujeme pomocí silových polí. U vazebných

⁶v rovnici vystupuje také \hbar , které však uvažujeme rovno 1

potenciálů se typicky jedná o kvadratické nebo kubické členy.

Pro popis vzájemného působení atomů v systému můžeme použít silové pole⁷, což je soubor mnoha meziatomových potenciálů. Základní silové pole uvažujeme ve tvaru^[22]

$$\begin{aligned}
E_{\text{MM}} = & \sum_{\text{vazby}} k_d (d - d_0)^2 + \sum_{\text{úhly}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \\
& + \sum_{\text{torze}} k_\phi [1 + \cos(n\phi + \delta)] \\
& + \sum_{\text{NP-AB}} \varepsilon_{AB} \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^6 \right] + \frac{q_A q_B}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \right\},
\end{aligned} \tag{1.62}$$

ve kterém první člen, vysčítaný přes vazby, reprezentuje energii mezi kovalentně vázanými atomy v harmonické aproximaci. Ve druhém členu sčítáme přes všechny úhly. Člen má podobný tvar jako předchozí a zahrnuje energii zohledňující geometrii vazeb. Třetí člen, kde se sčítá přes torze představuje energii vzniklou torzí vazby a poslední člen reprezentuje nevazebnou energii nevazebných interakcí, rozloženou na van der Waalsovou a elektrostatickou složku, přičemž sčítání běží přes nevazebné páry atomů. Proměnné d , θ a ϕ označují délku vazeb, úhly mezi vazbami, respektive dihedrální úhly mezi dvěma rovinami - torze. n je multiplicita torze a δ její fáze, k s daným indexem označuje danou silovou konstantu. V poslední sumě sčítáme přes nevazebné páry A a B, r_{AB} jsou nevazebné vzdálenosti a σ_{AB} jsou parametry Lennardova-Jonesova potenciálu^[23]. Tento model obsahuje párové ale také tří a čtyř částicové členy, které dohromady dávají celkový interakční potenciál.

1.2.1 Molekulová dynamika

Pokud budeme nyní studovat vliv vnějšího pole na vývoj systému, použijeme Newtonovu pohybovou rovnici

$$M_A \ddot{\mathbf{R}}_A(t) = \mathbf{F}_A(t), \tag{1.63}$$

kde $\mathbf{F}_A(t)$ je síla působící na atom dána jako

$$\mathbf{F}_A(t) = -\nabla_A V(\mathbf{R}_A(t)), \tag{1.64}$$

kde $\nabla_A V(\mathbf{R}_A(t))$ je gradient potenciálu. Lze však využít modelu modelu^[1.62]

Tuto pohybovou rovnici budeme řešit numericky pomocí propagátorů, což jsou algoritmy, které systém vyvíjejí v čase po jednotlivých krocích. V této práci budeme využívat algoritmus *LeapFrog*, který uvažuje $a_i = \ddot{R}_i$, kde R_i je souřadnice vyvíjené částice v i -tém kroku. Algoritmus lze zapsat jako

$$\begin{aligned}
v_{i+\frac{1}{2}} &= v_{i-\frac{1}{2}} + a_i \Delta t \\
R_{i+1} &= R_i + v_{i+\frac{1}{2}} \Delta t,
\end{aligned} \tag{1.65}$$

kde x_i je pozice částice v i -tém kroku a v_i její rychlost v půkrocích. Jiný propagátor, který se také často používá je *VelocityVerlet*.

1.2.2 Berendsenův termostat

Ze statistické fyziky víme, že makroskopická teplota odpovídá v mikrosvětě přes ekvipartiční teorém kinetické energii částic tvořících látku

$$\sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i} = \frac{k_B T}{2} (N_{sv}), \tag{1.66}$$

⁷V anglické literatuře: force field

kde \mathbf{p}_i a m_i jsou hybnost a hmotnost i -té částice a N_{sv} je počet stupňů volnosti. Pokud chceme moderovat teplotu systému, musíme měnit rychlosti částic systému. Pokud je teplota systému $T(t)$ v čase t , pak

$$\Delta T = \sum_{i=1}^N \frac{m_i(\lambda v_i)^2}{N_{sv}k_B} - \sum_{i=1}^N \frac{m_i(v_i)^2}{N_{sv}k_B} = (\lambda^2 - 1)T(t). \quad (1.67)$$

Škálovací faktor λ^2 získáme metodou Berendsenova termostatu - ten předpokládá, že změna teploty je úměrná rozdílu teplot

$$\left(\frac{dT(t)}{dt} \right)_{\text{lázeň}} = \frac{1}{\tau}(T_0 - T(t)), \quad (1.68)$$

kde τ je parametr popisující interakce lázně a systému a T_0 je referenční teplota. Změna teploty mezi dvěma kroky je

$$\Delta T = \frac{\Delta t}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (1.69)$$

a škálovací faktor λ tak získáme jako [24]

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left[\frac{T_0}{T(t - \frac{\Delta t}{2})} - 1 \right]. \quad (1.70)$$

Pokud budeme udržovat systém termostatem při daném objemu, mluvíme o NVT dynamice.

Langevinova mechanika

Jiným příkladem udržování teploty v systému je Langevinova dynamika, kdy interakce s teplotní lázní je zohledněna skrze náhodnou sílu $\mathcal{R}(t)$ ⁸. V tomto přiblížení lze pohybové rovnice zapsat ve tvaru

$$\mu \ddot{R} = F(R(t)) - \gamma \mu \dot{q}(t) + \sqrt{2k_b T \gamma \mu \eta(t)}, \quad (1.71)$$

kde $\mathcal{R}(t) = \sqrt{2k_b T \gamma \mu \eta(t)}$ a $\eta(t)$ je nespojitá funkce času. μ je hmotnost dané částice. Pro náhodnou sílu platí $\langle \mathcal{R}(t) \rangle = 0$ a $\langle \mathcal{R}(t) \cdot \mathcal{R}(t') \rangle = \delta(t - t')$. Touto dynamikou narozdíl od Berendsenova termostatu kanonické rozdělení.

1.2.3 Berendsenův barostat

Máme-li proměnný objem systému, musíme stejně jako jeho teplotu kontrolovat také jeho tlak. V mikrosvětě je tlak odpovídá nárazům molekul na hranice nádoby. Tenzor tlaku je definován jako

$$\mathbf{P}_{ij} = \frac{2}{V} \left(E_{kin} \mathbf{I} + \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right), \quad (1.72)$$

kde \mathbf{I} je jednotková matice. Izotropický tlak je poté definován jako

$$P = \frac{1}{3} \text{Tr}(\mathbf{P}_{ij}). \quad (1.73)$$

Změnu tlaku, která je rovněž izotropická, vyřešíme metodou Berendsenova barostatu, který stejně jako termostat předpokládá provázanost lázně a studovaného systému přes konstantu τ_p . Změna tlaku v jednom kroku

$$\left(\frac{dP(t)}{dt} \right)_{\text{lázeň}} = \frac{1}{\tau_p}(P_0 - P(t)) \quad (1.74)$$

⁸Pozn. jedná se o vektorovou veličinu.

je ve stejném tvaru jako rovnice [1.68](#). Také zde je P_0 cílový tlak, ke kterému systém směřujeme. Pro ekvilibraci tlaku budeme uvažovat rychlosti částic v novém tvaru:

$$\dot{y}_i \rightarrow \dot{y}_i + \alpha y_i, \quad (1.75)$$

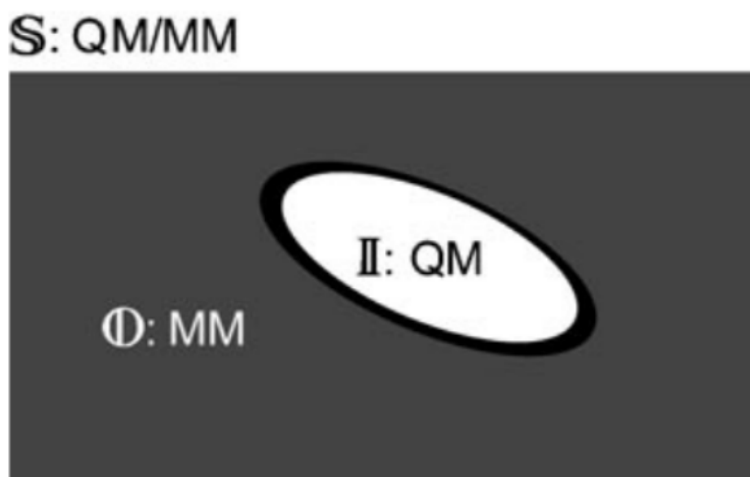
kde $i \in [2, n]$ jde přes souřadnice molekul lázně a αy_i je škálovací konstanta. Ze vzájemných termodynamických vztahů teploty, tlaku a objemu systému pak jednoduše odvodíme její velikost [25](#)

$$\alpha = -\frac{(P_0 - P(t))}{3k_B T \tau_p}. \quad (1.76)$$

Upravíme-li tedy rychlosti molekul lázně tímto způsobem, můžeme v každém kroku změnit tlak systému na požadovanou hodnotu.

1.3 QM/MM výpočty

QM/MM výpočty jsou výhodné pro popis velkých systémů, kde studujeme elektronovou strukturu nebo chemické reakce. Je velmi složité simulovat kvantově celý systém, rozdělíme jej proto na dvě části - vnitřní \mathbb{I} a vnější \mathbb{O} subsystém viz obrázek [1.7](#), kdy ve vnitřní části probíhá chemická reakce nebo efekt spojený s elektronovou hustotou.



Obrázek 1.7: Rozdělení systému (\mathbb{S}) na vnitřní (\mathbb{I}) a vnější (\mathbb{O}) část. Kvantově popisujeme pouze část \mathbb{I} . Obrázek převzat z [26](#)

Je-li mezi těmito oblastmi vazba dostaneme rozdělením vakanci, kterou je potřeba nahradit link atomem \mathbb{L} . Toto ale není náš případ, jelikož studované komplexy jsou dostatečně malé, aby byly studovány kvantově celé. Dále tedy oblast \mathbb{L} neuvažujeme.

1.3.1 Energie systému

Pro výpočet energie celého systému \mathbb{S} můžeme použít dvě rozšířené metody. Subtraktivní metoda využije členění systému na části a spočítá jejich energie

$$E_{QM/MM}^{sub} = E_{MM}(\mathbb{S}) + E_{QM}(\mathbb{I}) - E_{MM}(\mathbb{I}), \quad (1.77)$$

kde energie s indexem ' MM ' je počítána metodami molekulové mechaniky a ' QM ' pak metodami kvantovými. Tento přístup je jednoduchý na realizaci, jeho nevýhodou je však mj. výpočet

spřažení mezi kvantovou a klasickou částí [26].

Vylepšení výpočtu energie nabízí aditivní metoda

$$E_{QM/MM}^{add} = E_{MM}(\mathbb{O}) + E_{QM}(\mathbb{I}) + E_{QM-MM}(\mathbb{I}, \mathbb{O}). \quad (1.78)$$

Zde na rozdíl od předchozí metody počítáme klasicky pouze energii \mathbb{O} . Interakce mezi klasickou a kvantovou částí je obsažen v posledním členu [1.78], ten je ale součtem tří dílčích energií -

$$E_{QM/MM}(\mathbb{I}, \mathbb{O}) = E_{MM}^b + E_{MM}^{vdW} + E_{QM-MM}^{el}, \quad (1.79)$$

kde E_b je energie vazebných interakcí⁹, druhý člen na pravé straně je energie van der Waalsovských interakcí. Obě tyto energie jsou řešeny na MM úrovni. Energie vazeb se získá stejně jako v rovnici [1.62], energie van der Waalsovských interakcí je popsána pomocí Lennardova-Jonesova potenciálu, do kterého je potřeba dodat parametry atomů, které je možné přebrat z atomů podobného typu.

Poslední člen v rovnici [1.79] E_{QM-MM}^{el} je elektrostatická interakce mezi kvantovou a klasickou částí. V kvantové části pracujeme s nábojovou hustotou, klasickou část pak můžeme popsat několika způsoby - v našem případě budeme používat model elektrostatického vnoření¹⁰, kde interakci elektronové hustoty na vnitřním systému začleníme do elektronového hamiltoniánu popisujícího kvantovou část

$$\hat{H}_{E_{QM-MM}^{el}} = - \sum_i^N \sum_{j \in \mathbb{O}}^L \frac{q_j}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j|} + \sum_{a \in \mathbb{I}}^N \sum_{j \in \mathbb{O}}^L \frac{q_j Q_a}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_j|}, \quad (1.80)$$

kde q_j jsou bodové náboje z klasické mechaniky v pozici \mathbf{R}_j , Q_α náboje jader v místě \mathbf{R}_α a \mathbf{r}_i označuje pozice elektronů, jejichž počet je N . Počet bodových nábojů je L a M je počet kvantově popsaných jader.

Pomocí takového započítání elektrostatické interakce je zohledněna polarizace kvantové části změnou náboje v oblasti \mathbb{O} .

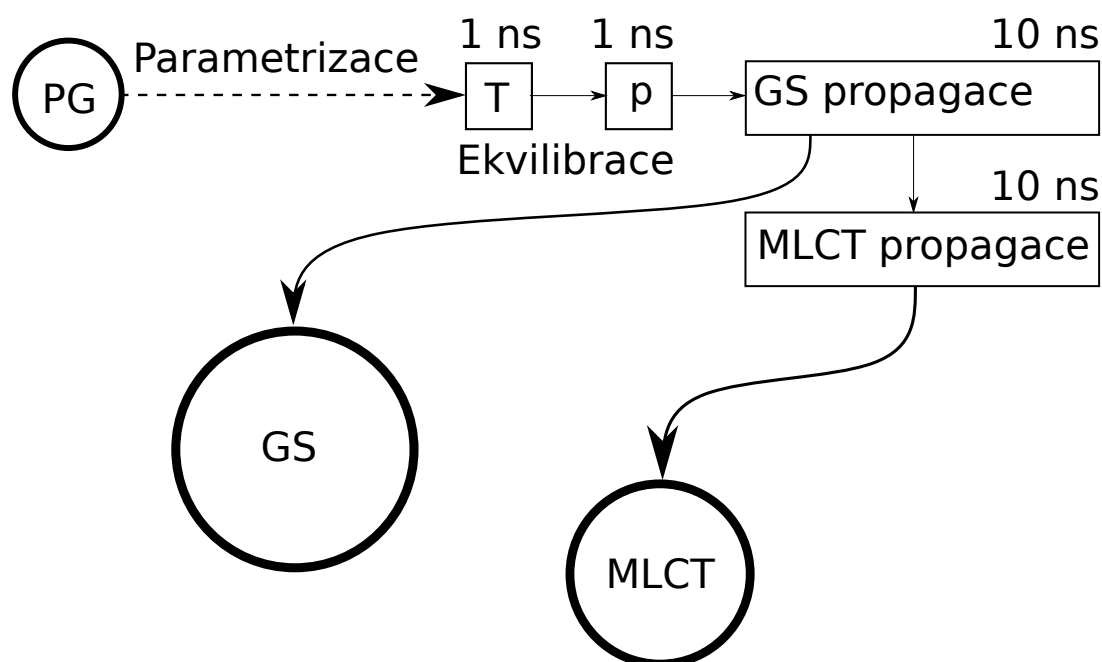
⁹Zde je volně přeložen anglický termín *bonded interactions*

¹⁰Zde je použit volný překlad anglického výrazu: *embedding*

2. Výpočetní detaily

Tato kapitola obsahuje popis použitých metod, které jsme používali během práce. Nejprve ve zkratce uvedeme výpočetní proceduru, kterou níže rozvíjíme detailněji. Na jejím počátku jsme vyšli z optimalizovaných GS geometrií, ty byly parametrizovány a byla vytvořena topologická šablona pro program Amber 18. V tomto programu dále proběhla dvojice ekvilibrací - tepelná a tlaková, každá o celkovém čase 1 ns. Na výsledných strukturách pak byla provedeno 10 ns klasické MD simulace GS stavu. Následně jsme do propagace zavedli stav s MLCT nábojovým charakterem a vyvíjeli systém po dobu 10 ns. Z těchto produkčních běhů byla vybrána pro oba komplexy pětice GS a trojice MLCT startovních stavů, které byly následně simulovány metodou QM/MM MD po dobu 1-4 ps, respektive 1-2 ps pro stavy s MLCT charakterem. Podél získaných trajektorií byly provedeny analýzy elektronových spřažení, nábojového rozložení a elektrostatického potenciálu. Schéma výpočtů je zobrazeno na Obr. 2.1

Všechny výpočty související s QM/MM byly provedeny na strojích spadajících pod správu organizace MetaCentrum. Výpočty v programu QChem byly provedeny na strojích patřících Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského. Pro všechny ostatní výpočty byly využity stroje na klastru kk2 patřící fyzikální sekci MFF UK.



Obrázek 2.1: Schématická mapa provedených simulací. Ze vstupních počátečních geometrií PG jsme postupem popsáním níže dostali set startovních geometrií pro GS a pro systém s MLCT nábojovým charakterem.

2.1 Klasická MD

Příprava klasických MM dynamických výpočtů sestává z několika po sobě jdoucích kroků, pro které sloužili jako vstupy energeticky nejvýhodnější optimalizované geometrie obou komplexů. Výstupem klasické dynamiky byly startovní geometrie pro QM/MM dynamiky. Všechny

výpočty v této sekci využívají softwareový balík Amber 18 a jeho programy. Molekula je rozpustná v roztoku dimethylsulfoxidu (DMSO), jehož molekuly budeme v rámci MM simulací explicitně uvažovat. Do simulačního boxu o hraně 45 Å byl umístěn studovaný komplex a 770 molekul DMSO.

2.1.1 Příprava systému pro MD

Abychom mohli simulovat dynamický vývoj systému, musíme celý systém popsat pomocí parametrů programu se kterým pracujeme. V této práci jsme využili vzorů silových polí AMBERu, ve kterém však nenalezneme všechny vhodné parametry pro kompletní popis námi studovaných komplexů. Proto jsme vygenerovali novou sadu parametrů zvláště pro akceptor, můstek a donor. Pro akceptor ($\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})$) jsme vycházeli z parametrů použitých v článku [27], ve výsledku však ale byla provedena kompletní reparametrizace vazebných i nevazebných parametrů Dr. Šebestou postupem totožným s tím v [27]. Pro stanovení parametrů můstku a donoru byly konzistentně parametrizovány molekuly feny(karbamoyl)pyridinu a TPA pro obě studovaná navázání. V tomto případě byly určeny pouze vazebné parametry, kdy se fitovaly QM energie geometrií vytvořených posunutím atomů podél normálních vibračních módů. Lennardovy-Jonesovy parametry byly převzaty ze silového pole *General Amber Force Field* (GAFF). Atomové náboje pro studované komplexy i molekuly použité při parametrizaci byly získány single point výpočtem v programu G16 na úrovni PBE0/6-31+G/SDD v rámci CM5 populační analýzy. Finální sada parametrů vznikla kombinací parametrů pro jednotlivé části a je uvedena v příloze. Popis molekul solventu (DMSO) byl převzat z článku [28], který se zabýval studiem samotného akceptoru $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})$. Využitím softwaru LEaP z programové knihovny Amber 18 jsme sloučili všechny informace o molekule do jednoho souboru. Tento soubor byl následně použit jako vstup pro dynamickou studii.

2.1.2 Zahřívání

Následně jsme atomům přiřadili rychlosti na základě Maxwellova-Boltzmannova rozdělení při teplotě 1 K (*tempi*), k čemuž použijeme Berendsenův termostat. Příkaz *temp0* označuje koncovou teplotu 298,15 K. V dynamice je fixní objem a počet částic, což odpovídá NVT dynamice. Pro tepelné vyrovnání souboru spočítáme 1000000 kroků s rozestupem 1 fs, což odpovídá 1 ns. Zadání výpočtu zahřívání je v rámečku níže. Teplotní konvergence systému modulovaného Berendsenovým termostatem je na obrázku [2.4].

```
Equilibration temperature
&cntrl
  imin=0,nstlim=1000000,dt=0.001,
  ntx=1,irest=0,cut=9.0,
  ntb=1,tempi=1.0,temp0=298.15,
  ntt=1,tautp=2.0,
  ntp=200,ntwx=1000,ntwr=500,
  iwrap=1,
/
```

2.1.3 Komprese

Teplotně ekvilibrovaný systém (285,15 K) jsme následně stlačili pomocí Berendsenova barostatu na 1 atm, přičemž jsme drželi konstantní teplotu pomocí Berendsenova termostatu.

Celkový čas stlačování byl 1 ns a stejně jako v případě ohřevu jsme systém vyvíjeli s krokem o délce 1 fs. Klíčovým slovem $ntt = 1$ držíme teplotu na 298,15 K pomocí Berendsenova termostatu. Analogicky zadání $ntp = 1$ udržuje střední hodnotu tlaku pomocí Berendsenova barostatu. Konvergence hustoty systému modulovaného Berendsenovým barostatem je na obrázku 2.5, kde její výsledná hodnota ($1,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) pak odpovídá hustotě DMSO při pokojové teplotě. Zadání výpočtu je v rámečku:

```
Compression
&cntrl
  imin=0,nstlim=1000000,dt=0.001,
  ntx=5,irest=1,cut=9.0,
  ntb=2,
  ntt=1,temp0=298.15,tautp=5.0,
  ntp=1,pres0=1.0,taup=2.0, comp=52.7,
  ntp=2000,ntwx=5000,ntwr=5000,
  iwrap=1,
  nmropt=0,
/
```

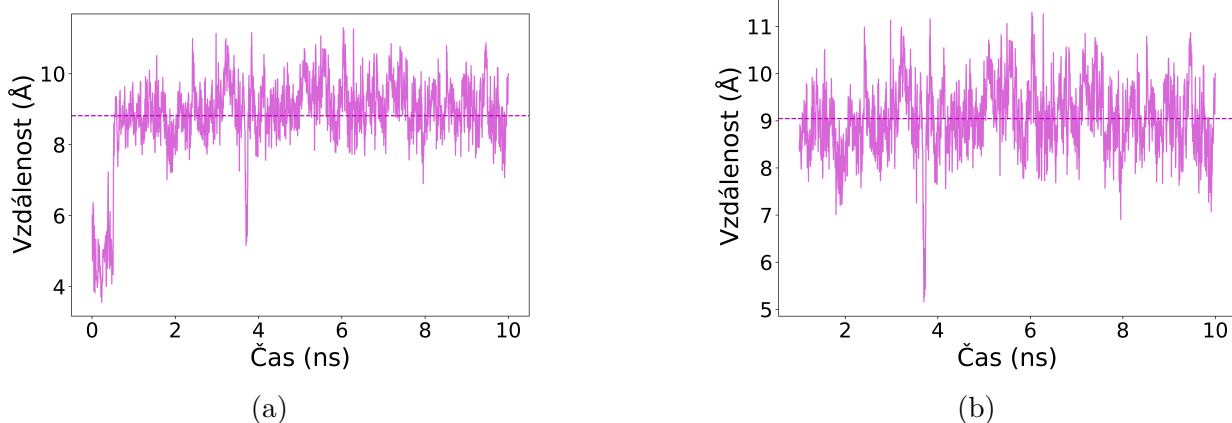
2.1.4 Propagace

Výstup z komprese je tedy systém o správné hustotě a teplotě. Doposud všechny systémy využívaly parametry základního stavu, s nimiž byla provedena také propagace. Tento systém jsme při aktivním termostatu i barostatu¹ nechali vyvíjet po dobu 10 ns s krokem délky 1 fs. Důležitý je zde řádek s možností ntt , která specifikuje vývoj pomocí Langevinovy dynamiky. Zároveň jsme nechali každých 5000 kroků MD vypsat rychlosti všech molekul, které jsme pak využili pro přípravu počátečních struktur pro QM/MM MD. Následně jsme provedli propagaci také pro systémy s MLCT charakterem. Parametry výpočtu jsou opět v rámečku níže.

```
Propagation
&cntrl
  imin=0,nstlim=10000000,dt=0.001,
  ntx=5,irest=1,cut=9.0,
  ntb=2,
  ntt=3,temp0=298.15,gamma_ln=5.0,
  ntp=1,pres0=1.0,taup=2.0, comp=52.7,
  ntp=2000,ntwx=5000,ntwr=5000,
  ! Command below will write velocities
  ntwv=5000,
  iwrap=1,
  nmropt=0,
/
```

Během propagace komplexu A napoprvé došlo k nerealisticky velkému prohýbání pyridinového cyklu na kterém byl navázán můstek. Toto chování bylo opraveno zvětšením silových konstant pro torzní úhly na bipyridinu. Trvalo asi 1ns, než se dynamika stabilizovala, jak jde vidět na Obr. 2.2, i tak ale byla vidět volnost systému přejít do jiné konformace, jak jde vidět na přibližně čtvrté nanosekundě obrázku 2.2. Ve všech výsledcích uvádíme takto opravené výsledky.

¹Lze označit jako NpT dynamika



Obrázek 2.2: Vývoj vzdálenosti O na axiálním karbonylu v a N v centru TPA před oříznutím (a) a po oříznutí (b).

2.2 QM/MM MD

Výsledkem předešlé propagace pak byla trajektorie všech atomů systému, ze které jsme následně vybrali 16 startovních geometrií se stejným časovým rozestupem použitím programu *CPPTraj* [29]. Tyto geometrie byly brány se stejným časovým rozstupem, nakonec jsme z nich vybrali pro GS výpočty pětici startovních systémů pro oba komplexy, pro stavy s MLCT charakterem pak trojice. Následně jsme systém rozdělili na klasickou a kvantovou část, jak je ukázáno na obrázku 2.3. Kvantová část byla tvořena studovaným komplexem, kde specifikujeme atomy QM části 1-64 (klíčové slovo *qmmask*), solvent byl popsán klasicky. Energie obou systémů je získána aditivní metodou popsanou rovnicí 1.78 v programu Amber pomocí rozhraní mezi programy Amber 14 a Turbomole 7.5. Samotný kvantový výpočet GS byl proveden na úrovni PBE0/def2-SV(P), kde jsme pro Re použili příslušející pseudopotenciál, náboje z okolí byly zahrnuty do vzdálenosti 13 Å. Pro MLCT stav pak byl použit výpočet na úrovni CAM-B3LYP/def2-SV(P), kde je použitý funkcionál vhodnější pro popis systému s dlouhodobou interakcí. Zároveň byly počítány také síly působící na jádra, které byly následně použity pro vývoj systémů.

V každém kroku jsme kromě rychlostí všech částic nechali vypisovat také náboje a dipóly. Oproti klasickým mechanikám zde uvažujeme kratší časový krok (0,5 fs) z důvodu nižší stability QM/MM dynamik oproti klasickým, kde jsou vazby popsány harmonickým potenciálem. Pro popis interakcí mezi částicemi byly použity periodické hraniční podmínky (PHP). Zadání QM/MM MD výpočtu je v rámečku níže:

```

QMMM
&cntrl
  imin=0,nstlim=6000,dt=0.0005,
  ntx=5,irest=1,cut=19.0,
  ntb=2,temp0=298.15,
  ntt=1,tautp=2.0,
  ntp=1,pres0=1.0,taup=10.0,
  ntpr=1,ntwx=1,ntwr=100,ntvw=1,

  iwrap=1,
  ifqnt=1,
/
&qmmm
  qm_parts=1,

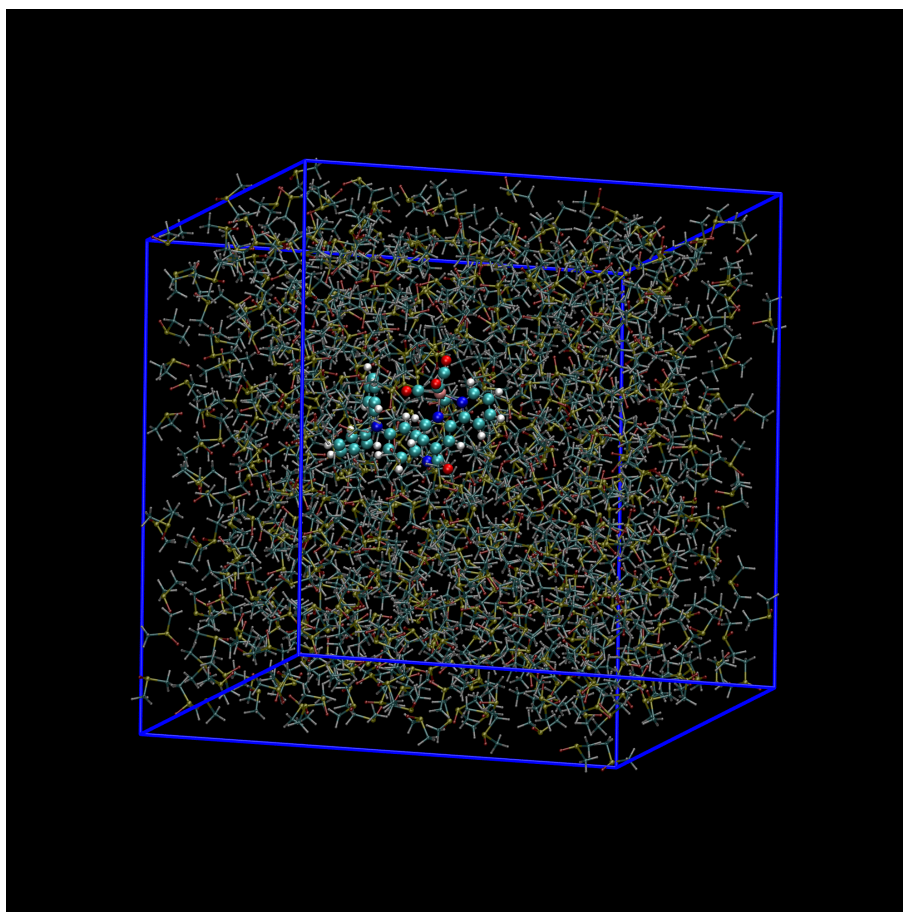
```

```

qm_mask='@1-64',
qm_charge=0,
spin=1,
qm_ewald=0,
qm_cut=13.0,
qm_theory='EXTERN',
/
&tm
cefine='define<define.inp',
emodule='dscf',
gmodule='grad',
debug=0,
docefine=.false.,
save_mulliken=.true.,
save_dipole=.true.,
/

```

Celková délka QM/MM dynamických výpočtů v této práci je pro obě pětice GS výpočtů 4 ps, pro QM/MM s MLCT charakterem pak mezi 1,5 ps.



Obrázek 2.3: Ukázka separace systému na dvě části. V centrální části lze vidět barevně odlišený studovaný komplex A popsáný kvantově; komplex je vykreslen stylem *Ball and sticks*. Naopak našedlé molekuly vykresleny stylem *lines* přísluší klasicky popsané molekule DMSO. Celý soubor je uzavřen v boxu - výpočet pracuje s PHP. Na obrázku je vidět jedna periodická buňka. Obrázek byl vytvořen v programu *VMD* verze 1.9.3. [30].

2.2.1 Studium MLCT stavů pomocí TDA

Pro optimalizaci stavů s MLCT charakterem bylo nutné zjistit nábojový charakter excitovaných stavů. K tomu musíme přejít k TD-DFT, kde jsme přesněji použili TDA implementovanou v programu G16. Výpočet startoval na nejnižše ležící optimalizované geometrii GS. Jeho výsledkem byly excitační energie odpovídající přechodům mezi elektronovými hladinami a jejich příslušné oscilátorové síly. Pro výpočet byl použit hybridní funkcionál *CAM – B3LYP* s Grimmeho disperzními korekcemi. Pro atomy H,C,N,O a Cl jsme zvolili bázi 6-31+G(d). Rhenium bylo popsáno pomocí příslušného stuttgartského pseudopotenciálu (Stuttgart ECP)² s příslušnou bází pseudoorbitalů. Okolní rozpouštědlo DMSO bylo zahrnuto použitím modelu implicitního solventu CPCM s Klamtovými poloměry. Nastavení výpočtu bylo

```
#p TDA(NStates=7) UCAM-B3LYP/GEN Freq EmpiricalDispersion=GD3BJ
Pseudo=Cards SCRf(Solvent=DiMethylSulfoxide,CPCM,Read) IOp(6/7=3)
```

Ve výpočtu jsme zjišťovali energie sedmi nejnižších excitovaných stavů a následně identifikovali jejich charakter na základě rozložení spinové hustoty. Zde jsme pomocí informací z článku od Vlčka [3] identifikovali MLCT stav, který dále značíme jako *X*-tý. Pro nejnižší stav s MLCT charakterem byla provedena optimalizace v rámci stejného výpočetního modelu jako výše. Zadání výpočtu bylo

```
#p UCAM-B3LYP/Gen opt TDA(Triplets,NStates=7,Root=X)
EmpiricalDispersion=GD3BJ Pseudo=Cards
SCRf(Solvent=DiMethylSulfoxide,CPCM,Read)
Pop=CM5 IOp(4/15=3,4/127=1,6/22=-2,6/26=4)
```

kde *X* v možnosti Root reprezentuje excitovaný stav vůči kterému porovnáваме zbytek výpočtu.

²V anglické literatuře: effective core potential

2.3 Analýza excitovaných stavů v programu Q-Chem

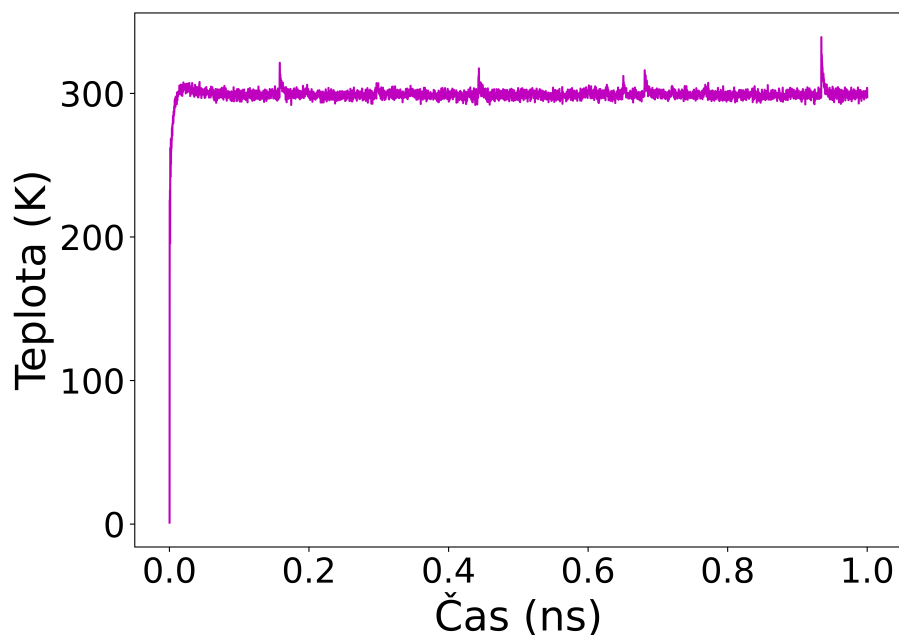
V programu Q-Chem 6.0 [31] jsme pak propočítali velikost elektronového spřažení mezi prvními 12 excitovanými tripletními stavy. Dále jsme zjišťovali také rozložení elektronové hustoty. K výpočtu jsme použili metodu *Generalised Mulliken – Hush* (GMH), která je v programu Q-Chem [32] implementována následovně

$$H_{ab} = \frac{(E_b - E_a)|\mu_{ab}|}{\sqrt{(\mu_{aa} - \mu_{bb})^2 + 4|\mu_{ab}|^2}}, \quad (2.1)$$

kde E s příslušným indexem označují energie excitovaných stavů a μ_{ab} je vektor tranzitního dipólový moment mezi stavy a a b . μ_{aa} je pak celkový dipólový moment molekuly v a -tém (případně b -tém) excitovaném stavu. Vstupem zde byla geometrie z předchozích statických výpočtů nebo struktur z QM/MM dynamických výpočtů. Při výpočtu elektronového spřažení jsme uvažovali pouze tripletní stavy, kde jsme referenci brali jako nejnižší tripletní stav (T1). Úroveň výpočtu byla CAM-B3LYP, přičemž jsme pro atomy H,C,N,O a Cl použili bázi 6-31G* a pro Re jsme použili bázi LANL2DZ s příslušným pseudopotenciálem. Zadání mělo tvar:

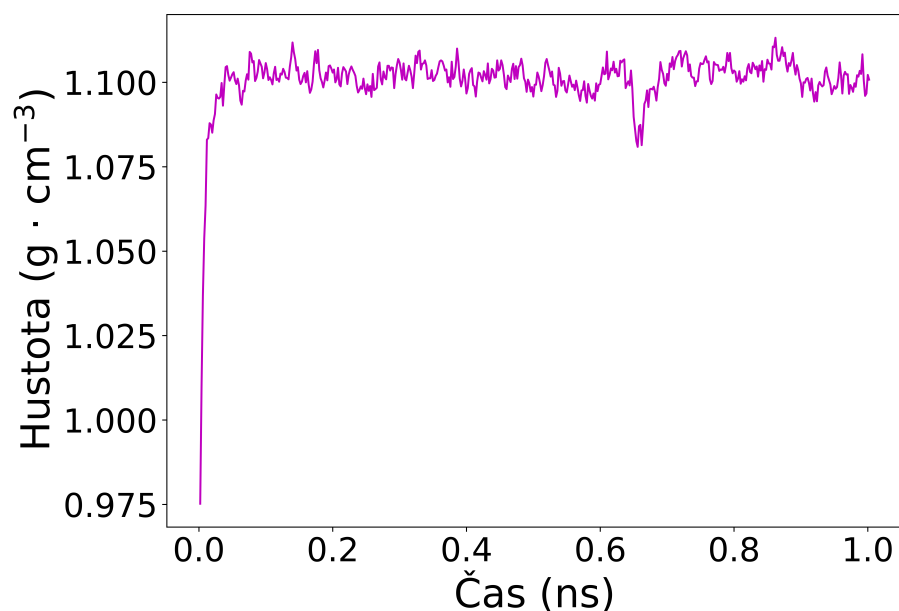
```
$rem
MEM_TOTAL 120000
jobtype = sp
method CAM-B3LYP
DFT_D          D3_BJ
BASIS          General  user-defined general basis
PRINT_GENERAL_BASIS = FALSE
ECP            gen      lanl2dz
ECP_FIT = TRUE
MAX_SCF_CYCLES 200
SCF_CONVERGENCE 7
THRESH 10
CIS_MULLIKEN = TRUE
CIS_N_ROOTS 12
CIS_TRIPLETS true
STS_GMH true !turns on the GMH calculation
STS_FCD true !turns on the FCD calculation
STS_DONOR 32-64
STS_ACCEPTOR 1-27
$end
```

V posledních řádcích je specifikována část molekuly která se chová jako donor nebo akceptor. Vstup do programu je zobrazen v přílohách.



Obrázek 2.4: Ukázka použití Berendsenova termostatu pro ekvilibraci teploty systému. Celkový simulovaný čas byl 1 ns, systém byl vyvíjen krokem o délce 1 fs. Krok výpisu rychlostí, vyneseny na x-ové ose, byl 0,2 ps.

Berendsenův termostat připouští fluktuace teploty až o desítky K



Obrázek 2.5: Ukázka použití Berendsenova barostatu pro ekvilibraci teploty systému. Celkový simulovaný čas byl 1 ns, systém byl vyvíjen krokem o délce 1 fs. Krok výpisu rychlostí, vyneseny na x-ové ose, byl 0,2 ps. Barostat reguloval také hustotu systému, přičemž hustota DMSO při pokojové teplotě je 1,10 g·cm⁻³.

3. Výsledky a diskuse

V této kapitole diskutujeme výsledky provedených simulací v následujícím pořadí : nejprve budeme diskutovat geometrické struktury molekul získaných ze simulací, napřed klasických a následně QM/MM MD. Dále popisujeme nábojové rozložení na komplexech, velikost elektrostatického potenciálu generovaného okolím na důležitých fragmentech komplexů. Nakonec porovnáme velikostí elektronových spřažení mezi MLCT/IL a CS stavy.

3.1 Analýza geometrického uspořádání

V průběhu dynamických simulací díky termálním fluktuacím docházelo ke změnám v geometrii simulovaných komplexů. Struktury jsme charakterizovali pomocí několika geometrických parametrů, které mají vliv na rozložení atomových nábojů, lokalizaci molekul rozpouštědla nebo velikost elektronového spřažení. Těmito parametry jsou:

- A) Vzdálenost atomu Re a dusíku trifenylaminu N(TPA)
- B) Vzdálenost atomu Cl a N(TPA)
- C) Vzdálenost atomu kyslíku na axiálním karbonylu O(ax) a N(TPA)

V rámci celého projektu byly studovány komplexy s cis izomerií můstku. Přitom zde vycházíme z geometrií optimalizovaných pomocí DFT provedené v programu G16 v rámci mého studentského projektu, odkud vyplývá, že v GS jsou stavy s touto izomerií populovány z více než 90%. První produkční běh komplexu A vygeneroval také strukturu s trans izomerií. Na počátku práce však byly takové geometrie vynechány a budou zpracovány v dalších publikacích. Propagace komplexu A pak byla provedena znovu s upravenými silovými konstantami, které dále udržely cis izomerii můstku.

Klasická MD

Geometrické uspořádání můstku tedy odpovídá cis izomerii, nepozorujeme ale, že by byl tento dihedrální úhel fixní, jelikož během simulací mohl fluktuovat, cis charakter byl i přes možná krátkodobá vychýlení zachován. Pro stavy s GS i MLCT charakterem byla provedena produkční simulace o délce 10 ns. Klasická mechanika pro komplex A upřednostňovala dihedrální úhel můstku vytočený asi o 30° oproti planární variantě, tedy nulovému dihedrálnímu úhlu (všechny takové atom by pak ležely v jedné rovině). U komplexu B zase pozorujeme vzdálenost středu TPA od $\text{ReCl}(\text{CO})_3$ části menší o 2-4 Å. Průměrné hodnoty geometrických parametrů s odchylkami jsou uvedeny v tabulce [3.1](#).

Oba **komplexy s GS nábojovým charakterem** se znatelně liší vzdáleností TPA od $\text{ReCl}(\text{CO})_3$. Například vzdálenost N(TPA) od Re a ligandů byla u komplexu B kratší 1,8 Å. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce [3.1](#). Parametrizace komplexu B při bližším zkoumání struktur neumožňovala přílišnou flexibilitu, pro komplex A je tak z produkčního běhu k dispozici více různých geometrií lišících se polorovinou bpy, do které je natočený TPA. Geometrický rozdíl je na Obr. [A.1](#). Minimální vzdálenosti pro MM mechaniku jsou v tabulce [3.2](#).

Komplexy s MLCT nábojovým charakterem si udržely trend jako z dynamiky základního stavu. Změnou nábojového uspořádání se však u komplexu A zvýšily vzdálenosti $\text{ReCl}(\text{CO})_3$ a N(TPA) odpovídající vzdálenosti TPA N od atomu Re, Cl a O v tomto pořadí.

	GS		MLCT	
	komplex A	komplex B	komplex A	komplex B
Re-N(TPA)	$8,9 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,5$	$9,0 \pm 0,4$	$5,8 \pm 0,4$
Cl-N(TPA)	$9,5 \pm 0,7$	$5,3 \pm 0,7$	$9,5 \pm 0,7$	$4,9 \pm 0,4$
O(ax)-N(TPA)	$9,0 \pm 0,7$	$8,3 \pm 0,4$	$9,4 \pm 0,7$	$8,2 \pm 0,4$

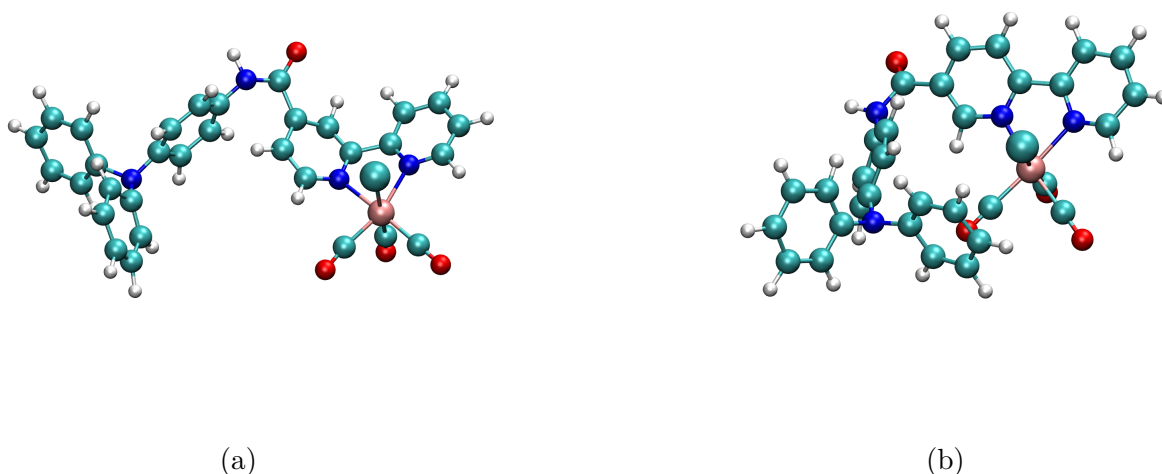
Tabulka 3.1: Průměrné geometrické parametry z MM dynamik. Označení jednotlivých parametrů odpovídá značení zavedenému v seznamu na začátku podkapitoly. Hodnoty A-C jsou v jednotkách (Å). Dále byly určeny standardní odchylky získaných rozdělení.

U komplexu B tomu bylo naopak. Změny nebyly větší než 0,5 Å. Nejnižší hodnoty parametrů $\text{ReCl}(\text{CO})_3$ a N(TPA) jsou zobrazeny v tabulce [3.2](#).

	GS		MLCT	
	komplex A	komplex B	komplex A	komplex B
Re-N(TPA)	6,95	5,11	7,32	5,17
Cl-N(TPA)	6,98	4,02	6,46	3,78
O(ax)-N(TPA)	5,16	6,81	7,23	7,30

Tabulka 3.2: Nejkratší vzdálenosti A-C z MM dynamik ze všech QM/MM simulací GS. Hodnoty jsou v jednotkách (Å).

Výsledné geometrie z klasické dynamiky jsme pro GS vykreslili na Obr. [3.1](#). Tyto startovní body byly následně použity při propagaci komplexů s MLCT nábojovým charakterem.

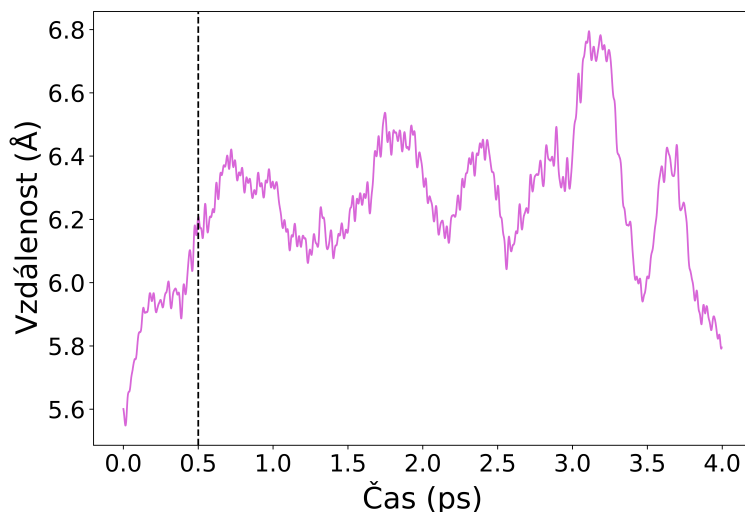


Obrázek 3.1: Výsledná geometrie po 10 ns trvající MM MD základního stavu pro a) komplex A a b) komplex B

QM/MM MD

Pro zpřesnění popisu systému a získání informace o elektronové struktuře jsme provedli QM/MM dynamické simulace. Jejich startovní body s nejodlišnější geometrií byly vybrány z

klasických dynamik. U všech QM/MM dynamik jsme zanedbali prvních 0,5 ps, což je čas, za který se systém přizpůsobil změně potenciálů. Z klasické fyziky jsme totiž přešli do kvantové a abychom neuvažovali fluktuace, které způsobila náhlá změna popisu systému, zanedbáme tuto část simulace, což jsme znázornili na obrázku 3.2. Získané geometrické parametry jsou v tabulce 3.3. Protože byly jednotlivé simulace spuštěny z odlišných počátečních geometrií, za krátkou dobu trvání QM/MM dynamik ($\sim 1 - 5$ ps) došlo pouze k optimalizaci geometrie vůči použité QM metodě, nikoliv však k výrazné změně konformace.



Obrázek 3.2: Ukázka oříznutí QM/MM MD pro zanedbání přechodu mezi klasickou a QM/MM částí

Na obrázku je vzdálenost Re a N(TPA) během jednoho z běhů komplexu B

	GS		MLCT	
	komplex A	komplex B	komplex A	komplex B
Re-N(TPA)	$7,7 \pm 1,0$	$6,5 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,3$
Cl-N(TPA)	$7,7 \pm 1,3$	$5,2 \pm 0,4$	$9,9 \pm 0,7$	$4,9 \pm 0,3$
O(ax)-N(TPA)	$8,3 \pm 2,2$	$8,8 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,5$	$8,5 \pm 0,2$

Tabulka 3.3: Průměrné geometrické parametry z QM/M dynamik. Označení jednotlivých parametrů odpovídá značení zavedenému v seznamu na začátku podkapitoly. Hodnoty A-C jsou v jednotkách (Å). Dále byly určeny standardní odchylky získaných rozdělení.

Na výsledcích je vidět, že oproti klasickým simulacím jsou fluktuace geometrií v QM/MM MD menší, což je dáno tím, že čas simulace je řádově menší. Fluktuace na amidovém (O-C-N-H) můstku je vykreslena v příloze na obr. A.1. Pro lepší popis systémů je třeba provést delší propagace, jelikož je u studovaných komplexů umožněno natočit TPA do bpy-poloroviny axiálního karbonylu ale také do poloroviny chloru.

Geometrie **komplexů v GS** se v QM/MM dynamikách lišila výrazněji. U komplexu A se snížila vzdálenost centra TPA od $\text{ReCl}(\text{CO})_3$, o 0,5 - 1,8 Å pro jednotlivé ligandy. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.4, u komplexu B se tyto parametry změnily o méně než 0,5 Å. MM parametrizace můstku komplexu B lépe odpovídala QM popisu. V tabulce 3.4 je vidět poměrně krátká vzdálenost kyslíku na axiálním karbonylu od N(TPA), což je zapříčiněno jednou

z pěti simulací, kde byla nižší vzdálenost mezi donorem a axiálním karbonylem na obrázku v příloze [A.2](#).

Výpočet systému s otevřenými slupkami pro MLCT stav je vzhledem k řešení složitějšího systému rovnic a možnému míchání charakteru stavu problematictější a optimalizace elektronové vlnové funkce je pomalejší. Vzhledem k tomu jsme byli schopni vygenerovat dynamiky jen s poloviční délkou oproti QM/MM dynamikám GS. Na všech simulovaných strukturách se pro nejnižší tripletní stav (T1) po přechodu ke QM/MM dynamikám podařilo udržet MLCT nábojový charakter jen s použitím unrestricted DFT výpočtů - nebylo potřeba TD-DFT. Při simulaci **MLCT stavů** se potvrzuje trend, že se fluktuace všech zkoumaných parametrů snížily a odchylky jsou menší. Nejkratší vzdálenosti ReCl(CO)₃ a N(TPA) se pro komplex A značně zvýšily, jak vidíme v tabulce [3.4](#).

	GS		MLCT	
	komplex A	komplex B	komplex A	komplex B
Re-N(TPA)	5,32	5,79	8,95	5,54
Cl-N(TPA)	5,42	4,20	8,61	4,17
O(ax)-N(TPA)	3,69	8,26	9,33	8,17

Tabulka 3.4: Nejkratší vzdálenosti A-C z MM dynamik ze všech QM/MM simulací MLCT. Hodnoty jsou v jednotkách (Å).

3.2 Rozložení náboje

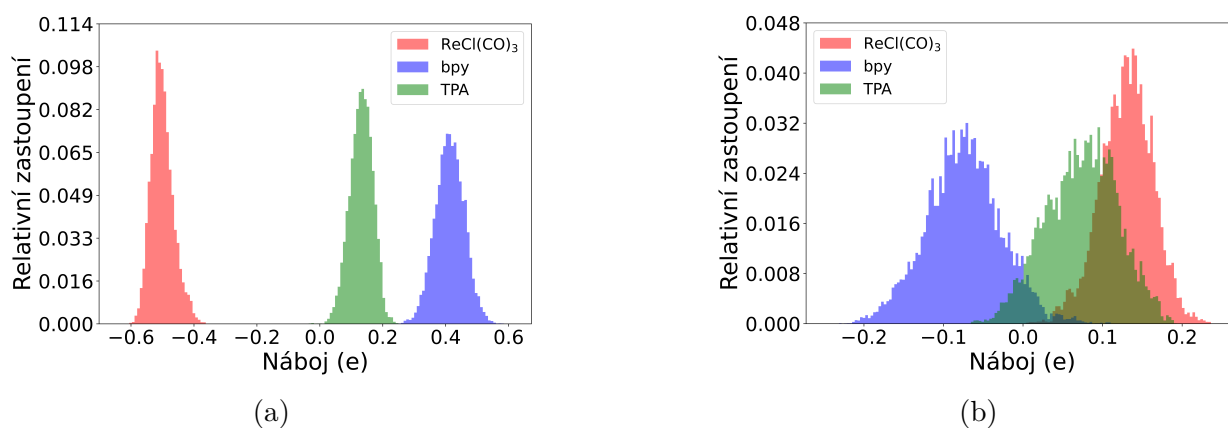
Během QM/MM simulace zaznamenávali Mullikenovy atomové náboje. Pro interpretaci změn nábojového rozložení jsme komplex rozdělili na tři fragmenty - $\text{ReCl}(\text{CO})_3$, bpy a TPA (v grafech používáme dále k popisu červenou, modrou a zelenou barvu), kde je celkový náboj fragmentu dán jako součet atomových nábojů.

Na obrázku 3.3 je demonstrován posun elektronové hustoty v excitovaném stavu oproti GS. Uvažovaný excitovaný stav je modelován jako nejnižší tripletní stav, jen pomocí DFT a pozorujeme snížení elektronové hustoty na $\text{ReCl}(\text{CO})_3$ a přechod na bpy 3.3, což odpovídá MLCT, to je rozdíl vůči statickým výpočtům s implicitním solventem, kde byl charakter nejnižšího stavu CS. V tabulce 3.5 jsou vypsány celkové náboje na atomech jednotlivých fragmentů.

V obou případech byla průměrná změna náboje na $\text{ReCl}(\text{CO})_3$ 0,63 a pro komplex A a se na bpy snížil náboj o 0,48, pro komplex B pak o 0,53. Náboj během dynamiky výrazně nefluktoval vzhledem k odlišné počáteční geometrii komplexů. Během statické studie v rámci mého fakultního grantu bylo pozorováno, že elektronové uspořádání bpy způsobuje u komplexu B delokalizaci orbitalu HOMO-3 až na amidový můstek vázaný v *para* pozici. Tím lze vysvětlit drobný rozdíl náboje na TPA obou komplexů

	Komplex A		Komplex B	
	GS	MLCT	GS	MLCT
$\text{ReCl}(\text{CO})_3$	$-0,50 \pm 0,04$	$0,13 \pm 0,03$	$-0,46 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,02$
bpy	$0,41 \pm 0,05$	$-0,07 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,04$	$-0,12 \pm 0,04$
TPA	$0,13 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,04$

Tabulka 3.5: Atomové náboje na fragmentech z QM/MM dynamik. Hodnoty jsou v jednotkách elementárního náboje. Dále byly určeny standardní odchylky získaných rozdělení.



Obrázek 3.3: Porovnání rozložení náboje na význačných funkčních skupinách komplexu A v a) GS a b) během simulace s MLCT charakterem

3.3 Elektrostatický potenciál rozpouštědla

Na základě známých pozic a Mullikenových nábojů z QM/MM dynamických simulací můžeme spočítat elektrostatický potenciál na daných fragmentech generovaný okolím. Fragменты uvažujeme stejně jako v předchozí části a pro všechny jsme vykreslili vývoj potenciálů (viz např. Obr. 3.6), ve kterých se tyto fragmenty během simulace pohybovaly. Kolem fragmentů jsme vytvořili obálku jako průnik sfér s van der Waalsovými poloměry a na nich jsme vyčíslili hodnotu potenciálu od vybraných atomů. Dále diskutujeme pouze průměrný potenciál přes obálku. Sledujeme dva případy - potenciál generovaný jen rozpouštědlem (MM) a dále i s příspěvkem zbylé části komplexu (ALL). Pro atomy MM části se využívaly atomové náboje z molekulové dynamiky a pro zbytek komplexu také Mullikenovy náboje. Od obou komplexů jsme studovali potenciál kolem komplexu u tří nejruznějších počátečních geometrií GS QM/MM MD.

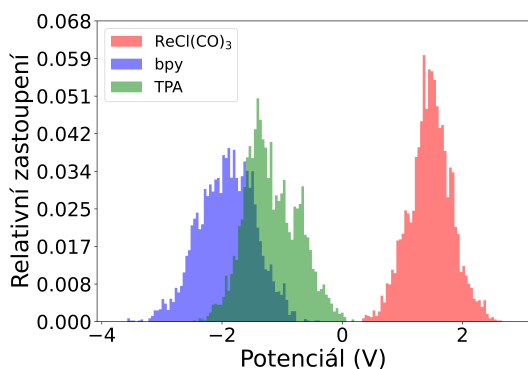
	ALL		MM	
	Komplex A	Komplex B	Komplex A	Komplex B
ReCl(CO) ₃	0,054 ± 0,014	0,061 ± 0,023	0,034 ± 0,012	0,044 ± 0,021
bpy	-0,071 ± 0,017	-0,061 ± 0,034	-0,022 ± 0,012	0,003 ± 0,033
TPre-N(TPA)	-0,043 ± 0,017	-0,033 ± 0,011	0,007 ± 0,017	0,028 ± 0,011

Tabulka 3.6: Průměrné rozložení plošného náboje kolem fragmentů studovaného komplexu v průběhu dynamické simulace základního stavu

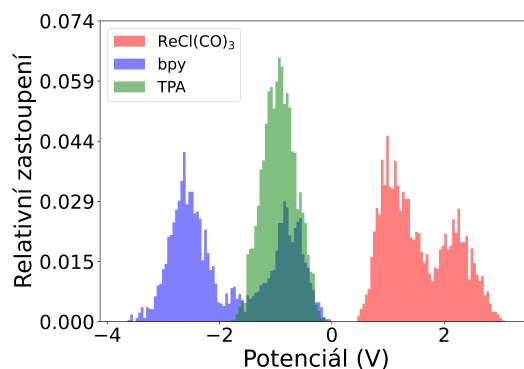
Na Obr. 3.4 vidíme, že potenciál ALL zůstává pro komplex A stejný nezávisle na počátečních geometriích. Pro druhý komplex toto však neplatí a z histogramu na Obr. 3.4 je vidět distribuce potenciálů. Pro popis tohoto jevu se zaměříme na jednotlivé běhy, časový vývoj jejich vnějších potenciálů je vidět na obrázku 3.6. Průměrné hodnoty s příslušnými středními odchylkami jsou pro simulaci a) v grafu 3.6 v pořadí ReCl(CO)₃, bpy a TPA $1,11 \pm 0,27$; $-2,61 \pm 0,30$ a $-1,06 \pm 0,25$. Pro simulaci b) pak ve stejném pořadí $2,27 \pm 0,29$; $-0,73 \pm 0,26$ a $-0,75 \pm 0,27$.

Abychom porozuměli odlišnému vnějšímu potenciálu, vykreslili jsme radiální distribuční funkci (RDF) pro uhlík a kyslík na DMSO kolem fragmentu bpy. Dále jsme struktury na konci simulace vykreslili na Obr. 3.8

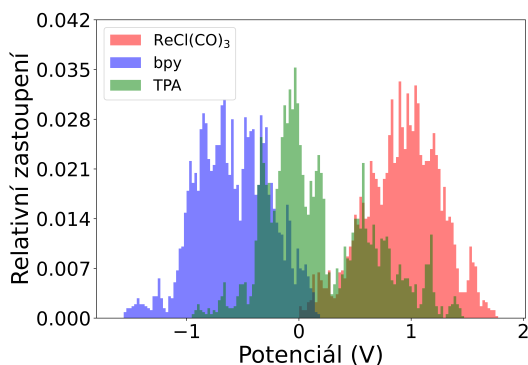
Na obrázcích 3.8 je vidět, že pro simulaci 2 a 3 dochází okolo bpy ve vzdálenosti 4 Å ke snížení distribuce kyslíků se záporným parciálním nábojem, zároveň simulace 2 má ve větší míře kolem bpy zastoupeny skupiny CO₃, které nesou parciální kladný náboj. Naopak simulace 1 sice kolem sebe tolik atomů kyslíku, analýza trajektorie však ukázala, že tyto kyslíky leží nad a pod rovinou bpy, kde přispívají ke změně vnějšího potenciálu největší vahou. Na simulaci 1 pozorujeme kolem bpy nižší náboj než u ostatních simulací, přesto, že simulace 2 má kyslíky blíže. Vidíme, že rozdíl v rozložení rozpouštědla může ovlivnit vnější potenciál kolem fragmentů natolik, aby vysvětlil rozdíly na Obr. 3.6. Vliv rozpouštědla tedy hraje klíčovou roli při udržení MLCT stavu.



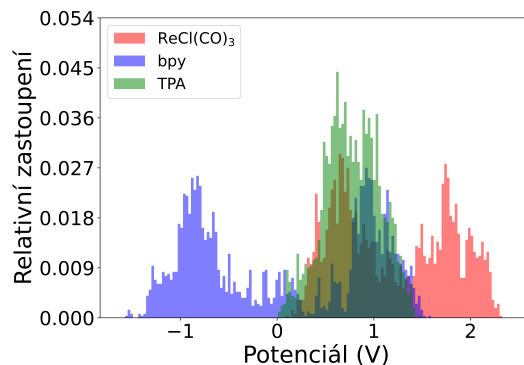
(a) Rozložení plošného náboje na význačných částech komplexu A pro klasický i kvantový vnější potenciál (ALL)



(b) Rozložení plošného náboje na význačných částech komplexu B pro klasický i kvantový vnější potenciál (ALL)



(c) Rozložení plošného náboje na význačných částech komplexu A pouze pro klasický potenciál (MM)



(d) Rozložení plošného náboje na význačných částech komplexu B pouze pro klasický potenciál (MM)

Obrázek 3.4: Vnější potenciál v průběhu dynamické simulace

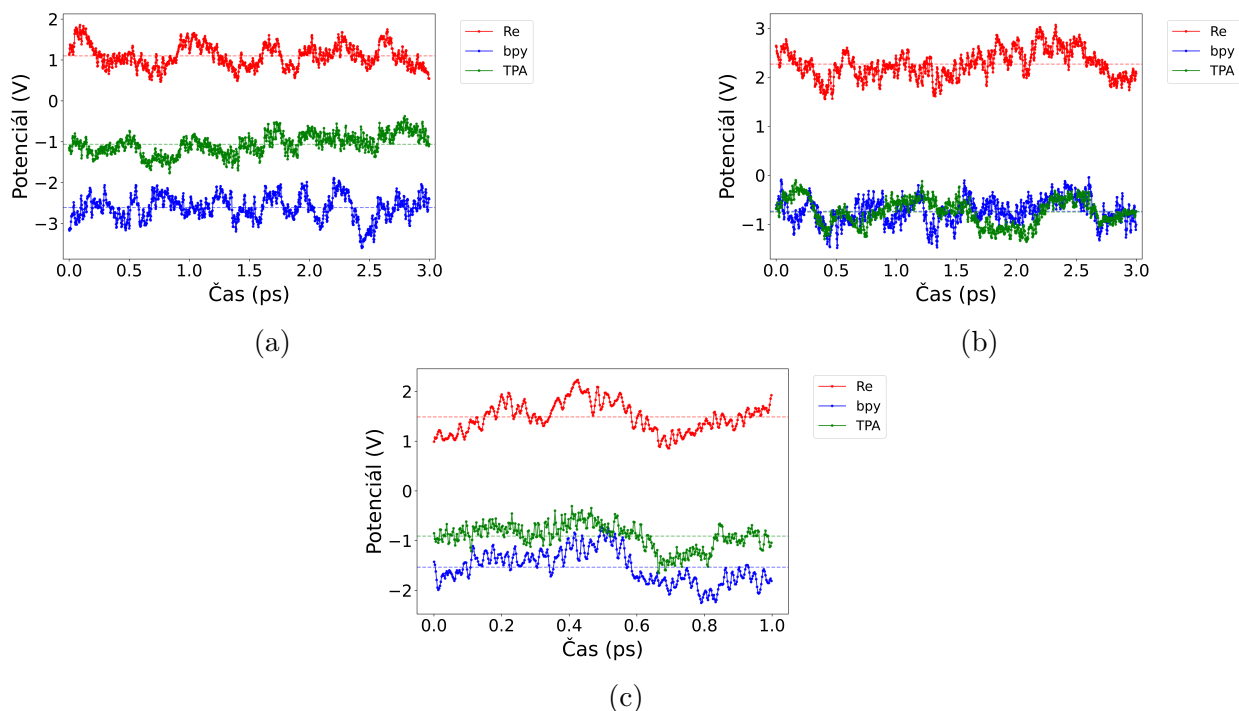
3.4 Spřažení elektronů

Vliv geometrického uspořádání na rychlost přenosu elektronu byl odhadovaný na základě elektronových spřažení z dynamické studie. Velikost spřažení byla spočítána pomocí metody GMH pro excitované stavy určené v TDA aproximaci. Předmětem studia bude spřažení mezi nejnižším ^3CS stavem a $^3\text{MLCT}/^3\text{IL}$, což v Jablonského diagramu [1.5](#) odpovídá přenosu s dobou života τ_3 .

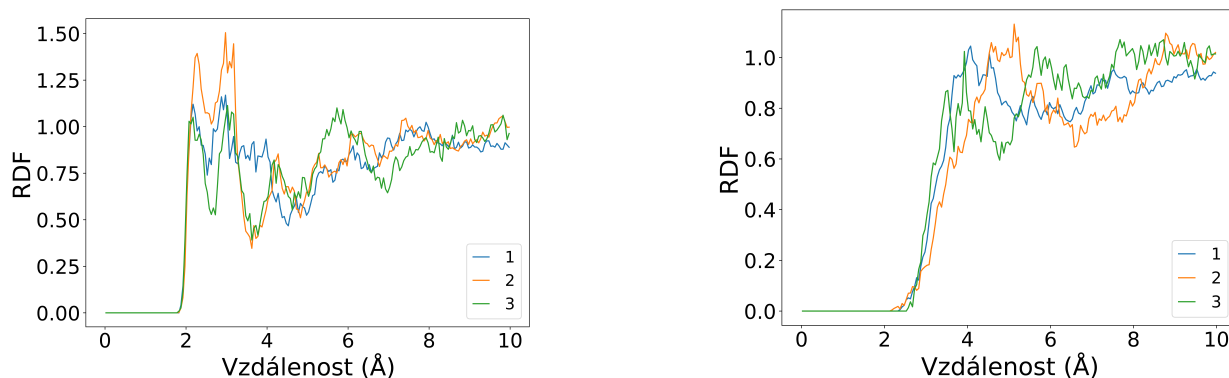
Tyto výpočty byly provedeny v programu Q-Chem. V rámci TDA byla spočítána i spinová hustota na komplexu pro různé excitované stavy, která posloužila k rozlišení charakteru excitovaných stavů. Jednotlivé stavy byly charakterizovány jako MLCT, CS, a IL dle následujících pravidel:

- Stav má charakter CS, pokud je celkový spin na TPA a bpy 1,
- Stav má charakter MLCT, pokud je celkový spin na bpy a $\text{ReCl}(\text{CO})_3$ 1,
- Stav má charakter IL, pokud je celkový spin na bpy 2 a jinde 0.

Přenos elektronu nebyl v žádném případě absolutní, uvažujeme tedy, že stav má daný charakter, pokud byl na dané části přebytek elektronů α alespoň 0,5 v případě CS a MLCT, v případě IL alespoň 1,5.



Obrázek 3.5: Časový vývoj potenciálu rozpouštědla pro a) simulaci 1, b) simulaci 2 a c) simulaci 3



(a) Radiální distribuční funkce mezi bpy a kyslíkem na DMSO

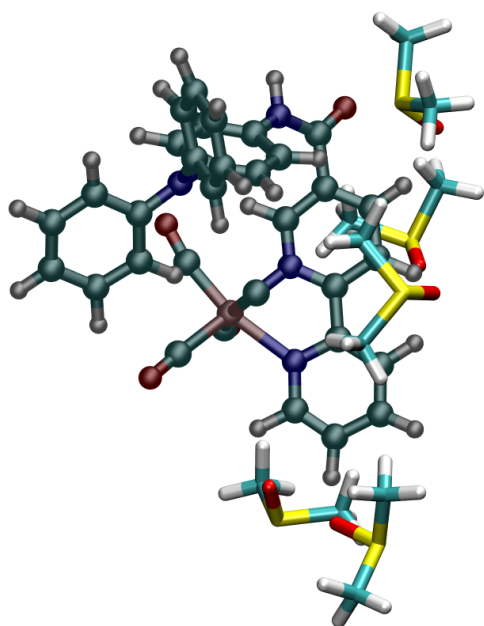
(b) Radiální distribuční funkce mezi bpy a uhlíkem na DMSO

Obrázek 3.6: Radiální distribuční funkce pro tři GS QM/MM MD simulace komplexu B pro bpy fragment komplexu

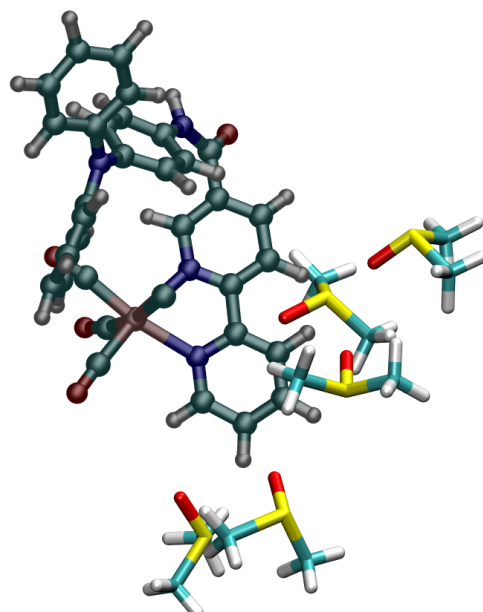
Analýza optimálních struktur

Analýzu elektronového spřažení jsme nejprve provedli pro nejnižší nalezené konformace ze studentského grantu pro oba komplexy v implicitním solventu. Výsledky vykazovaly značnou uniformnost. Nejnižší tripletní stav (T1) stav **komplexu A** vykazoval vždy CS charakter, nejnižší stav ³MLCT až na jednu výjimku korespondoval mezi 3-5 stavem. Bylo analyzováno 21 geometrií, kdy byl ³IL nalezen mezi 12 studovanými nejnižšími tripletními stavy pouze u čtyřech komplexů.

Pro **komplex B** mají T1 stavy také CS charakter. Pro 34 studovaných konformací jsme našli ³MLCT mezi třetím až sedmým nejnižší tripletní stav. Průměrná elektronová spřažení, jejich standardní odchylky a maxima jsou uvedeny v tabulce 3.7. Pro nalezené stavy je průměrná hodnota elektronového spřažení mezi IL vyšší než u MLCT. Průměrné spřažení je pak vyšší u

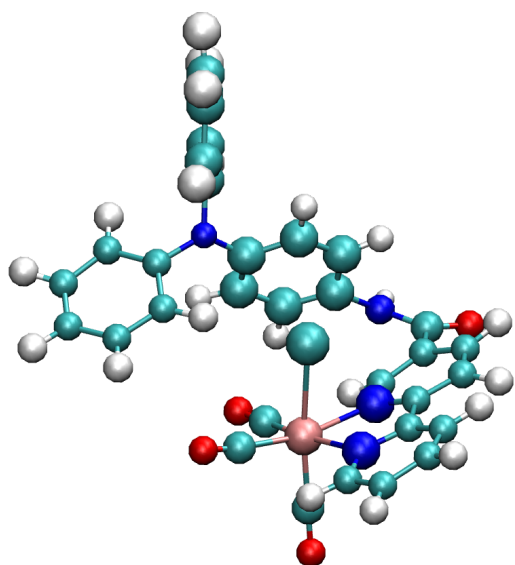


(a)

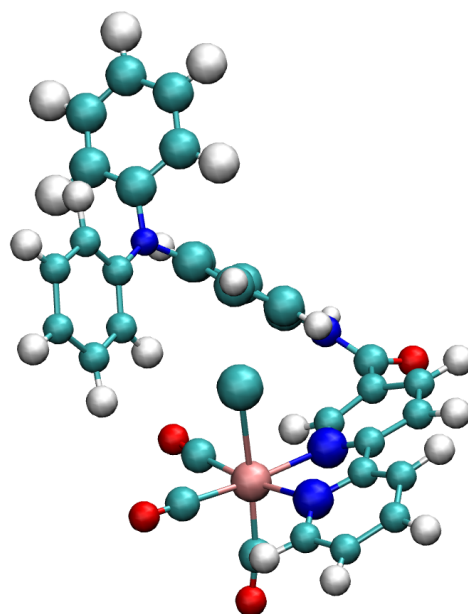


(b)

Obrázek 3.7: Porovnání vzdálenosti molekul rozpouštědla a bpy pro a) simulaci 1 a b) simulaci 2



(a) Komplex B na konci QM/MM MD pro běh ze startovní geometrie 1



(b) Komplex B na konci QM/MM MD pro běh ze startovní geometrie 2

Obrázek 3.8: Rozdíl mezi komplexy vyvíjenými pomocí QM/MM z různých startovních geometrií

komplexu A asi 11 meV.

	Komplex A		Komplex B	
	MLCT	IL	MLCT	IL
Průměr	49,3	50,9	60,2	-
St. odch.	24,0	53,5	29,9	-
Maximum	104,2	131,2	105,0	-

Tabulka 3.7: Hodnoty elektronového spřažení optimálních singletních geometrií převzatých z mého studentského projektu v meV.

Průměr je průměrná velikost elektronového spřažení mezi stavem příslušného charakteru a nejméně excitovaným CS stavem, St. odch. odpovídá standardní odchylce dat. Maximum je pak vůbec nejvyšší zaznamenaná hodnota spřažení

Analýza systémů z QM/MM MD

Elektronová spřažení byla následně určena také pro struktury získané z QM/MM MD výpočtů, abychom zachytili vliv explicitního solventu. Pro komplex A jsme uvažovali 3 trajektorie a vzhledem k malé geometrické odlišnosti struktur komplexu B v provedených QM/MM dynamikách pouze jedna. Trajektorie byly navzorkované s časovým rozestupem 50 fs, čímž jsme získali 118 geometrií pro komplexu A a 49 pro komplex B. Do výpočtů elektronových spřažení komplexů bylo rozpouštědlo zahrnuto pomocí atomových nábojů solventu dynamiky. Vzhledem k tomu, že většina stavu měla smíšený charakter, jsme zavedli parametr *čistoty*, který jsme definovali jako

$$P = (S_{pure} - S_{comp})^2, \quad (3.1)$$

kde S_{pure} je očekávaný spin na části komplexu, podle které určujeme stav, a S_{comp} je dopočtený spin na této skupině. Velikosti elektronových spřažení jsme vyhodnotili pro více hodnot parametru čistoty a zvolili kompromis mez čistotou stavů a jejich množstvím, nakonec jsme parametr nastavili na hodnotu 0,15. Tímto jsme pro komplex A u všech 118 struktur našli 'čistý' MLCT a CS stav, IL pak jen pro 19 struktur. Komplex B, u kterého jsme rovněž u všech struktur našli MLCT a CS stav, měl IL charakter pouze v 18 případech. Během analýzy elektronových spřažení optimálních struktur výše filtr použit nebyl, protože stavy nevykazovaly, až na výjimky, smíšený charakter. Průměrná velikost elektronového spřažení byla pro komplex A u MLCT stavů o 1 meV vyšší, spřažení mezi IL a CS bylo naopak vyšší u komplexu B a to průměrně o 14 meV. Oproti spřažením počítaných na optimálních strukturách došlo k poklesu v průměrných hodnotách asi o 25-35 meV u pro přechod mezi ${}^3\text{MLCT}$ a ${}^3\text{CS}$. V případě, že bychom uvažovali i smíšené stavy by hodnota elektronového spřažení vzrostla, přičemž jeho maximální přesahují 200 meV.

Pro $P = 0,15$ jsme vynesli QM/MM výsledky do tabulky [3.8](#)

Výpočet jsme také provedli pro struktury z QM/MM MD MLCT stavu, kdy jsme pro komplex A vycházeli ze tří trajektorií, pro komplex B pak ze dvou o délce 750 fs. Elektronové spřažení nejnižšího ${}^3\text{MLCT}$ stavu a průměry jsme určili opět pro čisté stavy, kdy jsme uvažovali $P = 0,15$. Velikosti spřažení jsou v tabulce [3.9](#). Pro oba komplexy mají nejnižší tripletní stavy charakter MLCT, až na dvě výjimky u komplexu B. Pro komplex B došlo u spřažení mezi ${}^3\text{CS}$ a ${}^3\text{MLCT}$ k poklesu průměrné i maximální hodnoty. U komplexu A došlo naopak k nárůstu průměrně o 12 meV. U obou struktur došlo k nárůstu počtu nalezených IL stavů na polovinu případů.

Porovnáme-li hodnoty elektronového spřažení pro oba komplexy s geometrickými parametry, dostáváme žádnou nebo velmi nízkou korelaci. Silnější korelace byla pozorována u komplexu B, kde u QM/MM MLCT korelovala velikost elektronového spřažení se vzdáleností mezi atomem

	Komplex A		Komplex B	
	MLCT	IL	MLCT	IL
Průměr	24,8	61,2	23,6	75,3
St. odch.	25,7	47,3	19,6	72,1
Maximum	153,0	193,6	114,7	221,4

Tabulka 3.8: Hodnoty elektronového spřažení převzaté z QM/MM MD základního stavu v meV.

Průměr je průměrná velikost elektronového spřažení mezi stavem příslušného charakteru a nejméně excitovaným CS stavem, St. odch. odpovídá standardní odchylce dat. Maximum je pak vůbec nejvyšší zaznamenaná hodnota spřažení

	Komplex A		Komplex B	
	MLCT	IL	MLCT	IL
Průměr	36,7	56,2	18,4	121,1
St. odch.	27,6	35,6	14,3	64,1
Maximum	129,6	169,9	47,2	179,0

Tabulka 3.9: Hodnoty elektronového spřažení převzaté z QM/MM MD MLCT tripletního stavu v meV.

Průměr je průměrná velikost elektronového spřažení mezi stavem příslušného charakteru a nejméně excitovaným CS stavem, St. odch. odpovídá standardní odchylce dat. Maximum je pak vůbec nejvyšší zaznamenaná hodnota spřažení

Cl a středem TPA (parametr B) hodnotou -0,51. Korelace byla počítána pomocí Pearsonova korelačního koeficientu.

Vzhledem k velikosti spřažení v porovnání s prací [27], kde vycházejí hodnoty spřažení 20-60 meV pro jednotlivé mutanty azurinového proteinu. Zde je rovněž diskutováno, že při volbě reorganizační energie λ 0,8 eV by tato hodnota elektronového spřažení korespondovala více s adiabatickým průběhem ET. Vzhledem ke krátké době života ³MLCT stavu můžeme považovat za relevantní spřažení určené pro struktury z dynamik základního stavu za validní, jelikož za tak krátký čas dojde jen k částečné relaxaci geometrií komplexu. Průměrné hodnoty spřažení pro GS stav 24,8 a 23,6 meV, které by začleněním stavů se smíšeným charakterem ještě vzrostly, by vedly spíše na adiabatický průběh ET, kdy rozhoduje o rychlosti aktivační bariéra, kterou by pro porovnání rychlostí ET nutno určit.

Samotný elektronový coupling silně závisí na volbě výměně korelačního funkcionálu a bylo by vhodné jej testovat pro jiné funkcionály.

Závěr

Pro studované rheniové komplex byly provedeny QM/MM MD GS a MLCT stavu, které s použitou parametrizací vedly na cis izomery, což je v souladu s optimalizovanými konformacemi v implicitním solventu. Na těchto dynamikách jsme analyzovali natočení TPA, přičemž ve většině případů směřoval na chloridový ligand. Nebyl pozorován velký rozdíl mezi geometriemi GS a $^3\text{MLCT}$ stavu.

I přes podobnost struktur, byl elektrostatický potenciál generovaný rozpouštědlem značně rozdílný v průběhu dynamik. Pozorovaný rozdíl je až 2 V. Pro interpretaci byla vykreslena radiální distribuční funkce a analyzováno natočení rozpouštědla kolem fragmentů v dynamikách.

Jak pro struktury QM/MM MD tak pro optimalizované konformace byl proveden výpočet elektronového spřažení mezi ^3CS a $^3\text{MLCT}/^3\text{IL}$ za pomoci TDA výpočtů v programu Q-Chem. U struktur z QM/MM dynamik byly pro stavy s 'čistým' charakterem stanoveny nižší hodnoty elektronového spřažení, než v případě optimálních konformací. V případě započítání stavů se smíšeným charakterem dostáváme velikosti spřažení až o řád vyšší. Samy průměrné hodnoty, elektronových spřažení pro čisté stavy (~ 25 meV pro struktury z GS dynamik) by odpovídaly spíše adiabatickému průběhu přenosu elektronu. V takovémto případě nezávisí rychlostní konstanta ET na elektronovém spřažení a nejsme schopni rozhodnout, který přenos bude rychlejší a bylo by třeba studovat velikost adiabatické aktivační bariéry.

Seznam použité literatury

- [1] Gideon Segev et al. The 2022 solar fuels roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 55(32):323003, jun 2022.
- [2] Hiromu Kumagai, Yusuke Tamaki, and Osamu Ishitani. Photocatalytic systems for co2 reduction: Metal-complex photocatalysts and their hybrids with photofunctional solid materials. *Accounts of Chemical Research*, 55(7):978–990, 2022. PMID: 35255207.
- [3] Antonín Vlček. *Ultrafast Excited-State Processes in Re(I) Carbonyl-Diimine Complexes: From Excitation to Photochemistry*, pages 115–158. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [4] Hui Shan Liew, Chun-Wai Mai, Mohd Zulkefeli, Thiagarajan Madheswaran, Lik Voon Kiew, Nicolas Delsuc, and May Lee Low. Recent emergence of rhenium(i) tricarbonyl complexes as photosensitisers for cancer therapy. *Molecules*, 25(18), 2020.
- [5] Hiroyuki Takeda and Osamu Ishitani. Development of efficient photocatalytic systems for co2 reduction using mononuclear and multinuclear metal complexes based on mechanistic studies. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(3):346–354, 2010. Inorganic Reaction Mechanisms.
- [6] Brendan L. Murphy, Sierra C. Marker, Valencia J. Lambert, Joshua J. Woods, Samantha N. MacMillan, and Justin J. Wilson. Synthesis, characterization, and biological properties of rhenium(i) tricarbonyl complexes bearing nitrogen-donor ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 907:121064, 2020.
- [7] Lucy E. Enslin, Kallol Purkait, Maria Dalla Pozza, Bruno Saubamea, Pierre Mesdom, Hendrik G. Visser, Gilles Gasser, and Marietjie Schutte-Smith. Rhenium(i) tricarbonyl complexes of 1,10-phenanthroline derivatives with unexpectedly high cytotoxicity. *Inorganic Chemistry*, 62(31):12237–12251, 2023. PMID: 37489813.
- [8] M. J. Frisch and G. W. Trucks et al. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [9] Jaroslav Zamastil and Jakub Benda. *Kvantová mechanika a elektrodynamika*. Univerzita Karlova v Praze, nakladatelství Karolinum, Praha, vydání první edition, 2016.
- [10] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1996.
- [11] L. SKÁLA. *Kvantová teorie molekul*. Karolinum, Praha, 1994.
- [12] Neil S SZABO, Attila a OSTLUND. *Modern quantum chemistry*. Dover publications INC, Mineola, 1996.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [14] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [15] M.E. Casida and M. Huix-Rotllant. Progress in time-dependent density-functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 63(Volume 63, 2012):287–323, 2012.

- [16] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, Mar 1984.
- [17] P. Joergensen. *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*. Elsevier Science, 2012.
- [18] Eberhard K. U. Gross and Neepa T. Maitra. Introduction to TDDFT. In Miguel A. L. Marques, Neepa T. Maitra, Fernando M. S. Nogueira, E. K. U. Gross, and Angel Rubio, editors, *Lecture Notes in Physics, Berlin Springer Verlag*, volume 837, page 53. 2012.
- [19] Mark Casida and M Huix-Rotllant. Progress in time-dependent density-functional theory. *Annual review of physical chemistry*, 63:287–323, 04 2011.
- [20] Jochen Blumberger. Recent advances in the theory and molecular simulation of biological electron transfer reactions. *Chemical Reviews*, 115(20):11191–11238, 2015. PMID: 26485093.
- [21] Harald Oberhofer, Karsten Reuter, and Jochen Blumberger. Charge transport in molecular materials: An assessment of computational methods. *Chemical Reviews*, 117(15):10319–10357, 2017. PMID: 28644623.
- [22] Wendy D. et al. Cornell. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 117(19):5179–5197, 1995.
- [23] Hans Martin Senn and Walter Thiel. Qm/mm methods for biomolecular systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(7):1198–1229, 2009.
- [24] Philippe H. Hünenberger. *Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations*, pages 105–149. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [25] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. , 81(8):3684–3690, October 1984.
- [26] Hans Martin Senn and Walter Thiel. Qm/mm methods for biomolecular systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(7):1198–1229, 2009.
- [27] Stanislav Záliš, Jan Heyda, Filip Šebesta, Jay R. Winkler, Harry B. Gray, and Antonín Vlček. Photoinduced hole hopping through tryptophans in proteins. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(11):e2024627118, 2021.
- [28] Adam Šrut, Sebastian Mai, Igor V. Sazanovich, Jan Heyda, Antonín Vlček, Leticia González, and Stanislav Záliš. Nonadiabatic excited-state dynamics of $\text{recl}(\text{co})_3(\text{bpy})$ in two different solvents. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24:25864–25877, 2022.
- [29] Amber 2022 reference manual. <https://ambermd.org/doc12/Amber22.pdf>, 2022.
- [30] William Humphrey et al. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
- [31] E. Epifanovsky and et al. Software for the frontiers of quantum chemistry: An overview of developments in the Q-Chem 5 package. *J. Chem. Phys.*, 155:084801, 2021.
- [32] 6.1 user’s manual.

Seznam tabulek

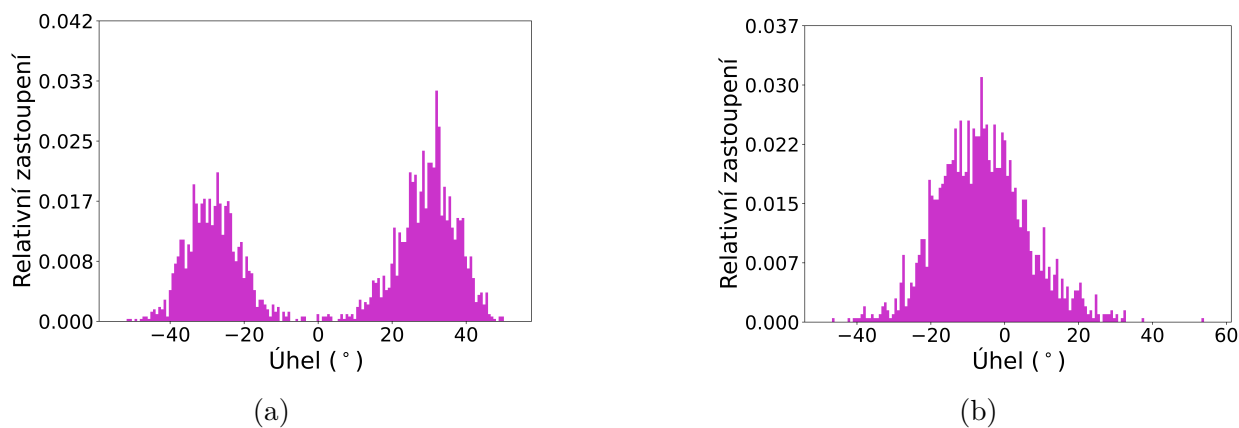
3.1 Průměrné geometrické parametry z MM dynamik. Označení jednotlivých parametrů odpovídá značení zavedenému v seznamu na začátku podkapitoly. Hodnoty A-C jsou v jednotkách (Å). Dále byly určeny standardní odchylky získaných rozdělení.	30
3.2 Nejkratší vzdálenosti A-C z MM dynamik ze všech QM/MM simulací GS. Hodnoty jsou v jednotkách (Å).	30
3.3 Průměrné geometrické parametry z QM/M dynamik. Označení jednotlivých parametrů odpovídá značení zavedenému v seznamu na začátku podkapitoly. Hodnoty A-C jsou v jednotkách (Å). Dále byly určeny standardní odchylky získaných rozdělení.	31
3.4 Nejkratší vzdálenosti A-C z MM dynamik ze všech QM/MM simulací MLCT. Hodnoty jsou v jednotkách (Å).	32
3.5 Atomové náboje na fragmentech z QM/MM dynamik. Hodnoty jsou v jednotkách elementárního náboje. Dále byly určeny standardní odchylky získaných rozdělení.	33
3.6 Průměrné rozložení plošného náboje kolem fragmentů studovaného komplexu v průběhu dynamické simulace základního stavu	34
3.7 Hodnoty elektronového spřažení optimálních singletních geometrií převzatých z mého studentského projektu v meV. Průměr je průměrná velikost elektronového spřažení mezi stavem příslušného charakteru a nejméně excitovaným CS stavem, St. odch. odpovídá standardní odchylce dat. Maximum je pak vůbec nejvyšší zaznamenaná hodnota spřažení	38
3.8 Hodnoty elektronového spřažení převzaté z QM/MM MD základního stavu v meV. Průměr je průměrná velikost elektronového spřažení mezi stavem příslušného charakteru a nejméně excitovaným CS stavem, St. odch. odpovídá standardní odchylce dat. Maximum je pak vůbec nejvyšší zaznamenaná hodnota spřažení	39
3.9 Hodnoty elektronového spřažení převzaté z QM/MM MD MLCT tripletního stavu v meV. Průměr je průměrná velikost elektronového spřažení mezi stavem příslušného charakteru a nejméně excitovaným CS stavem, St. odch. odpovídá standardní odchylce dat. Maximum je pak vůbec nejvyšší zaznamenaná hodnota spřažení	39

Seznam použitých zkratek

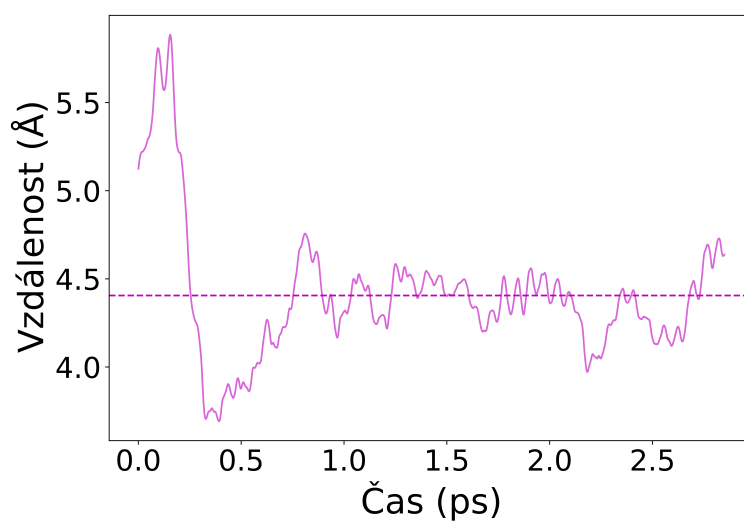
bpy	Bipyridin
CT	Přenos náboje (<i>charge transfer</i>)
DMSO	Dimetylsulfoxid
ET	Elektronový přenos (<i>electron transfer</i>)
FT	Fourierova transformace
GS	Základní stav (<i>ground state</i>)
HF	Hartree-Fock
ISC	Inter-systémové křížení (<i>inter system crossing</i>)
KS	Kohn-Sham
LCAO	Lineární kombinace atomových orbitalů (<i>linear combination of atomic orbitals</i>)
MD	Molekulová dynamika (<i>molecular dynamics</i>)
MM	Molekulová mechanika (<i>molecular mechanics</i>)
QM	Kvantová mechanika (<i>quantum mechanics</i>)
QM/MM	Kvantová mechanika/molekulová mechanika (<i>quantum mechanics/molecular mechanics</i>)
RMSD	Střední kvadratická odchylka (<i>root mean square deviation</i>)
Re(CO)₃	Rhenium trikarbonyl
TDA	Tammova-Dancoffova aproximace (<i>Tamm-Dancoff approximation</i>)
TD-DFT	Časově rozlišená teorie hustotního funkcionálu (<i>time dependent density functional theory</i>)
TPA	Trifenylamin

A. Přílohy

A.1 Obrázky a grafy



Obrázek A.1: Fluktuace dihedrálního úhlu během MM simulací pro a) komplex A a b) komplex B



Obrázek A.2: Ukázka fluktuace vzdáleností O(ax) a N(TPA) během MM simulace

A.2 Vstupy použité pro kvantové výpočty

Control file, který byl použit pro výpočet QM/MM MD GS simulace

```
\$title
control
\$symmetry c1
\$user-defined bonds    file=coord
\$coord    file=coord
\$intdef    file=coord
\$optimize
internal  on
```

```

redundant off
cartesian off
global off
basis off
\atoms
cl 1 \
  basis =cl def2-SV(P)
re 2 \
  basis =re def2-SV(P) \
  ecp =re def2-ecp
c 3,5,7,10,12,14,16,18-20,23,25,27-28,32-33,35,37,39,41,43-44,46,48,50,52, \
  54-55,57,59,61,63 \
  basis =c def2-SV(P)
o 4,6,8,29 \
  basis =o def2-SV(P)
n 9,22,30,42 \
  basis =n def2-SV(P)
h 11,13,15,17,21,24,26,31,34,36,38,40,45,47,49,51,53,56,58,60,62,64 \
  basis =h def2-SV(P)
\scfmo file=mos
\scfiterlimit 200
\sthize 0.10000000E-04
\sthime 5
\scfdamp start=0.300 step=0.050 min=0.100
\scfdump
\scfintunit
  unit=30 size=0 file=twoint
\scfdiis
\$maxcor 500 MiB per_core
\$scforbitalshift automatic=.1
\$interconversion off
  qconv=1.d-7
  maxiter=25
\$coordinateupdate
  dqmax=0.3
  interpolate on
  statistics 5
\$forceupdate
  ahlichs numgeo=0 mingeo=3 maxgeo=4 modus=<g|dq> dynamic fail=0.3
  threig=0.005 reseig=0.005 thrbig=3.0 scale=1.00 damping=0.0
\$forceinit on
  diag=default
\$forceapprox file=forceapprox
\$dft
  functional pbe0
  gridsize m3
\$scfconv 7
\$disp3 bj
\$rundimensions
  natoms=64
  nbf(CAO)=690
  nbf(AO)=647
\last SCF energy change = 0.56675015E-04

```



```

\ $charge from dscf
      -2.656 (not to be modified here)
\ $energy   file=energy
\ $grad     file=gradient
\ $closed shells
a          1-153                      ( 2 )
\ $last step   grad
\ $dipole from dscf
  x    70.95186049550388   y    39.58794967135527   z    -49.12428027777368   a.u.
  | dipole | = 241.3281319556 debye
\ $basis file=basis
\ $ecp file=basis
\ $point_charges file=ptchrg.xyz nocheck
\ $point_charge_gradients file=ptchrg.xyz.pcgrad
\ $drvopt
  cartesian on
  basis      off
  global     off
  hessian    on
  dipole     on
nuclear polarizability
point charges
\ $pop mulliken
\ $orbital_max_rnorm 0.39568590002287E-04
\ $end

```

Vstup do programu Q-Chem použitý k výpočtu elektronových spřažení

```
\$comment
TPA - donor
Re(CO)3(bpy)Cl acceptor
\$end

\$molecule
<NÁBOJ A MLUTIPLICITA>
<GEOMETRIE>
\$end

\$rem
MEM_TOTAL 120000
jobtype = sp
method CAM-B3LYP
DFT_D          D3_BJ
BASIS          General  user-defined general basis
PRINT_GENERAL_BASIS = FALSE
ECP            gen      lanl2dz
ECP_FIT = TRUE
MAX_SCF_CYCLES 200
SCF_CONVERGENCE 7
! SCF_GUESS      READ
THRESH 10
CIS_MULLIKEN = TRUE
CIS_N_ROOTS 12
CIS_SINGLETS false
CIS_TRIPLETS true
STS_GMH true !turns on the GMH calculation
STS_FCD true !turns on the FCD calculation
STS_DONOR 32-64
STS_ACCEPTOR 1-27
\$end

\$basis
H 0
6-31g*
****
C 0
6-31g*
****
N 0
6-31g*
****
O 0
6-31g*
****
Cl 0
6-31g*
****
Re
lanl2dz
****
```

```
\$end

\$/cp
Re
lanl2dz
****
\$/end
  \$/pcm
    theory      iefpcm
    method      swig
    radii       uff
\$/end
\$/solvent
  Dielectric    46.826 | DMSO
\$/end
```