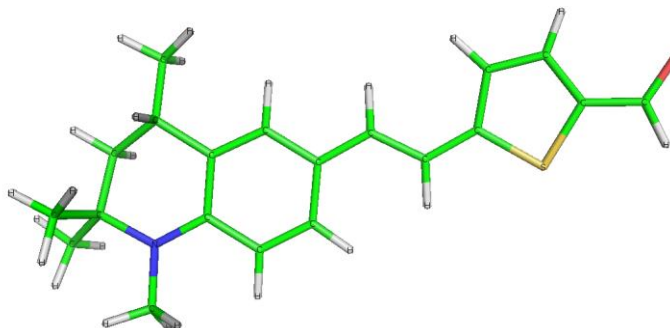


C9540
SEMINÁRNÍ ÚLOHA č. 3
Elektronové přechody

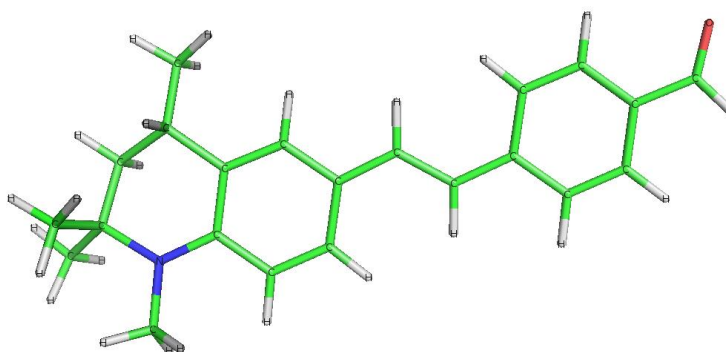
ZADÁNÍ

1. Vytvořte model dvou zobrazených neutrálních molekul vyznačujících se intramolekulárním nábojovým přenosem (ICT).

Mol 1



Mol 2



2. Molekuly zoptimalizujte v programu Orca pomocí funkcionálu **CAM-B3LYP/def2-TZVPP** v implicitním modelu solventu (methanol). Použijte RICOSX aproximaci.
3. Pomocí TD-DFT procedury vypočtete 5 energeticky nejnižších excitací. Použijte tutéž proceduru jako při optimalizaci – jen porovnejte dva druhy solventů – methanol a CH₂Cl₂.
4. Zanalyzujte charakter S1 a S2 excitací: využijte program **orca_plot**: zobrazte nejdůležitější hraniční orbitály pro dané excitace. Dále si pro ně nechte vplotovat rozdílové a přechodové hustoty (CIS/TD-DFT *difference density*, *transition density*). Vysvětlete principiální rozdíl mezi těmito veličinami. Ukažte, která excitace má charakter ICT a odhadněte směr tranzitního momentu. Jak se na pozici toho absorpčního signálu projevuje vliv polarizace solventu a rozdíl mezi molekulou **1** a **2**.
5. Ukažte, jak S1 a S2 excitace ovlivní geometrii molekuly **1**. Pro optimalizaci (OPT Keepdens) těchto stavů metodou uvedenou v bodě 2 použijte:

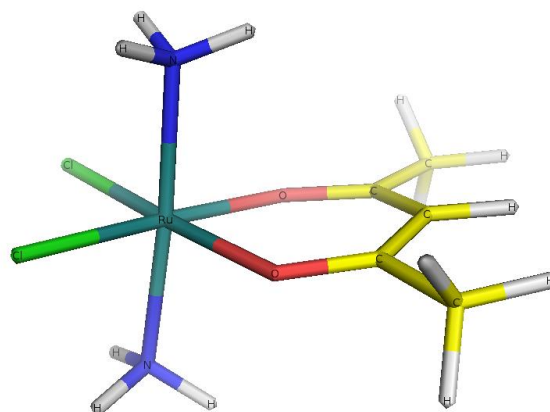
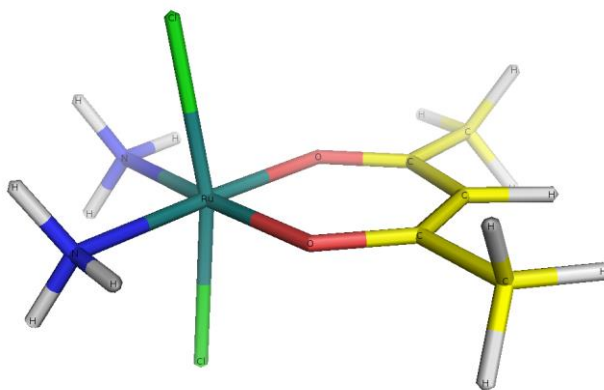
```
%tddft
nroots 2
maxdim 5
IRoot 2
end
```

Pokuste se určit vazby, které se nejvíce změnily.

C9540
SEMINÁRNÍ ÚLOHA č. 4
Paramagnetické komplexy

ZADÁNÍ

1. Vytvořte model dvou komplexů Ru(III)-acetylacetonát(acac) o multiplicitě 2. Použijte program **ORCA: UKS PBE0/def2-TZVPP** ve vakuu, rovinu acac umístěte do *xy* roviny.



2. Pro obě molekuly zobrazte spinovou hustotu, SOMO orbital a A_{iso} uhlíku CH. Dané veličiny vyhodnoťte pro restricted i unrestricted výpočet. Porovnejte A_{iso} pro oba izomery a korelujte se spinovými populacemi (s , p_z). Zobrazte řez spinové hustoty rovinou acac a rovinou kolmou s detailem na CH (VMD nástroj VolumeSlice).

3. Pomocí **SO-ZORA Hamiltoniánu v programu ADF (PBE0/TZ2P/vac)** spočítejte g-tensor a projektujte jeho komponenty do koordinačního systému obou komplexů. Jaký mají vztah komponenty g-tensoru k orientaci SOMO orbitalu.
4. Pomocí pNMR vztahu pro dubletový systém ($S=0.5$) spočítejte hyperjemný posun uhlíku CH (Bohrův magneton μ_e , magnetogyrická konstanta ^{13}C γ_L) pro oba komplexy při laboratorní teplotě:

$$\delta_L^{\text{HF}} = \frac{S(S+1)\mu_e}{9kT\gamma_L} \text{Tr}[\mathbf{g} \mathbf{A}^T(\text{L})] * 10^9 \text{ [ppm]}$$

Dbejte na správné jednotky např komponenty HFCC tenzoru \mathbf{A} převed'te na MHz.