

# Teorijski opis fotodisocijacije dvoatomnih i troatomnih molekula

---

**Eraković, Mihael**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:654958>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Mihael Eraković

# **Teorijski opis fotodisocijacije dvoatomnih i troatomnih molekula**

## **Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistra kemije

Zagreb, 2018.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Grupi za računalne i bioznanosti na Institutu Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Nađe Došlić. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je prof. dr. sc. Tomica Hrenar.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Light on Molecules: Exploration of Coupled Electron and Nuclear Dynamics* (IP-2016-06-1142).



## Zahvale

Zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Nađi Došlić na ustupanju teme za izradu ovog diplomskog rada, pomoći i stručnom vodstvu tijekom cijelog diplomskog studija, te pruženom povjerenju, razumijevanju i podršci, kao i prenesenom znanju i iskustvu u znanstvenom radu.

Zahvaljujem svim članovima Grupe za računalne bioznanosti na susretljivosti i stvaranju ugodne radne atmosfere. Posebice zahvaljujem dr. sc. Marku Cvitašu na pomoći oko razumijevanja teorijske pozadine te Marinu Sapunaru na ustupljenom kodu za računanje preklapanja funkcija u osnovnom skupu.

Zahvaljujem svim ljudima iz labosa 108 na svim iskustvima i pruženim prilikama!

Na kraju, hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama na podršci tijekom cijelog studija, pruženom povjerenju, razumijevanju i druženjima, te mnoštvu lijepih trenutaka tijekom svih ovih godina.



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Fotodisocijacija.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Molekula CS i kation CS<sup>+</sup> .....</b>	<b>5</b>
<b>§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA.....</b>	<b>7</b>
<b>3.1. Separacija gibanja u molekuli.....</b>	<b>7</b>
3.1.1. Separacija translacijskog gibanja molekule .....	9
3.1.2. Izbor internih koordinata .....	14
3.1.3. Separacija elektronskog i nuklearnog gibanja, Born-Oppenheimerova aproksimacija.....	16
3.1.4. Dijabatizacija ploha potencijalne energije .....	22
3.1.5. Separacija rotacijskog gibanja molekule.....	26
3.1.6. Separacija rotacijskog gibanja kod dvoatomnih molekula .....	30
3.1.7. Separacija rotacijskog gibanja kod troatomnih molekula .....	33
<b>3.2. Rješavanje elektronske Schrödingerove jednačbe.....</b>	<b>35</b>
3.2.1. Hartreejeva metoda.....	37
3.2.2. Hartree-Fockova metoda .....	39
3.2.3. Multikonfiguracijske i multireferentne metode .....	45
<b>3.3. Rješavanje nuklearne Schrödingerove jednačbe .....</b>	<b>46</b>
3.3.1. Varijacijski pristup.....	47
3.3.2. Numerova metoda .....	48
<b>3.4. Kvantna dinamika molekula .....</b>	<b>50</b>
<b>3.5. B-spline funkcije.....</b>	<b>51</b>
<b>§ 4. PROGRAMI I METODE .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1. Određivanje elektronske strukture .....</b>	<b>55</b>
4.1.1. Određivanje adijabatskih elektronskih valnih funkcija.....	55
4.1.2. Određivanje dijabatskih elektronskih valnih funkcija.....	58
<b>4.2. Rješavanje nuklearne Schrödingerove jednačbe .....</b>	<b>61</b>
4.2.1. Određivanje vezanih vibracijskih stanja.....	61
4.2.2. Određivanje vibracijskih stanja u kontinuumu .....	62
4.2.3. Određivanje vezanih stanja i stanja u kontinuumu za troatomne molekule.....	63



---

4.3. Propagacija molekulske valne funkcije.....	66
<b>§ 5. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>71</b>
5.1. Rješavanje elektronske i nuklearne Schrödingerove jednadžbe za molekulu CS.....	71
5.1.1. Određivanje adijabatske plohe potencijalne energije.....	71
5.1.2. Određivanje vezanih vibracijskih stanja.....	72
5.2. Rješavanje elektronske i nuklearne Schrödingerove jednadžbe za kation CS <sup>+</sup> .....	73
5.2.1. Određivanje adijabatskih ploha potencijalne energije.....	73
5.2.2. Određivanje dijabatskih ploha potencijalne energije i vezanih vibracijskih stanja .....	74
5.3. Određivanje nuklearnih stanja u kontinuumu.....	79
5.3.1. Usporedba Numerove i modificirane Galerkinove metode.....	79
5.3.2. Određivanje stanja u kontinuumu za kation CS <sup>+</sup> .....	80
5.4. Vremenska propagacija molekulske valne funkcije .....	80
5.4.1. Vremenska propagacija <sup>2</sup> Σ stanja.....	80
5.4.2. Vremenska propagacija <sup>2</sup> Π stanja .....	82
<b>§ 6. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>85</b>
<b>§ 7. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....</b>	<b>87</b>
<b>§ 8. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>89</b>
<b>§ 9. DODATAK.....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 10. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>LIII</b>







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

Teorijski opis fotodisocijacije dvoatomnih i troatomnih molekula

Mihael Eraković

Predstavljen je teorijski opis fotodisocijacije molekula koji uključuje račun adijabatskih ploha na *CASSCF* razini teorije, pronalazak dijabatske baze iz dobivenih adijabatskih stanja, račun vezanih nuklearnih stanja i nuklearnih stanja u kontinuumu za pripadajuće plohe te vremensku propagaciju ukupne molekulske valne funkcije u bazi produkata nuklearnih i elektronskih valnih funkcija. Galerkinova metoda za određivanje nuklearnih stanja u kontinuumu, zasnovana na varijacijskom principu, modificirana je kako bi reproducirala nuklearne valne funkcije dvoatomnih i troatomnih molekula s točnim rubnim uvjetima. Razvijenom metodologijom proučena je dinamika kationa  $CS^+$  u  $^2\Sigma$  i  $^2\Pi$  elektronskim stanjima, uz početne uvjete odabrane tako da odgovaraju ionizaciji molekule  $CS$ . Takvim pristupom simuliran je eksperiment fotoelektronske spektroskopije. Iz računa kvantne dinamike određeni su spektri snaga i vremenske ovisnosti populacija različitih dijabatskih stanja kationa, kao i vremenska ovisnost ukupne populacije vezanih nuklearnih stanja, koja jasno pokazuje disocijaciju kationa.

(82 stranice, 89 slika, 6 tablica, 32 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagrebi Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: kvantna dinamika, neadijabatska dinamika,  $CS$

Mentor: dr. sc. Nađa Došlić, zn. savj.

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Ocjenitelji:

1. dr. sc. Nađa Došlić, zn. savj.
2. prof. dr. sc. Tomica Hrenar
3. prof. dr. sc. Zlatko Mihalić
4. doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Zamjena: doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Datum diplomskog ispita: 14.9.2018.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

Theoretical description of photodissociation of diatomic and triatomic molecules

Mihael Eraković

Theoretical description of photodissociation is presented, which includes computation of adiabatic potential energy surfaces, transition from adiabatic to diabatic basis, computation of bound and continuum nuclear states and propagation of total molecular wavefunction in the basis of products of nuclear and electronic wavefunctions. Galerkin method for computation of wavefunctions for nuclear states in continuum, based on variational principle, has been modified to reproduce wavefunctions with correct boundary conditions. Implemented methods have been used to study dynamics of  $\text{CS}^+$  cation in  $^2\Sigma$  and  $^2\Pi$  electronic states, with initial conditions chosen to represent photoionization of CS molecule. Therefore, obtained results represent a simulation of photoelectron spectroscopy experiment. Dynamics simulations resulted in power spectra, time dependence of diabatic state populations and time dependence of total bound states population, from which dissociation of cation is observed.

(82 pages, 89 figures, 6 tables, 32 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: quantum dynamics, nonadiabatic dynamics, CS

Mentor: Dr. Nađa Došlić, Senior Scientist

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Tomica Hrenar, Professor

Reviewers:

1. Dr. Nađa Došlić, Senior Scientist
  2. Dr. Tomica Hrenar, Professor
  3. Dr. Zlatko Mihalić, Professor
  4. Dr. Vladimir Stilinović, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Dominik Cinčić, Assistant Professor

Date of exam: 14.9.2018.



## § 1. UVOD

Fotodisocijacija molekula predstavlja velik izazov u teorijskoj kemiji. Za adekvatan opis potrebno je u razmatranje uključiti nekoliko elektronskih stanja, kao i spregu između njih, čime se izlazi iz okvira Born-Oppenheimerove aproksimacije.<sup>1</sup> Također, potrebno je elektronsku strukturu opisati s razinom teorije koja će davati dosljedne rezultate na velikim međuatomskim udaljenostima, s obzirom na činjenicu da je potrebno dobro opisati potencijal u smjeru disocijativne koordinate. Uz rješavanje problema elektronskog gibanja, potrebno je riješiti i problem gibanja jezgara. Dok za rješavanje elektronske Schrödingerove jednadžbe postoje već dobro razrađene metode dostupne u okviru mnogih kvantnokemijskih programa (Gaussian, Turbomole, Molcas,...), danas još uvijek ne postoje univerzalne metode za rješavanje problema nuklearnog gibanja. Jedan od razloga je činjenica da potencijal u kojemu se gibaju jezgre nije unaprijed poznat kao u slučaju elektronskog gibanja, već ovisi o elektronskoj strukturi molekule. Također, zbog veće raznolikosti potencijala za gibanje jezgara, ne postoje univerzalni osnovni skupovi koji bi se mogli koristiti. Rješavanje problema nuklearnog gibanja važno je u mnogim područjima teorijske kemije, kao što je određivanje konstanti brzina kemijskih reakcija, određivanje raspodjele fragmenata prilikom disocijacije molekule, određivanje ishoda elastičnog i reaktivnog raspršenja molekula, određivanje UV-Vis i IR spektara i mnogim drugima.<sup>2</sup> Određivanje vezanih stanja uglavnom se provodi zapisivanjem valne funkcije jezgara kao linearne kombinacije nekog osnovnog skupa te primjenom varijacijskog načela. U ove metode spadaju i takozvane mrežne metode, u kojima se uzimaju takve osnovne funkcije koje će omogućiti da se potencijal zadaje u samo određenim točkama u prostoru. Primjeri takvih metoda su Fourier grid Hamiltonian<sup>3</sup> i discrete variable representation<sup>4</sup> metode. Dodatnu komplikaciju predstavlja i činjenica da je u razmatranje nuklearnog gibanja potrebno uz vezana stanja uključiti i stanja u kontinuumu, kako bi se moglo opisati gibanje fragmenta koji izlazi iz molekule. Za rješavanje navedenog problema uglavnom se koriste metode zasnovane na direktnom integriranju Schrödingerove jednadžbe duž disocijativne koordinate, kao što su Numerova<sup>5</sup> i *log-derivative*<sup>6</sup> metoda.

U okviru ovog diplomskog rada razvijen je program za određivanje dijabatske baze iz proizvoljnog broja adijabatskih elektronskih stanja određenih *CASSCF* metodom. Razvijen je i program za numeričko rješavanje nuklearne Schrödingerove jednadžbe u bazi *B-spline*

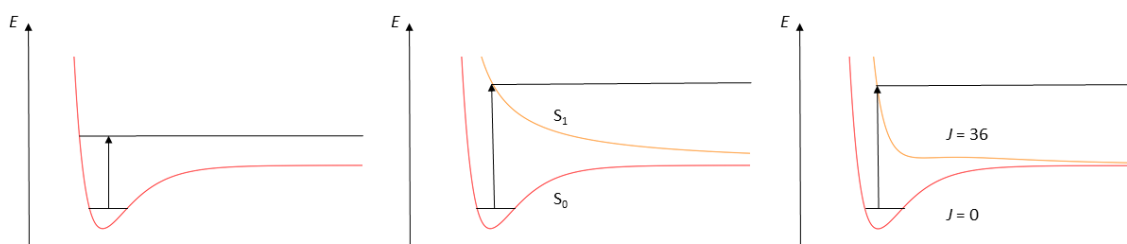


funkcija, zasnovan na varijacijskom principu. Isprobana je Galerkinova metoda za određivanje nuklearnih stanja u kontinuumu varijacijskim principom te je modificirana kako bi reproducirala valne funkcije s točnim rubnim uvjetima i točnom očekivanom vrijednošću energije. Koristeći dobivena dijabatska elektronska stanja te vezana nuklearna stanja i stanja u kontinuumu konstruirana je baza za ukupnu molekulsku valnu funkciju, pomoću koje je provedena vremenska propagacija ukupne molekulske valne funkcije. Navedenim metodama proučena je dinamika kationa  $CS^+$ . Navedeni sustav zanimljiv je jer predstavlja produkt eksperimenta fotoelektronske spektroskopije molekule CS, koji je nedavno simuliran.<sup>7</sup> Simulacijom dinamike nastalog kationa  $CS^+$  moglo bi se dobiti dodatne informacije o sustavu prilikom provođenja eksperimenta, s obzirom na to da bi se moglo interpretirati IR spektre vrsta koje nastaju, kao i kutnu raspodjelu fragmenata. U svrhu reproduciranja navedenog eksperimenta, početni uvjeti za simulaciju dinamike izabrani su tako da približno opisuju pobudu nuklearne valne funkcije osnovnog vibracijskog stanja molekule CS u pobuđena stanja kationa  $CS^+$ . Iz provedene simulacije određeni su spektri snaga za navedene slučajeve te vremenske ovisnosti populacija različitih elektronskih stanja, kao i populacija vezanih nuklearnih stanja.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

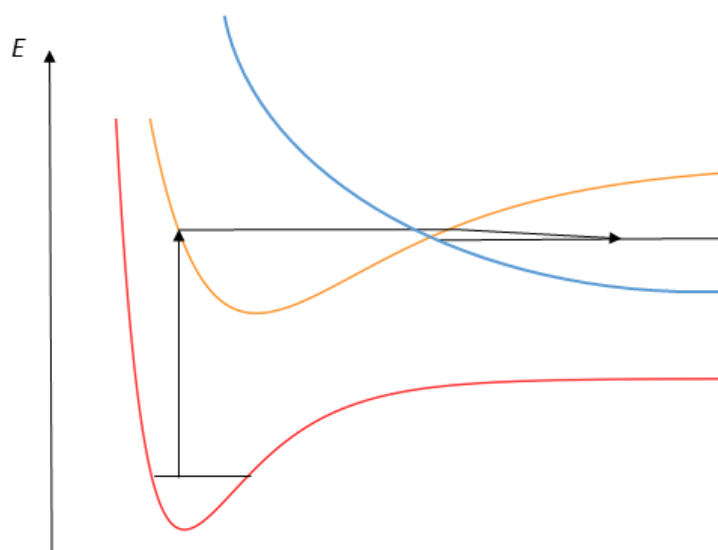
### 2.1. Fotodisocijacija

Fotodisocijacija je proces u kojemu molekula apsorpcijom fotona elektromagnetskog zračenja prelazi u disocijativno nuklearno stanje, u kojemu se dva ili više dijelova molekule razdvajaju na velike međunuklearne udaljenosti. Fotodisocijaciju je moguće postići na nekoliko načina. Pobudom u visoko rotacijsko stanje potencijal za nuklearno gibanje može postati odbojan u cijelome području internuklearnih udaljenosti te posljedično ne posjedovati vezana vibracijska stanja. Također, moguće je pobuditi molekulu u elektronsko stanje koje je odbojno na svim udaljenostima. Uz navedene procese, do fotodisocijacije može doći i pobudom u vibracijsko stanje s energijom iznad disocijacijskog praga. Navedeni procesi opisuju fotodisocijaciju koja slijedi neposredno nakon apsorpcije fotona.



Slika 1. Shematski prikazi različitih mehanizama fotodisocijacije.

Međutim, do fotodisocijacije može doći i ukoliko se molekula pobudi u vezano vibracijsko stanje nekog pobuđenog elektronskog stanja, koje se križa s odbojnim elektronskim stanjem. Tada, ukoliko postoji sprega između navedenih elektronskih stanja, postoji vjerojatnost prelaska sustava u disocijativno nuklearno stanje odbojnog elektronskog stanja, čime također dolazi do fotodisocijacije. Takav proces naziva se predisocijacija.<sup>8</sup>



Slika 2. Shematski prikaz predisocijacije.

Reakcije fotodisocijacije značajne su u prirodi u područjima izloženima snažnom elektromagnetskom zračenju. Primjeri toga uključuju međuzvezdani prostor te više slojeve atmosfere planeta. Za razumijevanje kemije takvih prostora, neophodno je dobro poznavati konstante brzina mogućih reakcija fotodisocijacije.

Do fotodisocijacije dolazi i prilikom eksperimenata fotoelektronske spektroskopije. Nakon ionizacije molekule visokoenergetskim fotonom, nastali kation može se naći u visokom energetsom stanju u kojemu može doći do fotodisocijacije i fragmentacije. Međutim, primjena opisa fotodisocijacije u interpretaciji eksperimenata fotoelektronske spektroskopije slabo je istražena.

Iz potpunog opisa procesa fotodisocijacije moguće je odrediti vjerojatnosti prelaska molekule u određena energetska stanja, iz čega je moguće odrediti apsorpcijski spektar i konstantu brzine reakcije, kutnu raspodjelu fragmenata, te udjele mogućih produkata. U kontekstu eksperimenata fotoelektronske spektroskopije, moguće je eksperimentalno odrediti kutnu raspodjelu fragmenata te apsorpcijski spektar, što otvara nove mogućnosti eksperimentalne provjere teorijskih metoda.<sup>9</sup>

## 2.2. Molekula CS i kation CS<sup>+</sup>

Ugljikov monosulfid nestabilan je spoj koji je do danas izoliran jedino u plinskoj fazi. U literaturi je opisano nekoliko načina sinteze. Primjeri uključuju fotolitičku i termolitičku disocijaciju molekule CS<sub>2</sub> te disocijaciju uzrokovanu električnim izbojem. Uspješno je izolirana amorfna kruta faza pri niskim temperaturama, koja već pri –220 °C počinje polimerizirati, dok pri –160 °C polimerizira eksplozivno. Spektroskopska svojstva molekule CS temeljito su proučena, kako eksperimentalno, tako i teorijski. Molekula je detektirana i u gustim međuzvezdanim oblacima praćenjem apsorpcijske linije u mikrovalnom spektru.<sup>10-11</sup>

Fotoelektronski spektri molekule CS nedavno su simulirani, pri čemu je određena kutna distribucija fotoelektrona te raspodjela kinetičkih energija.<sup>7</sup> Međutim, do danas još nije opisana dinamika kationa CS<sup>+</sup> koji nastaje prilikom fotoionizacije.

Kation CS<sup>+</sup> istraživao je teorijski u okviru reakcije prijenosa naboja



koja igra veliku ulogu u kemiji spojeva sumpora u međuzvezdanim oblacima. Istraživanja dinamike navedenog sustava ograničena su na dvije <sup>2</sup>Σ i dvije <sup>2</sup>Π plohe za dubletna stanja te dvije <sup>4</sup>Σ i tri <sup>4</sup>Π plohe za kvartetna stanja, dok su interakcije s preostalim stanjima zanemarene.<sup>12</sup>



## § 3. TEORIJSKA OSNOVICA

### 3.1. Separacija gibanja u molekuli

U kvantnoj mehanici, molekulu možemo promatrati kao sustav  $N$  elektrona i  $M$  jezgara koji je u potpunosti opisan vremenski ovisnom Schrödingerovom jednažbom:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (2)$$

pri čemu je  $\hat{H}$  molekularni hamiltonijan, koji u odsutstvu vanjskih elektromagnetskih polja poprima oblik:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 \\ & - \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_j|} \\ & + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} + \sum_{\beta=1}^{M-1} \sum_{\alpha=\beta+1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \end{aligned} \quad (3)$$

Ukoliko je hamiltonijan vremenski neovisan, rješenje vremenski ovisne Schrödingerove jednažbe je:

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = e^{-it\hat{H}} \Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, 0). \quad (4)$$

Ukoliko iskoristimo činjenicu da je hamiltonijan hermitski operator čije svojstvene funkcije tvore bazu vektorskog prostora svih mogućih valnih funkcija, valnu funkciju u  $t = 0$  možemo zapisati kao njihovu linearnu kombinaciju:

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, 0) = \sum_j c_j \psi_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (5)$$

pri čemu vrijedi:

$$\hat{H}\psi_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E_j\psi_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (6)$$

Posljedično, za svojstvene funkcije hamiltonijana vrijedi:

$$e^{-it\hat{H}}\psi_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_k \frac{1}{k!} (-it)^k \hat{H}^k \psi_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (7)$$

$$e^{-it\hat{H}}\psi_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_k \frac{1}{k!} (-it)^k E_j^k \psi_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (8)$$

$$e^{-it\hat{H}}\psi_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = e^{-iE_j t} \psi_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (9)$$

Uvrštavanjem dobivenog izraza u jednadžbu (4) vidimo da rješenje vremenski neovisne Schrödingerove jednadžbe možemo zapisati kao:

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \sum_j c_j e^{-iE_j t} \psi_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (10)$$

iz čega je vidljivo da određivanjem svojstvenih funkcija hamiltonijana i poznavanjem ukupne valne funkcije u početnom trenutku možemo dobiti sve informacije o vremenskoj evoluciji sustava.<sup>13</sup>

## 3.1.1. Separacija translacijskog gibanja molekule

U prethodnom odjeljku vidjeli smo da je za potpuni opis molekule dovoljno odrediti svojstvene vrijednosti i svojstvene funkcije hamiltonijana. Međutim, kako je u molekulski hamiltonijan uključeno i gibanje centra mase molekule, prilikom kojega ne dolazi do promjene potencijala, njegove svojstvene vrijednosti tvore kontinuirani spektar. Iz kontinuiranog spektra želimo odrediti diskretne energije koje odgovaraju unutarmolekulskom gibanju, koje je kvantizirano. Zbog toga je prvi korak u određivanju svojstvenih funkcija hamiltonijana separacija translacijskog od unutarmolekulskog gibanja. U tu svrhu prelazimo u novi sustav koordinata koje ćemo zapisati kao linearnu kombinaciju izvornih koordinata  $\mathbf{x} = \mathbf{r}, \mathbf{R}$ :

$$\mathbf{x}'_i = \sum_{j=1}^{M+N} U_{ij} \mathbf{x}_j. \quad (11)$$

Za prvih  $N + M - 1$  novih koordinata zahtijevamo da budu invarijantne s obzirom na translaciju cijele molekule:

$$(\mathbf{x}_i + \mathbf{d})' = \mathbf{x}'_i \quad i = 1, \dots, N + M - 1, \quad (12)$$

dok za posljednju koordinatu zahtijevamo da opisuje translaciju cijele molekule:

$$(\mathbf{x}_{N+M-1} + \mathbf{d})' = \mathbf{x}'_{N+M-1} + \mathbf{d}. \quad (13)$$

Uvrštavanjem traženih uvjeta u izraz (11) dobivamo:

$$\sum_{j=1}^{M+N} U_{ij} (\mathbf{x}_j + \mathbf{d}) = \sum_{j=1}^{M+N} U_{ij} \mathbf{x}_j \quad (14)$$

$$\sum_{j=1}^{M+N} U_{ij} \mathbf{x}_j + \sum_{j=1}^{M+N} U_{ij} \mathbf{d} = \sum_{j=1}^{M+N} U_{ij} \mathbf{x}_j \quad (15)$$



$$\sum_{j=1}^{M+N} U_{ij} = 0 \quad i = 1, \dots, N + M - 1 \quad (16)$$

te

$$\sum_{j=1}^{M+N} U_{N+M,j}(\mathbf{x}_j + \mathbf{d}) = \sum_{j=1}^{M+N} U_{N+M,j} \mathbf{x}_j + \mathbf{d} \quad (17)$$

$$\sum_{j=1}^{M+N} U_{N+M,j} = 1. \quad (18)$$

Najčešći izbor koordinata za opis translacijskog gibanja predstavljaju koordinate centra mase molekule, koje se dobiju tako da se postavi:

$$U_{N+M,j} = \frac{M_j}{M_{\text{tot}}}, \quad (19)$$

pri čemu posljednja koordinata postaje:

$$\mathbf{x}'_{N+M} = \sum_{j=1}^{M+N} \frac{M_j \mathbf{x}_j}{M_{\text{tot}}}, \quad (20)$$

što je upravo položaj centra mase molekule.

Promotrimo zatim kako se operator kinetičke energije transformira promjenom koordinata. U tu svrhu koordinate svake čestice prikazat ćemo pomoću komponenti paralelnih osima laboratorijskog koordinatnog sustava  $x_{i\alpha}$   $\alpha = 1, 2, 3$ . Primjenom lančanog pravila za derivacije dobivamo:

$$\frac{\partial}{\partial x_{i\alpha}} = \sum_{j=1}^{N+M} \frac{\partial x'_{j\alpha}}{\partial x_{i\alpha}} \frac{\partial}{\partial x'_{j\alpha}} \quad (21)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_{i\alpha}} = \sum_{j=1}^{N+M} U_{ji} \frac{\partial}{\partial x'_{j\alpha}}, \quad (22)$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{1}{M_i} \frac{\partial^2}{\partial x_{i\alpha}^2} \quad (23)$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N+M} \sum_{k=1}^{N+M} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{1}{M_i} U_{ki} U_{ji} \frac{\partial^2}{\partial x'_{k\alpha} \partial x'_{j\alpha}}. \quad (24)$$

Ukoliko u dobivenome izrazu odvojimo gibanje centra mase molekule, dobivamo:

$$\begin{aligned} \hat{T}_\alpha = & -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N+M-1} \sum_{k=1}^{N+M-1} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{1}{M_i} U_{ki} U_{ji} \frac{\partial^2}{\partial x'_{k\alpha} \partial x'_{j\alpha}} \\ & -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N+M-1} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{1}{M_i} U_{N+M,i} U_{ji} \frac{\partial^2}{\partial x'_{N+M,\alpha} \partial x'_{j\alpha}} \\ & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{1}{M_i} U_{N+M,i}^2 \frac{\partial^2}{\partial x'^2_{N+M,\alpha}} \end{aligned} \quad (25)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_{\text{int}} + \hat{T}_{\text{cross}} + \hat{T}_{\text{CM}}. \quad (26)$$

Za treći član kinetičke energije vrijedi:

$$\hat{T}_{\text{CM}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{1}{M_i} U_{N+M,i}^2 \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x'^2_{N+M,\alpha}} \quad (27)$$

$$\hat{T}_{\text{CM}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{1}{M_i} \frac{M_i^2}{M_{\text{tot}}^2} \nabla_{\text{CM}}^2 \quad (28)$$

$$\hat{T}_{\text{CM}} = -\frac{1}{2M_{\text{tot}}}\nabla_{\text{CM}}^2. \quad (29)$$

Nadalje, za mješoviti član vrijedi:

$$\hat{T}_{\text{cross},\alpha} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N+M-1} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{1}{M_i} U_{N+M,i} U_{ji} \frac{\partial^2}{\partial x'_{N+M,\alpha} \partial x'_{j\alpha}} \quad (30)$$

$$\hat{T}_{\text{cross},\alpha} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N+M-1} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{1}{M_i} \frac{M_i}{M_{\text{tot}}} U_{ji} \frac{\partial^2}{\partial x'_{N+M,\alpha} \partial x'_{j\alpha}} \quad (31)$$

$$\hat{T}_{\text{cross},\alpha} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N+M-1} \frac{1}{M_{\text{tot}}} \sum_{i=1}^{N+M} U_{ji} \frac{\partial^2}{\partial x'_{N+M,\alpha} \partial x'_{j\alpha}}. \quad (32)$$

Međutim, iz izraza (16) vidimo da je:

$$\sum_{i=1}^{N+M} U_{ji} = 0 \quad j = 1, \dots, N+M-1, \quad (33)$$

što povlači:

$$\hat{T}_{\text{cross}} = 0. \quad (34)$$

Iz dobivene relacije možemo zaključiti da se prelaskom u translacijski invarijantne koordinate kinetička energija separira na gibanje centra mase i interno gibanje. Nadalje, budući da je potencijalna energija u odsutstvu vanjskih elektromagnetskih polja također translacijski invarijantna,  $\hat{T}_{\text{CM}}$  komutira s ukupnim molekulskim hamiltonijanom:

$$[\hat{T}_{\text{CM}}, \hat{H}] = 0, \quad (35)$$

što znači da je svojstvene vektore ukupnog hamiltonijana moguće prikazati kao direktan produkt svojstvenih vektora  $\hat{T}_{\text{CM}}$  i hamiltonijana koji odgovara internom gibanju  $\hat{H}_{\text{int}} = \hat{H} - \hat{T}_{\text{CM}}$ :

$$\{\psi_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N+M})\} = \{\psi_k(\mathbf{x}_{\text{CM}})\psi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N+M-1})\}, \quad (36)$$

pri čemu vrijedi:

$$E_j = E_{k,\text{CM}} + E_i \quad (37)$$

$$\hat{H}_{\text{int}}\psi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N+M-1}) = E_i\psi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N+M-1}) \quad (38)$$

$$\hat{T}_{\text{CM}}\psi_k(\mathbf{x}_{\text{CM}}) = E_{k,\text{CM}}\psi_k(\mathbf{x}_{\text{CM}}) \quad (39)$$

Analitički oblik valnih funkcija za gibanje centra mase glasi:

$$-\frac{1}{2M_{\text{tot}}}\nabla_{\text{CM}}^2\psi_k(\mathbf{x}_{\text{CM}}) = E_{k,\text{CM}}\psi_k(\mathbf{x}_{\text{CM}}) \quad (40)$$

$$\psi_k(\mathbf{x}_{\text{CM}}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_{\text{CM}}}, \quad (41)$$

pri čemu je  $\mathbf{k}$  vektor proizvoljne orijentacije (koja odgovara smjeru gibanja molekule) i iznosa:

$$|\mathbf{k}| = \sqrt{2M_{\text{tot}}E_{k,\text{CM}}}. \quad (42)$$

Budući da gibanje centra mase nije kvantizirano,  $E_{k,\text{CM}}$  može poprimiti bilo koju vrijednost veću od nule.

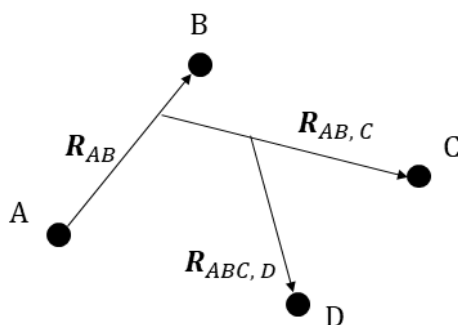
Separacijom translacijskog gibanja, preostaje nam još odrediti svojstvene funkcije hamiltonijana za interno gibanje, kako bismo došli do potpunog opisa molekule.<sup>14</sup>

## 3.1.2. Izbor internih koordinata

Prilikom izbora internih koordinata, poželjno je odabrati one koordinate u kojima će miješane derivacije u izrazu za kinetičku energiju iščeznuti. Time se sva sprega između unutarmolekulskih gibanja prebacuje na potencijalnu energiju, što olakšava numeričko određivanje svojstvenih funkcija. Miješane derivacije iščezavaju ukoliko je zadovoljena relacija:

$$\sum_{i=1}^{N+M} \frac{1}{M_i} U_{ki} U_{ji}. \quad (43)$$

Koordinate koje zadovoljavaju relaciju (43) nazivamo ortogonalnim koordinatama. U ovome radu koristit će se Jakobijeve koordinate za opis položaja jezgara. One se definiraju tako da je prva koordinata spojnica dvije jezgre, a svaka iduća koordinata je spojnica centra mase prethodnih jezgara i iduće.



Slika 3. Jakobijeve koordinate jezgara za četveroatomnu molekulu ABCD.

Tada za koeficijente u linearnoj kombinaciji vrijedi:

$$U_{ij} = \begin{cases} -\frac{M_j}{\sum_{k=1}^{i-1} M_k} & \text{za } j < i \\ 1 & \text{za } j = i \\ 0 & \text{za } j > i \end{cases} \quad (44)$$

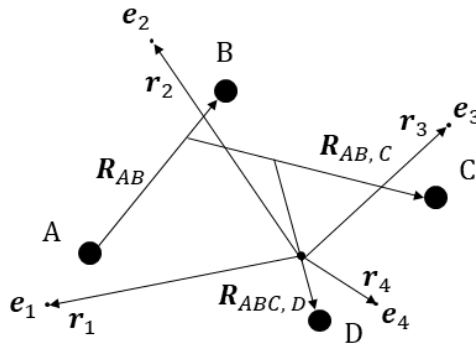
Operator kinetičke energije jezgara tada poprima oblik:

$$\hat{T}_{\text{nuc}} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{M-1} \left( \frac{1}{\sum_{i=1}^{k-1} M_i} + \frac{1}{M_k} \right) \nabla_{\mathbf{R}'_k}^2 \quad (45)$$

$$\hat{T}_{\text{nuc}} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N+M-1} \frac{1}{\mu_k} \nabla_{\mathbf{R}'_k}^2 \quad (46)$$

gdje je  $\mu_k$  Jakobijeva reducirana masa za  $k$ -tu koordinatu.

Elektroni se obično ne opisuju Jakobijevim koordinatama, već pomoću vektora spojnice s centrom masa jezgara.



Slika 4. Uobičajeni izbor Jakobijevih koordinata za opis položaja jezgara i vektora spojnice s centrom mase jezgara za opis položaja elektrona za četveroatomnu molekulu ABCD.

Takav slučaj odgovara koeficijentima:

$$U_{ij} = \begin{cases} -\frac{M_j}{M_{\text{nuc}}} & \text{za } j \leq M \\ \delta_{ij} & \text{za } j > M \end{cases} \quad (47)$$

Kinetička energija elektrona tada poprima oblik:

$$\hat{T}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \left( \frac{1}{M_{\text{nuc}}} + 1 \right) \nabla_{\mathbf{r}'_k}^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=j}^N \frac{1}{M_{\text{nuc}}} \nabla_{\mathbf{r}'_j} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_k} \quad (48)$$

Međutim, zbog velike razlike u masi jezgara i masi elektrona, obično se zanemaruje drugi član u izrazu (tzv. korekcija polarizacije mase) pri čemu kinetička energija elektrona postaje:

$$\hat{T}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \nabla_{\mathbf{r}'_k}^2. \quad (49)$$

U ovako odabranim koordinatama, hamiltonijan za interno gibanje poprima oblik:<sup>9</sup>

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{M-1} \frac{1}{\mu_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}'_{\alpha}}^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}'_{\alpha} - \mathbf{r}'_j|} \\ & + \sum_{j=1}^N \sum_{k=j+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}'_k|} + \sum_{\beta=1}^M \sum_{\alpha=\beta+1}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}'_{\alpha} - \mathbf{R}'_{\beta}|} \end{aligned} \quad (50)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \quad (51)$$

### 3.1.3. Separacija elektronskog i nuklearnog gibanja, Born-Oppenheimerova aproksimacija

Idući korak u pojednostavljivanju problema separacija je elektronskog i nuklearnog gibanja. Elektroni imaju puno manju masu od atomskih jezgara, zbog čega je njihovo gibanje brže te su delokaliziraniji u prostoru, dok su jezgre puno sporije i lokaliziranije. Ideja za separaciju elektronskog gibanja je, stoga, definiranje elektronskog hamiltonijana za neku fiksnu geometriju jezgara  $\mathbf{R}'$ :

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}') = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}') + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}') \quad (52)$$

te određivanje njegovih svojstvenih funkcija i svojstvenih vrijednosti:

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') = E^{(i)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'). \quad (53)$$

Budući da je elektronski hamiltonijan hermitski operator, njegove svojstvene funkcije čine potpun skup svih mogućih elektronskih valnih funkcija za dane geometrije jezgara. Svojstvene funkcije hamiltonijana za interno gibanje u molekuli možemo zapisati kao lineranu kombinaciju baze koja je direktni produkt svojstvenih funkcija  $\{\psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}')\}$  i neke baze prostora  $L^2$  funkcija  $3(M - 1)$  varijabli  $\{\varphi^{(k)}(\mathbf{R}')\}$ :

$$\psi(\mathbf{r}', \mathbf{R}') = \sum_i \sum_k c_{ki} \varphi^{(k)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'). \quad (54)$$

Grupiranjem svih funkcija uz iste  $\psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}')$ , dobivamo:

$$\psi(\mathbf{r}', \mathbf{R}') = \sum_j \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'). \quad (55)$$

Uvrštavanjem dobivene jednadžbe u izraz (2), dobivamo:

$$\hat{H}_{\text{int}} \psi(\mathbf{r}', \mathbf{R}') = E_{\text{int}} \psi(\mathbf{r}', \mathbf{R}') \quad (56)$$

$$\hat{T}_n \psi(\mathbf{r}', \mathbf{R}') + \hat{H}_{\text{el}} \psi(\mathbf{r}', \mathbf{R}') = E_{\text{int}} \psi(\mathbf{r}', \mathbf{R}') \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \sum_j \hat{T}_n \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') + \sum_j \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \hat{H}_{\text{el}} \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \\ = E_{\text{int}} \sum_j \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \end{aligned} \quad (58)$$

$$\begin{aligned} \sum_j \hat{T}_n \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') + \sum_j E^{(i)}(\mathbf{R}') \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \\ = E_{\text{int}} \sum_j \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'). \end{aligned} \quad (59)$$



Izraz (59) zatim možemo pomnožiti s nekom elektronskom valnom funkcijom  $\psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}')$  i prointegrirati po elektronskim koordinatama, pri čemu uvodimo zapis:

$$\left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \hat{\Omega} \right| \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle = \int \psi_{\text{el}}^{*(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \hat{\Omega} \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') d\mathbf{r}'. \quad (60)$$

Izraz koji se dobije je:

$$\begin{aligned} & \sum_j \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \hat{T}_n \right| \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle \\ & \quad + \sum_j E^{(i)}(\mathbf{R}') \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle \\ & = E_{\text{int}} \sum_j \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle. \end{aligned} \quad (61)$$

Iskorištavanjem ortogonalnosti svojstvenih funkcija hermitskih operatora, izraz (61) pojednostavljuje se na:

$$\begin{aligned} & \sum_j \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \hat{T}_n \right| \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle + \sum_j E^{(i)}(\mathbf{R}') \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \delta_{ij} \\ & = E_{\text{int}} \sum_j \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \delta_{ij} \end{aligned} \quad (62)$$

$$\sum_j \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \hat{T}_n \right| \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle + E^{(i)}(\mathbf{R}') \phi^{(i)}(\mathbf{R}') = E_{\text{int}} \phi^{(i)}(\mathbf{R}'). \quad (63)$$

Matrične elemente operatora  $\hat{T}_n$  možemo raspisati kao:

$$\begin{aligned} & \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \hat{T}_n \right| \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle \\ & = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{M-1} \frac{1}{\mu_k} \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 \right| \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle \end{aligned} \quad (64)$$

$$\begin{aligned}
& \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \hat{T}_n \right| \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{M-1} \frac{1}{\mu_k} \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \right. \\
&\quad - \sum_{k=1}^{M-1} \frac{1}{\mu_k} \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \nabla_{\mathbf{R}_k} \right| \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle \nabla_{\mathbf{R}_k} \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{M-1} \frac{1}{\mu_k} \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 \right| \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \right. \\
&\quad \left. \right\rangle \tag{65}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \hat{T}_n \right| \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle \\
&= \delta_{ij} \hat{T}_n \phi^{(j)}(\mathbf{R}') + 2\mathbf{T}_{ij}^{(1)} \cdot \sum_{k=1}^{M-1} \nabla_{\mathbf{R}_k} \phi^{(j)}(\mathbf{R}') + T_{ij}^{(2)} \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \\
&\tag{66}
\end{aligned}$$

Promotrimo prvo elemente matrice  $\mathbf{T}^{(1)}$ :

$$\mathbf{T}_{ij}^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{M-1} \frac{1}{\mu_k} \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \nabla_{\mathbf{R}_k} \right| \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle \tag{67}$$

$$\mathbf{T}_{ij}^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{M-1} \frac{1}{\mu_k} i \left\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| -i \nabla_{\mathbf{R}_k} \right| \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle \tag{68}$$

$$\mathbf{T}_{ij}^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{M-1} \frac{1}{\mu_k} i \left\langle \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| -i \nabla_{\mathbf{R}_k} \right| \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle^* \tag{69}$$

$$\mathbf{T}_{ij}^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{M-1} \frac{1}{\mu_k} \left\langle \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \left| \nabla_{\mathbf{R}_k} \right| \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \right\rangle^* \tag{70}$$

$$\mathbf{T}_{ij}^{(1)} = -\mathbf{T}_{ji}^{(1)*} \tag{71}$$

Iz dobivenoga izraza vidimo da je matrica  $\mathbf{T}^{(1)}$  antihermitska. Nadalje, budući da elektronske valne funkcije uvijek možemo izabrati tako da budu realne, vrijedi:

$$\mathbf{T}_{ij}^{(1)} = -\mathbf{T}_{ji}^{(1)}. \quad (72)$$

Iz dobivenoga izraza slijedi da dijagonalni elementi matrice  $\mathbf{T}^{(1)}$  nužno iščezavaju. Vandijagonalne elemente možemo procijeniti promatranjem komutatorske relacije:

$$[\hat{H}_{\text{el}}, \nabla_{\mathbf{R}_k}] = \nabla_{\mathbf{R}_k} V \quad (73)$$

$$\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') | [\hat{H}_{\text{el}}, \nabla_{\mathbf{R}_k}] | \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \rangle = \langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') | \nabla_{\mathbf{R}_k} V | \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \rangle \quad (74)$$

$$\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') | \hat{H}_{\text{el}} \nabla_{\mathbf{R}_k} - \nabla_{\mathbf{R}_k} \hat{H}_{\text{el}} | \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \rangle = \langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') | \nabla_{\mathbf{R}_k} V | \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \rangle \quad (75)$$

$$\begin{aligned} & (E^{(i)}(\mathbf{R}') - E^{(j)}(\mathbf{R}')) \langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') | \nabla_{\mathbf{R}_k} | \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \rangle \\ &= \langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') | \nabla_{\mathbf{R}_k} V | \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \rangle \end{aligned} \quad (76)$$

$$\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') | \nabla_{\mathbf{R}_k} | \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \rangle = \frac{\langle \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') | \nabla_{\mathbf{R}_k} V | \psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \rangle}{E^{(i)}(\mathbf{R}') - E^{(j)}(\mathbf{R}')}. \quad (77)$$

Očekivana vrijednost  $\nabla_{\mathbf{R}_k} V$  reda veličine je očekivane vrijednosti  $\frac{1}{R_k^2}$ , tj. konačna je, zbog čega vandijagonalne elemente matrice  $\mathbf{T}^{(1)}$  možemo zanemariti ukoliko su energije različitih elektronskih stanja dovoljno razmaknute. Analogan argument može se primjeniti i na vandijagonalne elemente matrice  $\mathbf{T}^{(2)}$ . Ukoliko uvedemo navedene aproksimacije u izraz (61) dolazimo do jednadžbe:

$$\left( \hat{T}_n + E^{(i)}(\mathbf{R}') + T_{ii}^{(2)}(\mathbf{R}') \right) \phi^{(i)}(\mathbf{R}') = E_{\text{int}} \phi^{(i)}(\mathbf{R}'). \quad (78)$$

Zanemarivanjem dijagonalnih elemenata  $T_{ii}^{(2)}(\mathbf{R}')$  dolazimo do Born-Oppenheimerove aproksimacije:

$$\left(\hat{T}_n + E^{(i)}(\mathbf{R}')\right)\phi^{(i)}(\mathbf{R}') = E_{\text{int}}\phi^{(i)}(\mathbf{R}'). \quad (79)$$

Iz dobivene relacije vidimo da, ukoliko Born-Oppenheimerova aproksimacija vrijedi, gibanje jezgara možemo promatrati kao gibanje čestica u potencijalu određenom ukupnom elektronskom energijom molekule.<sup>15</sup>

### 3.1.4. Dijabatizacija ploha potencijalne energije

Rješavanjem elektronske Schrödingerove jednadžbe za različite raspodjele jezgara u prostoru dolazimo do ovisnosti elektronske energije o konfiguraciji jezgara. Takvu ovisnost nazivamo plohom potencijalne energije (*potential energy surface, PES*). Iz izvoda Born-Oppenheimerove aproksimacije vidjeli smo da tako dobivena ploha odgovara potencijalnoj energiji gibanja jezgara samo ukoliko možemo zanemariti matrice elemente  $T_{ij}^{(1)}$  i  $T_{ij}^{(2)}$ . U takvoj aproksimaciji ne postoji sprega između različitih elektronskih stanja, zbog čega takve plohe potencijalne energije nazivamo adijabatskima. Međutim, kako bismo dobili točan opis dinamike molekule, ne smijemo zanemariti spregu između različitih elektronskih stanja, jer je ona odgovorna za pojavu unutarnjih i međusistemskih križanja, koja igraju veliku ulogu u brojnim fotofizičkim i fotokemijskim procesima. Najjednostavniji način na koji se može odrediti sprega između elektronskih stanja je numerički odrediti elemente  $T_{ij}^{(1)}$  i  $T_{ij}^{(2)}$  iz poznatih elektronskih valnih funkcija pri različitim geometrijama. Međutim, postoje dva problema s takvim pristupom. Prvi problem je taj da je direktno određivanje tih elemenata računski zahtjevno. Drugi problem je taj da ukoliko dolazi do koničnog presjeka između dvije plohe, odgovarajući matricni elementi teže u beskonačnost, tj. posjeduju singularnost. Takvi singulariteti dovode do problema u rješavanju nuklearne Schrödingerove jednadžbe jer uzrokuju diskontinuitete u nuklearnoj valnoj funkciji. Navedeni problemi rješavaju se prelaskom u novu bazu elektronskih valnih funkcija u kojoj će elementi  $T_{ij}^{(1)}$  i  $T_{ij}^{(2)}$  iščezavati.

Jedan trivijalni izbor je takozvana gruba adijabatska baza, u kojoj se elektronska stanja u svim geometrijama reprezentiraju istim osnovnim skupom elektronskih funkcija  $\{\Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'_0)\}$ , a koji se izračuna za jednu geometriju jezgara  $\mathbf{R}'_0$ . U ovoj bazi, ukupna valna funkcija poprima oblik:

$$\Psi(\mathbf{r}', \mathbf{R}') = \sum_{j=1}^{\infty} \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'_0). \quad (80)$$

Elektronske valne funkcije više ne ovise parametarski o položajima jezgara, stoga operator  $\hat{T}_n$  ne djeluje na elektronsku valnu funkciju te matični elementi  $T_{kj}^{(1)}$  i  $T_{kj}^{(2)}$  nužno iščezavaju.

Uvrstimo li dobiveni razvoj u molekulsku Schrödingerovu jednadžbu dobivamo:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{\infty} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'_0) \hat{T}_n \phi^{(j)}(\mathbf{R}') + \sum_{j=1}^{\infty} \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \hat{H}_e(\mathbf{R}') \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'_0) \\ = E_{\text{int}} \sum_{j=1}^{\infty} \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'_0). \end{aligned} \quad (81)$$

Elektronski Hamiltonijan u geometriji  $\mathbf{R}'$  možemo prevesti u Hamiltonijan za geometriju  $\mathbf{R}'_0$ :

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}') = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}') + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}') \quad (82)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_e(\mathbf{R}') = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}'_0) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}'_0) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}') + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}') - \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}'_0) \\ - \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}'_0) \end{aligned} \quad (83)$$

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}') = \hat{H}_e(\mathbf{R}'_0) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}') + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}') - \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}'_0) - \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}'_0) \quad (84)$$

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}') = \hat{H}_e(\mathbf{R}'_0) + \hat{U}(\mathbf{R}'). \quad (85)$$

Uvrstimo li dobiveni izraz u molekulsku Schrödingerovu jednadžbu i iskoristimo li činjenicu da su  $\Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'_0)$  svojstvene funkcije  $\hat{H}_e(\mathbf{R}'_0)$  dobivamo:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{\infty} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'_0) \hat{T}_n \phi^{(j)}(\mathbf{R}') + \sum_{j=1}^{\infty} E_e^{(j)}(\mathbf{R}'_0) \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'_0) \\ + \sum_{j=1}^{\infty} \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \hat{U}(\mathbf{R}') \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'_0) \\ = E_{\text{int}} \sum_{j=1}^{\infty} \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'_0). \end{aligned} \quad (86)$$

Ukoliko dobiveni izraz skalarno pomnožimo s  $\Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}'_0)$  i iskoristimo ortonormiranost  $\{\Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}'_0)\}$  dobivamo:

$$\begin{aligned} \hat{T}_n \phi^{(k)}(\mathbf{R}') + E_e^{(k)}(\mathbf{R}'_0) \phi^{(k)}(\mathbf{R}') \\ + \sum_{j=1}^{\infty} \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}'_0) | \hat{U}(\mathbf{R}') | \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}'_0) \rangle \phi^{(j)}(\mathbf{R}') \\ = E_{\text{int}} \phi^{(k)}(\mathbf{R}') \end{aligned} \quad (87)$$

$$\hat{T}_n \phi^{(k)}(\mathbf{R}') + E_e^{(k)}(\mathbf{R}'_0) \phi^{(k)}(\mathbf{R}') + \sum_{j=1}^{\infty} U_{kj} \phi^{(j)}(\mathbf{R}') = E_{\text{int}} \phi^{(k)}(\mathbf{R}'). \quad (88)$$

Vidimo da je u gruboj adijabatskoj bazi sprema između elektronskih stanja prebačena s elemenata  $T_{kj}^{(1)}$  i  $T_{kj}^{(2)}$  na vandijagonalne elemente  $U_{kj}$ , dok dijagonalni elementi  $U_{jj}$  opisuju dijabatsku plohu potencijalne energije. Matrični elementi  $U_{kj}$  nemaju singularitete te su jednostavni za računanje. Međutim, kako bi se dobio dobar opis elektronske valne funkcije za geometrije daleko od točke  $\mathbf{R}'_0$  potrebno je uzeti veliku bazu  $\{\Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}'_0)\}$ , zbog čega ovakav pristup nije praktičan.

Alternativan način za prelazak u dijabatsku bazu bio bi odabrati jednu geometriju jezgara kao referentnu te pri ostalim geometrijama uzeti linearne kombinacije adijabatskih elektronskih valnih funkcija koje će biti što sličnije valnim funkcijama na referentnoj geometriji. Time će matrični elementi  $T_{ij}^{(1)}$  i  $T_{ij}^{(2)}$ , koji opisuju promjenu elektronske valne funkcije s promjenom geometrije, iščeznuti. Da bismo dobili linearnu kombinaciju koja će u potpunosti poništiti navedene matrične elemente, trebali bismo uzeti potpun skup elektronskih valnih funkcija pri svim geometrijama, što je nemoguće. Međutim, u konačnoj linearnoj kombinaciji najviše će doprinostiti stanja koja su međusobno bliska u energiji, što nam omogućuje da koristimo samo njihovu linearnu kombinaciju. Time navedeni elementi sprege neće iščeznuti, ali se mogu smanjiti dovoljno da ih se može zanemariti. Tako definiranu bazu nazivamo kvazidijabatskom. Linearna kombinacija adijabatskih valnih funkcija mora očuvati njihovu ortonormiranost, što znači da je transformacija iz adijabatske u kvazidijabatsku bazu opisana unitarnom transformacijom:

$$\Psi_{e,\text{dia}}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') = \sum_i U_{ji} \Psi_{e,\text{adia}}^{(i)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}'). \quad (89)$$

Matrica potencijalne energije za gibanje jezgara tada prelazi iz dijagonalne, koja odgovara adijabatskim energijama, u općenitu matricu koja na dijagonali sadrži dijabatske energije, a van dijagonale elemente sprege između različitih kvazidijabatskih stanja:

$$V^d = U^t E^a U \quad (90)$$

$$E^a = \begin{pmatrix} E_e^{(1)} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & E_e^{(S)} \end{pmatrix}. \quad (91)$$

Različite metode dijabatizacije razlikuju se prema načinu odabira unitarne transformacije adijabatske baze. Neke metode zasnivaju se na maksimizaciji prijelaznih dipolnih momenata između kvazidijabatskih stanja, dok se neke metode zasnivaju na maksimizaciji prekrivanja elektronske valne funkcije pri nekoj geometriji i elektronske valne funkcije pri referentnoj geometriji. Važno je napomenuti da odabir kvazidijabatske baze nije jedinstven, već ovisi o izboru referentne geometrije, metodi računanja unitarne transformacije itd.. Međutim, ukoliko su elementi  $T_{ij}^{(1)}$  i  $T_{ij}^{(2)}$  u dobivenoj bazi zanemarivi, svaka od metoda dijabatizacije pružat će dobar opis ploha potencijalne energije i sprege za rješavanje problema nuklearnog gibanja.<sup>15-17</sup>



## 3.1.5. Separacija rotacijskog gibanja molekule

Idući korak u pojednostavljivanju Schrödingerove jednadžbe za molekulu predstavlja separaciju rotacijskog gibanja od internih gibanja u molekuli. U tu svrhu promotrimo translacijski invarijantni molekularni hamiltonijan:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{M-1} \frac{1}{\mu_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}'_\alpha}^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}'_\alpha - \mathbf{r}'_j|} \\ & + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}'_k|} + \sum_{\beta=1}^M \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}'_\alpha - \mathbf{R}'_\beta|}. \end{aligned} \quad (92)$$

Za molekulu možemo definirati operatore ukupne kutne količine gibanja  $\hat{\mathbf{J}}$  i njene projekcije na os  $Z$  laboratorijskog koordinatnog sustava  $\hat{J}_z$ . Uzimajući u obzir da je potencijalna energija molekule invarijantna s obzirom na rotaciju molekule, dobivamo da molekularni hamiltonijan komutira s operatorima ukupne kutne količine gibanja i njene projekcije:

$$[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{\mathbf{J}}^2] = 0 \quad (93)$$

$$[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{J}_z] = 0, \quad (94)$$

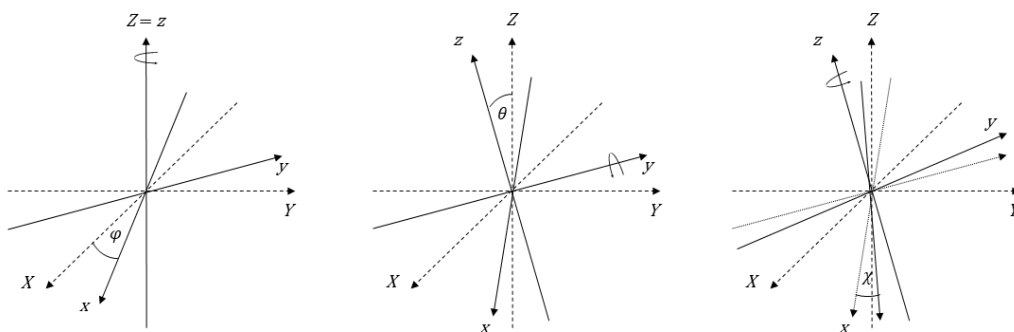
što znači da možemo izabrati svojstvene funkcije molekularnog hamiltonijana koje su istovremeno i svojstvene funkcije operatora  $\hat{\mathbf{J}}^2$  i  $\hat{J}_z$ :

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) = J(J+1) \psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) \quad (95)$$

$$\hat{J}_z \psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) = M \psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) \quad (96)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} \psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) = E_i \psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi). \quad (97)$$

pri čemu  $\mathbf{x}_{\text{inv}}$  označava rotacijski invarijantne koordinate. Rotacijska invarijantnost postiže se tako da se izabere set koordinata u koordinatnom sustavu vezanom za molekulu, a čija je orijentacija u odnosu na laboratorijski koordinatni sustav opisana Eulerovim kutovima  $(\varphi, \theta, \chi)$ .



Slika 5. Primjer rotacije laboratorijskog koordinatnog sustava  $XYZ$  za set Eulerovih kuteva  $(\varphi, \theta, \chi)$  kojom se dobiva molekulski koordinatni sustav  $xyz$ .

Promotrimo kako možemo doći do kutne ovisnosti molekulske valne funkcije. U tu svrhu, promotrimo kako se svojstvene funkcije operatora  $\hat{\mathbf{J}}^2$  i  $\hat{J}_z$  transformiraju prilikom rotacije za neki skup Eulerovih kuteva  $(\varphi_1, \theta_1, \chi_1)$ . Rotacijom koordinatnog sustava mijenja se os  $z$ , što dovodi do promjene kvantnog broja  $M$  u  $M'$ . Ukupna kutna količina gibanja invarijantna je s obzirom na rotaciju koordinatnog sustava, što znači da je kvantni broj  $J$  očuvan. Možemo zaključiti da će rotacija koordinatnog sustava preslikati valnu funkciju  $\psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi)$  u neku linearnu kombinaciju valnih funkcija s istim  $J$ , a različitim vrijednostima  $M$ :

$$\mathbf{R}\psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) = \sum_{M'} D_{M'M}^J(\varphi_1, \theta_1, \chi_1) \psi_{J,M'}^{\text{rot}}(\varphi, \theta, \chi) \quad (98)$$

$$\psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi', \theta', \chi') = \sum_{M'} D_{M'M}^J(\varphi_1, \theta_1, \chi_1) \psi_{J,M'}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi). \quad (99)$$

Funkcije  $D_{M'M}^J(\varphi, \theta, \chi)$  elementi su Wignerove  $D$ -matrice te su poznate za veliki niz kvantnih brojeva  $J$ ,  $M'$  i  $M$ . Njihov oblik dan je relacijom:

$$D_{M'M}^J(\varphi, \theta, \chi) = e^{-i\varphi M'} d_{M'M}^J(\theta) e^{-i\chi M}, \quad (100)$$

pri čemu su  $d_{M'M}^J(\theta)$  elementi Wignerove  $d$ -matrice:

$$d_{M'M}^J(\theta) = [(J+M)!(J-M)!(J+M')!(J-M')!]^{\frac{1}{2}} \times \sum_s \frac{(-1)^s}{(J-M'-s)!(J+M-s)!(s+M'-M)!s!} \left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)^{2J+M-M'-2s} \left(-\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)^{M'-M+2s} \quad (101)$$

Želimo li dobiti oblik rotacijske valne funkcije u koordinatnom sustavu vezanom za molekulu, čija je orijentacija opisana kutevima  $(\theta, \varphi, \chi)$ , laboratorijski koordinatni sustav moramo zarotirati za isti set kuteva:

$$\psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi', \theta', \chi') = \sum_{M'} D_{M'M}^J(\varphi, \theta, \chi) \psi_{J,M'}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi). \quad (102)$$

Ukoliko novi niz kuteva  $(\theta', \varphi', \chi')$  zapišemo u molekularnom koordinatnom sustavu, dobivamo koordinate  $(0, 0, 0)$ :

$$\psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, 0, 0, 0) = \sum_{M'} D_{M'M}^J(\varphi, \theta, \chi) \psi_{J,M'}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi), \quad (103)$$

pri čemu je valna funkcija na lijevoj strani jednadžbe prikazana u molekularnom koordinatnom sustavu, zbog čega kvantni broj  $M$  opisuje projekciju kutne količine gibanja na  $z$ -os molekularnog koordinatnog sustava. Valne funkcije na desnoj strani jednadžbe prikazane su u laboratorijskom koordinatnom sustavu te kvantni broj  $M'$  opisuje projekciju kutne količine gibanja na  $Z$ -os laboratorijskog koordinatnog sustava. Ukoliko jednadžbu (103) pomnožimo s kompleksno konjugiranom funkcijom  $D_{M''M}^{J*}(\varphi, \theta, \chi)$  i iskoristimo svojstvo ortogonalnosti rotacijske matrice:

$$\sum_M D_{M''M}^{J*}(\varphi, \theta, \chi) D_{M'M}^J(\varphi, \theta, \chi) = \delta_{M''M'}, \quad (104)$$

dobivamo:

$$\begin{aligned} \sum_M D_{M''M}^{J*}(\varphi, \theta, \chi) \psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, 0, 0, 0) \\ = \sum_M \sum_{M'} D_{M''M}^{J*}(\varphi, \theta, \chi) D_{M'M}^J(\varphi, \theta, \chi) \psi_{J,M'}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) \end{aligned} \quad (105)$$

$$\sum_M D_{M''M}^{J*}(\varphi, \theta, \chi) \psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, 0, 0, 0) = \sum_{M'} \delta_{M''M'} \psi_{J,M'}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) \quad (106)$$

$$\psi_{J,M''}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) = \sum_M D_{M''M}^{J*}(\varphi, \theta, \chi) \psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, 0, 0, 0). \quad (107)$$

Zamijenimo li kvantne brojeve  $M$  i  $M''$  s uobičajenim oznakama  $K$  i  $M$  za projekcije kutne količine gibanja na os  $z$  molekuskog i os  $Z$  laboratorijskog koordinatnog sustava, dobivamo:

$$\psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) = \sum_K D_{MK}^{J*}(\varphi, \theta, \chi) \psi_{J,K}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, 0, 0, 0). \quad (108)$$

Iz dobivene jednadžbe vidljivo je da se općenita rotacijska valna funkcija može zapisati kao linearna kombinacija rotacijskih matrica.

U daljnjim koracima, potrebno je odvojeno razmatrati slučaj dvoatomnih i troatomnih molekula.

### 3.1.6. Separacija rotacijskog gibanja kod dvoatomnih molekula

Internuklearna os dvoatomnih molekula ujedno predstavlja i os simetrije, što znači da rotacijom oko nje valna funkcija može mijenjati jedino fazu, tj.  $|\psi_i(J, M)|^2$  mora biti invarijantna. To znači da se, ukoliko postavimo internuklearnu os kao z-os molekulskog koordinatnog sustava, rotacijska valna funkcija svodi na:

$$\psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) = AD_{MK}^{J*}(\varphi, \theta, \chi) \psi_{J,K}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}). \quad (109)$$

Nadalje, budući da su dvoatomne molekule linearne, valna funkcija ne može ovisiti o kutu  $\chi$ , te ga možemo postaviti u proizvoljnu vrijednost (u ovome radu  $\chi = 0$ ). Time se rotacijska valna funkcija svodi na:

$$\psi_{J,M,K}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) = \left(\frac{2J+1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} D_{MK}^{J*}(\varphi, \theta, 0) \psi_{J,K}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}). \quad (110)$$

Molekulski hamiltonijan za dvoatomnu molekulu poprima oblik:

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{2\mu} \nabla_{R'}^2 + \hat{H}_{\text{el}}, \quad (111)$$

pri čemu smo zanemarili članove koji opisuju polarizaciju mase i relativističke efekte. Kod dvoatomnih molekula postoji samo jedna interna koordinata koja opisuje gibanje jezgara, što znači da jedino ona doprinosi nuklearnoj kutnoj količini gibanja, te se molekulski hamiltonijan može prevesti u oblik:

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{\mathbf{L}}_{\text{nuc}}^2}{2\mu R^2} + \hat{H}_{\text{el}}. \quad (112)$$

Fiksiravši z-os duž internuklearne osi, nuklearnu kutnu količinu gibanja ne možemo izraziti preko diferencijalnih operatora, već preko preostalih operatora kutne količine gibanja:

$$\hat{L}_{\text{nuc}} = \hat{J} - \hat{J}_{\text{el}}. \quad (113)$$

Takav zapis pogodan je za opis molekule jer je ukupna kutna količina gibanja očuvana veličina, a djelovanje operatora elektronske kutne količine gibanja na elektronsku valnu funkciju može se numerički odrediti. Molekulski hamiltonijan zatim poprima oblik:

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{(\hat{J} - \hat{J}_{\text{el}})^2}{2\mu R^2} + \hat{H}_{\text{el}} \quad (114)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{J}_{\text{el}}^2}{2\mu R^2} + \frac{\hat{J}^2}{2\mu R^2} - \frac{\hat{J}_{\text{el}} \cdot \hat{J}}{\mu R^2} + \hat{H}_{\text{el}} \quad (115)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{J}_{\text{el}}^2}{2\mu R^2} + \frac{\hat{J}^2}{2\mu R^2} - \frac{1}{\mu R^2} (\hat{J}_{\text{el},x} \hat{J}_x + \hat{J}_{\text{el},y} \hat{J}_y + \hat{J}_{\text{el},z} \hat{J}_z) + \hat{H}_{\text{el}}, \quad (116)$$

pri čemu su  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$  operatori projekcije kutne količine gibanja na osi molekulskog koordinatnog sustava.

Operatore projekcije ukupne i elektronske kutne količine gibanja na  $x$  i  $y$  osi molekulskog koordinatnog sustava možemo zapisati preko odgovarajućih operatora podizanja i spuštanja:

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ &= \hat{J}_x + i\hat{J}_y \\ \hat{J}_- &= \hat{J}_x - i\hat{J}_y, \end{aligned} \quad (117)$$

za koje vrijedi:

$$\hat{J}_{\pm} \psi_{J,M,K}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) = \sqrt{(J \pm K + 1)(J \mp K)} \psi_{J,M,K \pm 1}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi), \quad (118)$$

pri čemu poprimaju oblik:

$$\begin{aligned} \hat{J}_x &= \frac{1}{2} (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \\ \hat{J}_y &= \frac{1}{2i} (\hat{J}_+ - \hat{J}_-). \end{aligned} \quad (119)$$

Uvrštavanjem dobivenih jednadžbi u izraz za molekularni hamiltonijan, dobivamo:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} = & -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{1}{2\mu R^2} (\hat{J}^2 + \hat{J}_{\text{el}}^2 - 2\hat{J}_{\text{el},z}\hat{J}_z) + \hat{H}_{\text{el}} \\ & - \frac{1}{2\mu R^2} (\hat{J}_{\text{el},+}\hat{J}_- + \hat{J}_{\text{el},-}\hat{J}_+). \end{aligned} \quad (120)$$

Ukoliko molekularnu valnu funkciju zapišemo u obliku:

$$\psi_{J,M,K}^{(J)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) = \left(\frac{2J+1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} D_{MK}^{J*}(\varphi, \theta, 0) \sum_i \phi^{(i)}(R) \psi_{\text{el},\Lambda,\Omega}^{(i)}(\mathbf{r}), \quad (121)$$

uvrstimo u Schrödingerovu jednadžbu i primjenimo Born-Oppenheimerovu aproksimaciju, dolazimo do nuklearne Schrödingerove jednadžbe oblika:

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{1}{2\mu R^2} (J(J+1) - K\Omega + \langle \hat{J}_{\text{el},x}^2 + \hat{J}_{\text{el},y}^2 \rangle) + E^{(i)}(R) \right) \phi^{(i)}(R) \\ & = E_{\text{int}} \phi^{(i)}(R). \end{aligned} \quad (122)$$

Kod dvoatomnih molekula jedino elektronska kutna količina gibanja može imati projekciju na internuklearnu os različitu od nule, zbog čega nužno vrijedi  $K = \Omega$  te dobivamo:<sup>18-19</sup>

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{1}{2\mu R^2} (J(J+1) - \Omega^2 + \langle \hat{J}_{\text{el},x}^2 + \hat{J}_{\text{el},y}^2 \rangle) + E^{(i)}(R) \right) \phi^{(i)}(R) \\ & = E_{\text{int}} \phi^{(i)}(R). \end{aligned} \quad (123)$$

Posljednji član u jednadžbi (120) dovodi do pojave Coriolisovog sprezanja između elektronskih stanja različitih  $\Omega$ :

$$H_{\Omega,\Omega\pm 1} = -\frac{\sqrt{(J \mp \Omega + 1)(J \pm \Omega)}}{2\mu R^2} \hat{J}_{\text{el},\pm}. \quad (124)$$

## 3.1.7. Separacija rotacijskog gibanja kod troatomnih molekula

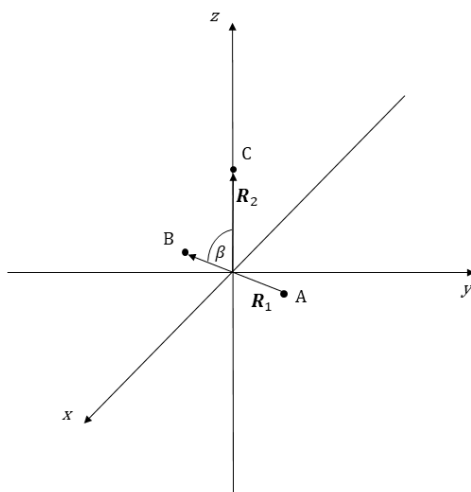
Hamiltonijan za interno gibanje kod troatomnih molekula, ukoliko položaje jezgara opišemo Jakobijevim koordinatama, poprima oblik:

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{2\mu_1 R_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} R_1 - \frac{1}{2\mu_2 R_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} R_2 + \frac{\hat{L}_{\text{nuc},1}^2}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{\hat{L}_{\text{nuc},2}^2}{2\mu_2 R_2^2} + \hat{H}_{\text{el}}. \quad (125)$$

Molekulska valnu funkciju moramo zapisati u općenitom obliku:

$$\psi_{J,M}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}, \varphi, \theta, \chi) = \sum_K D_{MK}^{J*}(\varphi, \theta, \chi) \psi_{J,K}^{(i)}(\mathbf{x}_{\text{inv}}). \quad (126)$$

Molekulski koordinatni sustav definiramo tako da vektor  $\mathbf{R}_2$  leži na osi z, a vektor  $\mathbf{R}_1$  leži u xz ravnini, pod kutem  $\beta$  u odnosu na  $\mathbf{R}_2$  (Slika 6).



Slika 6. Položaj jezgara troatomne molekule ABC u molekulskom koordinatnom sustavu.

Općeniti oblik operatora  $\hat{L}_{\text{nuc},1}$  u molekulskom koordinatnom sustavu bio bi:

$$\begin{aligned} \hat{L}_{\text{nuc},1} = & i \left( \sin(\chi) \frac{\partial}{\partial \beta} + \cot(\beta) \cos(\chi) \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \hat{x} \\ & + i \left( -\cos(\chi) \frac{\partial}{\partial \beta} + \cot(\beta) \sin(\chi) \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \hat{y} - i \frac{\partial}{\partial \chi} \hat{z}. \end{aligned} \quad (127)$$



Međutim, budući da smo molekularni koordinatni sustav postavili tako da vrijedi  $\chi = 0$ , parcijalnu derivaciju po  $\chi$  moramo prikazati preko operatora  $\hat{L}_{\text{nuc},1,z}$ :

$$\frac{\partial}{\partial \chi} = i\hat{L}_{\text{nuc},1,z} = i(\hat{J}_z - \hat{J}_{\text{el},z}), \quad (128)$$

pri čemu dobivamo:

$$\hat{L}_{\text{nuc},1} = -\cot(\beta)(\hat{J}_z - \hat{J}_{\text{el},z})\hat{x} - i\frac{\partial}{\partial \beta}\hat{y} + (\hat{J}_z - \hat{J}_{\text{el},z})\hat{z}. \quad (129)$$

Analogno, za operator  $\hat{L}_{\text{nuc},1}^2$  dobivamo:

$$\hat{L}_{\text{nuc},1}^2 = -\frac{1}{\sin(\beta)}\frac{\partial}{\partial \beta}\sin(\beta)\frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{1}{\sin^2(\beta)}\frac{\partial^2}{\partial \chi^2} \quad (130)$$

$$\hat{L}_{\text{nuc},1}^2 = -\frac{1}{\sin(\beta)}\frac{\partial}{\partial \beta}\sin(\beta)\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{1}{\sin^2(\beta)}(\hat{J}_z - \hat{J}_{\text{el},z})^2. \quad (131)$$

Operator  $\hat{L}_{\text{nuc},2}$  u potpunosti je zadan preko preostalih operatora kutne količine gibanja, budući da su vektoru  $\mathbf{R}_2$  sve koordinate u molekularnom koordinatnom sustavu fiksirane:

$$\hat{L}_{\text{nuc},2} = \hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{J}}_{\text{el}} - \hat{L}_{\text{nuc},1}. \quad (132)$$

Uvrstimo li dobivene izraze u jednadžbu (125) dobivamo:

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{2\mu_1 R_1}\frac{\partial^2}{\partial R_1^2}R_1 - \frac{1}{2\mu_2 R_2}\frac{\partial^2}{\partial R_2^2}R_2 + \frac{\hat{L}_{\text{nuc},1}^2}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{(\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{J}}_{\text{el}} - \hat{L}_{\text{nuc},1})^2}{2\mu_2 R_2^2} + \hat{H}_{\text{el}} \quad (133)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} = & -\frac{1}{2\mu_1 R_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} R_1 - \frac{1}{2\mu_2 R_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} R_2 + \left( \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \right) \hat{L}_{\text{nuc},1}^2 \\ & + \frac{(\hat{J} - \hat{J}_{\text{el}})^2}{2\mu_2 R_2^2} - (\hat{J} - \hat{J}_{\text{el}}) \cdot \frac{\hat{L}_{\text{nuc},1}}{\mu_2 R_2^2} + \hat{H}_{\text{el}} \end{aligned} \quad (134)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} = & -\frac{1}{2\mu_1 R_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} R_1 - \frac{1}{2\mu_2 R_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} R_2 \\ & + \left( \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \right) \left( -\frac{1}{\sin(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} \sin(\beta) \frac{\partial}{\partial \beta} \right. \\ & + \frac{1}{\sin^2(\beta)} (\hat{J}_z - \hat{J}_{\text{el},z})^2 \left. \right) + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \left( (\hat{J} - \hat{J}_{\text{el}})^2 - 2(\hat{J}_z - \hat{J}_{\text{el},z})^2 \right) \\ & + \frac{1}{\mu_2 R_2^2} \left( (\hat{J}_x - \hat{J}_{\text{el},x})(\hat{J}_z - \hat{J}_{\text{el},z}) \cot(\beta) + i(\hat{J}_y - \hat{J}_{\text{el},y}) \frac{\partial}{\partial \beta} \right) + \hat{H}_{\text{el}}. \end{aligned} \quad (135)$$

Analogno kao u slučaju dvoatomnih molekula, možemo uvesti operatore podizanja i spuštanja te primjeniti Born-Oppeneimerovu aproksimaciju, čime bismo dobili nuklearnu Schrödingerovu jednadžbu te izraze za rotacijske elemente sprege između različitih elektronskih stanja.<sup>13-14</sup>

### 3.2. Rješavanje elektronske Schrödingerove jednadžbe

Jedan od dva problema koja je potrebno riješiti kako bismo proveli separaciju elektronskog gibanja od gibanja jezgara rješavanje je elektronske Schrödingerove jednadžbe. S obzirom na to da su elektroni čestice kojima je pridružen spin 1/2, za točan opis potrebno je uvesti i spinsku varijablu  $\omega$ . U daljnjem tekstu koristit ćemo notaciju  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}', \omega)$ :

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') = E^{(i)}(\mathbf{R}') \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') \quad (136)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_e(\mathbf{R}') = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}'_\alpha - \mathbf{r}'_j|} \\ & + \sum_{j=1}^N \sum_{k=j+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}'_k|} + \sum_{\beta=1}^M \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}'_\alpha - \mathbf{R}'_\beta|}. \end{aligned} \quad (137)$$

Elektronska Schrödingerova jednadžba u općenitom slučaju nema analitičko rješenje, već se rješava numerički. Jedan od uobičajenih pristupa rješavanju uključuje uporabu varijacijskog teorema:

$$\int \psi^*(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') \hat{H}_e(\mathbf{R}') \psi(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') d\tau \leq E_{\min} \int \psi^*(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') \psi(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') d\tau, \quad (138)$$

te se sastoji od variranja probne valne funkcije dok se ne minimizira izraz oblika:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^*(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') \hat{H}_e(\mathbf{R}') \psi(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') d\tau}{\int \psi^*(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') \psi(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') d\tau}. \quad (139)$$

U slučaju problema s jednim elektronom, najjednostavniji algoritam za rješavanje jednadžbe korištenjem varijacijskog teorema dobiva se zapisivanjem probne valne funkcije kao linearne kombinacije nekih odabranih funkcija, koje nazivamo osnovnim skupom:

$$\psi(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') = \sum_{j=1}^K C_j \phi_j(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') \quad (140)$$

te variranjem koeficijenata u linearnoj kombinaciji dok se ne minimizira  $\langle E \rangle$ . Postavljanjem uvjeta za stacionarnu točku:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_k} = 0 \quad (141)$$

elektronska Schrödingerova jednadžba svodi se na poopćeni problem dijagonaliziranja matrice hamiltonijana u bazi osnovnoga skupa:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE} \quad (142)$$

$$H_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') \hat{H}_e(\mathbf{R}') \phi_j(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') d\tau \quad (143)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') \phi_j(\mathbf{x}'; \mathbf{R}') d\tau \quad (144)$$

$$E_{ij} = E_i \delta_{ij} \quad (145)$$

pri čemu stupci matrice  $\mathbf{C}$  sadrže koeficijente najbolje aproksimacije reprezentacije elektronskih valnih funkcija.

Metoda rješavanja elektronske Schrödingerove jednadžbe, da bi bila uspješna, mora se moći primjeniti na sustave s proizvoljnim brojem elektrona i za proizvoljne raspodjele jezgara. Opisana metoda za sustave s jednim elektronom mogla bi se najjednostavnije poopćiti na sustave s proizvoljnim brojem elektrona tako da se osnovni skup prikaže kao direktni produkt osnovnih skupova jednoelektronskih funkcija:

$$\boldsymbol{\phi}(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = \phi_{i_1}(\mathbf{x}'_1) \dots \phi_{i_N}(\mathbf{x}'_N). \quad (146)$$

Najveća mana takvog pristupa je eksponencijalan rast broja funkcija u osnovnome skupu s porastom broja elektrona u sustavu (broj elemenata baze direktnih produkata je  $K = K_1 \dots K_N = \bar{K}^N$ ), što znači da takva metoda postaje suviše zahtjevna već za sustave s malim brojem elektrona. Međutim, ukoliko izaberemo dobre jednoelektronske funkcije u osnovnome skupu, u valnim funkcijama dobivenima rješavanjem jednadžbe (142) dominirat će samo nekoliko koeficijenata, što predstavlja osnovu za Hartreejevu i Hartree-Fockovu metodu.<sup>20</sup>

### 3.2.1. Hartreejeva metoda

Ideja Hartreejeve metode sastoji se u prikazivanju elektronske valne funkcije kao jednog Hartreejevog produkta ortonormiranih jednoelektronskih funkcija:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = \chi_1(\mathbf{x}'_1) \dots \chi_N(\mathbf{x}'_N) \quad (147)$$

pri čemu su funkcije  $\chi_i$  optimizirane tako da samo jedan takav produkt najbolje opisuje valnu funkciju. Optimizirane jednoelektronske funkcije dobiju se uvrštavanjem ukupne valne funkcije u jednadžbu (139) i variranjem pojedinih funkcija. Opisanim postupkom dolazimo do jednadžbi:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}'_{\alpha} - \mathbf{r}'_k|} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \int \frac{|\chi_j(\mathbf{r}'_j)|^2}{|\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}'_k|} d\mathbf{r}_j \right) \chi_k(\mathbf{x}'_k) = \varepsilon_k \chi_k(\mathbf{x}'_k) \quad (148)$$

$$\hat{H}_{\text{MF}} \chi_k(\mathbf{x}'_k) = \varepsilon_k \chi_k(\mathbf{x}'_k), \quad (149)$$

koje se rješavaju analognim postupkom kao i sustavi s jednim elektronom, uz jednu važnu razliku. Dobiveni efektivni (eng. *mean field*) hamiltonijan  $\hat{H}_{\text{MF}}$ , čiju je matricnu reprezentaciju potrebno dijagonalizirati kako bi se dobile jednoelektronske valne funkcije, ovisi o njima preko člana koji opisuje odbijanje elektrona. Posljedica toga je da se dobivene jednadžbe ne mogu riješiti samo jednom dijagonalizacijom matrice, već se rješavaju metodom samousklađenog polja (*self-consistent field, SCF*). *SCF* algoritam provodi se tako da se uzmu proizvoljne početne jednoelektronske funkcije, najčešće dobivene nekom od jednostavnijih metoda (npr. Hückelovom), pomoću kojih se konstruira operator  $\hat{H}_{\text{MF}}$  i njegova matrica u bazi osnovnog skupa, čijom se dijagonalizacijom dobiva novi set jednoelektronskih funkcija pomoću kojih se konstruira novi operator  $\hat{H}_{\text{MF}}$ . Cijeli postupak provodi se dok promjene u koeficijentima funkcija  $\chi_k(\mathbf{x}'_k)$  u bazi osnovnog skupa i njihove energije  $\varepsilon_k$  ne prestanu mijenjati iznad neke granične vrijednosti, tj. dok ne postanu samousklađeni. Ukupna elektronska energija tada postaje:

$$E^{(1)} = \sum_{j=1}^N \varepsilon_k - \sum_{j=1}^N \sum_{k=j+1}^N \int \frac{|\chi_j(\mathbf{r}'_j)|^2}{|\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}'_k|} d\mathbf{r}_j, \quad (150)$$

budući da zbrajanjem  $N$  jednadžbi dvaput prebrojavamo međuelektronska odbijanja. Pobuđena elektronska stanja također se mogu opisati Hartreejevom metodom, s obzirom da se rješavanjem svake od jednadžbi (141) dobiva  $K$  funkcija, umjesto samo jedne koja je potrebna

za opis osnovnog elektronskog stanja. Pobuđena stanja tada se mogu aproksimirati zamjenom jedne ili više funkcija iz Hartreejevog produkta za osnovno stanje s rješenjem koje odgovara većoj vrijednosti  $\varepsilon_k$ .

Postoje dva ozbiljna nedostatka Hartreejeve metode. Prvi nedostatak je činjenica da se valna funkcija sustava više čestica može zapisati kao produkt jednočestičnih funkcija samo ukoliko ne postoji interakcija među njima, što u slučaju elektrona nije točno. Posljedica toga je da u tako dobivenoj valnoj funkciji gustoća vjerojatnosti nalaženja jednog elektrona ne ovisi o gustoći vjerojatnosti nalaženja preostalih elektrona, što znači da gibanje elektrona nije korelirano. Time se gubi dio ukupne elektronske energije koji se naziva korelacijskom energijom. Drugi nedostatak ove metode je taj da su u ovako konstruiranoj elektronskoj valnoj funkciji elektroni raspoznavljive čestice, što znači da dobivena valna funkcija ne zadovoljava Paulijevo načelo.<sup>15</sup>

### 3.2.2. Hartree-Fockova metoda

Za bolji opis elektronske valne funkcije potrebno je izabrati oblik koji će uzeti u obzir nerazpoznavljivost elektrona i zadovoljavati Paulijevo načelo. Ukoliko su elektroni nerazpoznavljive čestice, permutacije jednoelektronskih funkcija u Hartreejevom produktu trebale bi jednako doprinositi ukupnoj elektronskoj valnoj funkciji, stoga ju možemo zapisati u obliku:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = \sum_I A_I \chi_{i_1}(\mathbf{x}'_1) \dots \chi_{i_N}(\mathbf{x}'_N), \quad (151)$$

pri čemu sumiramo po svim permutacijama  $I = (i_1, \dots, i_N)$  uređene  $N$ -torke  $(1, \dots, N)$ . Paulijevo načelo za elektrone, koji su fermioni, glasi:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_j, \dots, \mathbf{x}'_k, \dots, \mathbf{x}'_N) = -\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_j, \dots, \mathbf{x}'_k, \dots, \mathbf{x}'_N), \quad (152)$$

što povlači:

$$A_{i_1, \dots, i_j, \dots, i_k, \dots, i_N} = -A_{i_1, \dots, i_k, \dots, i_j, \dots, i_N} \quad (153)$$

tj. svi koeficijenti moraju biti jednaki do na predznak, koji alternira između koeficijenata koji imaju zamijenjen neparan broj stupaca. Ukoliko koeficijentu  $A_{1,\dots,N}$  pridružimo predznak +, dobivamo:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = A \sum_I (-1)^{N(\sigma)} \chi_{i_1}(\mathbf{x}'_1) \dots \chi_{i_N}(\mathbf{x}'_N), \quad (154)$$

pri čemu je  $N(\sigma)$  paritet permutacije  $I$ . Dobivena suma predstavlja raspis determinante oblika:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = A \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}'_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}'_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}'_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}'_N) \end{vmatrix}, \quad (155)$$

koja se naziva Slaterovom determinantom. Broj permutacija skupa s  $N$  elemenata je  $N!$ , što povlači da je konstanta normiranja za takvu valnu funkciju:

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \quad (156)$$

što znači da je najjednostavnija elektronska valna funkcija koja zadovoljava Paulijevo načelo oblika:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}'_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}'_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}'_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}'_N) \end{vmatrix}. \quad (157)$$

Metoda koja koristi takvu valnu funkciju u varijacijskom načelu naziva se Hartree-Fockova metoda. Primjetimo da ukoliko dva elektrona opišemo istom jednoelektronskom funkcijom, vrijedi:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = 0, \quad (158)$$

što odgovara sustavu bez čestica te očito ne može opisivati sustav  $N$  elektrona. Stoga zaključujemo da dva elektrona ne mogu dijeliti istu jednoelektronsku funkciju. Ovisnost o spinu

možemo opisati uvođenjem spinskih valnih funkcija  $\alpha(\omega_i)$  i  $\beta(\omega_i)$ , koje odgovaraju različitim projekcijama spina na os z. Valna funkcija tada postaje:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}'_1)\alpha(\omega_1) & \chi_2(\mathbf{r}'_1)\beta(\omega_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{r}'_1)\alpha(\omega_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}'_N)\alpha(\omega_N) & \chi_2(\mathbf{r}'_N)\beta(\omega_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{r}'_N)\alpha(\omega_N) \end{vmatrix}. \quad (159)$$

Uključivanjem spina u ukupnu valnu funkciju vidimo da po dva elektrona mogu dijeliti istu jednoelektronsku funkciju  $\chi_i$ . U okviru ove i narednih metoda, jednoelektronske funkcije  $\chi_i$  nazivaju se molekulske orbitale, dok se njihov umnožak s odgovarajućom spinskom funkcijom naziva spinorbitala. Ukoliko se valna funkcija konstruira tako da po dvije različite spinske funkcije množe istu orbitalu, dobivamo *restricted Hartree-Fock (RHF)* metodu, dok ukoliko dopustimo da sve orbitale budu različite dobivamo *unrestricted Hartree-Fock (UHF)* metodu. U slučaju *RHF* metode, uvrštavanjem valne funkcije u jednadžbu (139), variranjem orbitala te integriranjem po spinskim varijablama dolazimo do jednadžbe:

$$\hat{F}\chi_i(\mathbf{r}'_1) = \varepsilon_i\chi_i(\mathbf{r}'_1) \quad (160)$$

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}'_\alpha - \mathbf{r}'_1|} + \sum_{j=1}^N \left( \int \frac{|\chi_j(\mathbf{r}'_2)|^2}{|\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|} d\mathbf{r}_2 - \int \frac{\chi_j^*(\mathbf{r}'_2)P_{12}\chi_j(\mathbf{r}'_2)}{|\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|} d\mathbf{r}_2 \right) \quad (161)$$

$$\hat{F} = \hat{h}(\mathbf{r}'_1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j), \quad (162)$$

gdje je  $\hat{F}$  Fockov operator,  $\hat{J}_j$  su Coulombovi operatori, a  $\hat{K}_j$  operatori izmjene. Operatori izmjene uzimaju u obzir slabije odbijanje između elektrona istoga spina, uzrokovano Paulijevim načelom, prema kojemu je gustoća vjerojatnosti koja odgovara pronalasku takva dva elektrona u istoj točki prostora nula. Zapisivanjem orbitala kao linearnih kombinacija osnovnog skupa i uvrštavanjem u jednadžbu (160) dolazi se do Roothaan-Hallovih jednadžbi oblika:



$$FC = SC\varepsilon, \quad (163)$$

koje se rješavaju *SCF* algoritmom.

Unatoč tome što su Hartree-Fockova valna funkcija i elektronska energija bolje nego one dobivene Hartreejevom metodom, budući da uzimaju u obzir Paulijevo načelo i energiju izmjene, ovom metodom i dalje nije dobro opisana energija korelacije. Uzrok tome je činjenica da smo pretpostavili da je valna funkcija dobro opisana jednom Slaterovom determinantom. Time smo postavili dodatno ograničenje na valnu funkciju opisanu u potprostoru osnovnog skupa. Naime, za potprostor opisan osnovnim skup oblika  $\{\phi_{i_1}(\mathbf{r}'_1) \cdot \dots \cdot \phi_{i_N}(\mathbf{r}'_N)\}$  najbolja aproksimacija elektronske valne funkcije bit će oblika:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = \sum C_I \phi_{i_1}(\mathbf{r}'_1) \cdot \dots \cdot \phi_{i_N}(\mathbf{r}'_N) \cdot f_I(\omega_1, \dots, \omega_N). \quad (164)$$

Kako bismo osigurali da valna funkcija zadovoljava Paulijevo načelo, možemo grupirati funkcije iz osnovnog skupa u Slaterove determinante:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum C_I \det(\phi_{i_1}(\mathbf{r}'_1)\alpha(\omega_1), \dots, \phi_{i_N}(\mathbf{r}'_N)\beta(\omega_1)). \quad (165)$$

Rješavanjem Roothaan-Hallovih jednadžbi iz jednog osnovnog skupa dobivamo novi osnovni skup funkcija, pomoću kojih možemo zapisati ukupnu valnu funkciju:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum C_I \det(\chi_{i_1}(\mathbf{r}'_1)\alpha(\omega_1), \dots, \chi_{i_N}(\mathbf{r}'_N)\beta(\omega_1)). \quad (166)$$

Dobivene orbitale optimizirane su tako da jedna determinanta na najbolji način aproksimira valnu funkciju, što znači da će u dobivenom razvoju prvi koeficijent u pravilu imati najveći doprinos, dok bi doprinosi ostalih koeficijenata trebali biti mali. Međutim, budući da ostali koeficijenti množe determinante s većim očekivanim vrijednostima energije (jer su konstruirane s orbitalama većih orbitalnih energija), ukupni doprinos elektronskoj energiji nije zanemariv. Ta razlika između energije dobivene korištenjem punog oblika valne funkcije i Hartree-Fockove energije naziva se energijom korelacije.

Determinante u jednadžbi (166) možemo konstruirati iz Hartree-Fockove determinante zamjenom jedne ili više orbitala s virtualnim orbitalama dobivenim rješavanjem Roothaan-Hallovih jednadžbi. Time efektivno „pobuđujemo“ elektron iz jedne orbitale u višu orbitalu. Za očekivati je da će najveće doprinose koeficijentima, a time i energiji, imati one determinante u kojima je mali broj elektrona pobuđen. Na takvom principu zasniva se većina metoda pomoću kojih možemo računati energiju korelacije, a koje nazivamo post-Hartree-Fockovim metodama.

Najjednostavnija post-Hartree-Fockova metoda je metoda konfiguracijske interakcije (configuration interaction, CI). CI metoda provodi se tako da se nakon rješavanja Roothaan-Hallovih jednadžbi konstruira osnovni skup Slaterovih determinanti dobivenih pobudama ograničenog broja elektrona (ukoliko se uzimaju pobude jednog elektrona dobiva se CIS metoda, ukoliko se uzimaju pobude jednog i dva elektrona dobiva se CISD metoda itd.). Valna funkcija tada se zapiše kao linearna kombinacija Slaterovih determinanti te se uvrštava u jednadžbu (139), čime se dobiva sustav jednadžbi analogan jednadžbi (142) čija su rješenja korigirane energije i koeficijenti ispred Slaterovih determinanti. Ukoliko bismo uzeli sve moguće pobude svih elektrona, dobili bismo koeficijente u jednadžbi (166) te najbolje aproksimacije energija za dani osnovni skup. Takva metoda naziva se potpunom konfiguracijskom interakcijom (*Full CI*) te je zbog velike komputacijske zahtjevnosti ograničena na sustave s malim brojem elektrona.

Postoje dva slučaja u kojima Hartree-Fockova metoda, kao i konfiguracijska interakcija, pružaju veoma loš opis valne funkcije i elektronske energije. Prvi slučaj javlja se ukoliko su neke od virtualnih orbitala degenerirane ili vrlo blizu u energiji nekima od popunjenih orbitala. Tada pobudom elektrona u te orbitale dobivamo determinantu s vrlo sličnom energijom Hartree-Fockovoj determinanti, čiji će koeficijenti značajno doprinostiti ukupnoj valnoj funkciji. Posljedica toga je da postaje potrebno uračunati veliki broj pobuda kako bi se dobro opisala valna funkcija i dobila dobra energija, što postaje računalno vrlo zahtjevno. Ovakvi slučajevi često se javljaju u sustavima s visokom simetrijom, koja uvjetuje degeneriranost pojedinih molekulskih orbitala. Drugi slučaj javlja se kada promatramo disocijaciju neke veze u molekuli. Uzmimo za primjer molekulu  $H_2$ . Ukoliko za osnovni skup uzmemo atomske orbitale vodika, Hartree-Fockove orbitale bit će:

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a + 1s_b) \quad (167)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a - 1s_b).$$

Hartree-Fockova valna funkcija tada postaje:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \chi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2) & \chi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) \end{vmatrix} \quad (168)$$

$$\psi = \chi_1(\mathbf{r}_1)\chi_1(\mathbf{r}_2)f(\omega_1, \omega_2) \quad (169)$$

$$\psi = \frac{1}{2}(1s_a(\mathbf{r}_1)1s_a(\mathbf{r}_2) + 2 \cdot 1s_a(\mathbf{r}_1)1s_b(\mathbf{r}_2) + 1s_b(\mathbf{r}_1)1s_b(\mathbf{r}_2))f(\omega_1, \omega_2), \quad (170)$$

što znači da Hartree-Fockova valna funkcija za velike udaljenosti atoma vodika predviđa jednak udio homolitičke disocijacije ( $1s_a(\mathbf{r}_1)1s_b(\mathbf{r}_2)$ ), po jedan elektron na svakom atomu,  $H+H$ ) i heterolitičke disocijacije ( $1s_a(\mathbf{r}_1)1s_a(\mathbf{r}_2) + 1s_b(\mathbf{r}_1)1s_b(\mathbf{r}_2)$ ), oba elektrona na jednom atomu,  $H^+ + H^-$ ). Točna valna funkcija za disocijaciju molekule vodika treba sadržavati samo dio s homolitičkom disocijacijom. Takav slučaj može se postići dodavanjem determinante koja sadrži protuveznu orbitalu u opis valne funkcije:

$$\psi = C_1 \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \chi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2) & \chi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) \end{vmatrix} + C_2 \begin{vmatrix} \chi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) \\ \chi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) \end{vmatrix} \quad (171)$$

$$\begin{aligned} \psi &= (C_1 + C_2)(1s_a(\mathbf{r}_1)1s_a(\mathbf{r}_2) + 1s_b(\mathbf{r}_1)1s_b(\mathbf{r}_2))f(\omega_1, \omega_2) \\ &+ 2(C_1 - C_2)1s_a(\mathbf{r}_1)1s_b(\mathbf{r}_2)f(\omega_1, \omega_2). \end{aligned} \quad (172)$$

Ovim postupkom bi za međuatomske udaljenosti bliske ravnotežnima vrijedilo  $C_1 \approx 1$ ,  $C_2 \approx 0$ , dok bi za velike udaljenosti imali  $C_1 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $C_2 \approx -\frac{1}{\sqrt{2}}$ . U slučaju molekule vodika, CISD metoda dala bi dobru valnu funkciju, međutim, u slučaju sustava s više elektrona koji sudjeluju u vezi, bilo bi potrebno uzimati veći broj pobuda kako bi se opisale sve determinante koje sudjeluju u disocijaciji, što bi također brzo postalo suviše zahtjevno. Oba problema otklanjaju se korištenjem multikonfiguracijskih i multireferentnih metoda.<sup>15</sup>

### 3.2.3. Multikonfiguracijske i multireferentne metode

Ideja multikonfiguracijskih metoda je uračunati doprinose determinanti koje sadrže problematične orbitale, bez da se provodi cijeli račun konfiguracijske interakcije, koji bi uključivao i pobude u determinante koje nisu problematične. Način na koji se to radi je da se probna valna funkcija ne zapiše kao jedna Slaterova determinanta, već kao linearna kombinacija nekoliko determinanti, koje sadrže problematične orbitale:

$$\psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum C_I \det(\chi_{\text{Neaktivne}}(\mathbf{x}'_{\text{Neaktivne}}), \chi_{\text{Aktivne}}(\mathbf{x}'_{\text{Aktivne}})), \quad (173)$$

pri čemu su neaktivne orbitale iste u svim determinantama, dok se aktivne orbitale razlikuju od determinante do determinante. Budući da smo u opis uzeli nekoliko determinanti, od kojih svaka predstavlja jednu konfiguraciju orbitala, takve metode nazivamo multikonfiguracijskima. Jedna od često korištenih multikonfiguracijskih metoda je *CASSCF* (*complete active space self-consistent field*).<sup>21</sup> U toj metodi definira se skup aktivnih orbitala koje obuhvaćaju sve problematične orbitale u sustavu, i broj elektrona koji se može pobuđivati u aktivne orbitale. Preostali elektroni smještaju se u fiksni set orbitala koji je isti za sve determinante. Valna funkcija zatim se zapiše kao linearna kombinacija determinanti koja bi odgovarala potpunoj konfiguracijskoj interakciji aktivnih elektrona u skupu aktivnih orbitala. Time obuhvaćamo sve determinante koje mogu imati značajan doprinos valnoj funkciji, a uklonili smo pobude iz neaktivnog prostora i pobude u virtualne determinante koje malo doprinose valnoj funkciji, a bile bi prisutne u *CI* metodi. Takva valna funkcija zatim se uvrštava u jednadžbu (139) te se variraju sve neaktivne i sve aktivne orbitale. Variranjem svih aktivnih orbitala dobivamo bolji set orbitala za opis valne funkcije od Hartree-Fockovih, čime dodatno osiguravamo da koeficijenti u determinantama koje nismo uzeli u obzir budu mali. Primjenom varijacijskog teorema dolazimo do jednadžbi za orbitale i koeficijente ispred determinanti. Kao rezultat dobivamo nekoliko skupova koeficijenata (*CI* vektora) koji odgovaraju aproksimaciji osnovnog i pobuđenih stanja, kao i određeni broj virtualnih orbitala.

Dobivene virtualne orbitale mogu se iskoristiti za određivanje preostale korelacijske energije (takozvane dinamičke korelacije) metodom analognom konfiguracijskoj interakciji. Razlika u odnosu na konfiguracijsku interakciju je da u ovome slučaju ne polazimo od jedne referentne determinante u kojoj zatim pobuđujemo elektrone u virtualne orbitale, već pobude

radimo na velikom skupu referentnih determinanti. Zbog toga takvu metodu nazivamo multireferentnom konfiguracijskom interakcijom (*multireference configuration interaction, MRCI*).<sup>22</sup> Dinamičku korelaciju možemo odrediti i pomoću perturbacijske teorije, što je ideja *CASPT2* metode (*complete active space perturbation theory*), koja *CASSCF* energiji dodaje MP2 korekciju.<sup>23</sup>

### 3.3. Rješavanje nuklearne Schrödingerove jednadžbe

Schrödingerova jednadžba za nuklearno gibanje poprima oblik:

$$\left(\hat{T}_n + E^{(i)}(\mathbf{R}')\right)\phi(\mathbf{R}') = E_{\text{int}}\phi(\mathbf{R}'), \quad (174)$$

pri čemu su  $E^{(i)}(\mathbf{R}')$  bilo adijabatske energije, bilo dijagonalni elementi matrice dijabatskih energija. Operator kinetičke energije gibanja jezgara poprima oblike (123) i (135), ovisno o tome promatramo li dvoatomne ili troatomne molekule. Valne funkcije jezgara mogu pripadati vezanim stanjima ili stanjima u disocijaciji. Valne funkcije vezanih stanja karakterizira asimptotsko ponašanje

$$\begin{aligned} \lim_{\mathbf{R}' \rightarrow \infty} \phi(\mathbf{R}') &= 0 \\ \lim_{\mathbf{R}' \rightarrow \infty} \phi'(\mathbf{R}') &= 0 \end{aligned} \quad (175)$$

za sve koordinate koje mogu poprimiti proizvoljno velike vrijednosti. Kod disocijativnih stanja postoji barem jedna koordinata koja može poprimiti proizvoljno velike vrijednosti, a duž koje valna funkcija ne trne u beskonačnosti, već oscilira. Vezana stanja karakterizira kvantizacija energije, koja mora biti manja od asimptotske vrijednosti potencijalne energije duž bilo koje koordinate. Naprotiv, stanja u disocijaciji karakterizira kontinuirani spektar energija, koje su veće od asimptotske vrijednosti potencijalne energije duž barem jedne koordinate. Za opis fotodisocijacije molekula, potrebno je odrediti i valne funkcije i pripadajuće energije koje odgovaraju vezanim stanjima te disocijativne valne funkcije za određene vrijednosti energija. Oba problema moguće je riješiti korištenjem varijacijskog teorema ili direktnim integriranjem Schrödingerove jednadžbe, na čemu se zasnivaju, primjerice, Numerova metoda i *log-derivative* metoda.

### 3.3.1. Varijacijski pristup

Analogno kao i kod rješavanja elektronske Schrödingerove jednačbe, nuklearnu valnu funkciju možemo zapisati kao linearnu kombinaciju nekog osnovnog skupa  $\{\varphi_i\}$ :

$$\phi(\mathbf{R}') = \sum_i C_i \varphi_i(\mathbf{R}'). \quad (176)$$

Uvrštavanjem takvog razvoja u jednačbu (174) te variranjem koeficijenata dolazimo do matrične jednačbe:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}, \quad (177)$$

koju je moguće riješiti nekom od dobro poznatih rutina za dijagonalizaciju matrice. Dijagonalizacijom dobivamo skup energija (svojstvenih vrijednosti) manjih od asimptotskih energija i njima pridružene valne funkcije. Te energije i valne funkcije predstavljaju najbolju aproksimaciju vezanih stanja i njihovih energija. Ukoliko odaberemo dovoljno velik osnovni skup, dobivene energije neće jako ovisiti o malim promjenama u njegovoj veličini. Međutim, ukoliko osnovni skup sadrži više funkcija nego što postoji vezanih stanja u molekuli, dobit ćemo i skup energija i pripadajućih valnih funkcija koje odgovaraju stanjima u kontinuumu. Dobivene energije bit će diskretizirane, zbog toga što smo tražili rješenja u potprostoru, a ne u cijelom prostoru mogućih rješenja (nismo uzeli beskonačan osnovni skup) te će dobivene valne funkcije biti one koje se nalaze najbliže odabranom potprostoru. Zbog toga, neovisno o tome koliko veliki osnovni skup uzeli, malim promjenama funkcija unutar njega mijenjamo potprostor u kojemu tražimo rješenje, što će uzrokovati velike promjene u dobivenim energijama za stanja u kontinuumu. Ukoliko nas zanima valna funkcija za točno određenu energiju, potrebno je uvesti dodatna ograničenja na osnovni skup, kako bismo osigurali da će jedno od dobivenih stanja odgovarati traženoj energiji.<sup>8</sup>

## 3.3.2. Numerova metoda

Numerova metoda zasniva se na direktnom integriranju Schrödingerove jednadžbe. Promotrimo Schrödingerovu jednadžbu za jednodimenzionalni problem (primjerice, za nuklearno gibanje dvoatomne molekule):

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + V(x)\phi(x) = E\phi(x). \quad (178)$$

Ukoliko odaberemo neku vrijednost energije  $E$ , dobivenu jednadžbu možemo zapisati kao:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + k^2(x)\phi(x) &= 0 \\ k^2(x) &= 2\mu(E - V(x)). \end{aligned} \quad (179)$$

Da bismo riješili dobivenu jednadžbu, promotrimo Taylorov razvoj valne funkcije u okolini neke točke  $x$ :

$$\begin{aligned} \phi(x+h) &= \phi(x) + h\phi'(x) + \frac{h^2}{2}\phi''(x) + \frac{h^3}{6}\phi^{(3)}(x) + \frac{h^4}{24}\phi^{(4)}(x) + \dots \\ \phi(x-h) &= \phi(x) - h\phi'(x) + \frac{h^2}{2}\phi''(x) - \frac{h^3}{6}\phi^{(3)}(x) + \frac{h^4}{24}\phi^{(4)}(x) - \dots \end{aligned} \quad (180)$$

Zbrajanjem dobivenih izraza dolazimo do:

$$\phi(x+h) + \phi(x-h) = 2\phi(x) + h^2\phi''(x) + \frac{h^4}{12}\phi^{(4)}(x) + O(h^6). \quad (181)$$

Derivaciju  $\phi^{(4)}(x)$  možemo odrediti djelovanjem druge derivacije na jednadžbu (179):

$$\phi^{(4)}(x) + \frac{d^2}{dx^2} k^2(x)\phi(x) = 0, \quad (182)$$

dok  $\frac{d^2}{dx^2} k^2(x)\phi(x)$  možemo aproksimirati metodom konačne razlike kao:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} k^2(x)\phi(x) & \approx \frac{k^2(x+h)\phi(x+h) + k^2(x-h)\phi(x-h) - 2k^2(x)\phi(x)}{h^2} \\ & + O(h^2). \end{aligned} \quad (183)$$

Uvrštavanjem dobivenog izraza u jednadžbu (181) dobivamo:

$$\begin{aligned} \phi(x+h) = \frac{2\left(1 - \frac{5}{12}h^2k^2(x)\right)\phi(x) - \left(1 + \frac{5}{12}h^2k^2(x-h)\right)\phi(x-h)}{1 + \frac{1}{12}h^2k^2(x+h)} \\ + O(h^6). \end{aligned} \quad (184)$$

Dobivenim izrazom možemo odrediti valnu funkciju s točnošću  $O(h^6)$ , ukoliko poznajemo njenu vrijednost u dvije točke, što je i očekivano budući da je Schrödingerova jednadžba diferencijalna jednadžba drugog reda. U slučaju nuklearnog gibanja, znamo da će za  $R = 0$  valna funkcija za bilo koju energiju iščezavati, jer u tom slučaju potencijalna energija teži u beskonačnost. Navedena činjenica omogućuje nam da primjenimo jednadžbu (184) tako da postavimo  $\phi(0) = 0$  i  $\phi(h)$  izjednačimo s nekim veoma malim brojem, primjerice  $\phi(h) = 10^{-12}$ . Numerova metoda pogodna je za određivanje valnih funkcija za točno određene energije u kontinuumu, budući da se u malom broju računskih operacija može odrediti vrijednost valne funkcije u velikom broju točaka. Određivanje vezanih stanja Numerovom metodom nešto je zahtjevnije, budući da je za njenu primjenu potrebno unaprijed zadati energiju, koju za vezana stanja ne poznajemo. Ukoliko provedemo Numerovu metodu s energijom koja ne odgovara energiji nekog od vezanih stanja, valna funkcija će početi eksponencijalno rasti ili padati za velike vrijednosti položaja. Međutim, ukoliko mijenjamo



energiju te provodimo Numerovu metodu, u trenutku kada prijedemo svojstvenu vrijednost predznak prve derivacije valne funkcije za velike vrijednosti varijable položaja će se promijeniti, što omogućuje iterativno utočnjavanje vrijednosti energija za vezana stanja.<sup>5</sup>

### 3.4. Kvantna dinamika molekula

Separacijom internih gibanja u molekuli i rješavanjem elektronske i nuklearne Schrödingerove jednadžbe, dobivamo ukupne valne funkcije oblika:

$$\psi(\mathbf{R}', \mathbf{r}') = \left( \frac{2J+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\phi_i^{(j,J,\Omega)}(R')}{R'} \Psi_{\text{el},\Omega,\Lambda}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') D_{M\Omega}^{J*}(\varphi, \theta, 0) \quad (185)$$

za dvoatomne molekule te valne funkcije oblika:

$$\psi(\mathbf{R}', \mathbf{r}') = \frac{\phi_i^{(n,J,\Omega)}(R'_1, R'_2, \beta)}{R'_1 R'_2} \Psi_{\text{el},\Omega,\Lambda}^{(j)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') D_{M\Omega}^{J*}(\varphi, \theta, \chi) \quad (186)$$

za troatomne molekule. Dobivene funkcije nisu svojstvene molekulskom hamiltonijanu zbog postojanja sprege između različitih elektronskih stanja. Međutim, dobivene funkcije možemo iskoristiti kao bazu u kojoj ćemo zapisati matricu molekulskog hamiltonijana. Jednom kada imamo matricu hamiltonijana, možemo provesti vremensku propagaciju molekulske valne funkcije integriranjem vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{C}(t) = \mathbf{H} \mathbf{C}(t) \quad (187)$$

$$\mathbf{C}(t) = e^{-i\mathbf{H}t} \mathbf{C}(t_0), \quad (188)$$

pri čemu je  $\mathbf{C}$  vektor koeficijenata molekulske valne funkcije u bazi (185) ili (186). Iz vremenske ovisnosti valne funkcije možemo izračunati sva svojstva koja opisuju sustav, primjerice koeficijente brzine reakcija, kutnu distribuciju fragmenata prilikom fotodisocijacije, UV-Vis i IR spektre i slično.<sup>24</sup>

### 3.5. *B-spline* funkcije

*B-spline* funkcije  $k$ -tog reda konstruiraju se spajanjem  $k$  polinoma  $(k - 1)$ -og stupnja definiranih nad intervalima  $[t_i, t_{i+1}]$ ,  $[t_{i+1}, t_{i+2}]$ , ...,  $[t_{i+k-1}, t_{i+k}]$  tako da konačna funkcija nad intervalom  $[t_i, t_{i+k}]$   $C^{(k-2)}$  kontinuiranosti i različita od nule, dok je izvan tog intervala jednaka nuli. Definiiraju se rekurzivnom formulom:

$$B_{i,1}(x) = \begin{cases} 1 & \text{za } x \in [t_i, t_{i+1}] \\ 0 & \text{inače} \end{cases}$$

$$B_{i,k}(x) = \frac{x - t_i}{t_{i+k-1} - t_i} B_{i,k-1}(x) + \frac{t_{i+k} - x}{t_{i+k} - t_{i+1}} B_{i+1,k-1}(x) \quad (189)$$

Točke  $t_i$  nazivaju se čvorovima *B-splinea*, te je za *B-spline*  $k$ -tog reda potrebno definirati  $k$  čvorova. Neki od čvorova pridruženih *B-spline* funkciji mogu se ponavljati, čime se kontinuiranost te funkcije u ponovljenoj točki smanjuje za broj ponavljanja te točke.



Slika 7. Primjer *B-spline* funkcija ( $k = 4$ ) u kojima niti jedan (-), jedan (-), dva (-) i tri (-) čvora su ponovljena.

Ukoliko neki interval od interesa podijelimo na segmente odabirom skupa čvorova, možemo definirati niz *B-spline* funkcija nad tim intervalom.



Slika 8. Niz *B-spline* funkcija ( $k = 4$ ) dobivenih podjelom intervala  $[1, 5]$  nizom čvorova  $(1, 2, 3, 4, 5)$ .

Takvi skupovi funkcija imaju široku primjenu u fitanju podataka i vektorskoj grafici. *B-spline* funkcije posjeduju nekoliko svojstava koja ih čine primjenjivima u navedenim slučajevima:

1. Funkcija dobivena linearnom kombinacijom *B-spline* funkcija  $k$ -tog reda bit će  $C^{(k-2)}$  kontinuiranosti.
2. *B-spline* funkcije definirane su nad intervalima, što omogućuje glatko fitanje podataka bez pojave artefakata na rubovima domene (opis podataka nad jednim područjem domene neće utjecati na opis podataka na udaljenijem području domene).

Navedena svojstva čine *B-spline* funkcije pogodnima i za konstrukciju osnovnih skupova, posebice zbog dodatnih svojstava:

3. Intervali nad kojima su definirane *B-spline* funkcije ne moraju biti jednake duljine duž cijelog područja od interesa, što znači da se u području u kojemu čestica ima veću kinetičku energiju, zbog čega valna funkcija brže oscilira, može koristiti veći broj osnovnih funkcija nego u području gdje se valna funkcija slabo mijenja.
4. Na rubu područja od interesa najviše 1 *B-spline* ima vrijednost različitu od nule i najviše 2 *B-splinea* imaju prvu derivaciju različitu od nule, što omogućuje lako postavljanje rubnih uvjeta.

5. Za velik broj *B-spline* funkcija u odnosu na njihov red, velik broj elemenata matrice prekrivanja i matrice hamiltonijana imat će vrijednost nula, što omogućuje uštedu na memoriji korištenjem algoritama koji koriste samo nenul elemente matrica.<sup>25</sup>



## § 4. PROGRAMI I METODE

### 4.1. Određivanje elektronske strukture

#### 4.1.1. Određivanje adijabatskih elektronskih valnih funkcija

Elektronska struktura molekule CS i kationa CS<sup>+</sup> određena je *CASSCF* metodom, korištenjem programskog paketa *MOLCAS*.<sup>26</sup>

Elektronska struktura molekula CS određena je na razini teorije *CASSCF*(10,8)/aug-cc-PVQZ, pri čemu su u aktivni prostor uključeni svi valentni elektroni i valentne orbitale molekule. Analogno, elektronska struktura kationa određena je na razini teorije *CASSCF*(9,8)/aug-cc-PVQZ. U oba slučaja provedeni su *state-averaged* računi, u koje je uključeno nekoliko nisko ležećih stanja koja se ne križaju s višim elektronskim stanjima, kako bi se osigurala konzistentnost prirodnih orbitala potrebna za provođenje dijabatizacije.

Karakter stanja određen je računanjem očekivane vrijednosti operatora  $\hat{L}_{el,z}^2$ . Tražene očekivane vrijednosti određene su pomoću matrične reprezentacije operatora  $\hat{L}_{el,z}$  u bazi Slaterovih determinanti pomoću kojih je zapisana elektronska valna funkcija. Matrični elementi određeni su zapisom operatora  $\hat{L}_{el,z}$  preko jednoelektronskih operatora:

$$\hat{L}_{el,z} = \sum_{i=1}^N \hat{L}_{el,z,i}. \quad (190)$$

Matrični elementi tada postaju:

$$(\mathbf{L}_{el,z})_{IJ} = \sum_{k=1}^N \langle \det(\chi_{i_1}(\mathbf{x}_1), \dots, \chi_{i_N}(\mathbf{x}_N)) | \hat{L}_{el,z,k} | \det(\chi_{j_1}(\mathbf{x}_1), \dots, \chi_{j_N}(\mathbf{x}_N)) \rangle \quad (191)$$

$$\begin{aligned} & (\mathbf{L}_{el,z})_{IJ} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{k=1}^N \langle \sum_I (-1)^{\sigma_I} \chi_{i_1}(\mathbf{x}_1), \dots, \chi_{i_N}(\mathbf{x}_N) | \hat{L}_{el,z,k} | \sum_J (-1)^{\sigma_J} \chi_{j_1}(\mathbf{x}_1), \dots, \chi_{j_N}(\mathbf{x}_N) \rangle \end{aligned} \quad (192)$$

$$\begin{aligned}
& (\mathbf{L}_{\text{el},z})_{IJ} \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{k=1}^N \sum_I \sum_J (-1)^{\sigma_I + \sigma_J} \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N \langle \chi_{i_l}(\mathbf{x}_l) | \chi_{j_l}(\mathbf{x}_l) \rangle \langle \chi_{i_k}(\mathbf{x}_k) | \hat{L}_{\text{el},z,k} | \chi_{j_k}(\mathbf{x}_k) \rangle
\end{aligned} \quad (193)$$

$$(\mathbf{L}_{\text{el},z})_{IJ} = \frac{1}{N!} \sum_{k=1}^N \sum_I \sum_J (-1)^{\sigma_I + \sigma_J} \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N \delta_{i_l j_l} \langle \chi_{i_k}(\mathbf{x}_k) | \hat{L}_{\text{el},z,k} | \chi_{j_k}(\mathbf{x}_k) \rangle. \quad (194)$$

Iz dobivenog oblika matričnog elementa  $(\mathbf{L}_{\text{el},z})_{IJ}$  vidljivo je da će on iščezavati ukoliko se determinante razlikuju za više od jedne spinorbitale, što znači da je potrebno razmotriti jedino dijagonalne elemente i elemente koji odgovaraju determinantama s jednom različitom spinorbitalom. Za dijagonalne elemente vrijedi:

$$(\mathbf{L}_{\text{el},z})_{II} = \frac{1}{N!} \sum_{k=1}^N \sum_I \sum_I (-1)^{2\sigma_I} \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N \delta_{i_l i_l} \langle \chi_{i_k}(\mathbf{x}_k) | \hat{L}_{\text{el},z,k} | \chi_{i_k}(\mathbf{x}_k) \rangle \quad (195)$$

$$(\mathbf{L}_{\text{el},z})_{II} = \frac{1}{N!} \sum_{k=1}^N (N-1)! N \langle \chi_{i_k}(\mathbf{x}_k) | \hat{L}_{\text{el},z,k} | \chi_{i_k}(\mathbf{x}_k) \rangle \quad (196)$$

$$(\mathbf{L}_{\text{el},z})_{II} = \sum_{k=1}^N \langle \chi_k(\mathbf{x}_k) | \hat{L}_{\text{el},z,k} | \chi_k(\mathbf{x}_k) \rangle, \quad (197)$$

pri čemu smo iskoristili činjenicu da postoji  $(N-1)!$  permutacija  $N-1$  spinorbitala koje će davati nenul umnožak, te da vrijedi  $\langle \chi_k(\mathbf{x}_k) | \hat{L}_{\text{el},z,k} | \chi_k(\mathbf{x}_k) \rangle = \langle \chi_k(\mathbf{x}_l) | \hat{L}_{\text{el},z,l} | \chi_k(\mathbf{x}_l) \rangle$ .

Ukoliko se determinante razlikuju za  $l$ -toj spinorbitali, jedini elementi u sumi koji ne iščezavaju su oni u kojima su navedene spinorbitale unutar  $\langle \chi_l(\mathbf{x}_k) | \hat{L}_{\text{el},z,k} | \chi_l(\mathbf{x}_k) \rangle$ . Tada izraz (194) postaje:

$$(\mathbf{L}_{\text{el},z})_{IJ} = \frac{1}{N!} \sum_{k=1}^N (-1)^{\sigma_I + \sigma_J} (N-1)! \langle \chi_l(\mathbf{x}_k) | \hat{L}_{\text{el},z,k} | \chi_l(\mathbf{x}_k) \rangle \quad (198)$$

$$(\mathbf{L}_{\text{el},z})_{IJ} = (-1)^{\sigma_I + \sigma_J} \langle \chi_I(\mathbf{x}_k) | \hat{L}_{\text{el},z,k} | \chi_I(\mathbf{x}_k) \rangle \quad (199)$$

$$(\mathbf{L}_{\text{el},z})_{IJ} = (-1)^{2\sigma_I} (-1)^{\sigma_J - \sigma_I} \langle \chi_I(\mathbf{x}_k) | \hat{L}_{\text{el},z,k} | \chi_I(\mathbf{x}_k) \rangle \quad (200)$$

$$(\mathbf{L}_{\text{el},z})_{IJ} = (-1)^{\sigma_{J \rightarrow I}} \langle \chi_I(\mathbf{x}_k) | \hat{L}_{\text{el},z,k} | \chi_I(\mathbf{x}_k) \rangle, \quad (201)$$

pri čemu  $\sigma_{J \rightarrow I}$  označava broj zamjena koje je potrebno napraviti kako bismo permutaciju  $J$  preveli u permutaciju  $I$ . Iz dobivenih izraza vidimo da moramo odrediti matrične elemente jednoelektronskih operatora  $\hat{L}_{\text{el},z,k}$  u bazi molekulskih orbitala. U tu svrhu određujemo prvo matrične elemente u bazi osnovnog skupa, što je jednostavno budući da su navedene funkcije linearne kombinacija svojstvenih funkcija operatora  $\hat{L}_{\text{el},z,k}$ . Nakon što odredimo matricu  $\mathbf{L}_{\text{el},z,k}^{(\text{os})}$  u bazi osnovnog skupa, možemo odrediti i matricu u bazi molekulskih orbitala kao:

$$\mathbf{L}_{\text{el},z,k}^{(\text{mo})} = \mathbf{C}^t \mathbf{L}_{\text{el},z,k}^{(\text{os})} \mathbf{C}, \quad (202)$$

pri čemu je matrica  $\mathbf{C}$  matrica koeficijenata molekulskih orbitala u bazi osnovnog skupa, koju je moguće pročitati iz jedne od izlaznih datoteka programa *MOLCAS*. Jednom kada konstruiramo matricu  $\mathbf{L}_{\text{el},z}$  u bazi Slaterovih determinanti, možemo dobiti i matricu operatora  $\hat{L}_{\text{el},z}^2$  u istoj bazi kao  $\mathbf{L}_{\text{el},z}^2$ . Konačno, očekivane vrijednosti operatora  $\hat{L}_{\text{el},z}^2$  za dobivena elektronska stanja mogu se dobiti kao dijagonalni elementi matrice:

$$\mathbf{L}_{\text{el},z}^{2'} = (\mathbf{C}^{\text{CI}})^t \mathbf{L}_{\text{el},z}^2 \mathbf{C}^{\text{CI}}, \quad (203)$$

pri čemu je  $\mathbf{C}^{\text{CI}}$  matrica koja u  $i$ -tom stupcu sadrži *CI* koeficijente  $i$ -tog elektronskog stanja u bazi Slaterovih determinanti, a koji se također mogu pročitati iz jedne od izlaznih datoteka programa *MOLCAS*.



4.1.2. *Određivanje dijabatskih elektronskih valnih funkcija*

Kvazidijabatska baza određena je direktno minimiziranjem preklapanja elektronskih valnih funkcija na različitim geometrijama. Definirana je jedna referentna udaljenost jezgara za koju je adijabatska baza izjednačena s dijabatskom, a koja u svim slučajevima odgovara najvećoj udaljenosti jezgara za koju je riješena elektronska struktura. Dijabatska baza za iduću geometriju na plohi potencijalne energije dobivena je unitarnom transformacijom adijabatske baze:

$$\mathbf{C}^{(\text{dia})} = \mathbf{U}\mathbf{C}^{(\text{adia})}. \quad (204)$$

Dobivena dijabatska baza predstavlja referentnu bazu za iduću geometriju te se postupak ponavlja za sve udaljenosti jezgara.

Prvi korak u određivanju matrice  $\mathbf{U}$  predstavlja pronalaženje unitarne transformacije uprosječenih prirodnih orbitala koje se nalaze u aktivnom prostoru koja maksimizira preklapanje prirodnih orbitala na danoj geometriji s referentnim prirodnim orbitalama:

$$f = \sum_{i=1}^{N_{\text{act}}} |\langle \chi_i(\mathbf{r}; R_0) | \chi_i(\mathbf{r}; R) \rangle|^2 = \max. \quad (205)$$

Opisani izraz maksimiziran je minimiziranjem miješanih članova oblika:

$$\langle \chi_k(\mathbf{r}; R_0) | \chi_i(\mathbf{r}; R) \rangle; k \neq i, \quad (206)$$

što je uzrokovano činjenicom da unitarna transformacija čuva normu vektora, tj. da je izraz:

$$\sum_{k=1}^N |\langle \chi_k(\mathbf{r}; R_0) | \chi_i(\mathbf{r}; R) \rangle|^2 \quad (207)$$

invarijantan s obzirom na bilo koju unitarnu transformaciju nad prirodnim orbitalama. Ukupna unitarna transformacija prirodnih orbitala dobivena je kao produkt niza rotacija parova prirodnih orbitala koji u svakom koraku poništavaju najveći miješani član u matrici:

$$\mathbf{C}^t(R_0)\mathbf{C}(R) = \begin{pmatrix} \langle \chi_1(\mathbf{r}; R_0) | \chi_1(\mathbf{r}; R) \rangle & \cdots & \langle \chi_1(\mathbf{r}; R_0) | \chi_{N_{\text{act}}}(\mathbf{r}; R) \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \chi_{N_{\text{act}}}(\mathbf{r}; R_0) | \chi_1(\mathbf{r}; R) \rangle & \cdots & \langle \chi_{N_{\text{act}}}(\mathbf{r}; R_0) | \chi_{N_{\text{act}}}(\mathbf{r}; R) \rangle \end{pmatrix}. \quad (208)$$

Postupak se provodi sve dok ukupna suma kvadrata miješanih članova ne padne ispod granične vrijednosti  $1 \times 10^{-2}$ . Prilikom svake rotacije prirodnih orbitala, određeni su i CI koeficijenti koji odgovaraju novoj bazi. Ovim postupkom ne mijenja se energija adijabatskih stanja, budući da je ona invarijantna s obzirom na bilo koju unitarnu transformaciju orbitala unutar aktivnog prostora.<sup>27</sup>

Nakon što su određeni CI koeficijenti u novoj bazi, elektronska stanja projicirana su na potprostor razapet dijabatskim stanjima na referentnoj geometriji:

$$\mathbf{C}' = \left( \mathbf{C}^{\text{CI}}(R_0) \right)^t \mathbf{S} \mathbf{C}^{\text{CI}}(R), \quad (209)$$

pri čemu je  $\mathbf{S}$  matrica prekrivanja Slaterovih determinanti na trenutnoj geometriji i Slaterovih determinanti na referentnoj geometriji. Matricu  $\mathbf{S}$  možemo aproksimirati jediničnom matricom, budući da smo transformirali prirodne orbitale tako da se maksimalno prekrivaju s onima na referentnoj geometriji.

Matrica  $\mathbf{C}'$  u stupcima sadrži koeficijente adijabatskih stanja prikazanih u bazi dijabatskih stanja na referentnoj geometriji, tj. predstavlja projekciju adijabatskih stanja na potprostor razapet dijabatskim stanjima. Prilikom projiciranja gubi se norma i ortogonalnost elektronskih stanja, te je potrebno provesti ortonormalizaciju. U ovome radu ortonormalizacija je provedena koristeći Löwdinovu metodu, koja istovremeno uključuje sva elektronska stanja, za razliku od primjerice Gram-Schmidtove metode. Također, Löwdinova metoda minimizira pomjenu elektronskih stanja prilikom ortonormalizacije.

Navedeni postupak provodi se tako da definiramo matricu:

$$\mathbf{S} = \mathbf{C}'^t \mathbf{C}', \quad (210)$$

koju potom dijagonaliziramo:

$$\mathbf{A} = \mathbf{V}^t \mathbf{S} \mathbf{V} \quad (211)$$

te definiramo unitarnu transformaciju:

$$\mathbf{T} = \mathbf{V} \mathbf{A}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V}^t \quad (212)$$

pomoću koje dobivamo unitarnu matricu za prelazak iz adijabatske u dijabatsku bazu:

$$\mathbf{U} = \mathbf{C}' \mathbf{T}. \quad (213)$$

Pomoću dobivene matrice možemo konstruirati matricu dijabatskih energija kao:<sup>28</sup>

$$\mathbf{E}^{(\text{dia})} = \mathbf{U} \mathbf{E}^{(\text{adia})} \mathbf{U}^t. \quad (214)$$

Dijagonalni elementi dobivenih matrica dijabatskih energija za različite udaljenosti jezgara predstavljaju dijabatske plohe potencijalnih energija, dok izvandijagonalni elementi predstavljaju spregu između dijabatskih stanja. Dijabatske plohe potencijalne energije fitane su na linearnu kombinaciju B-spline funkcija, dok su asimptotski dijelovi  $R \rightarrow 0$  i  $R \rightarrow \infty$  fitani na linearnu kombinaciju funkcija  $\frac{1}{R^n}$ . Elementi sprege također su fitani na linearnu kombinaciju B-spline funkcija.

## 4.2. Rješavanje nuklearne Schrödingerove jednadžbe

### 4.2.1. Određivanje vezanih vibracijskih stanja

Za sve dobivene dijabatske plohe određena su sva vezana vibracijska stanja. Nuklearna Schrödingerova jednadžba riješena je numerički uporabom linearne varijacijske metode. Korištene su *B-spline* funkcije definirane na intervalu  $[0, R_{\max} = 15 \text{ a. u.}]$  kao osnovni skup. Matrični elementi  $H_{ij}$  i  $S_{ij}$  određeni su numerički uporabom Gauss-Legendreove kvadrature unutar zajedničkih intervala između čvorova *B-spline* funkcija:

$$H_{ij} = \int_0^{+\infty} \varphi_i^*(R) \hat{H} \varphi_j(R) dR = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \sum_{\substack{k=1 \\ R_k \in [t_l, t_{l+1}]}^{N_G-L}} w_k \varphi_i^*(R_k) \hat{H} \varphi_j(R_k) \quad (215)$$

$$S_{ij} = \int_0^{+\infty} \varphi_i^*(R) \varphi_j(R) dR = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \sum_{\substack{k=1 \\ R_k \in [t_l, t_{l+1}]}^{N_G-L}} w_k \varphi_i^*(R_k) \varphi_j(R_k). \quad (216)$$

Gauss-Legendreova kvadratura provedena je s 3 točke više od reda *B-spline* funkcija kako bi se osigurala egzaktnost integrala prekrivanja te egzaktnost matričnih elemenata hamiltonijana do petog člana u razvoju potencijala u Taylorov red. Valna funkcija za vezana stanja mora zadovoljavati rubne uvjete:

$$\lim_{R \rightarrow 0} \phi(R) = 0 \quad (217)$$

$$\lim_{R \rightarrow +\infty} \phi(R) = 0 \quad (218)$$

što je osigurano izbacivanjem prvog i zadnjeg *B-splinea* iz osnovnog skupa.

Problem svojstvenih vrijednosti oblika  $\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}$  riješen je uporabom subrutina iz programskog paketa *LAPACK*.<sup>29</sup> Svojstvene funkcije koje odgovaraju energijama nižima od energije disocijacije korištene su za vremensku propagaciju, dok su svojstvene funkcije s energijama višim od energije disocijacije odbačene.

4.2.2. *Određivanje vibracijskih stanja u kontinuumu*

Energije veće od energije disocijacije tvore kontinuirani spektar, za razliku od energija vezanih stanja. Međutim, korištenjem osnovnog skupa definiranog unutar intervala  $[0, R_{\max} = 15 \text{ a. u.}]$  uvodimo diskretizaciju energija jer *a priori* postavljamo vrijednost valne funkcije izvan tog intervala u nulu. Time efektivno uvodimo zidove s beskonačnim potencijalom, tj. smještamo sustav u kutiju, što uzrokuje diskretizaciju. Ukoliko ne postavimo dodatne rubne uvjete, linearnom varijacijskom metodom dobivamo svojstvene energije i svojstvene funkcije sustava u kutiji.

Međutim, kod stanja u kontinuumu želimo odrediti svojstvene funkcije koje odgovaraju točno određenim energijama, a koje zatim možemo koristiti za propagaciju u vremenu. Svojstvene funkcije koje odgovaraju određenoj energiji moguće je odrediti Galerkinovom metodom.<sup>30</sup> Ona se sastoji u tome da se referentna energija pomakne u traženu energiju  $E_0$  definiranjem matrice  $\mathbf{A}$ :

$$\mathbf{A} = \mathbf{H} - E_0 \mathbf{S}. \quad (219)$$

Svojstvene funkcije matrice  $\mathbf{A}$  iste su kao i svojstvene funkcije matrice  $\mathbf{H}$ :

$$\mathbf{A}\mathbf{c} = \varepsilon \mathbf{S}\mathbf{c} \quad (220)$$

$$(\mathbf{H} - E_0 \mathbf{S})\mathbf{c} = \varepsilon \mathbf{S}\mathbf{c} \quad (221)$$

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = (\varepsilon + E_0)\mathbf{S}\mathbf{c}, \quad (222)$$

dok su svojstvene vrijednosti pomaknute za  $E_0$ . Ovakvom transformacijom svojstvena funkcija s energijom najbližom ciljanoj odgovarat će najmanjoj svojstvenoj vrijednosti matrice  $\mathbf{A}$ . Posljedično, tražena svojstvena funkcija odgovarat će najvećoj svojstvenoj vrijednosti matrice  $\mathbf{A}^{-1}$ , što nam omogućuje da ju odredimo uzastopnim djelovanjem  $\mathbf{A}^{-1}$  na nasumično generirani početni vektor  $\mathbf{c}^{(0)}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{c}^{(1)} &= \mathbf{A}^{-1}\mathbf{c}^{(0)} \\ \mathbf{c}^{(i+1)} &= \mathbf{A}^{-1}\mathbf{c}^{(i)}, \end{aligned} \quad (223)$$

do postizanja konvergencije zadane s:

$$\|\mathbf{c}^{(i+1)} - \mathbf{c}^{(i)}\| < 1 \times 10^{-12}. \quad (224)$$

Međutim, ovom metodom dobivamo svojstvenu funkciju sustava u kutiji kojoj odgovara energija najbliža ciljanoj, a koja joj nije nužno jednaka.

U ovome radu razvijena je modifikacija Galerkinove metode pomoću koje je moguće odrediti valne funkcije koje odgovaraju točno određenoj energiji u kontinuumu. U osnovni skup uvedena je poslijednja *B-spline* funkcija kako bi se relaksirao uvjet  $\phi(R_{\max}) = 0$ , koji za funkcije u kontinuumu ne vrijedi. Umjesto njega uveden je uvjet da dobivena valna funkcija u rubu kutije zadovoljava jednadžbu:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \phi(R_{\max}) + V(R \rightarrow \infty) \phi(R_{\max}) = E_0 \phi(R_{\max}) \quad (225)$$

$$\sum_{i=1}^N c_i \left( -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \varphi_i(R_{\max}) + (V(R \rightarrow \infty) - E_0) \varphi_i(R_{\max}) \right) = 0 \quad (226)$$

Time se garantira da će se dobivena valna funkcija moći nastaviti s egzaktnim rješenjem koje odgovara konstantnom potencijalu i energiji  $E_0$ . Dobivena jednadžba uvrštena je u matricu  $\mathbf{A}$  umjesto posljednjeg retka. Valjanost opisane metode potvrđena je usporedbom s valnim funkcijama dobivenim Numerovom metodom te usporedbom dobivenih energija s ciljanom.

#### 4.2.3. Određivanje vezanih stanja i stanja u kontinuumu za troatomne molekule

Valna funkcija koja opisuje nuklearno gibanje troatomnih molekula ovisi o tri varijable,  $R_1$ ,  $R_2$  i  $\beta$ , zbog čega je potrebno izabrati osnovni skup koji omogućuje konstrukciju takve funkcije. Najjednostavniji izbor osnovnog skupa predstavlja direktan produkt baza funkcija jedne varijable, tj. skup svih mogućih umnožaka oblika  $\varphi_{i_1}^{(1)}(R_1) \varphi_{i_2}^{(2)}(R_2) \varphi_{i_3}^{(3)}(\beta)$ .

Pogodan izbor za funkcije varijable  $\beta$  predstavljaju pridruženi Legendreovi polinomi:

$$\varphi_{i_3}^{(3)}(\beta) = P_{i_3}^m(\cos(\beta)), \quad (227)$$

koji su svojstvene funkcije operatora

$$\hat{L}_\beta^2 = -\frac{1}{\sin(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} \sin(\beta) \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{1}{\sin^2(\beta)} m^2. \quad (228)$$

Ukoliko izaberemo pridružene Legendreove polinome tako da je  $m$  vrijednost operatora  $\hat{J}_z - \hat{J}_{el,z}$  za stanje koje promatramo, možemo lako i analitički odrediti matrični element operatora kinetičke energije pridruženog varijabli  $\beta$ . Varijable  $R_1$  i  $R_2$  mogu se opisati *B-spline* funkcijama. Određivanjem matrice hamiltonijana u ovako definiranoj bazi i njenom dijagonalizacijom možemo odrediti energije i valne funkcije za vezana stanja nuklearnog gibanja.

Modificiranu Galerkinovu metodu moguće je poopćiti i za određivanje stanja u kontinuumu za troatomne molekule, ukoliko nas zanima disocijacija na atom i dvoatomnu molekulu ( $ABC \rightarrow AB + C$ ). Odaberimo varijablu  $R_1$  za opis dvoatomnog fragmenta i varijablu  $R_2$  za opis atoma. U području  $R_2 \rightarrow +\infty$  možemo zanemariti ovisnost potencijala o varijablama  $R_2$  i  $\beta$ . Nuklearni hamiltonijan tada postaje:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} = & -\frac{1}{2\mu_1 R_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} R_1 + \frac{\hat{L}_\beta^2}{2\mu_1 R_1^2} + V(R_1) - \frac{1}{2\mu_2 R_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} R_2 + \frac{\hat{L}_\beta^2}{2\mu_2 R_2^2} \\ & + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \left( (\hat{J} - \hat{J}_{el})^2 - 2(\hat{J}_z - \hat{J}_{el,z})^2 \right) \end{aligned} \quad (229)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = \hat{H}_{AB} - \frac{1}{2\mu_2 R_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} R_2 + \frac{\hat{L}_\beta^2}{2\mu_2 R_2^2} + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \left( (\hat{J} - \hat{J}_{el})^2 - 2(\hat{J}_z - \hat{J}_{el,z})^2 \right), \quad (230)$$

iz čega vidimo da dolazi do separacije gibanja na gibanje fragmenta AB i slobodnog atoma C. Ovakva separacija uvodi postojanje degeneracije za stanja u kontinuumu određene energije  $E_0$ , koja odgovara različitoj raspodjeli navedene energije između vibracijske i rotacijske energije fragmenta AB te kinetičke energije atoma C. Rubne uvjete postavljamo analogno slučaju s dvoatomnom molekulom, zahtijevajući da je na rubu kutije  $R_2 = R_{2\text{max}}$  egzaktno zadovoljeno:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} \sum C_{i_1 i_2 i_3} \varphi_{i_1}^{(1)}(R_1) \varphi_{i_2}^{(2)}(R_{2\text{max}}) \varphi_{i_3}^{(3)}(\beta) \\ = E_0 \sum C_{i_1 i_2 i_3} \varphi_{i_1}^{(1)}(R_1) \varphi_{i_2}^{(2)}(R_{2\text{max}}) \varphi_{i_3}^{(3)}(\beta). \end{aligned} \quad (231)$$

Množenjem izraza (231) sa svim kombinacijama funkcija  $\varphi_{i_1}^{(1)}(R_1) \varphi_{i_3}^{(3)}(\beta)$  i integriranjem po varijablama  $R_1$  i  $\beta$  dobivamo  $N_1 N_3$  jednadžbi kojima zamijenimo  $N_1 N_3$  redaka matrice  $\mathbf{A}$  koji odgovaraju funkcijama iz osnovnog skupa koje sadrže  $\varphi_{N_2}^{(2)}(R_{2\text{max}})$ . Ukoliko od svih degeneriranih valnih funkcija želimo odrediti onu koja odgovara određenom vibracijskom i rotacijskom stanju fragmenta AB, prilikom svakog koraka u iterativnom postupku (223) dobivene koeficijente uz funkcije koje sadrže  $\varphi_{N_2}^{(2)}(R_{2\text{max}})$  projicirati na odgovarajuće valne funkcije dvoatomne molekule. Rotacijsko stanje može se lako izabrati ukoliko za varijablu  $\beta$  odaberemo pridružene Legendrove polinome, postavljanjem u nulu svih koeficijenata osim onih uz odgovarajući polinom  $P_{i_{AB}}^m(\cos(\beta))$ . Također, za funkcije varijable  $R_1$  možemo odabrati vibracijske valne funkcije molekule AB, što nam omogućuje da na analogan način odaberemo željeno vibracijsko stanje.



### 4.3. Propagacija molekulske valne funkcije

U ukupnom molekulsom hamiltonijanu kationa  $CS^+$  zanemareni su doprinosi operatora  $\hat{f}_x^2 + \hat{f}_y^2$  dijabatskim elektronskim energijama. Zanemareni su i rotacijski elementi sprege te su  $^2\Sigma$  i  $^2\Pi$  stanja promatrana odvojeno. U slučaju  $^2\Sigma$  stanja ( $\Omega = 0$ ) promatran je sustav  $J = 0$ , dok je u slučaju  $^2\Pi$  stanja ( $\Omega = 1$ ) promatran sustav  $J = 1$ . Baza za nuklearni dio valne funkcije konstruirana je pomoću svih vezanih vibracijskih stanja za sve dijabatske plohe te pomoću stanja u kontinuumu koja pokrivaju raspon energija između dvije krajnje asimptotske vrijednosti, s razlikama u energiji od 0,001 a.u. Baza za ukupnu molekulsku valnu funkciju tada poprima oblik:

$$\varphi_{ij} = \varphi_{N,i} \psi_{el,j} \quad (232)$$

Korištenjem valnih funkcija za stanja u kontinuumu, molekulska valna funkcija poprima oblik:

$$\psi = \sum_{\text{vezana}} c_{ij}(t) \varphi_{ij} + \int_0^{+\infty} c_{kj}(t) \varphi_{kj} dk, \quad (233)$$

pri čemu je  $k$  valni broj odgovarajućeg stanja u kontinuumu ( $k = \sqrt{2mE_0}$ ). Uvrštavanjem takvog razvoja u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu dobivamo:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi \quad (234)$$

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{\text{vezana}} c_{ij}(t) \varphi_{ij} + \int_0^{+\infty} c_{kj}(t) \varphi_{kj} dk \right) \\ = \hat{H} \left( \sum_{\text{vezana}} c_{ij}(t) \varphi_{ij} + \int_0^{+\infty} c_{kj}(t) \varphi_{kj} dk \right) \end{aligned} \quad (235)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\text{vezana} \\ \text{stanja}}} i \frac{\partial c_{ij}(t)}{\partial t} \varphi_{ij} + \int_0^{+\infty} i \frac{\partial c_{kj}(t)}{\partial t} \varphi_{kj} dk \\ = \sum_{\substack{\text{vezana} \\ \text{stanja}}} c_{ij}(t) \hat{H} \varphi_{ij} + \int_0^{+\infty} c_{kj}(t) \hat{H} \varphi_{kj} dk. \end{aligned} \quad (236)$$

Množenjem dobivene jednadžbe s funkcijom  $\varphi_{i'j'}$ , koja odgovara vezanom vibracijskom stanju i integriranjem po nuklearnoj koordinati dobivamo (uz korištenje činjenice da su sve osnovne funkcije međusobno ortogonalne):

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\text{vezana} \\ \text{stanja}}} i \frac{\partial c_{ij}(t)}{\partial t} \delta_{ii'} \delta_{jj'} \\ = \sum_{\substack{\text{vezana} \\ \text{stanja}}} c_{ij}(t) \int \varphi_{i'j'} \hat{H} \varphi_{ij} dR + \int_0^{+\infty} c_{kj}(t) \int \varphi_{i'j'} \hat{H} \varphi_{kj} dR dk \end{aligned} \quad (237)$$

$$i \frac{\partial c_{i'j'}(t)}{\partial t} = \sum_{\substack{\text{vezana} \\ \text{stanja}}} c_{ij}(t) H_{i'j'ij} + \int_0^{+\infty} c_{kj}(t) H_{i'j'kj} dk. \quad (238)$$

Ukoliko provedemo isti postupak s nekom funkcijom  $\varphi_{k'l'j'}$ , koja odgovara stanju u kontinuumu, dobivamo:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} i \frac{\partial c_{kj}(t)}{\partial t} \int \varphi_{k'l'j'} \varphi_{kj} dR dk \\ = \sum_{\substack{\text{vezana} \\ \text{stanja}}} c_{ij}(t) \int \varphi_{k'l'j'} \hat{H} \varphi_{ij} dR + \int_0^{+\infty} c_{kj}(t) \int \varphi_{k'l'j'} \hat{H} \varphi_{kj} dR dk \end{aligned} \quad (239)$$

$$\int_0^{+\infty} i \frac{\partial c_{kj}(t)}{\partial t} A \delta(k' - k) dk = \sum_{\substack{\text{vezana} \\ \text{stanja}}} c_{ij}(t) H_{k'l'j'ij} + \int_0^{+\infty} c_{kj}(t) H_{k'l'j'kj} dk \quad (240)$$

$$i \frac{\partial c_{k'j}(t)}{\partial t} A = \sum_{\substack{\text{vezana} \\ \text{stanja}}} c_{ij}(t) H_{k'j'ij} + \int_0^{+\infty} c_{kj}(t) H_{k'j'kj} dk. \quad (241)$$

Integral po stanjima u kontinuumu zatim možemo aproksimirati sumom po izračunatim stanjima:

$$i \frac{\partial c_{i'j'}(t)}{\partial t} = \sum_{\substack{\text{vezana} \\ \text{stanja}}} c_{ij}(t) H_{i'j'ij} + \sum_k c_{kj}(t) H_{i'j'kj} \Delta k \quad (242)$$

$$i \frac{\partial c_{k'j}(t)}{\partial t} A = \sum_{\substack{\text{vezana} \\ \text{stanja}}} c_{ij}(t) H_{k'j'ij} + \sum_k c_{kj}(t) H_{k'j'kj} \Delta k. \quad (243)$$

Normiranjem stanja u kontinuumu možemo postaviti  $A = 1$ , a član  $\Delta k$  možemo unijeti u matrični element hamiltonijana. Time dobiveni sustav jednadžbi svodimo na matričnu jednadžbu:

$$i \frac{\partial \mathbf{c}(t)}{\partial t} = \mathbf{H} \mathbf{c}(t) \quad (244)$$

čije je rješenje:

$$\mathbf{c}(t) = e^{-it\mathbf{H}} \mathbf{c}(0). \quad (245)$$

Ukoliko dijagonaliziramo matricu  $\mathbf{H}$  pomoću matrice svojstvenih funkcija  $\mathbf{U}$  dobivamo:<sup>14, 31</sup>

$$\mathbf{U}^t \mathbf{c}(t) = \mathbf{U}^t e^{-it\mathbf{H}} \mathbf{U} \mathbf{U}^t \mathbf{c}(0) \quad (246)$$

$$\mathbf{c}'(t) = \begin{pmatrix} e^{-itE_1} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & e^{-itE_N} \end{pmatrix} \mathbf{c}'(0). \quad (247)$$

Koeficijenti  $c_i'$  u vremenu mijenjaju samo fazu, što znači da je  $|c_i'|^2$  očuvana veličina koja opisuje populaciju  $i$ -tog molekuskog energetskeg stanja. Populacije svih energetskih stanja nazivaju se spektrom snaga (*power spectrum*) te, uz pripadajuće faze, u potpunosti određuju vremensku evoluciju valne funkcije. Transformacijom koeficijenata pomoću matrice  $\mathbf{U}$  dobiva se vremenska ovisnost populacija svih izvornih stanja uzetih u opisu. U ovome radu određeni su spektri snaga za pobudu nuklearne valne funkcije osnovnog vibracijskog stanja molekule CS u  $3^2\Sigma$  i  $3^2\Pi$  stanje kationa  $\text{CS}^+$ , čime je simuliran eksperiment fotoelektronske spektroskopije.

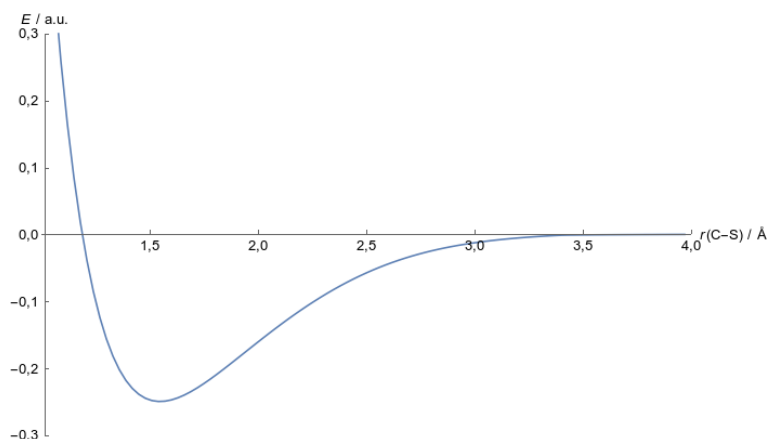


## § 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. Rješavanje elektronske i nuklearne Schrödingerove jednadžbe za molekulu CS

#### 5.1.1. Određivanje adijabatske plohe potencijalne energije

U slučaju molekule CS proveden je preliminarni *state-averaged CASSCF* račun s 5 elektronskih stanja, kojime je utvrđeno da je osnovno elektronsko stanje dobro separirano od pobuđenih pri svim internuklearnim udaljenostima. Za konstrukciju plohe potencijalne energije zatim je proveden *CASSCF* račun s osnovnim elektronskim stanjem. Ta je metoda odabrana kako bi se izbjegli artefakti na plohi potencijalne energije uzrokovani promjenom elektronskih stanja unutar *state-averaged* računa, do koje dolazi ukoliko se najviše elektronsko stanje na nekoj geometriji križa s novim stanjem. Dobivena ploha potencijalne energije prikazana je na Slici 7.

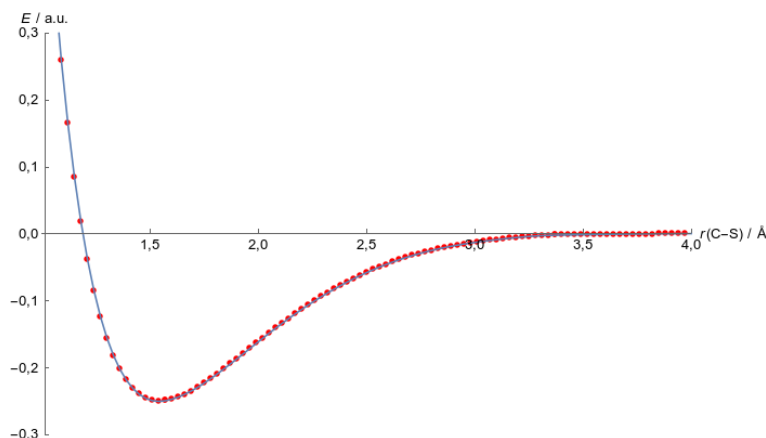


Slika 9. Adijabatska ploha potencijalne energije osnovnog elektronskog stanja molekule CS izračunata na razini teorije *CASSCF(10,8)/aug-cc-pVQZ*

Adijabatska ploha potencijalne energije podijeljena je na tri područja te je u svakom području fitana pomoću linearne kombinacije osnovnih funkcija:

$$E(R) = \begin{cases} \sum_{i=1}^6 \frac{A_i^{(1)}}{R^i} + D_1 & \text{za } R/\text{Å} \in [0; 1,5] \\ \sum_{i=0}^{20} A_i^{(2)} B_{i,k}(R) & \text{za } R/\text{Å} \in [1,5; 3,0] \\ \frac{A^{(3)}}{R^6} + D_2 & \text{za } R/\text{Å} \in [3,0; +\infty] \end{cases} \quad (248)$$

Prilikom fitanja uvedeni su uvjeti da je konačna funkcija neprekinuta i glatka u zajedničkim točkama intervala.



Slika 10. Adijabatske energije osnovnog elektronskog stanja molekule CS te funkcija ukupne elektronske energije.

### 5.1.2. Određivanje vezanih vibracijskih stanja

Za dobivenu plohu potencijalne energije određene su energije i valne funkcije prvih 6 vibracijska stanja koristeći 400 *B-spline* funkcija definiranih na ekvidistantnim čvorovima kojima je podjeljen interval  $R/\text{Å} \in [1,0; 8,0]$ .

Tablica 1. Energije prvih 6 vezanih vibracijskih stanja molekule CS u odnosu na minimum plohe potencijalne energije.

$\nu$	$E / \text{cm}^{-1}$
0	664,23
1	1952,4
2	3196,9
3	4425,7
4	5637,7
5	6836,7

Pomoću dobivenih vibracijskih energija izračunata je vibracijska frekvencija molekule CS koja se dobro slaže s eksperimentalno izmjenom:<sup>32</sup>

Tablica 2. Izračunata i eksperimentalno određena vibracijska frekvencija molekule CS.

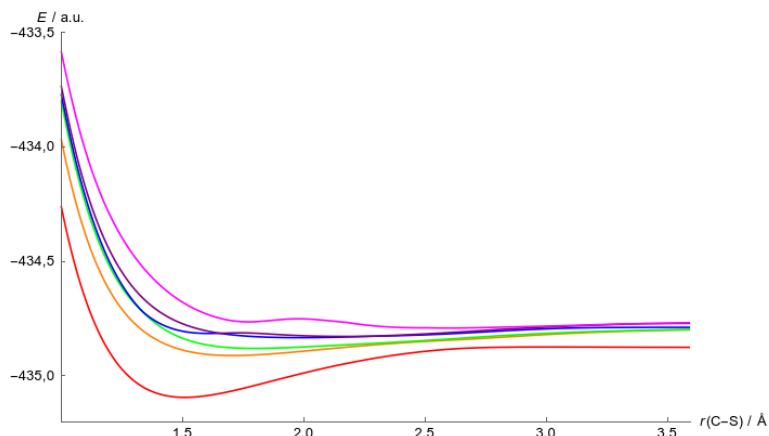
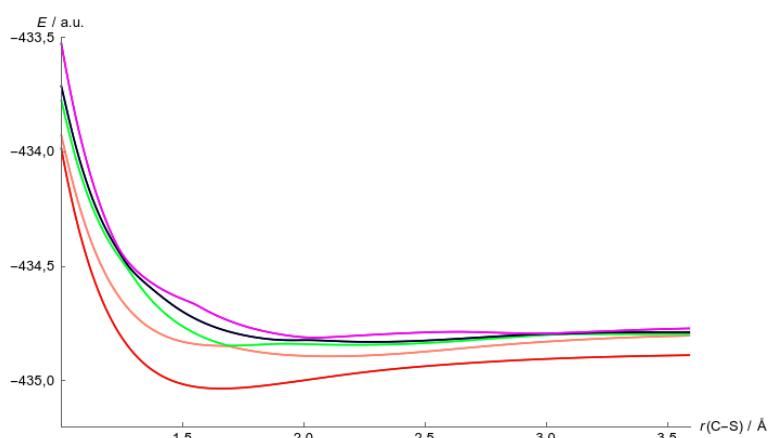
	$\omega / \text{cm}^{-1}$
Izračunata	1288,1
Eksperimentalna	1229

## 5.2. Rješavanje elektronske i nuklearne Schrödingerove jednadžbe za kation CS<sup>+</sup>

### 5.2.1. Određivanje adijabatskih ploha potencijalne energije

Analogno postupku određivanja adijabatskih ploha za molekulu CS, provedeni su preliminarni *state-averaged CASSCF* računi s prvih 25 elektronskih stanja. Iz dobivenih ploha utvrđeno je da su prva tri stanja dobro separirana od ostatka te su konačne adijabatske plohe određene *state-averaged CASSCF(9,8)/aug-cc-pVQZ* metodom. Za svaku od dobivenih ploha izračunata je očekivana vrijednost operatora  $\hat{L}_{el,z}^2$  pomoću koje su dobivena stanja podijeljena na  $^2\Sigma$  ( $\langle \hat{L}_{el,z}^2 \rangle = 0$ ),  $^2\Pi$  ( $\langle \hat{L}_{el,z}^2 \rangle = 1$ ),  $^2\Delta$  ( $\langle \hat{L}_{el,z}^2 \rangle = 4$ ) i  $^2F$  ( $\langle \hat{L}_{el,z}^2 \rangle = 9$ ). U daljnja razmatranja uzeto je prvih 6  $^2\Sigma$  stanja i prvih 10  $^2\Pi$  stanja.



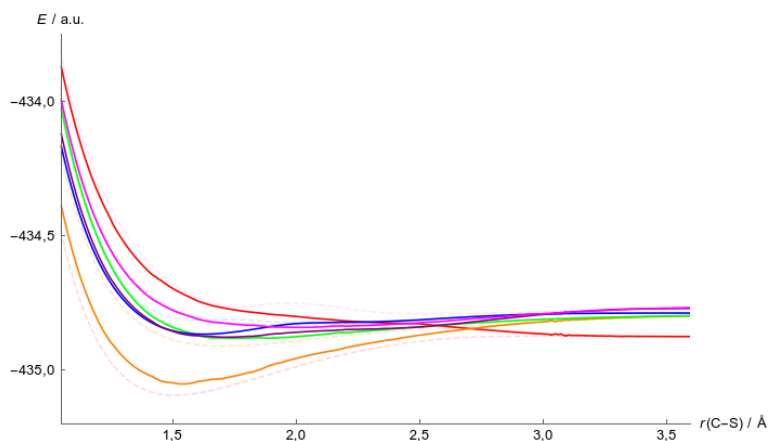
Slika 11. Adijabatske plohe potencijalne energije za prvih 6  ${}^2\Sigma$  stanja kationa  $\text{CS}^+$ .Slika 12. Adijabatske plohe potencijalne energije za prvih 10  ${}^2\Pi$  stanja kationa  $\text{CS}^+$ , svaka ploha je dvostruko degenerirana, što odgovara parovima  $\langle \hat{L}_{el,z} \rangle = \pm 1$  stanja.

### 5.2.2. Određivanje dijabatskih ploha potencijalne energije i vezanih vibracijskih stanja

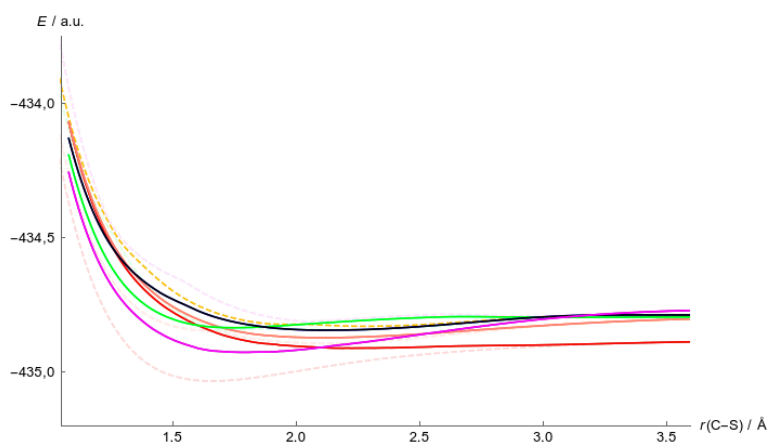
Dobivena adijabatska elektronska stanja zatim su prevedena u dijabatska, pri čemu su posebno razmatrana  ${}^2\Sigma$  i  ${}^2\Pi$ , zbog činjenice da vrijedi

$$\langle n^2\Pi | m^2\Sigma \rangle = 0 \quad (249)$$

za sve geometrije jezgara.

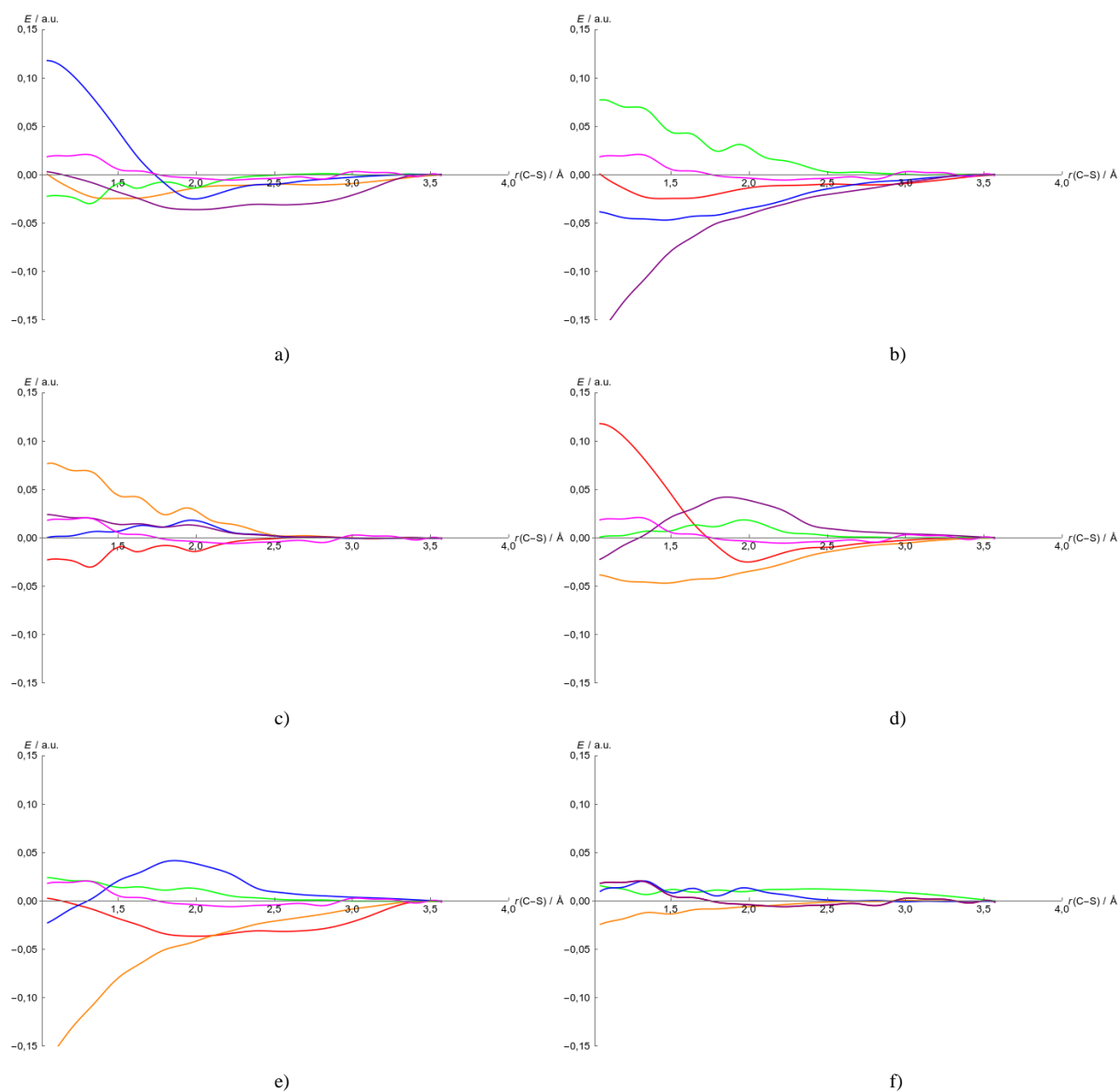


Slika 13. Adijabatske (---) i dijabatske (–) plohe potencijalne energije za prvih 6  $^2\Sigma$  stanja kationa  $\text{CS}^+$ .

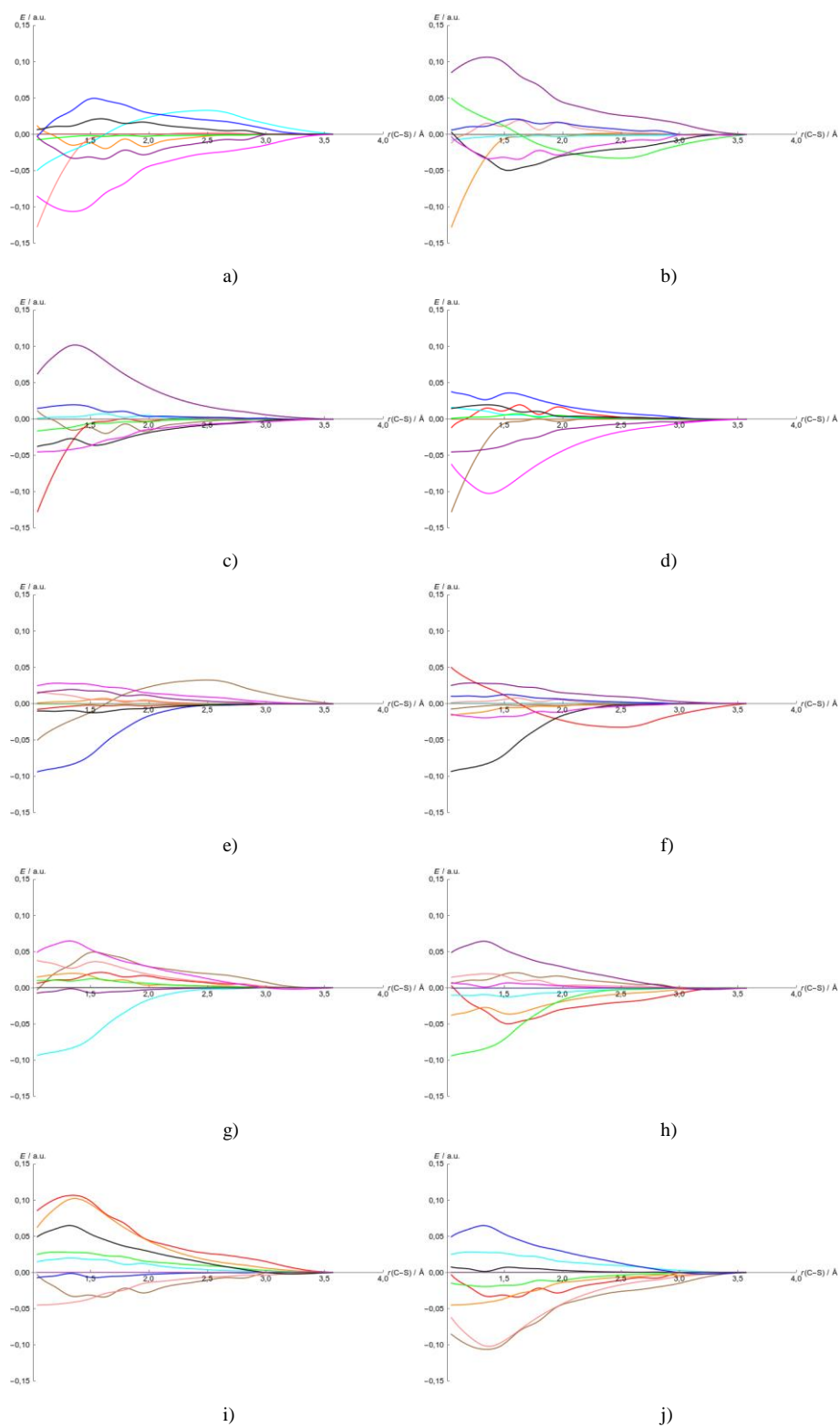


Slika 14. Adijabatske (---) i dijabatske (–) plohe potencijalne energije za prvih 10  $^2\Pi$  stanja kationa  $\text{CS}^+$ .

Uz dobivene dijabatske plohe potencijalne energije, određeni su i radijalni elementi sprege između različitih dijabatskih stanja. Dobiveni radijalni elementi sprege i dijabatske plohe potencijalne energije upućuju na nezanemarlivu interakciju viših elektronskih stanja s prva dva  $^2\Sigma$  i  $^2\Pi$  stanja, što znači da se moraju uzeti u obzir prilikom istraživanja dinamike kationa  $\text{CS}^+$ , što se u literaturi do sada nije razmatralo.<sup>12</sup>



Slika 15. Radijalni elementi sprege preostalih  $2^{\Sigma}$  stanja s a)  $1^{\Sigma}$ , b)  $2^{\Sigma}$ , c)  $3^{\Sigma}$ , d)  $4^{\Sigma}$ , e)  $5^{\Sigma}$ , f)  $6^{\Sigma}$  stanjem.



Slika 16. Elementi sprege preostalih  ${}^2\Pi$  stanja s a)  $1^2\Pi$  b)  $1^2\Pi$  c)  $2^2\Pi$  d)  $2^2\Pi$  e)  $3^2\Pi$  f)  $3^2\Pi$  g)  $4^2\Pi$  h)  $4^2\Pi$  i)  $5^2\Pi$  j)  $5^2\Pi$  stanjem.

Dobivene dijabatske plohe pomaknute su tako da asimptotski dio  $R \rightarrow +\infty$  odgovara  $E = 0$  te su fitane na analogan način kao i ploha potencijalne energije molekule CS. Radijalni elementi sprege fitani na linearnu kombinaciju 20 *B-spline* funkcija.

Za svaku dijabatsku plohu potencijalne energije osim  $1^2\Sigma$  određena su sva vezana vibracijska stanja na analogan način kao i za molekulu CS. Ploha za stanje  $1^2\Sigma$  odbojna je za sve internuklearne geometrije, zbog čega ne posjeduje vezana vibracijska stanja.

Tablica 3. Energije prvih 6 vezanih vibracijskih stanja za pojedine dijabatske  $^2\Sigma$  plohe potencijalne energije u odnosu na minimum ukupne elektronske energije.

$v$	$E / \text{cm}^{-1}$					
	$1^2\Sigma$	$2^2\Sigma$	$3^2\Sigma$	$4^2\Sigma$	$5^2\Sigma$	$6^2\Sigma$
0	-	805,55	192,88	514,49	346,85	347,73
1	-	2360,1	525,54	1542,6	1071,5	1004,4
2	-	3788,2	1100,1	2564,9	1835,4	1527,7
3	-	5074,1	1713,0	3573,9	2602,5	1897,6
4	-	6255,6	2350,5	4565,1	3343,7	2307,5
5	-	7414,7	3000,8	5533,4	4026,8	2719,8

Tablica 4. Energije prvih 6 vezanih vibracijskih stanja za pojedine dijabatske  $^2\Pi$  plohe potencijalne energije u odnosu na minimum ukupne elektronske energije.

$v$	$E / \text{cm}^{-1}$				
	$1^2\Pi$	$2^2\Pi$	$3^2\Pi$	$4^2\Pi$	$5^2\Pi$
0	207,85	242,66	345,14	216,74	298,61
1	594,15	720,40	1029,7	657,44	908,74
2	969,58	1182,5	1702,0	1118,8	1558,6
3	1333,7	1633,3	2352,8	1594,0	2242,9
4	1677,5	2080,0	2978,5	2073,1	2945,8
5	1981,7	2526,3	3579,7	2551,3	3656,2

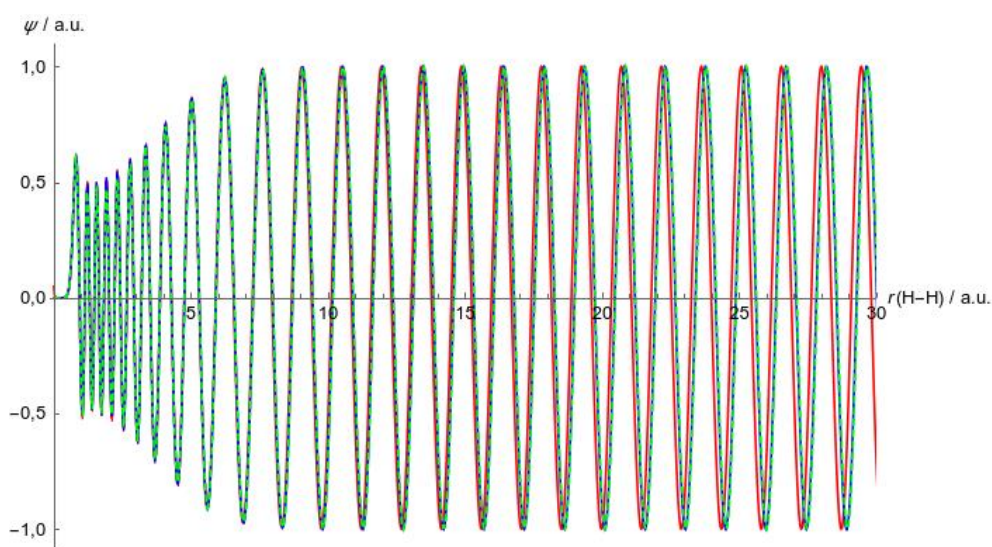
### 5.3. Određivanje nuklearnih stanja u kontinuumu

#### 5.3.1. Usporedba Numerove i modificirane Galerkinove metode

Valjanost modifikacije Galerkinove metode razvijene tijekom istraživanja potvrđena je usporedbom s rezultatima dobivenima Numerovom i običnom Galerkinovom metodom. Odabrani modelni sustav za usporedbu je potencijal osnovnog elektronskog stanja molekule vodika fitan na Morseov potencijal oblika

$$V(R) = D_0(1 - e^{-\alpha(R-R_0)})^2 - D_0 \quad (250)$$

s parametrima  $D_0 = 0,1744$  a. u.,  $\alpha = 1,02764$  a. u.,  $R_0 = 1,40201$  a. u.. Za navedeni potencijal izračunata je valna funkcija za stanje u kontinuumu s energijom  $E_0 = 0,01$  a. u. sa sve tri navedene metode. Rezultati dobiveni Numerovom i modificiranom Galerkinovom metodom savršeno se poklapaju, dok valna funkcija dobivena običnom Galerkinovom metodom pokazuje značajno odstupanje.



Slika 17. Valna funkcija za stanje u kontinuumu s energijom  $E_0 = 0,01$  a. u. dobivena Numerovom (-), modificiranom Galerkinovom (-) i običnom Galerkinovom (-) metodom. Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da razvijenom modificiranom Galerkinovom metodom možemo odrediti valne funkcije stanja u kontinuumu s jednakom točnošću kao i s Numerovom metodom.

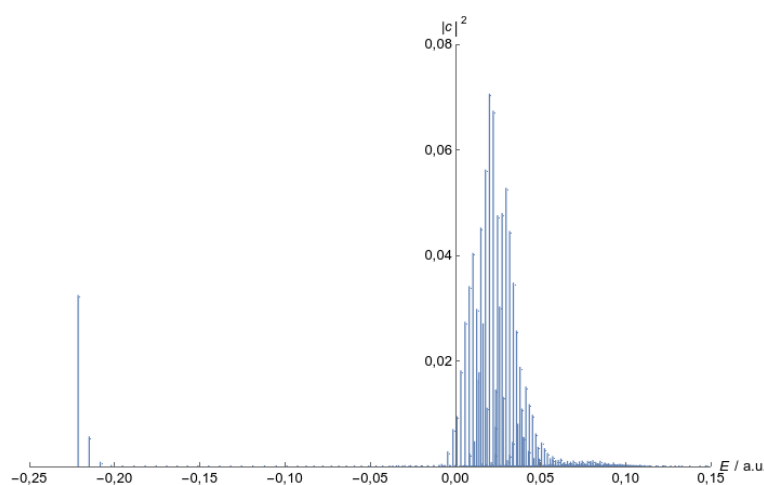
### 5.3.2. Određivanje stanja u kontinuumu za kation $CS^+$

Za svaku plohu potencijalne energije izračunata su stanja u kontinuumu s energijama manjima od asimptotske energije najvišeg elektronskog stanja, s koracima  $\Delta E = 0,001$  a. u..

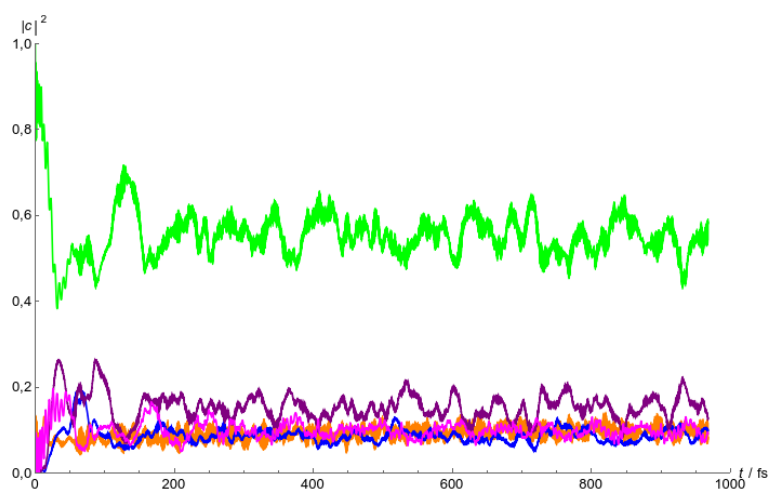
## 5.4. Vremenska propagacija molekulske valne funkcije

### 5.4.1. Vremenska propagacija $^2\Sigma$ stanja

Osnovni skup za propagaciju  $^2\Sigma$  stanja konstruiran je pomoću svih vezanih i svih izračunatih stanja u kontinuumu za prvih 6  $^2\Sigma$  dijabatskih ploha. Početni valni paket konstruiran je pobudom osnovnog vibracijskog stanja molekule CS na  $3^2\Sigma$  dijabatsku plohu kako bi se dobio približan opis dinamike kationa nakon fotoionizacije. Realniji odabir početnog valnog paketa bio bi izračunom Frank-Condonovih faktora između osnovnog vibracijskog stanja molekule CS i svih vibracijskih stanja kationa. Međutim, za određivanje Frank-Condonovih faktora potrebno je računati prijelazni dipolni moment između  $N$ -elektronske valne funkcije molekule CS i produkta  $(N - 1)$ -elektronske valne funkcije kationa  $CS^+$  te valne funkcije fotoelektrona, što nije implementirano u dostupnim komercijalnim programima. Za opisani valni paket određen je spektar snage te su praćene populacije dijabatskih stanja tijekom perioda od 1 ps nakon pobude.



Slika 18. Spektar snage za valni paket osnovnog vibracijskog stanja molekule CS pobuđenog na  $3^2\Sigma$  dijabatsku plohu kationa  $CS^+$ .



Slika 19. Vremenska ovisnost populacija dijabatskih  ${}^2\Sigma$  stanja ( $2^2\Sigma^-$ ,  $3^2\Sigma^-$ ,  $4^2\Sigma^-$ ,  $5^2\Sigma^-$ ,  $6^2\Sigma^-$ ).



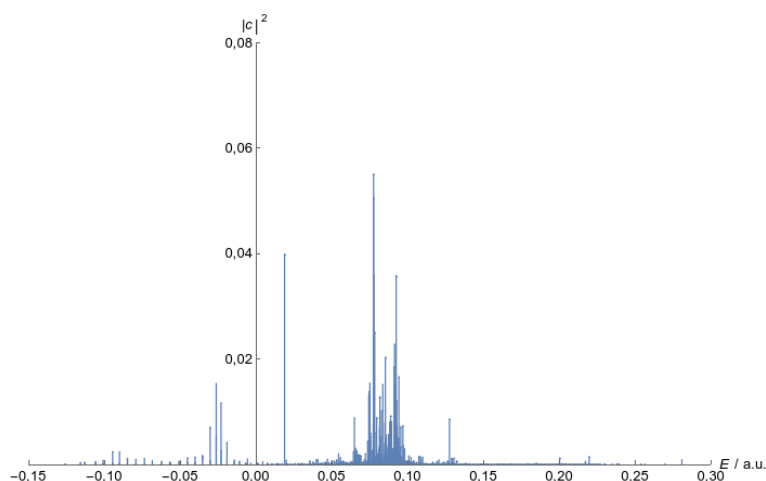
Slika 20. Vremenska ovisnost ukupne populacije svih vezanih nuklearnih stanja.

Iz vremenske ovisnosti populacija vidljivo je da dolazi do brze interne konverzije s  $2^2\Sigma$ ,  $4^2\Sigma$ ,  $5^2\Sigma$  i  $6^2\Sigma$  stanjima. Nakon početnog perioda populacija  $2^2\Sigma$  stanja slabo se mijenja u vremenu, što je uzrokovano činjenicom da posjeduje najdublji minimum. Populacije preostalih stanja nastavljaju oscilirati u vremenu, što upućuje na neprekidne prelase valnog paketa između navedenih stanja, uzrokovano bliskim energijama odgovarajućih ploha potencijalne energije. Ukupna populacija svih vezanih vibracijskih stanja kontinuirano se smanjuje tijekom cijelog vremena propagacije, što je uzrokovano internom konverzijom između vezanih elektronskih stanja i stanja u kontinuumu sličnih energija.

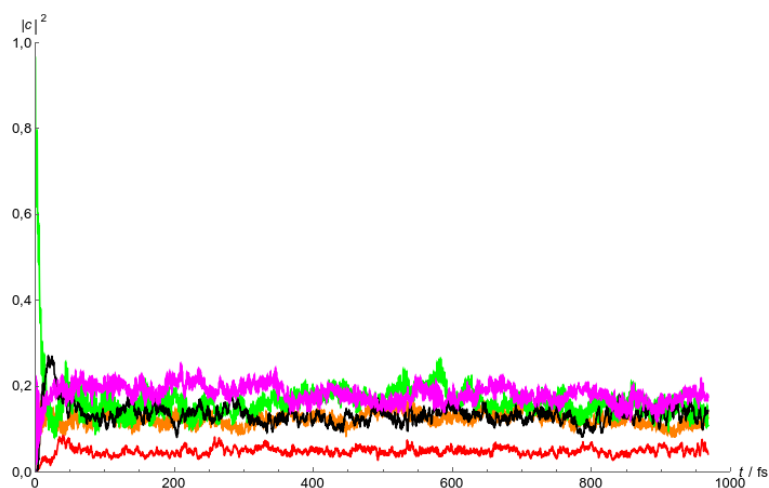


5.4.2. Vremenska propagacija  ${}^2\Pi$  stanja

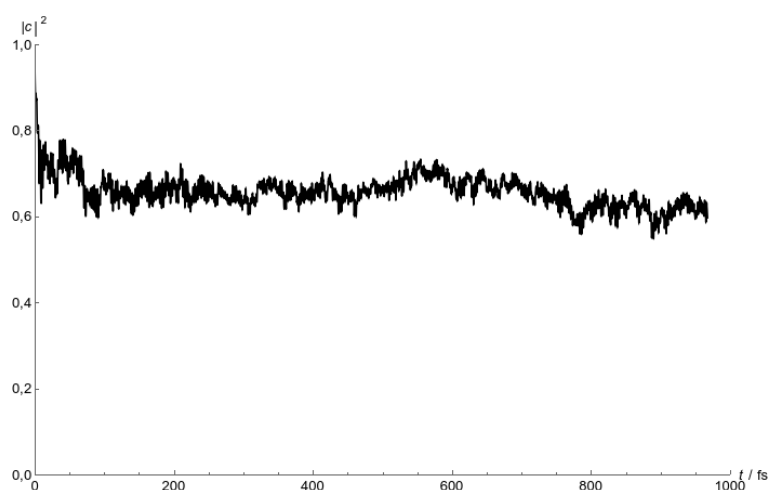
Osnovni skup za propagaciju molekulske valne funkcije u  ${}^2\Pi$  stanjima konstruiran je na analogan način kao i za  ${}^2\Sigma$  stanja. Početni uvjeti odgovaraju pobudi osnovnog vibracijskog stanja molekule CS u  $3^2\Pi$  stanje kationa.



Slika 21. Spektar snaga za valni paket osnovnog vibracijskog stanja molekule CS pobuđenog na  $3^2\Pi$  dijabatsku plohu kationa  $CS^+$ .



Slika 22. Vremenska ovisnost populacija dijabatskih  ${}^2\Pi$  stanja ( $1^2\Pi + 1'^2\Pi -$ ,  $2^2\Pi + 2'^2\Pi -$ ,  $3^2\Pi + 3'^2\Pi -$ ,  $5^2\Pi + 5'^2\Pi -$ ).



Slika 23. Vremenska ovisnost ukupne populacije svih vezanih nuklearnih stanja.

U slučaju  ${}^2\Pi$  stanja primjećen je sličan trend brzih internih konverzija s preostalim dijabatskim stanjima. Međutim, bitna razlika u odnosu na  ${}^2\Sigma$  stanja je puno veći i brži pad ukupne populacije vezanih nuklearnih stanja, uzrokovan većim brojem dijabatskih ploha čija su stanja u kontinuumu energijom bliska početnom valnom paketu.



## § 6. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada predstavljene su metode za opis kvante dinamike dvoatomnih i troatomnih molekula, koje uključuju određivanje dijabatske baze iz proizvoljnog broja adijabatskih elektronskih stanja, određivanje projekcije elektronske kutne količine gibanja na internuklearnu os kod linearnih geometrija jezgara, numeričko rješavanje nuklearne Schrödingerove jednadžbe za vezana stanja i stanja u kontinuumu te propagaciju molekulske valne funkcije u bazi umnožaka nuklearne i elektronske valne funkcije. Izrađen je program za određivanje dijabatske baze iz proizvoljnog broja adijabatskih elektronskih valnih funkcija određenih *CASSCF* metodom, koji je modificiran s Löwdinovima ortogonalizacijskim algoritmom. Razvijena je modifikacija Galerkinove metode za određivanje nuklearnih valnih funkcija određenih energija u kontinuumu, koja u slučaju dvoatomnih molekula daje rezultate s jednakom točnošću kao i Numerova metoda. Predstavljeno je i poopćenje navedene metode na troatomne molekule. Također, izrađen je program za određivanje energija i valnih funkcija vezanih vibracijskih stanja u bazi *B-spline* funkcija varijacijskim principom. Opisanim postupkom istražena je kvantna dinamika kationa  $CS^+$  u  $^2\Sigma$  i  $^2\Pi$  elektronskim stanjima, uz zanemarivanje angularne sprege. Određene su energije i valne funkcije svih vezanih nuklearnih stanja kationa  $CS^+$  u navedenim elektronskim stanjima, kao i energije i valne funkcije prvih nekoliko vezanih nuklearnih stanja molekule  $CS$ , pomoću kojih je određena pripadajuća vibracijska frekvencija  $\omega = 1288,1 \text{ cm}^{-1}$ . Određeni su spektri snage za pobudu nuklearne valne funkcije osnovnog vibracijskog stanja molekule  $CS$  u  $3^2\Sigma$  i  $3^2\Pi$  stanja kationa  $CS^+$ . Također, određene su i vremenske ovisnosti populacija različitih dijabatskih elektronskih stanja koje upućuju na snažnu spregu između viših stanja, koja se u dosadašnjim razmatranjima sustava  $CS^+$  nije uzimala u obzir. Proučena je i vremenska ovisnost populacija svih vezanih vibracijskih stanja te je uočeno njeno smanjivanje u vremenu, uzrokovano spregom vezanih vibracijskih stanja s vibracijskim stanjima u kontinuumu sličnih energija, što uzrokuje sporu disocijaciju kationa. Razvijeni programi mogli bi se iskoristiti za opis kutne raspodjele fragmenata i IR spektra kationa  $CS^+$  nastalog prilikom eksperimenta fotoelektronske spektroskopije. Početna nuklearna valna funkcija se tada treba konstruirati pomoću prijelaznog dipolnog momenta elektronskih stanja kationa i fotoelektrona te osnovnog elektronskog stanja molekule  $CS$ . Rad na tom problemu je već započet.



## § 7. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

*CASSCF – complete active space self-consistent field*

*CASPT2 – complete active space perturbation theory*

*MRCI – multireference configuration interaction*

*SCF – self-consistent field*



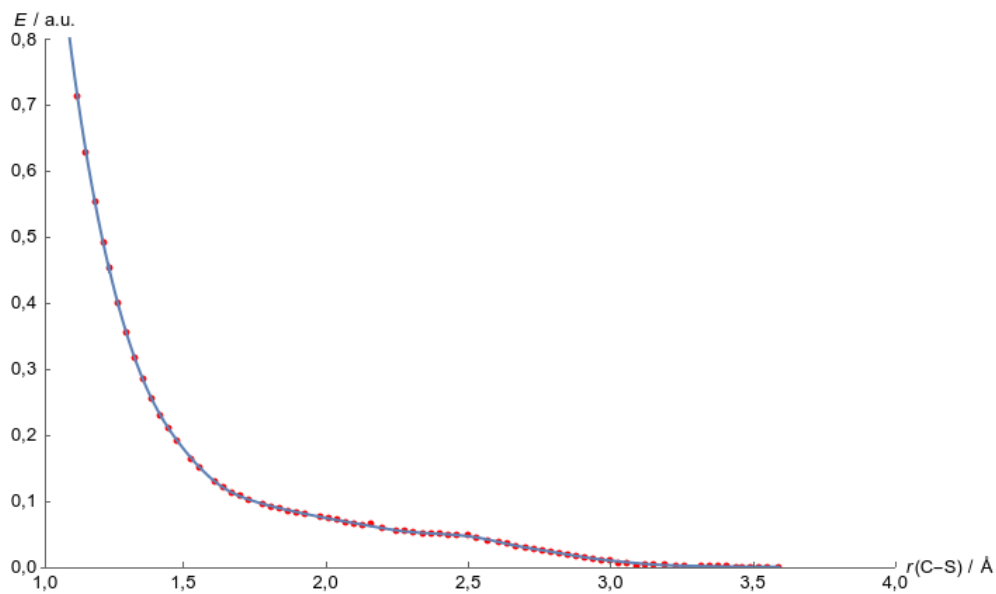
## § 8. LITERATURNI IZVORI

1. B. F. E. Curchod, T. J. Martínez, *Chem. Rev.* **118** (2018) 3305–3336.
2. D. H. Zhang, H. Guo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67** (2016) 135–158.
3. C. C. Marston, G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 3571–3576.
4. *Numerical Methods of Quantum Dynamics Discrete Variable Representation (DVR) Integrators* Travanj 2017., *Theoretische Chemie* <https://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh/lit/NumericalMethods.pdf> (datum pristupa 3. srpnja 2018.)
5. P. C. Chow *Am. J. Phys.* **40** (1972) 780–784.
6. B. R. Johnson, *Journal of Computational Physics*, **13** (1973) 445–449.
7. A. Ponzi, C. Angeli, R. Cimiraaglia, S. Coriani, P. Decleva, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 204304.
8. E. F. van Dishoeck, R. Visser, *Molecular photodissociation*, u S. Schlemmer, T. Giesen, H. Mutschke, C. Jäger (ur.), *Laboratory Astrochemistry From Molecules through Nanoparticles to Grains*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
9. H. Sato, *Chem Rev.* **101** (2001) 2687–2725.
10. R. W. Wilson, A. A. Penzias, P. G. Wannier, R. A. Linke, *The Astrophysical Journal*, **204** (1976) L135–L137.
11. E. K. Moltzen, K. J. Klabunde, *Chem. Rev.* **88** (1988) 391–406.
12. A. Chenel, E. Mangaud, Y. Justum, D. Talbi, M.-C. Bacchus-Montabonel, M. Desouter-Lecomte, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** (2010) 245701.
13. D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Dynamics, Second Edition*, Pearson, Essex, 2014, str. 24–50, 300–344.
14. W. Greiner, *Quantum Mechanics: An Introduction, Fourth Edition*, Springer, New York, 2000, str. 302–327.
15. D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*, University Science Books, Sausalito, 2007, str. 55–79, 335–344.
16. A. Ferretti, G. Granucci, A. Lami, M. Persico, G. Villani, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 5517–5527.
17. J. P. Malhado, M. J. Bearpark, J. T. Hynes, *Front. Chem.* **2** (2014) 1–21.

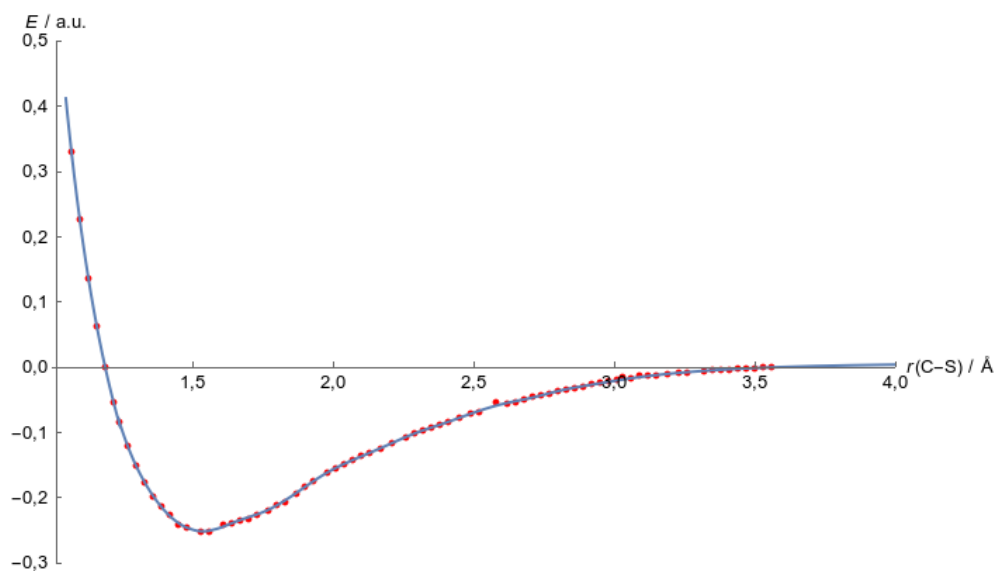


18. R. N. Zare, *Angular Momentum, Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1988, str. 180-251.
19. R. Islampour, M. Gharibi, M. Miralinaghi, *Molecular Physics* **104** (2006) 1879-1890.
20. A. Szabo, N. L. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications Inc., New York, 1989, str. 108-152.
21. J. Olsen, *International Journal of Quantum Chemistry* **111** (2011) 3267–3272.
22. P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, R. Shepard, *Chem. Rev.* **112** (2012) 108-181.
23. P. Pulay, *International Journal of Quantum Chemistry* **111** (2011) 3273–3279.
24. H.-D. Meyer, *Introduction to MCTDH*, Lipanj 2016., [http://www.pci.uniheidelberg.de/tc/usr/mctdh/lit/intro\\_MCTDH.pdf](http://www.pci.uniheidelberg.de/tc/usr/mctdh/lit/intro_MCTDH.pdf) (datum pristupa 3. srpnja 2018.)
25. A. Derevianko, E. Luc-Koenig, F. Masnou-Seeuws, *Can. J. Phys.* **87** (2009) 67–74.
26. F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata, R. Lindh, *Journal of Computational Chemistry*, **37** (2016) 506–541.
27. W. Domcke, C. Woywod, *Chem. Phys. Lett.* **216** (1993) 362–368.
28. F. Venghaus, W. Eisfeld, *J. Chem. Phys.* **144** (2016) 114110.
29. E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, D. Sorensen, *LAPACK Users' Guide, Third Edition*, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 1999.
30. C. F. Fischer, M. Idrees, *Computers in Physics* **3** (1989) 53–58.
31. M. Saphiro, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33** (1982) 409–442.
32. K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, u P. J. Linstrom, W. G. Mallard (ur.), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C2944050&Mask=1000> (datum pristupa 5.9.2018.).

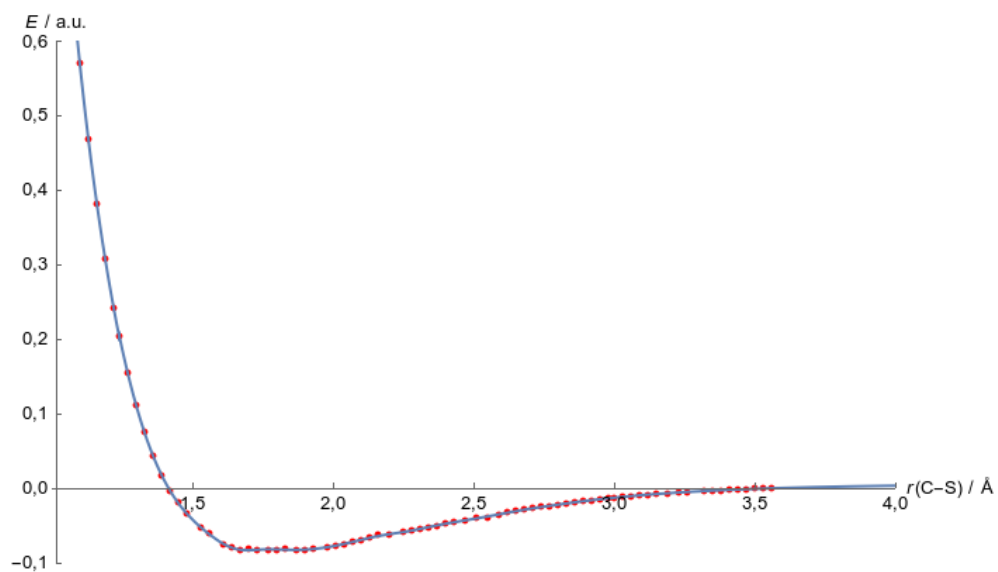
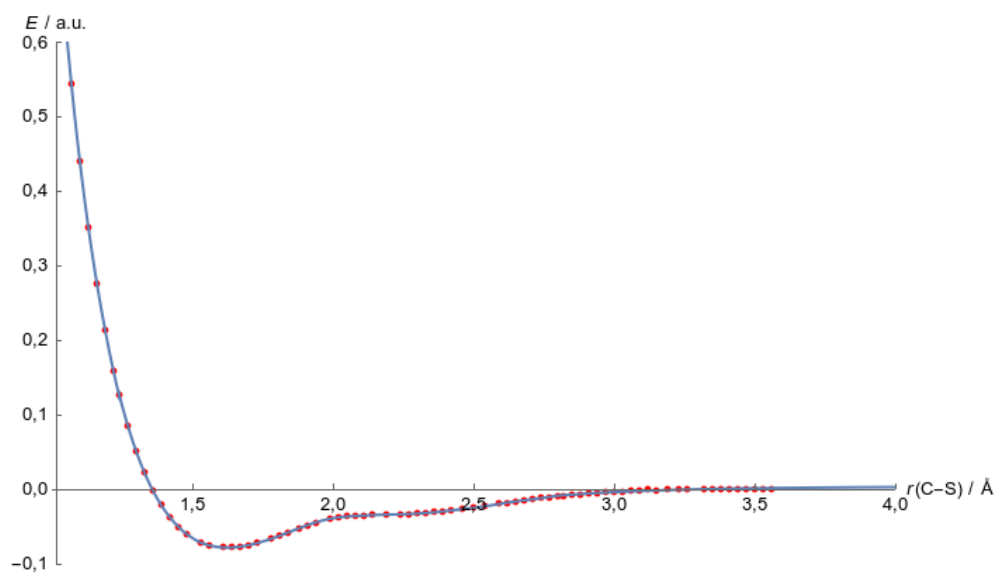
## § 9. DODATAK

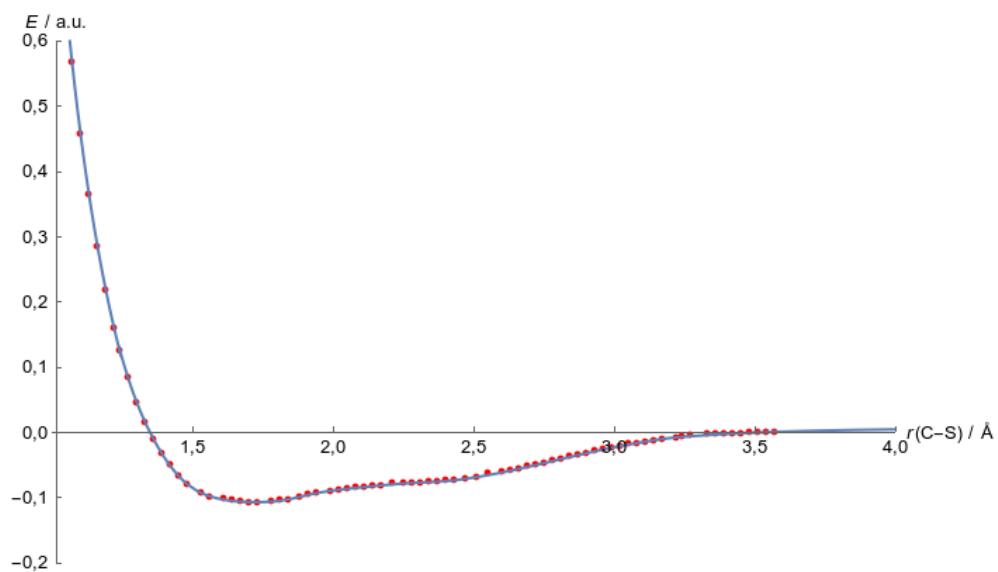
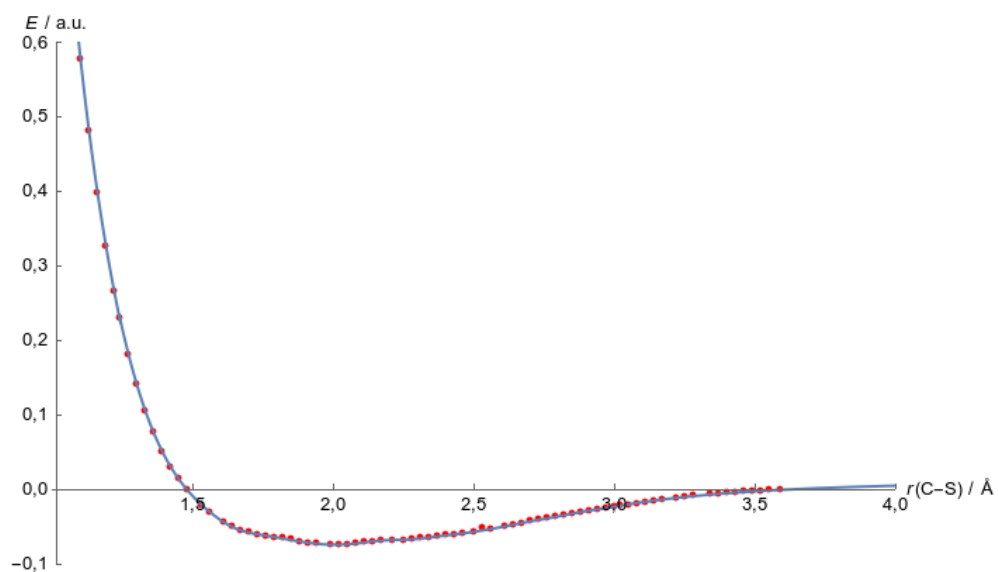


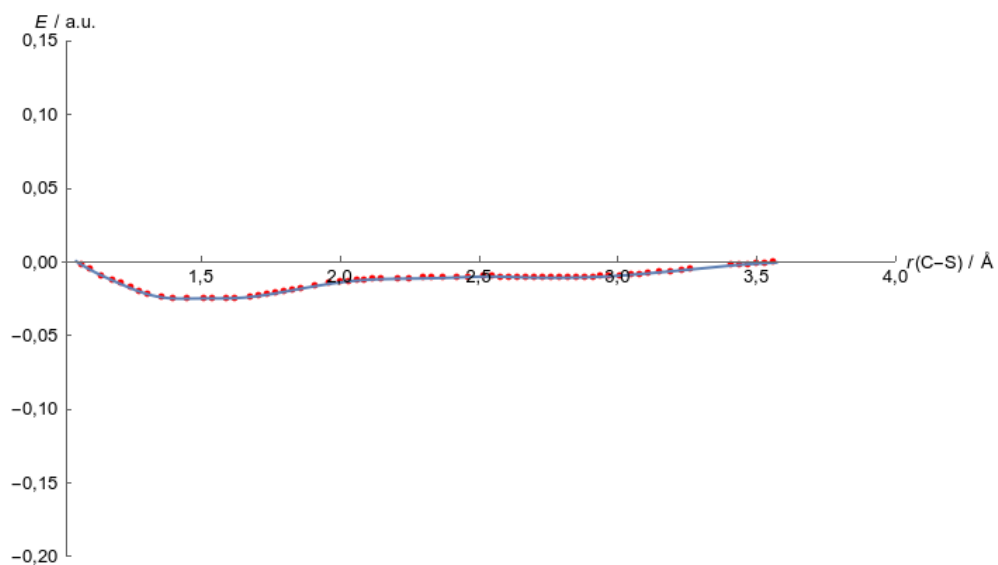
Slika D1. Dijabatske energije stanja  $1^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



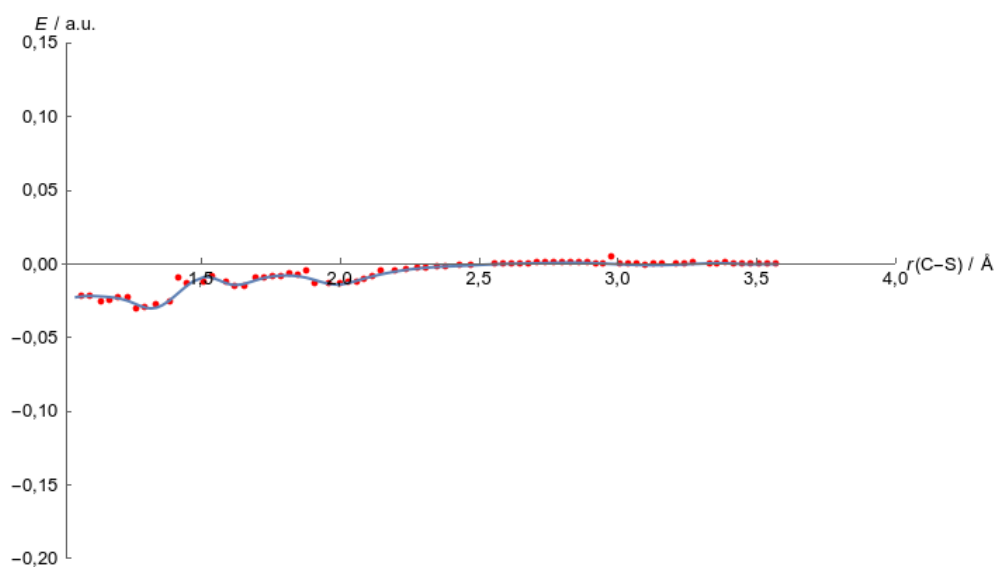
Slika D2. Dijabatske energije stanja  $2^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.

Slika D3. Dijabatske energije stanja  $3^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.Slika D4. Dijabatske energije stanja  $4^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.

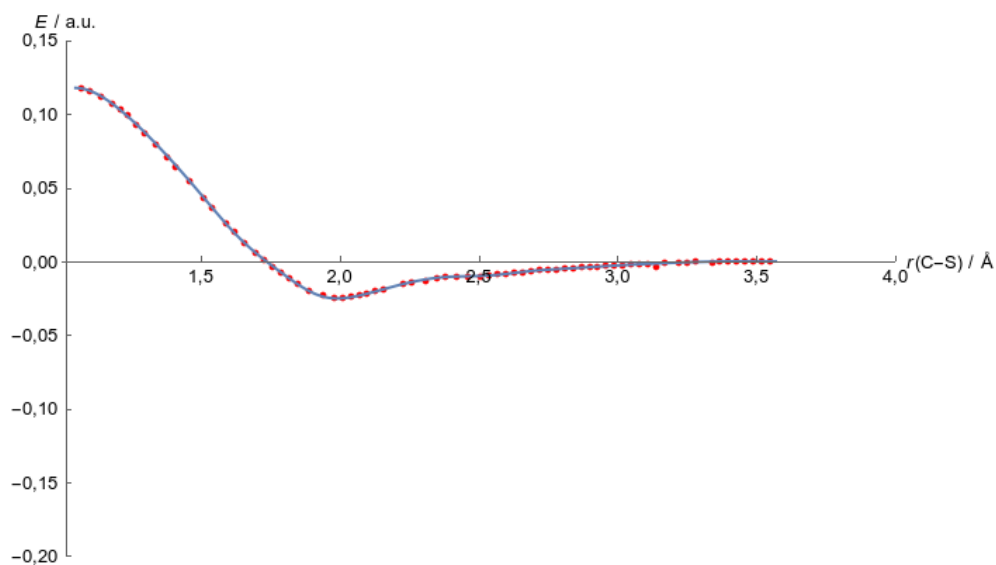
Slika D5. Dijabatske energije stanja  $5^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.Slika D6. Dijabatske energije stanja  $6^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



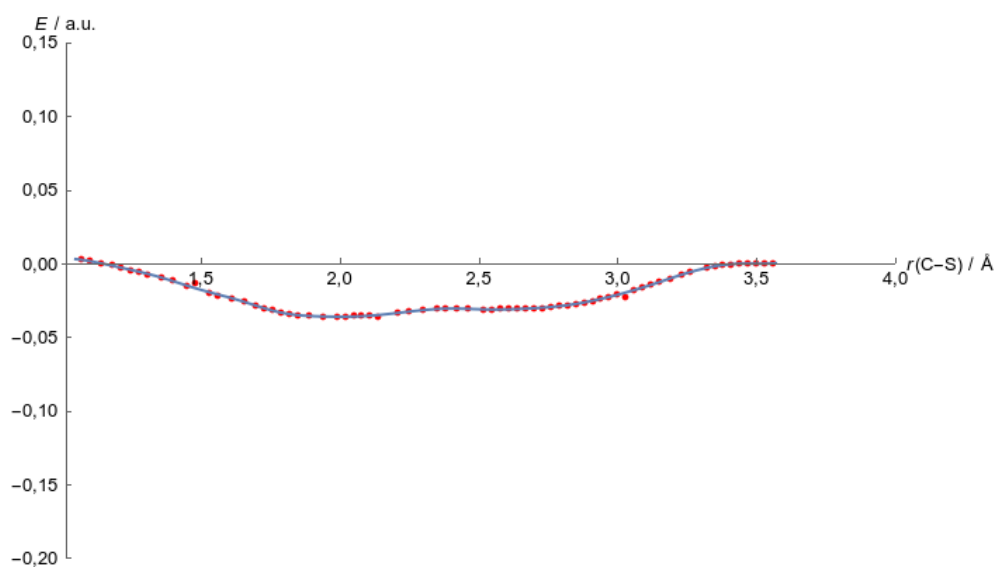
Slika D7. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Sigma$  i  $2^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



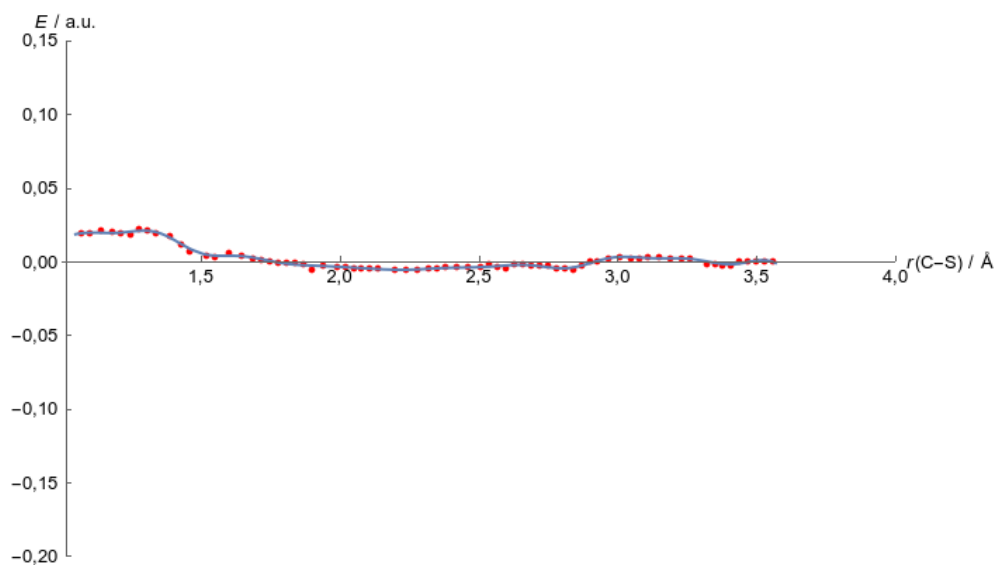
Slika D8. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Sigma$  i  $3^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



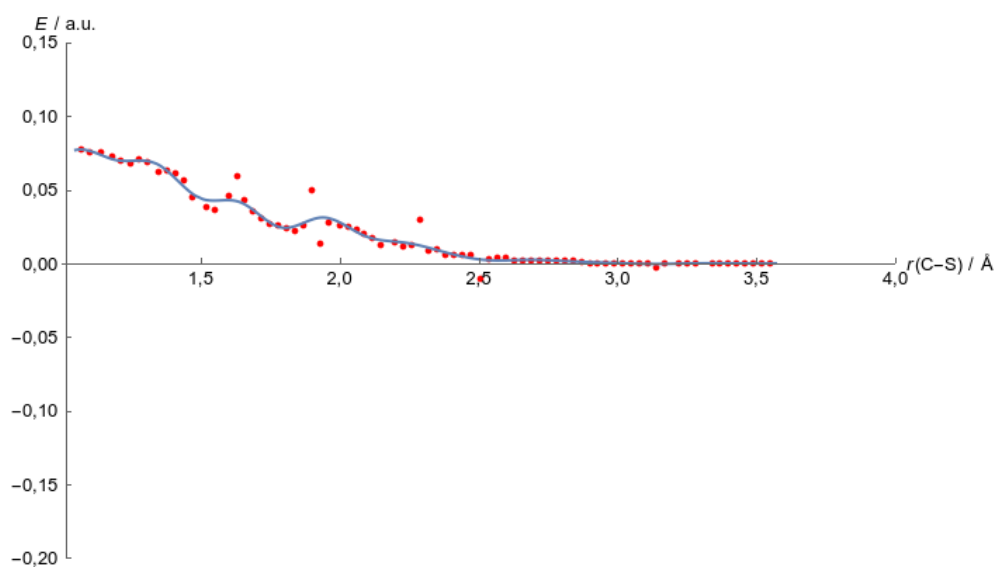
Slika D9. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Sigma$  i  $4^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



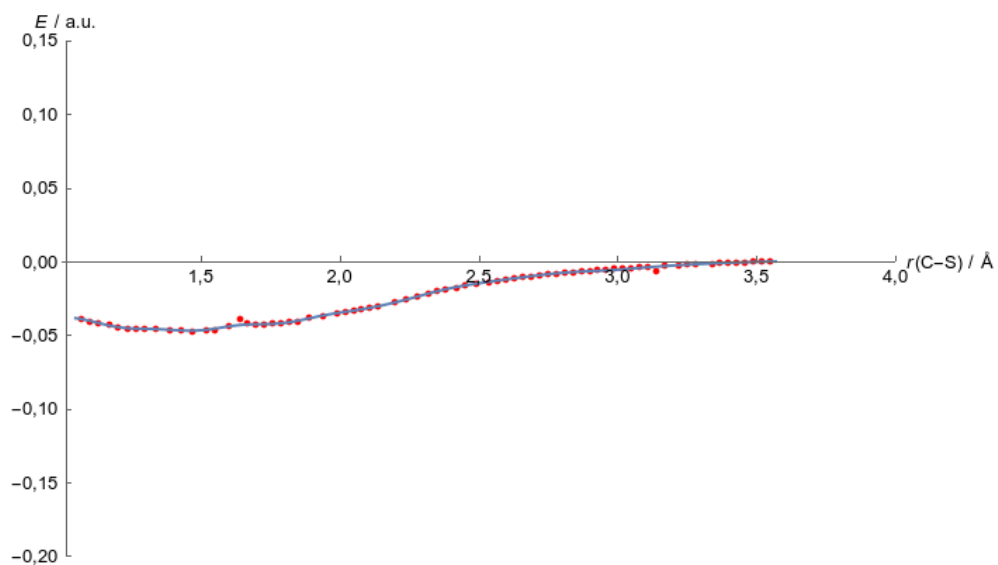
Slika D10. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Sigma$  i  $5^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



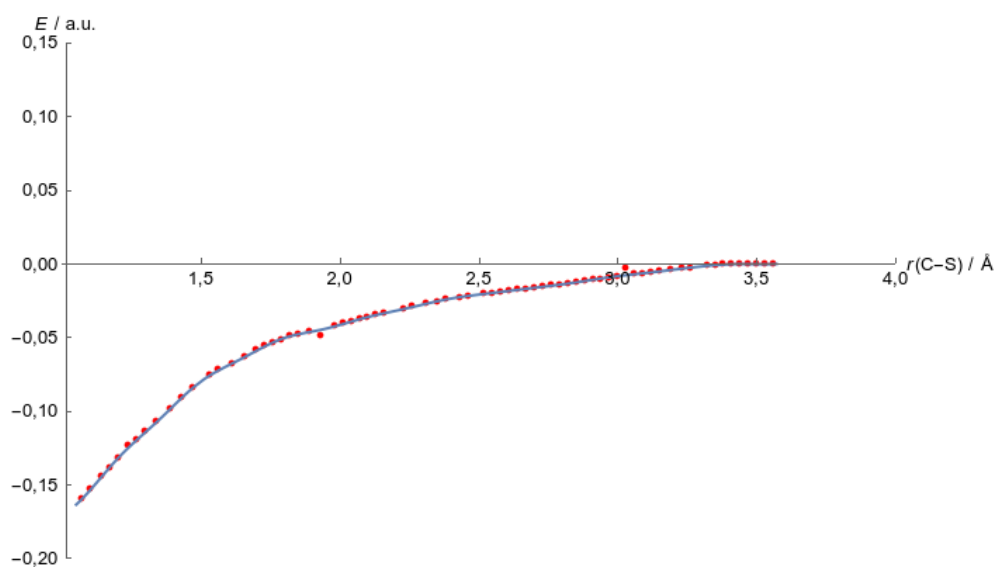
Slika D11. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Sigma$  i  $6^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



Slika D12. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Sigma$  i  $3^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.

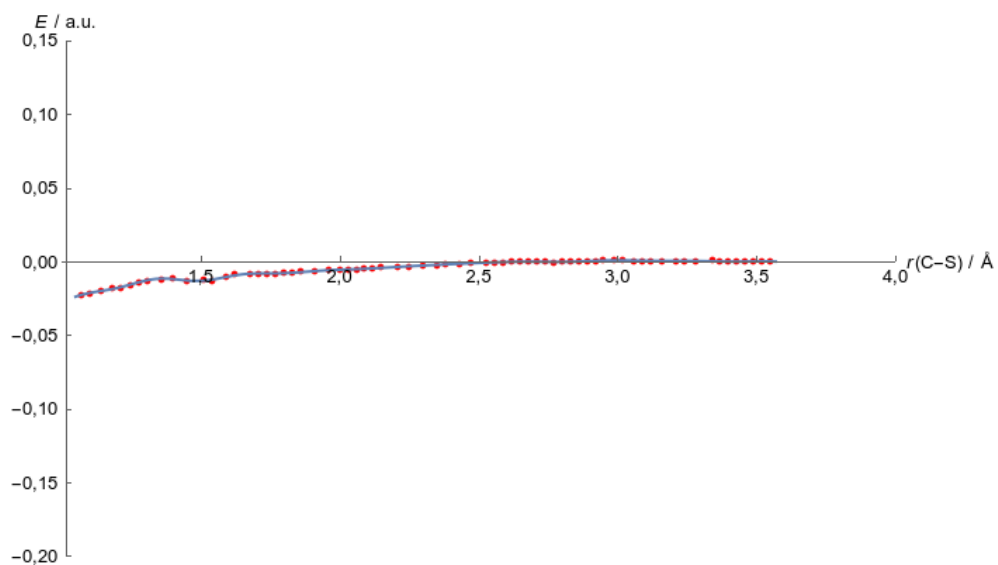


Slika D13. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Sigma$  i  $4^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.

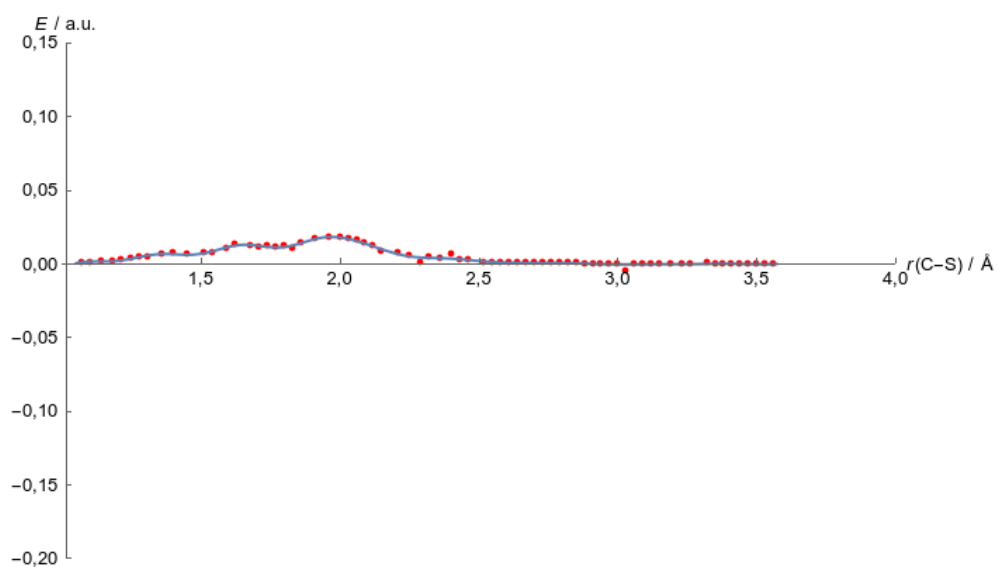


Slika D14. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Sigma$  i  $5^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.

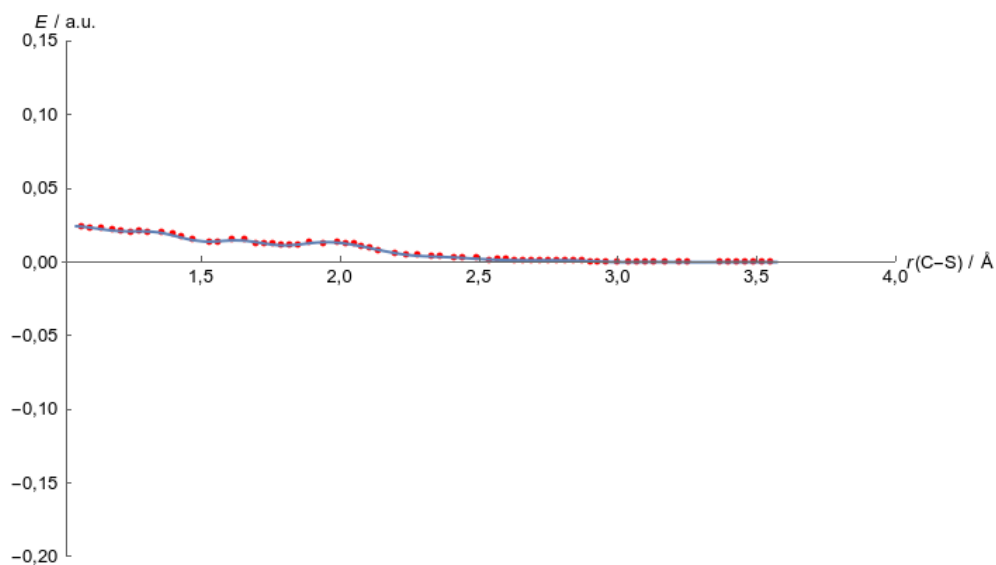




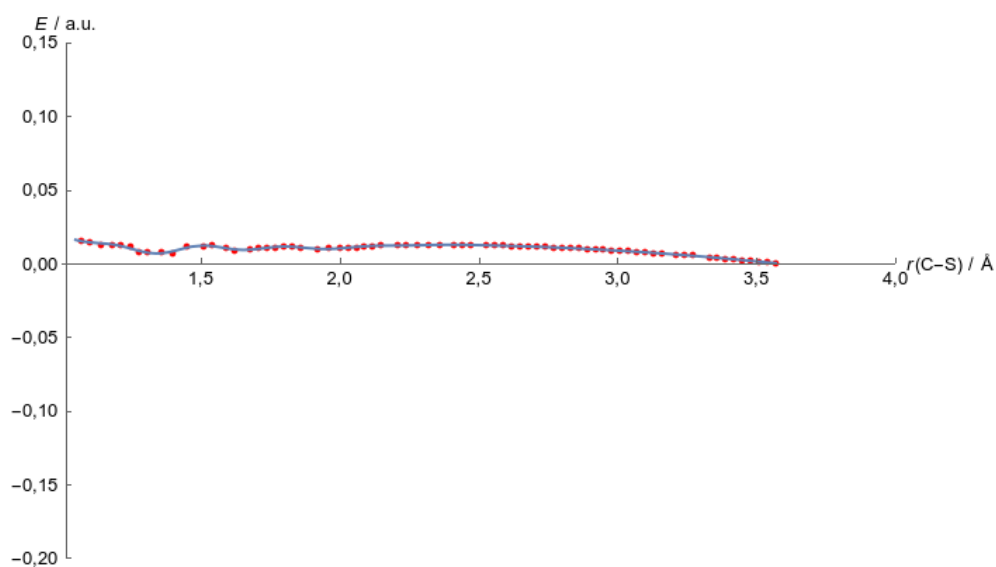
Slika D15. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Sigma$  i  $6^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



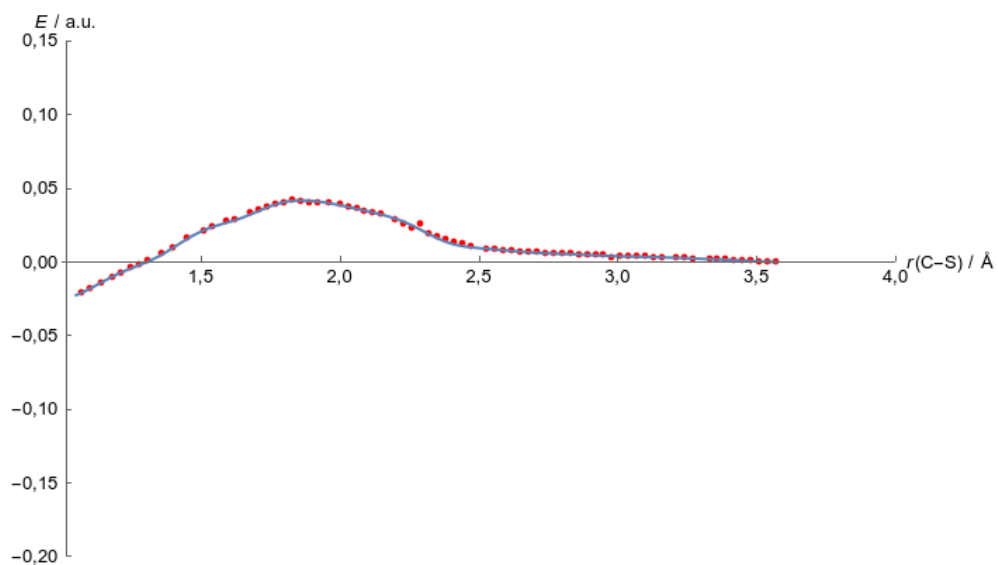
Slika D16. Element sprege između dijabatskih stanja  $3^2\Sigma$  i  $4^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



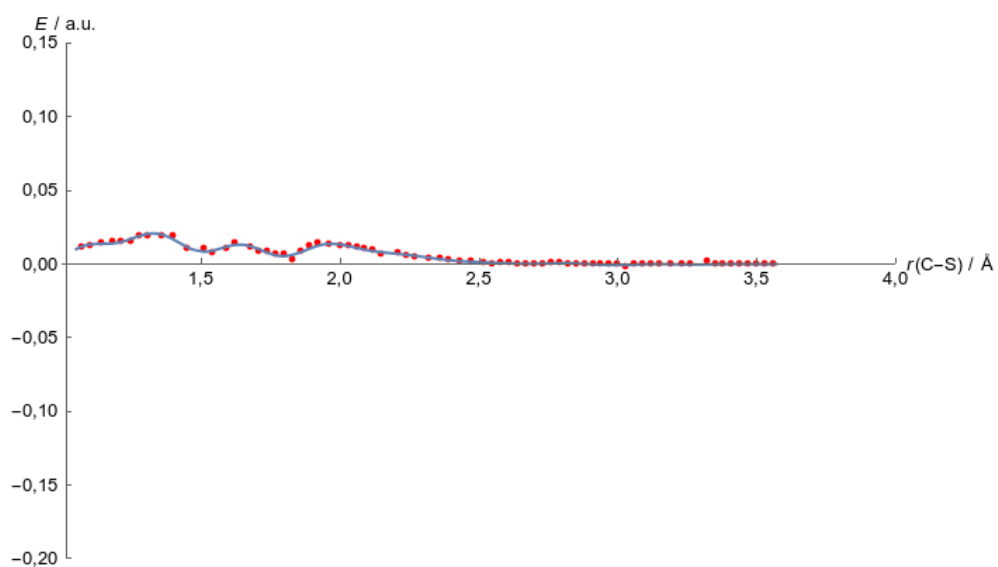
Slika D17. Element sprege između dijabatskih stanja  $3^2\Sigma$  i  $5^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



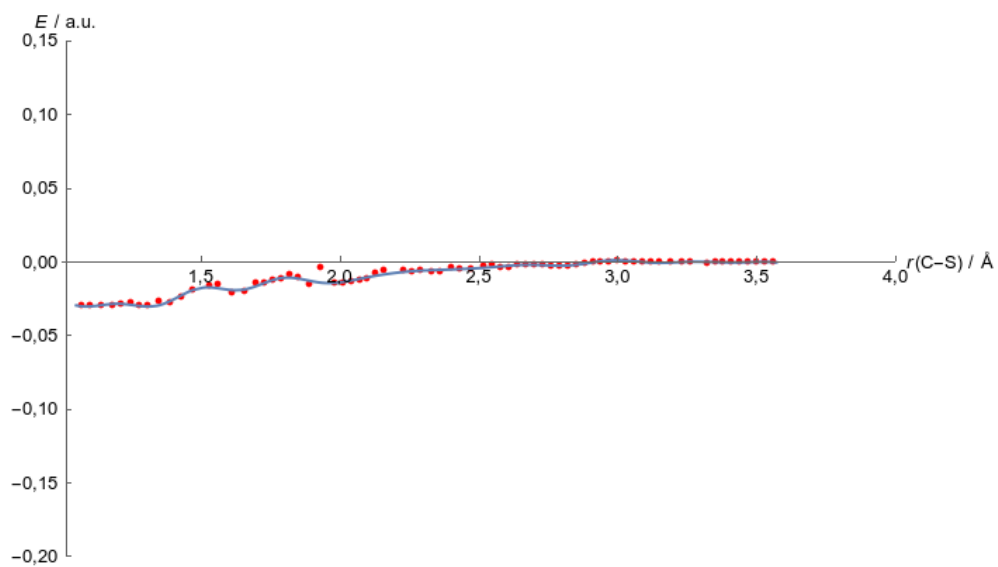
Slika D18. Element sprege između dijabatskih stanja  $3^2\Sigma$  i  $6^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



Slika D19. Element sprege između dijabatskih stanja  $4^2\Sigma$  i  $5^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.



Slika D20. Element sprege između dijabatskih stanja  $4^2\Sigma$  i  $6^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.

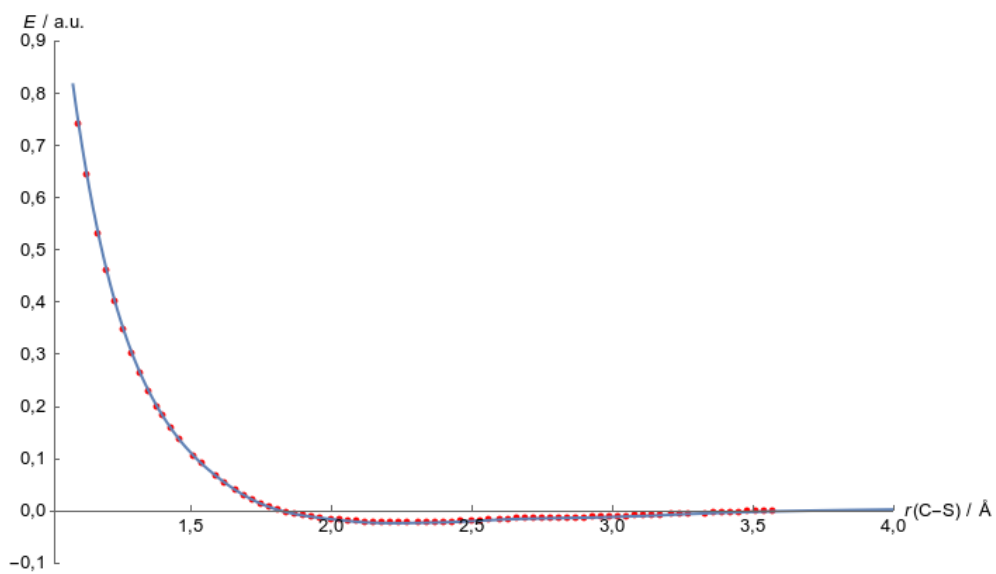
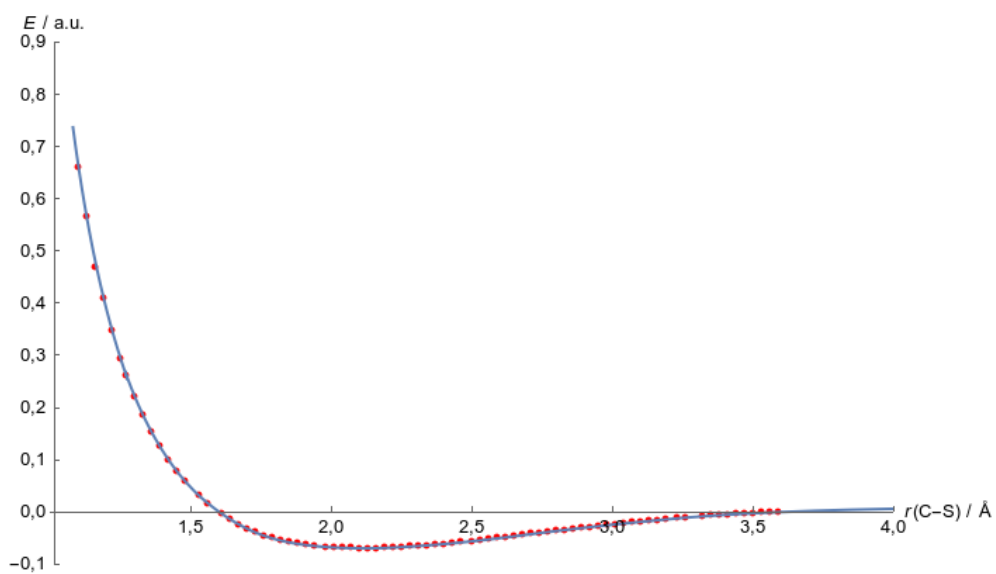


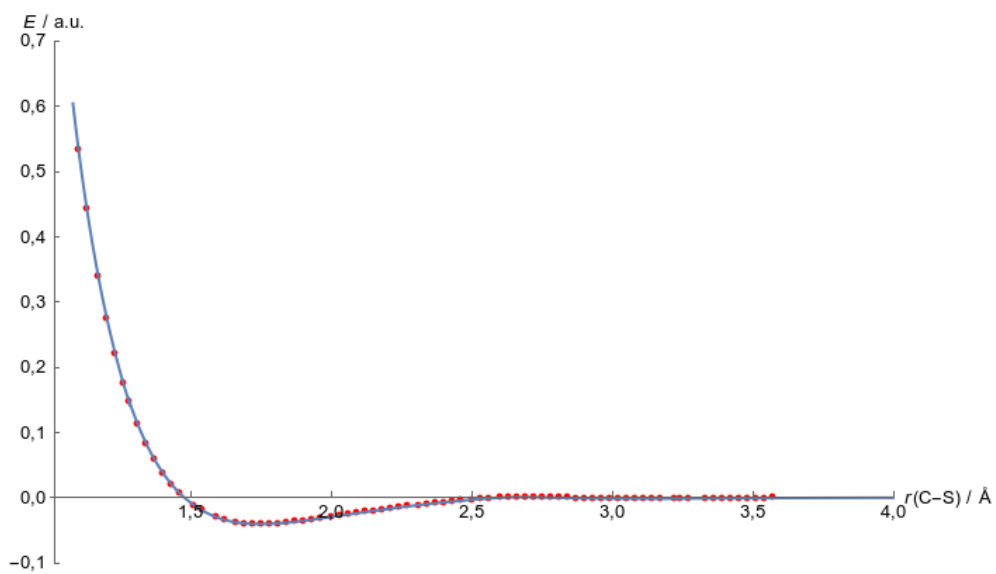
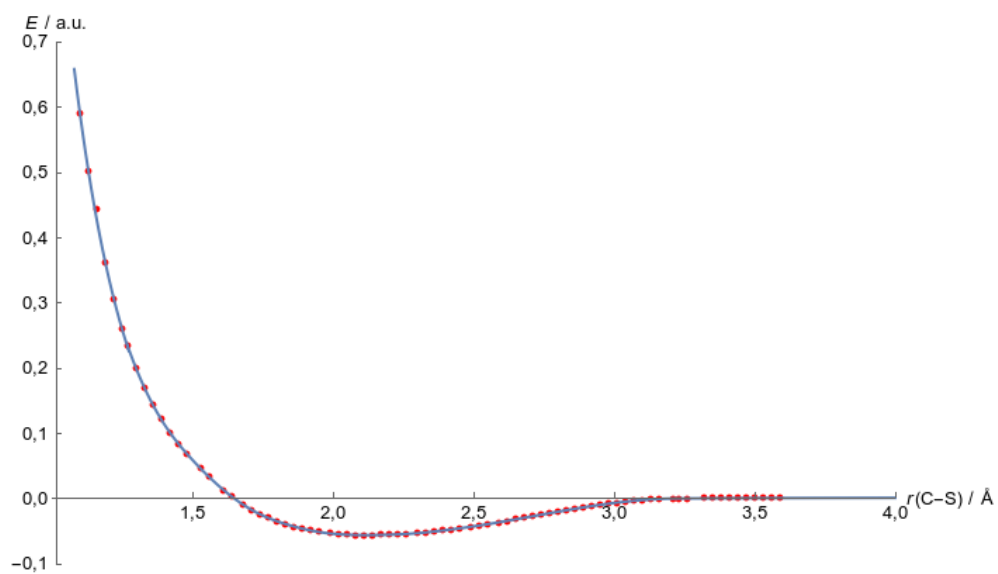
Slika D21. Element sprege između dijabatskih stanja  $5^2\Sigma$  i  $6^2\Sigma$  uz regresijsku krivulju.

Tablica D1. Energije vezanih vibracijskih stanja kationa  $\text{CS}^+$  pridružene pripadajućim dijabatskim  $^2\Sigma$  plohami potencijalne energije.

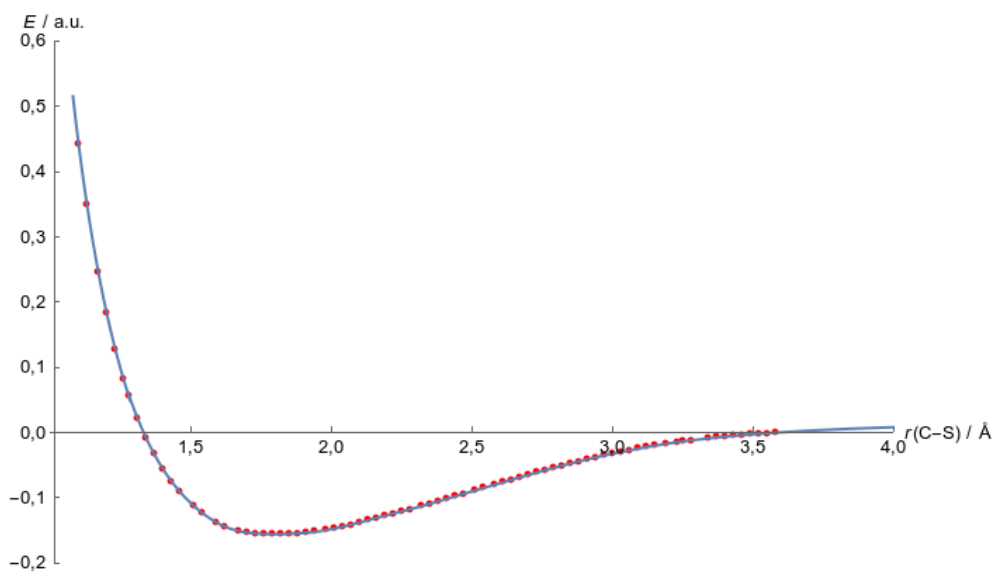
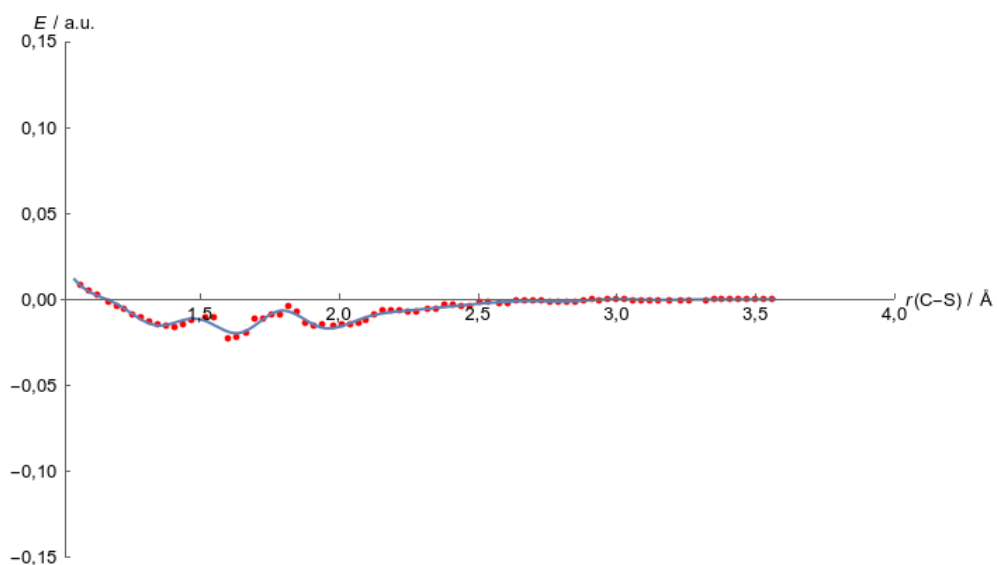
$\nu$	$E / \text{cm}^{-1}$				
	$2^2\Sigma$	$3^2\Sigma$	$4^2\Sigma$	$5^2\Sigma$	$6^2\Sigma$
0	805,55	192,88	514,49	346,85	347,73
1	2360,15	525,54	1542,55	1071,45	1004,41
2	3788,23	1100,12	2564,86	1835,38	1527,70
3	5074,07	1712,98	3573,89	2602,50	1897,64
4	6255,59	2350,52	4565,06	3343,72	2307,53
5	7414,75	3000,79	5533,40	4026,78	2719,75
6	8578,85	3647,33	6472,02	4629,29	3114,13
7	9751,85	4272,91	7371,35	5174,56	3497,53
8	10928,24	4862,80	8213,57	5683,53	3877,27
9	12103,41	5415,45	8956,66	6155,14	4262,92
10	13274,93	5953,74	9512,70	6580,80	4656,70
11	14440,20	6494,48	9875,25	6957,12	5057,92
12	15595,91	7033,71	10189,55	7320,08	5465,06
13	16739,55	7564,38	10545,14	7704,39	5876,72
14	17867,59	8080,09	10911,42	8105,77	6291,02
15	18976,36	8579,25	11284,92	8517,88	6706,01
16	20061,44	9064,22	11661,55	8938,14	7119,08
17	21118,33	9540,04	12040,43	9364,51	7528,70
18	22143,77	10009,30	12424,18	9796,37	7934,53
19	23137,59	10473,55	12814,08	10232,72	8338,01
20	24102,32	10933,58	13207,67	10673,09	8740,96
21	25041,16	11388,66	13599,15	11117,39	9143,69
22	25957,96	11836,86	13982,22	11564,96	9544,64
23	26856,83	12274,77	14355,00	12015,32	9941,09
24	27740,70	12700,18	14722,44	12467,99	10329,79
25	28612,41	13113,27	15088,91	12922,35	10709,01
26	29474,16	13516,87	15447,97	13377,75	11081,41
27	30326,79	13913,12	15782,49	13833,71	11451,97
28	31169,49	14300,87	16081,17	14289,72	11823,04
29	31999,92	14677,24	16359,66	14745,32	12192,15
30	32815,04	15039,97	16616,59	15200,07	12554,65
31	33611,83	15389,56	16848,58	15653,64	12908,57
32	34387,98	15728,21	17058,55	16105,62	13254,74
33	35143,75	16055,28	17245,70	16555,60	13593,31
34	35883,29	16367,95	17409,62	17003,12	13922,38
35	36611,71	16665,73	17552,14	17447,71	14241,66
36	37332,42	16949,18	17673,38	17888,78	14551,48
37	38047,25	17217,18	17774,08	18325,72	14850,31
38	38756,18	17470,02	17855,55	18757,89	15138,81
39	39457,72	17707,34	17919,26	19184,74	15415,88
40	40150,49	17929,29	17966,81	19605,85	15681,89

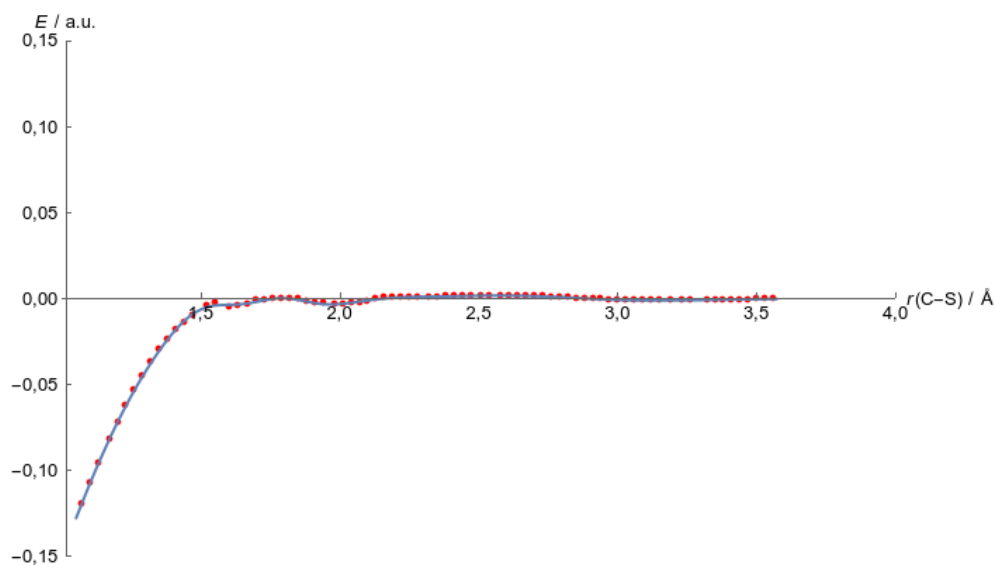
41	40833,19	18135,77	18000,04	20021,03	15936,05
42	41503,64	18327,06	18021,08	20430,14	16178,70
43	42159,20	18503,22	18032,61	20832,64	16409,23
44	42796,57	18664,53	18040,76	21226,94	16627,85
45	43412,03	18811,36	-	21609,44	16834,40
46	44003,69	18944,06	-	21973,61	17028,76
47	44576,11	19063,05	-	22312,29	17211,10
48	45139,24	19168,83	-	22626,74	17381,42
49	45700,48	19261,97	-	22924,38	17539,75
50	46260,90	19343,09	-	23202,20	17686,31
51	46818,48	19412,82	-	23459,48	17821,29
52	47369,14	19471,90	-	23697,64	17944,87
53	47908,04	19521,06	-	23915,23	18057,32
54	48431,34	19561,12	-	24112,92	18158,95
55	48936,71	19592,93	-	24290,64	18250,11
56	49425,93	19617,37	-	24448,13	18331,21
57	49903,92	19635,45	-	24586,05	18402,65
58	50372,87	19649,75	-	24704,71	18464,90
59	50833,09	-	-	24804,55	18518,47
60	51283,66	-	-	24886,34	18563,90
61	51722,28	-	-	24951,09	18601,76
62	52146,85	-	-	25000,03	18632,67
63	52555,05	-	-	25034,62	18657,28
64	52946,67	-	-	25056,69	18676,66
65	53321,11	-	-	25069,12	-
66	53676,90	-	-	-	-
67	54013,79	-	-	-	-
68	54330,75	-	-	-	-
69	54627,44	-	-	-	-
70	54903,30	-	-	-	-
71	55158,17	-	-	-	-
72	55391,84	-	-	-	-
73	55604,31	-	-	-	-
74	55795,72	-	-	-	-
75	55966,22	-	-	-	-
76	56116,11	-	-	-	-
77	56245,87	-	-	-	-
78	56356,08	-	-	-	-
79	56447,51	-	-	-	-
80	56521,13	-	-	-	-
81	56578,11	-	-	-	-
82	56619,89	-	-	-	-
83	56648,16	-	-	-	-
84	56665,03	-	-	-	-

Slika D22. Dijabatske energije stanja  $1^2\Pi$  i  $1'^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.Slika D23. Dijabatske energije stanja  $2^2\Pi$  i  $2'^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.

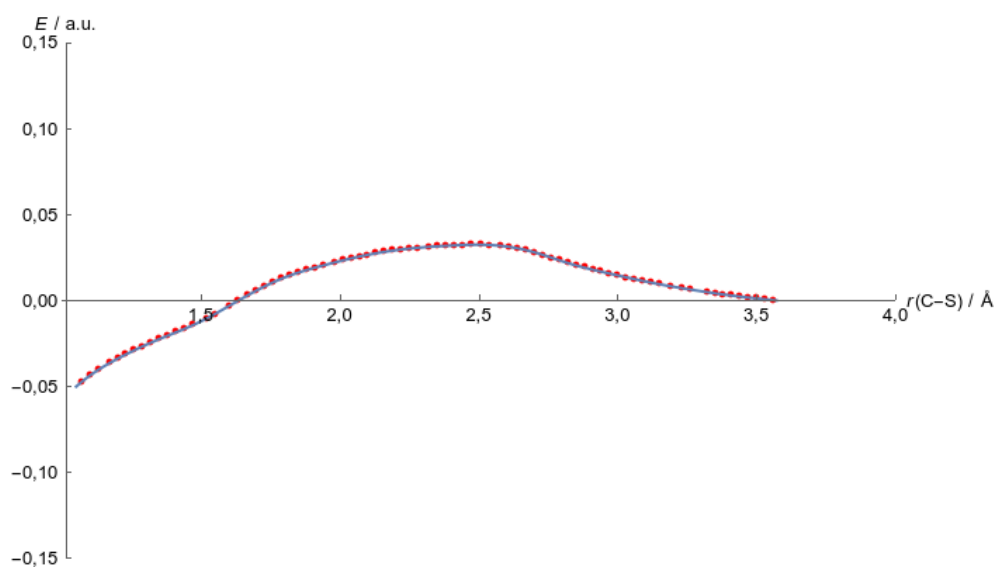
Slika D24. Dijabatske energije stanja  $3^2\Pi$  i  $3^1\Pi$  uz regresijsku krivulju.Slika D25. Dijabatske energije stanja  $4^2\Pi$  i  $4^1\Pi$  uz regresijsku krivulju.



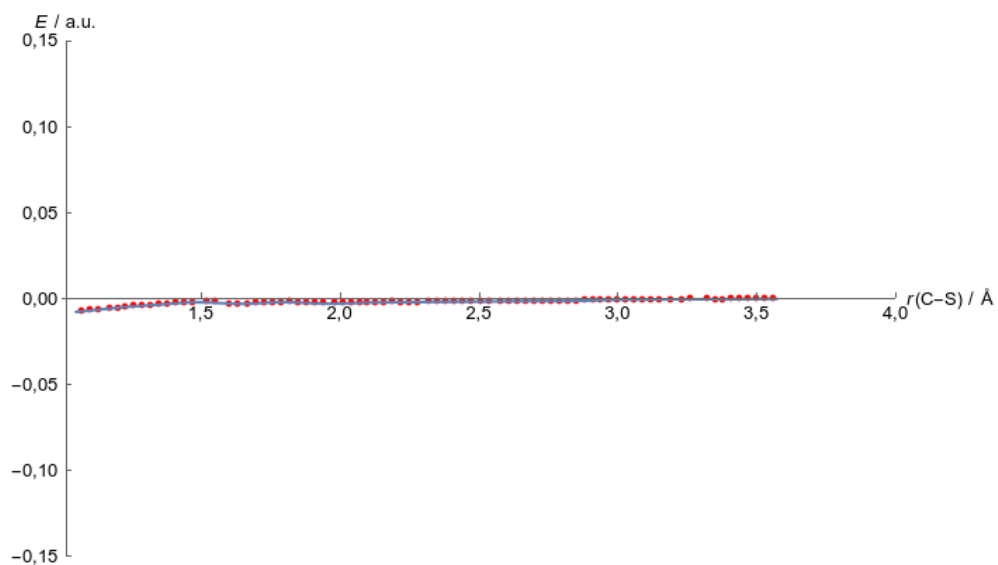
Slika D26. Dijabatske energije stanja  $5^2\Pi$  i  $5'^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.Slika D27. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $2^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



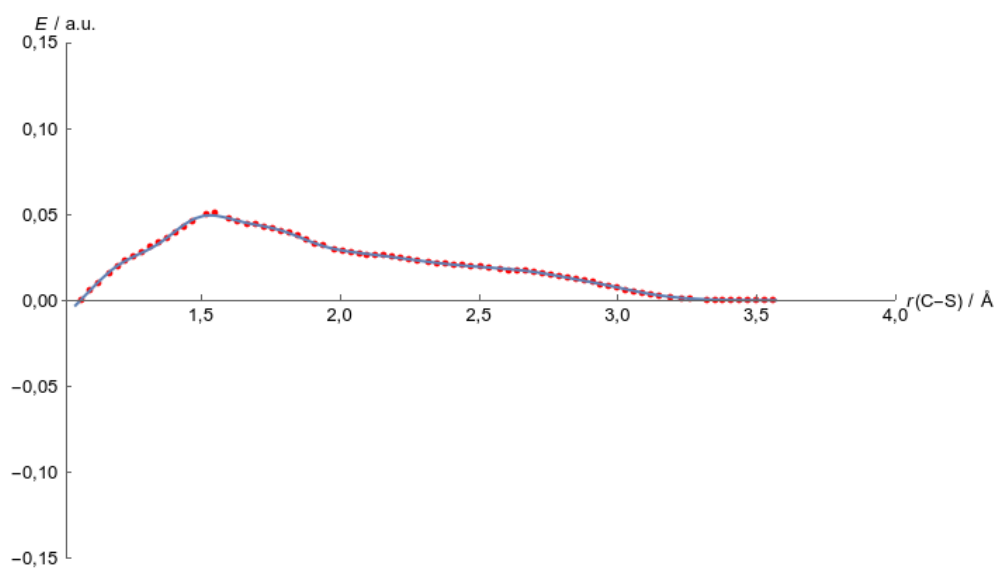
Slika D28. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $2^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



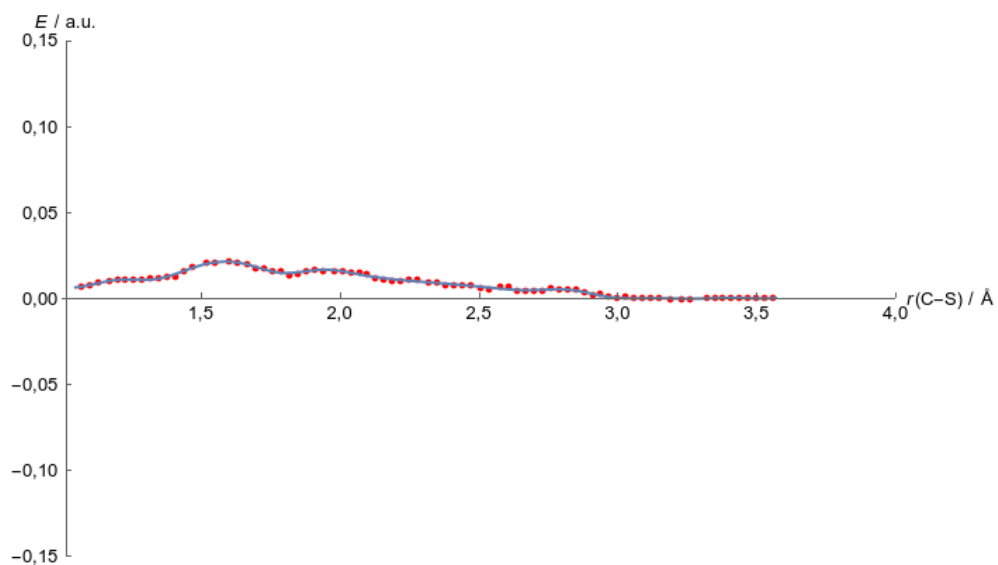
Slika D29. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $3^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



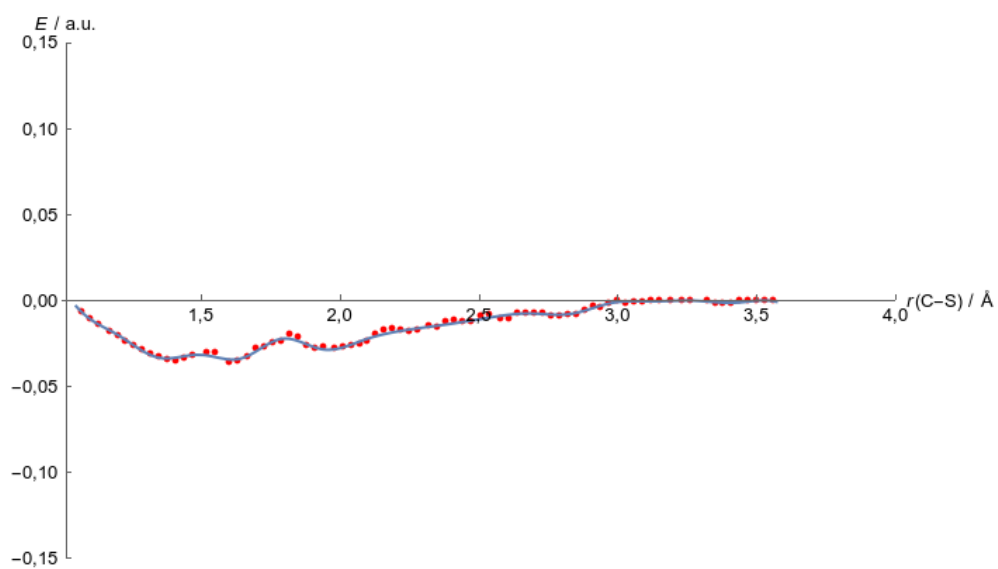
Slika D30. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $3^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



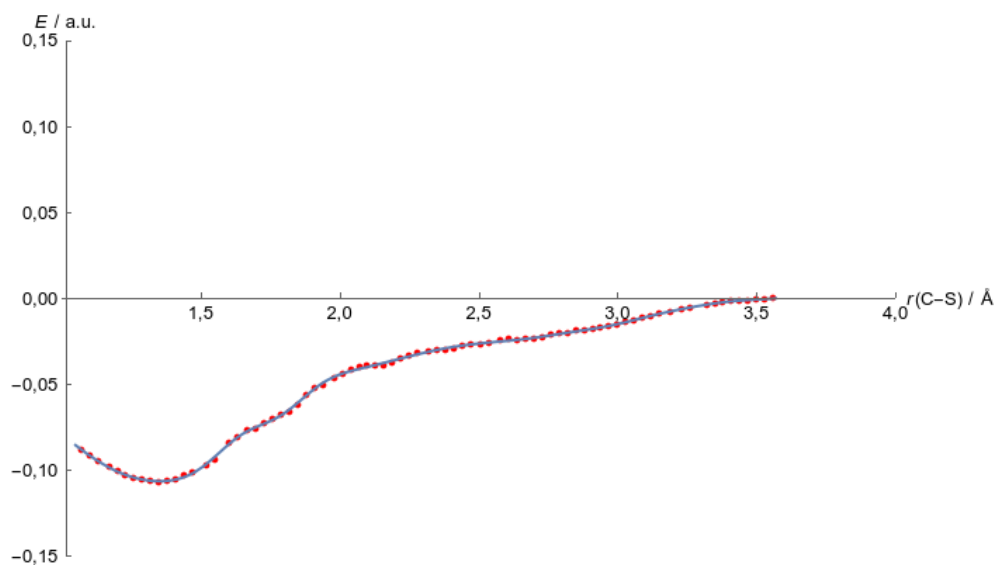
Slika D31. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $4^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



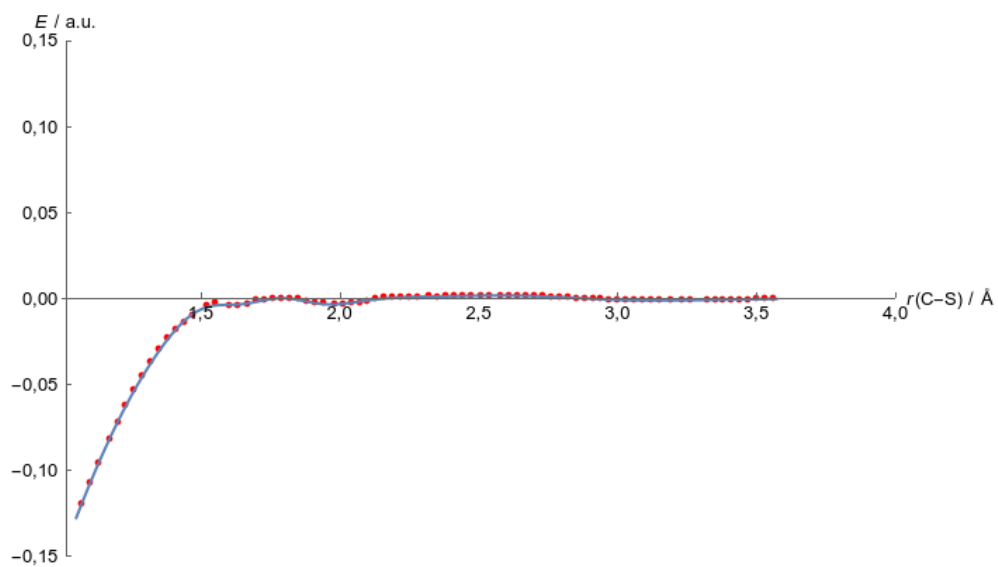
Slika D32. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $4^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



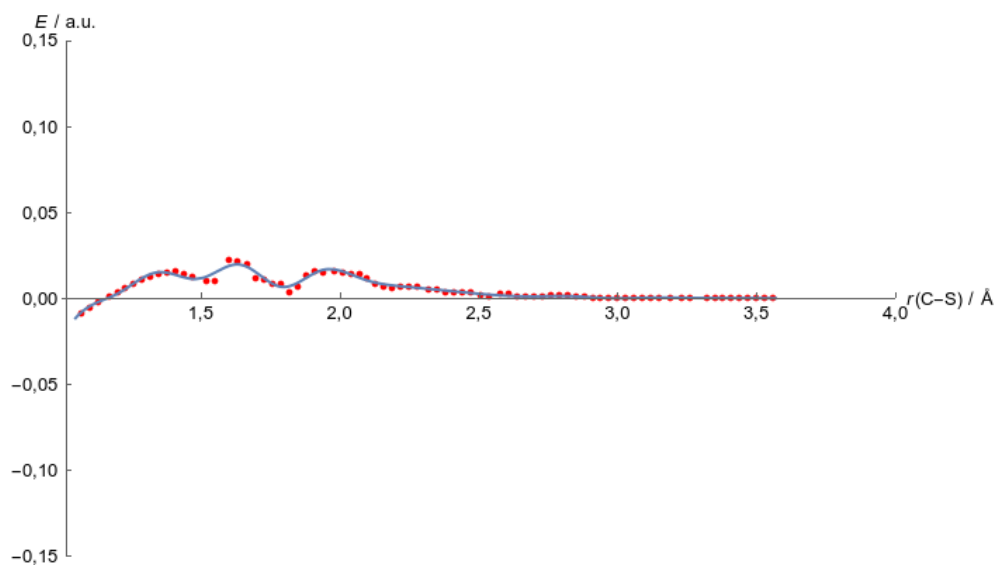
Slika D33. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



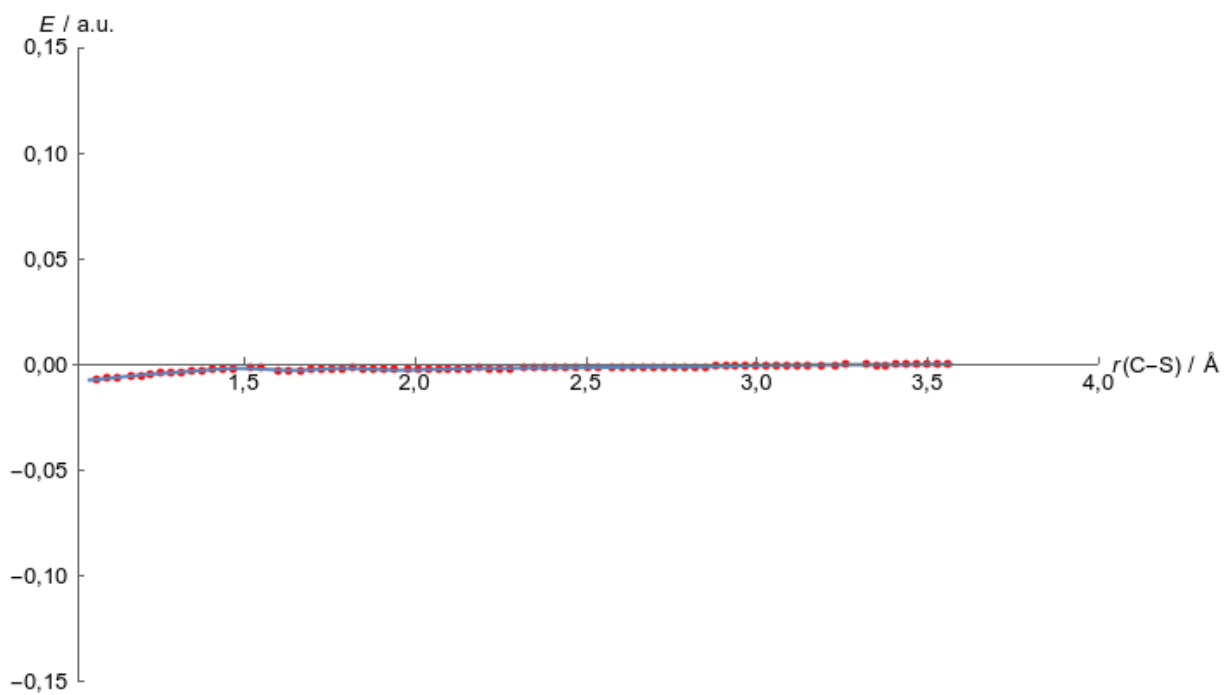
Slika D34. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



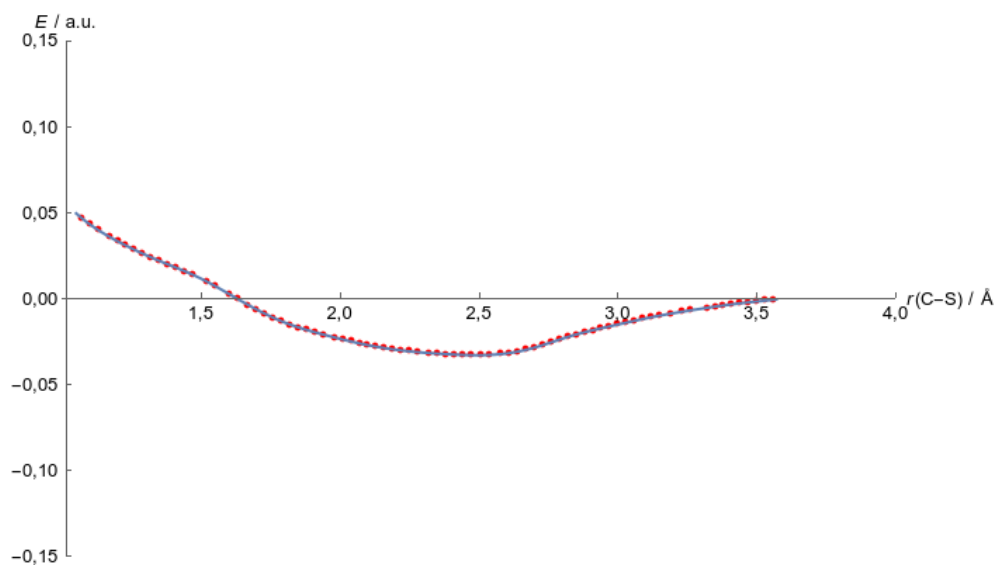
Slika D35. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $2^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



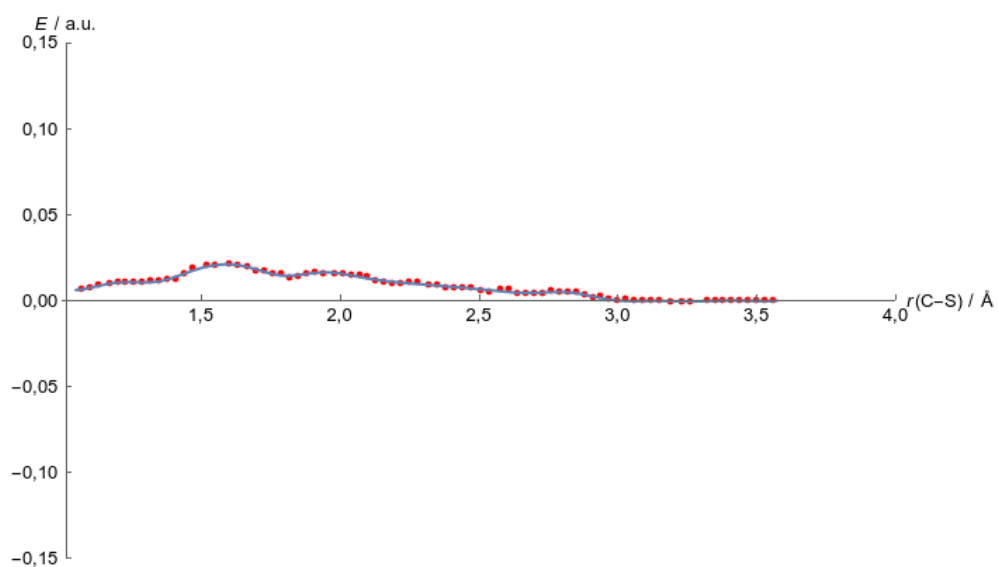
Slika D36. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $2^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



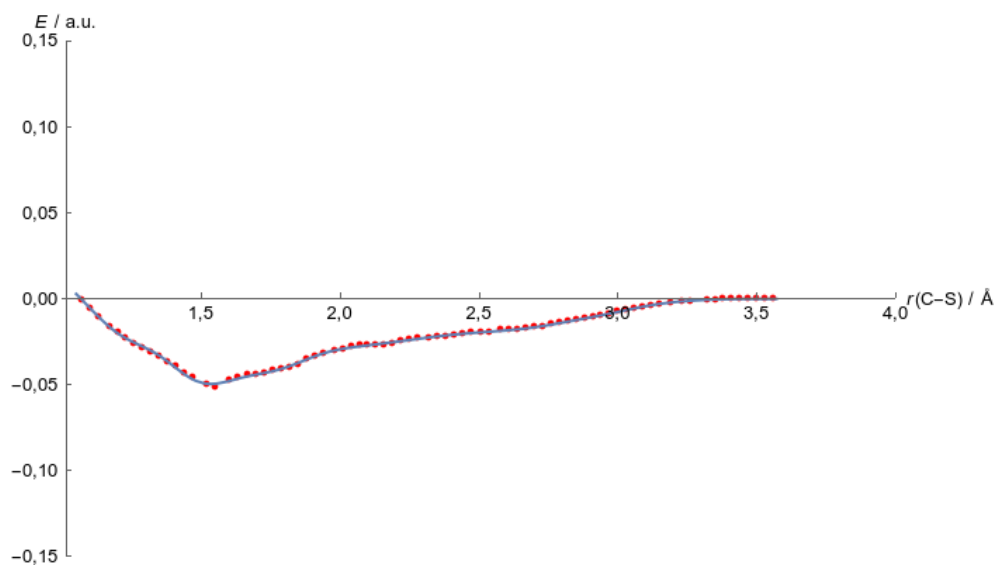
Slika D37. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $3^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



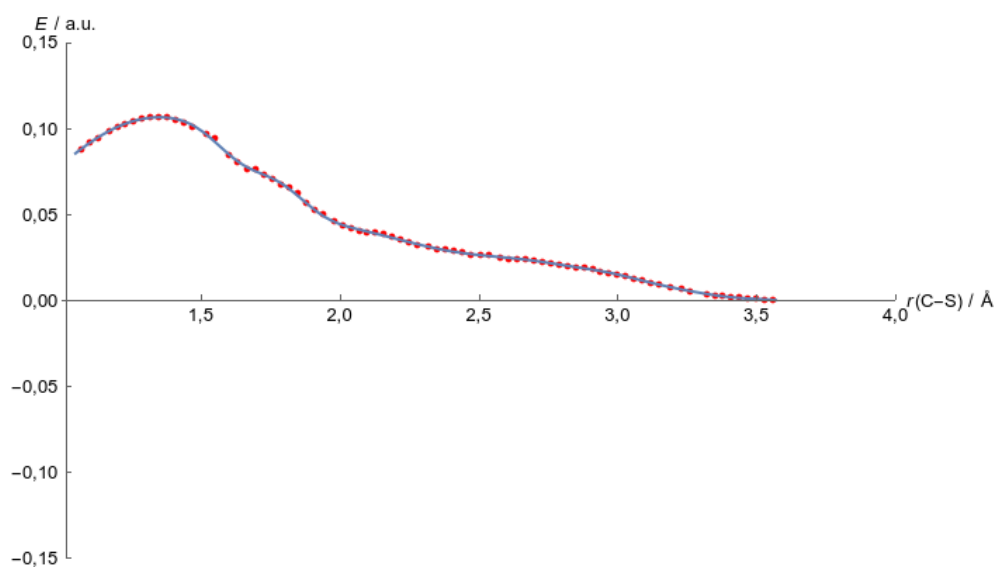
Slika D38. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $3^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



Slika D39. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $4^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.

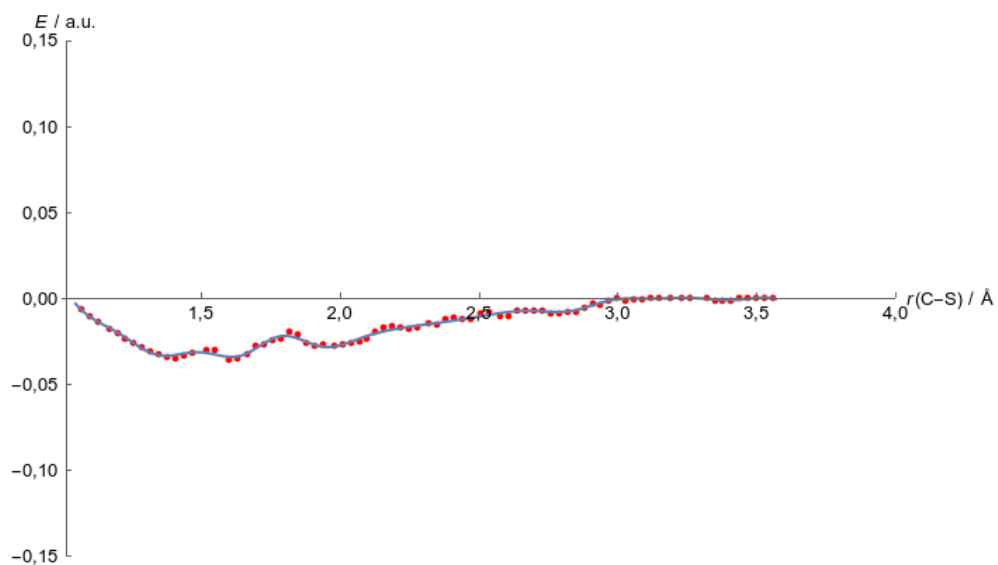


Slika D40. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $4^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.

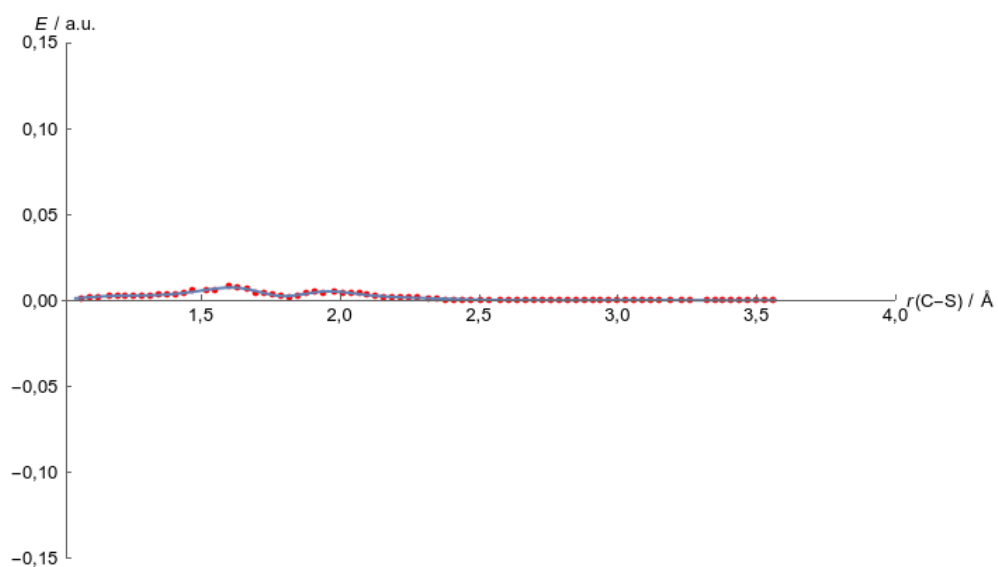


Slika D41. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.

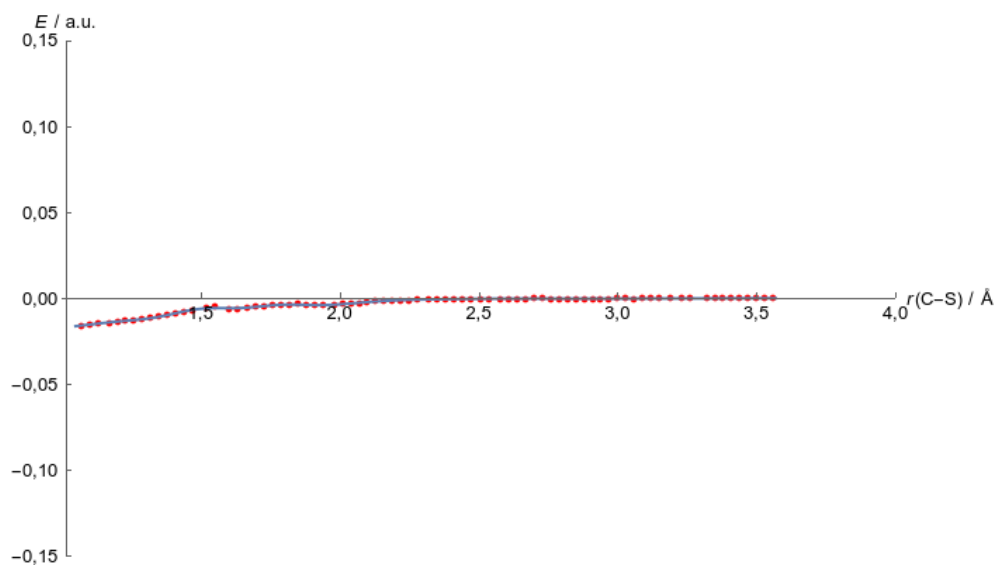




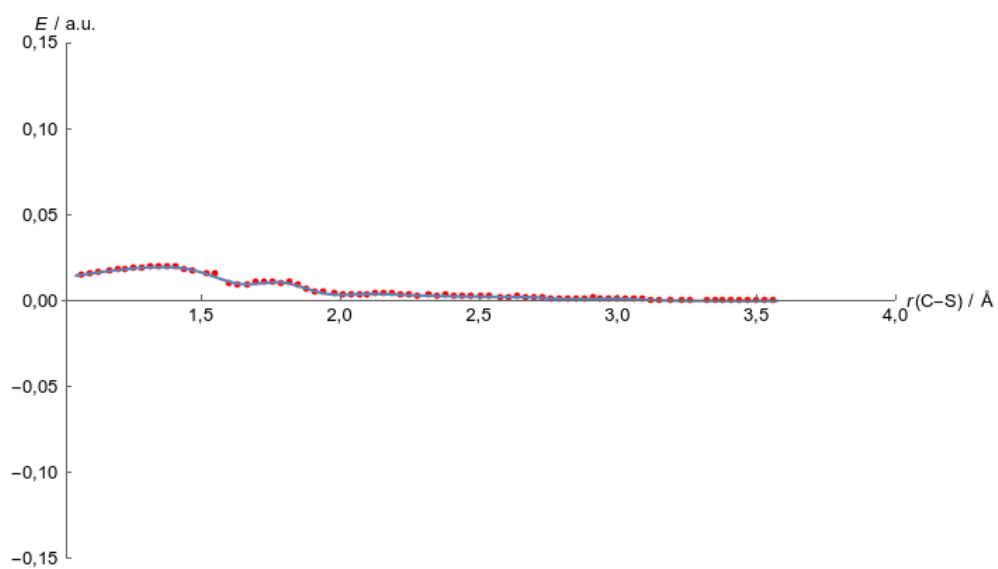
Slika D42. Element sprege između dijabatskih stanja  $1^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



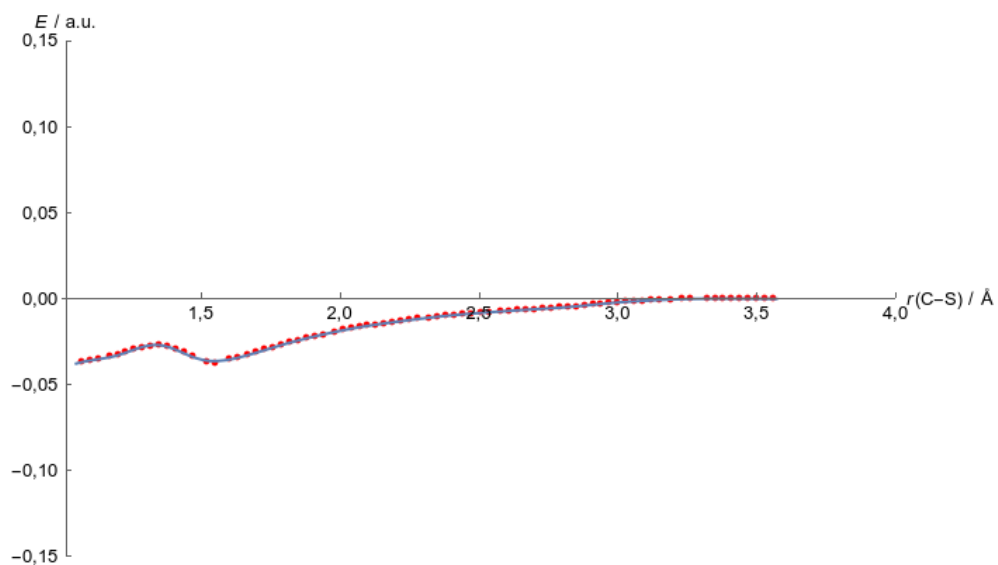
Slika D43. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Pi$  i  $3^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



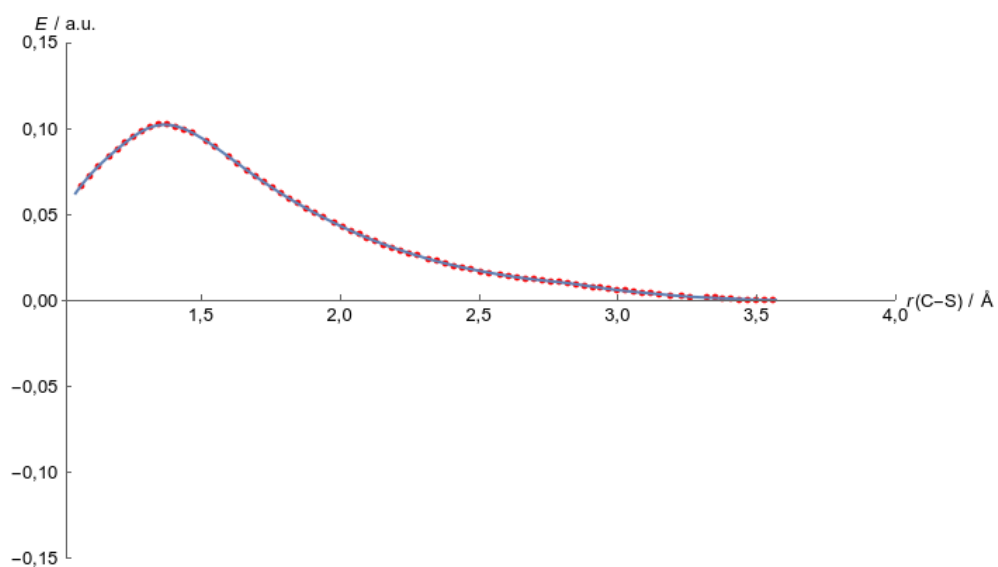
Slika D44. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Pi$  i  $3^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



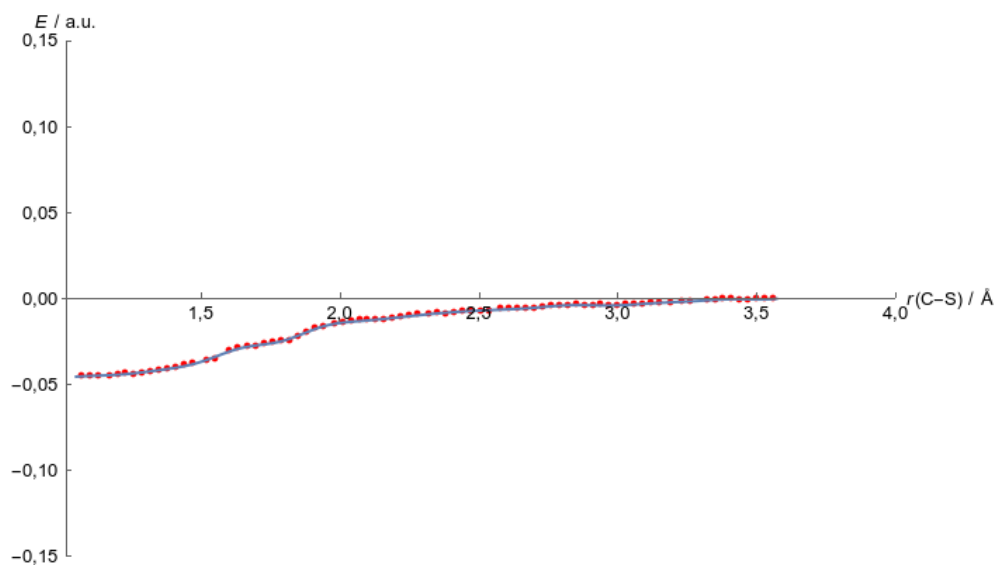
Slika D45. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Pi$  i  $4^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



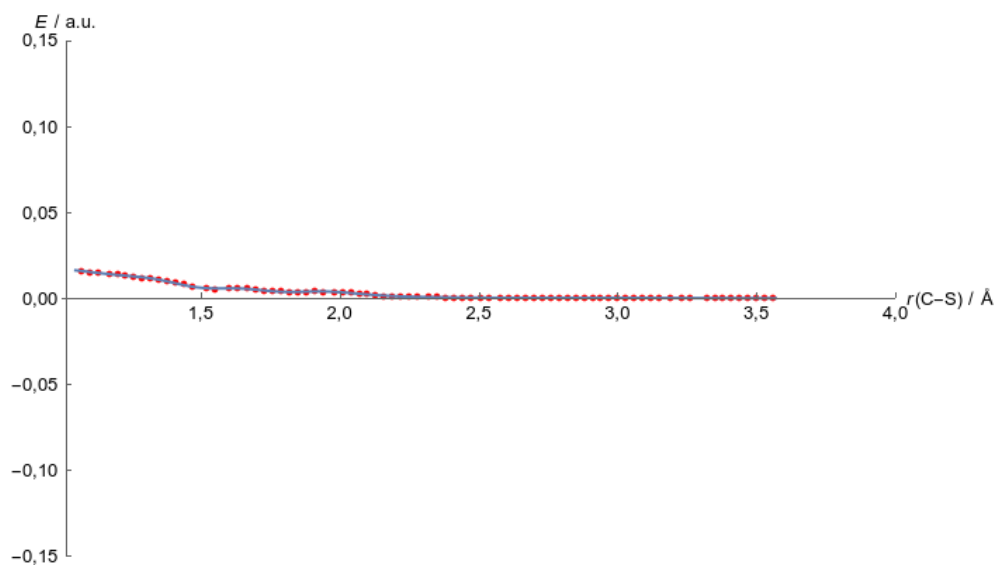
Slika D46. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Pi$  i  $4^1\Pi$  uz regresijsku krivulju.



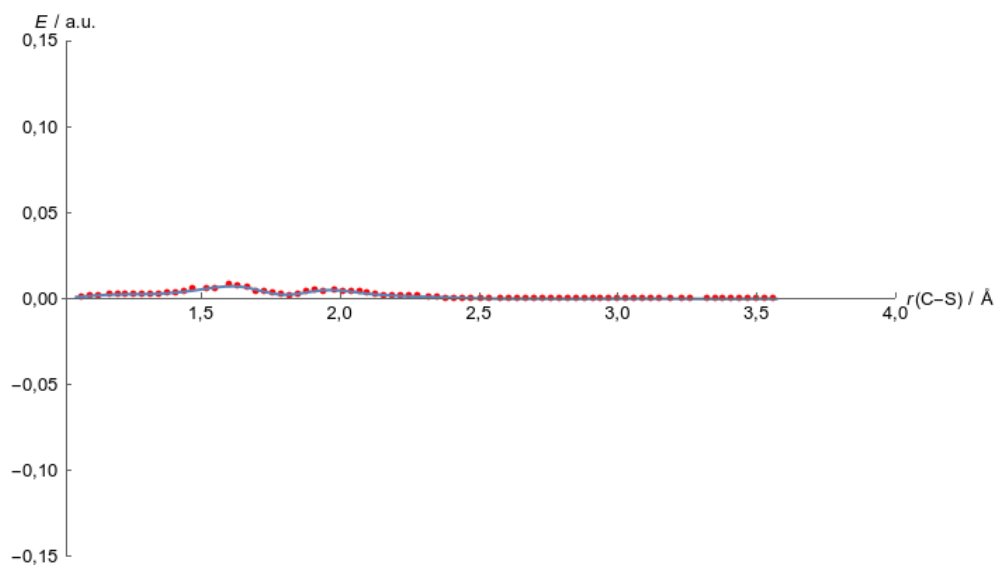
Slika D47. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



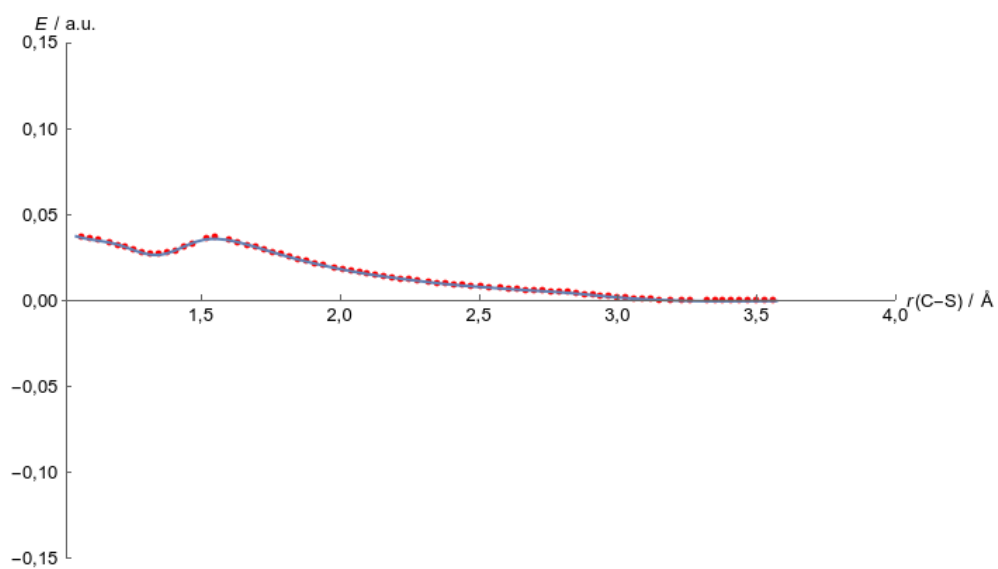
Slika D48. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



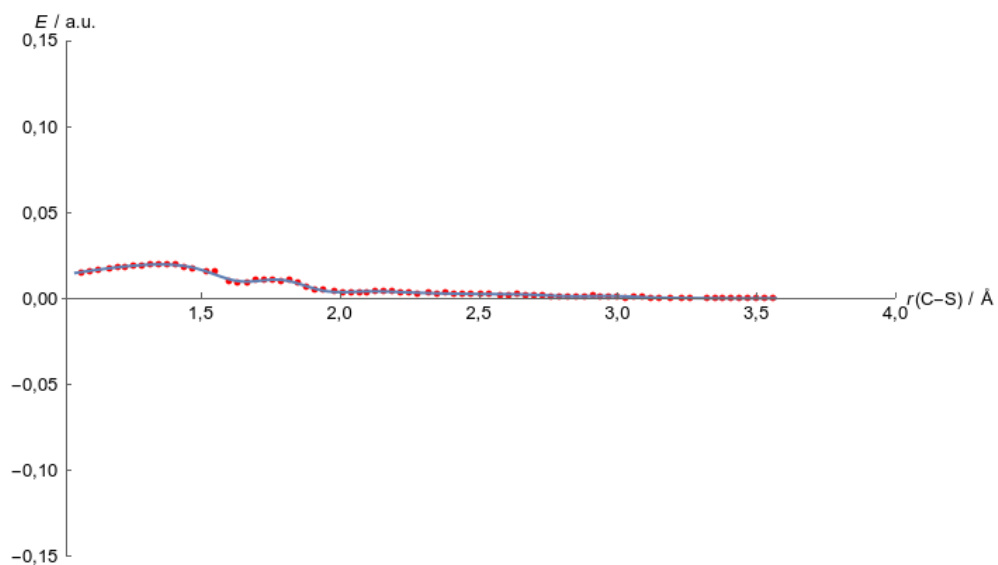
Slika D49. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Pi$  i  $3^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



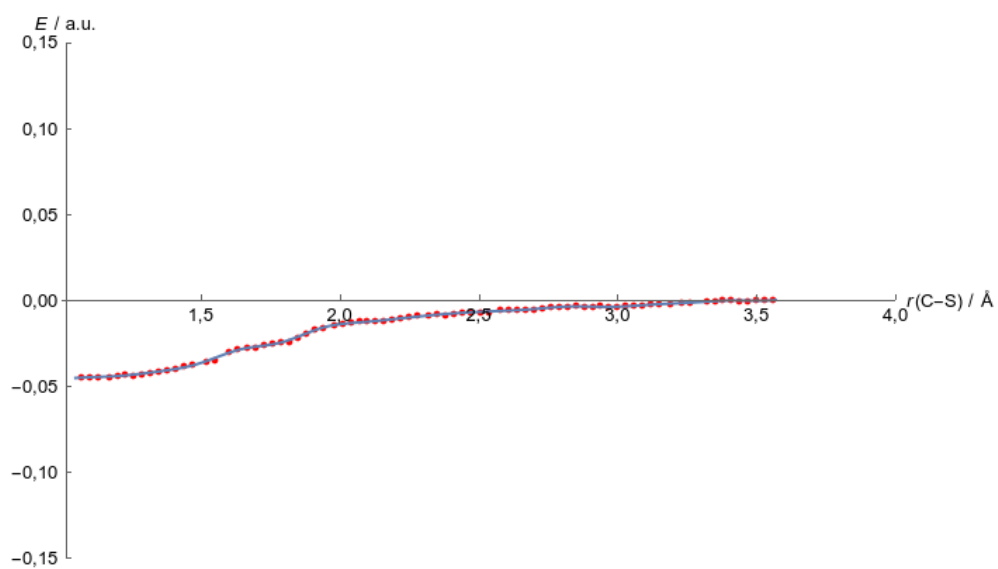
Slika D50. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Pi$  i  $3^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



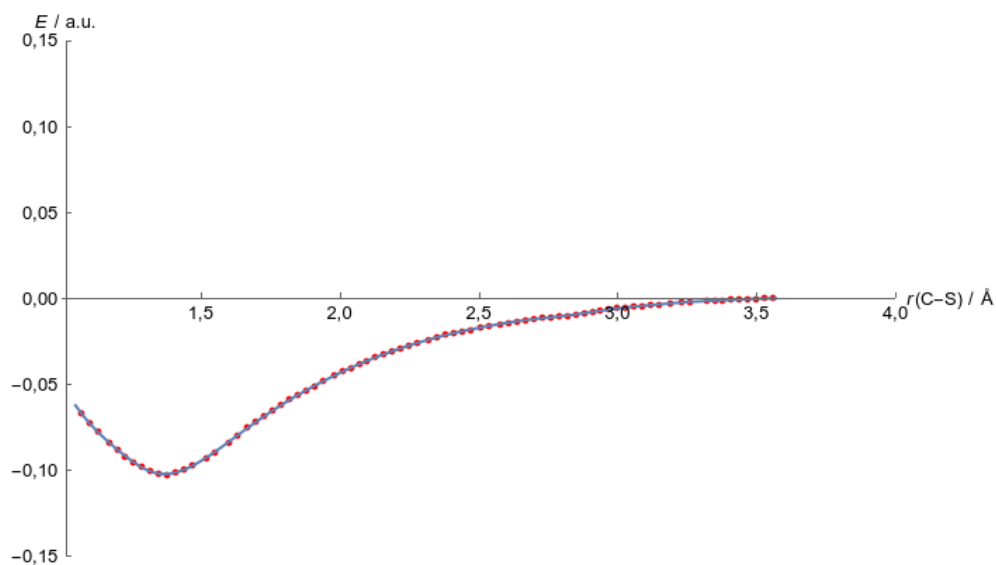
Slika D51. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Pi$  i  $4^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



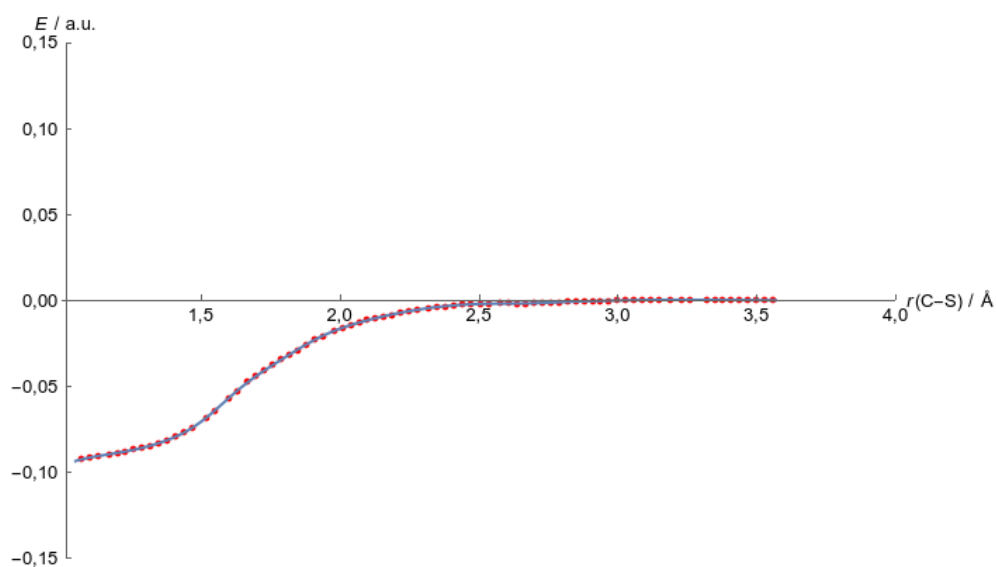
Slika D52. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^1\Pi$  i  $4^1\Pi$  uz regresijsku krivulju.



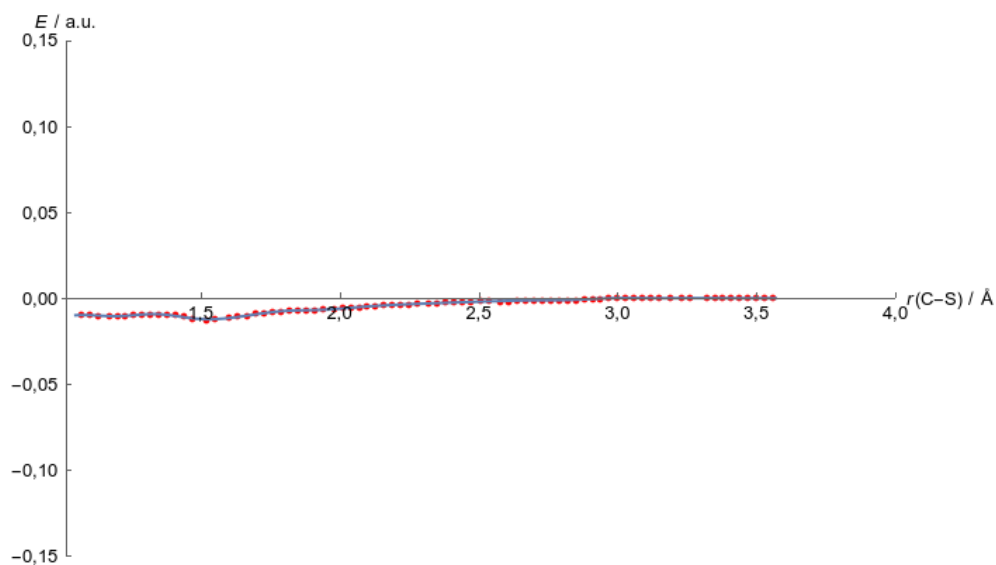
Slika D53. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^1\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



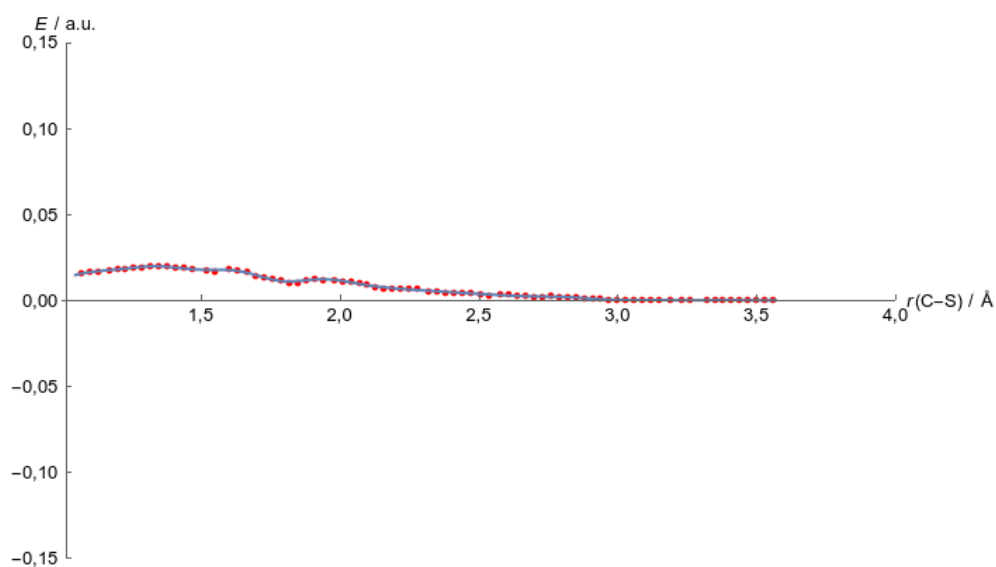
Slika D54. Element sprege između dijabatskih stanja  $2^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



Slika D55. Element sprege između dijabatskih stanja  $3^2\Pi$  i  $4^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.

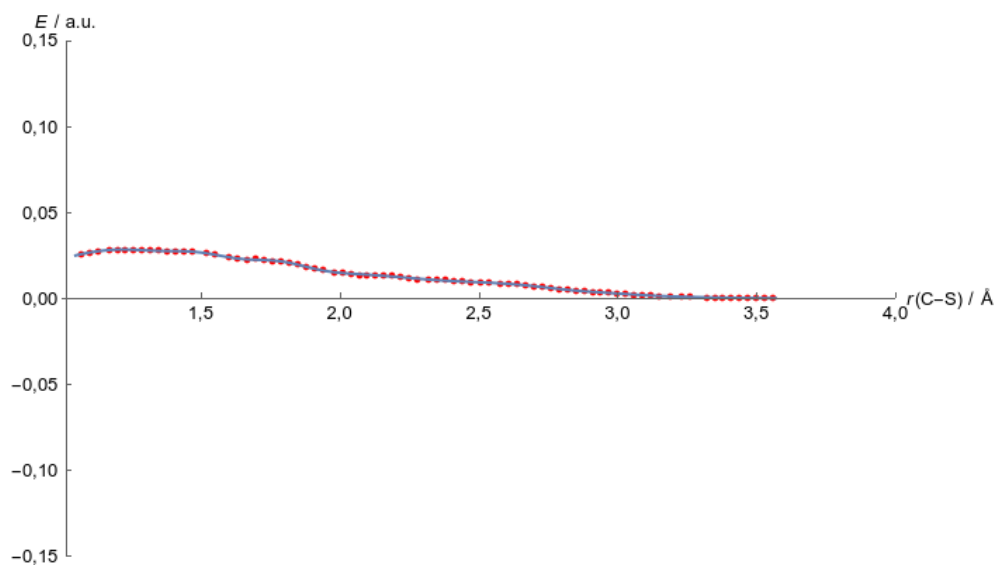


Slika D56. Element sprege između dijabatskih stanja  $3^2\Pi$  i  $4^{12}\Pi$  uz regresijsku krivulju.

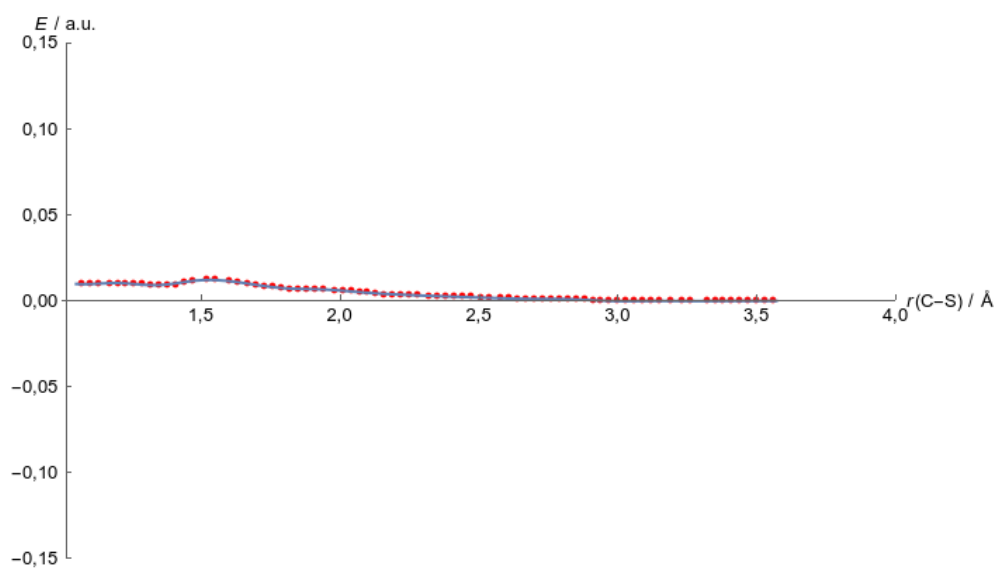


Slika D57. Element sprege između dijabatskih stanja  $3^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.

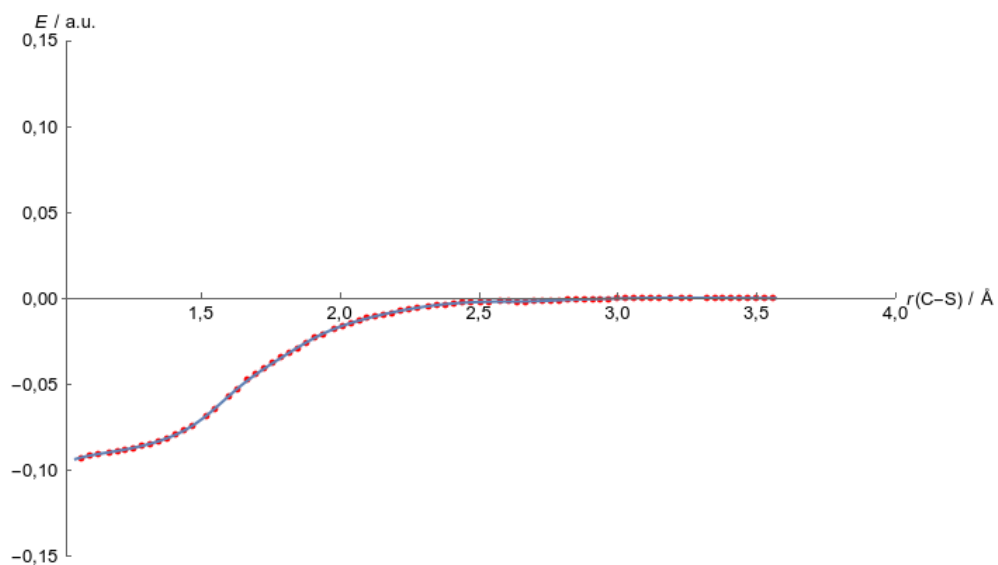




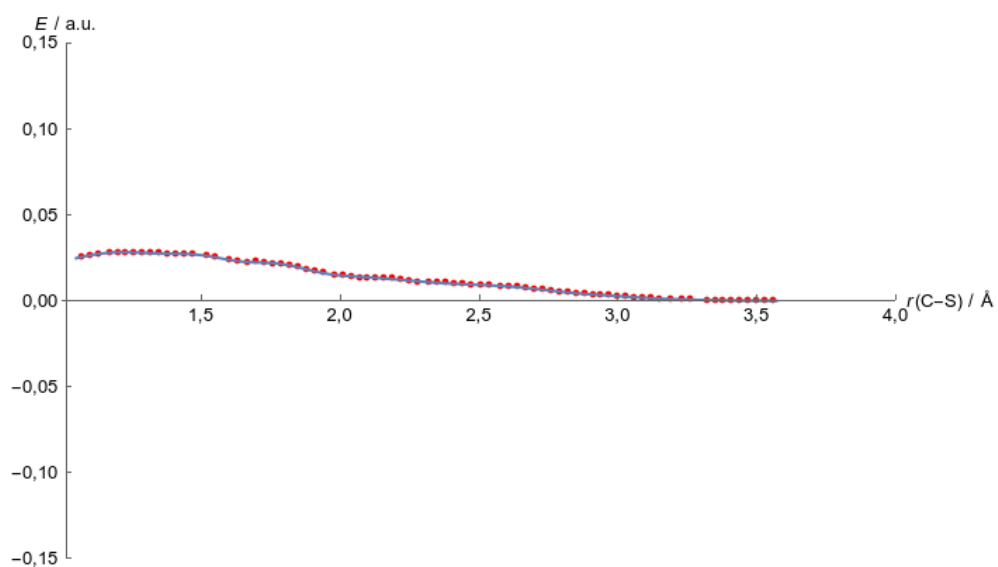
Slika D58. Element sprege između dijabatskih stanja  $3^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



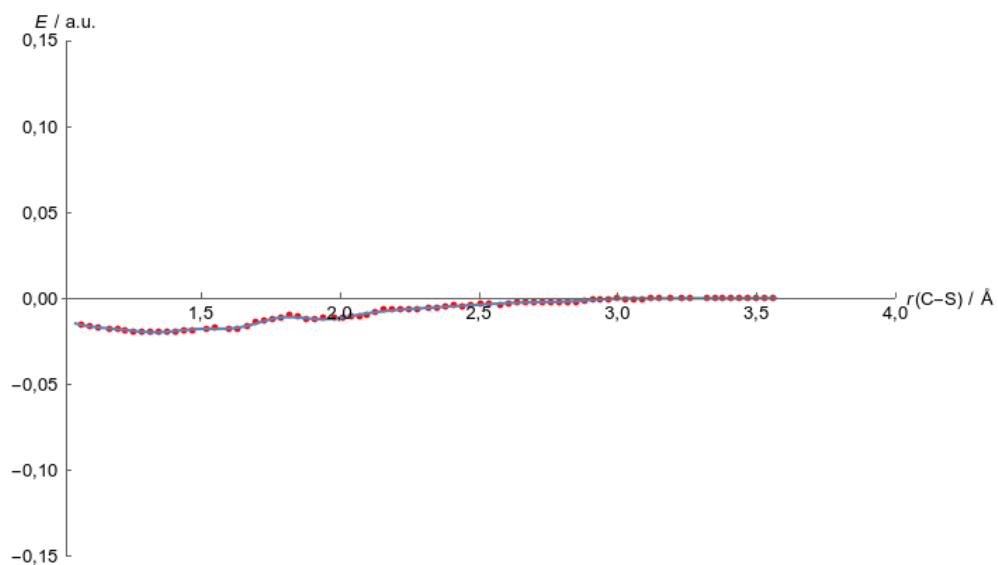
Slika D59. Element sprege između dijabatskih stanja  $3^2\Pi$  i  $4^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



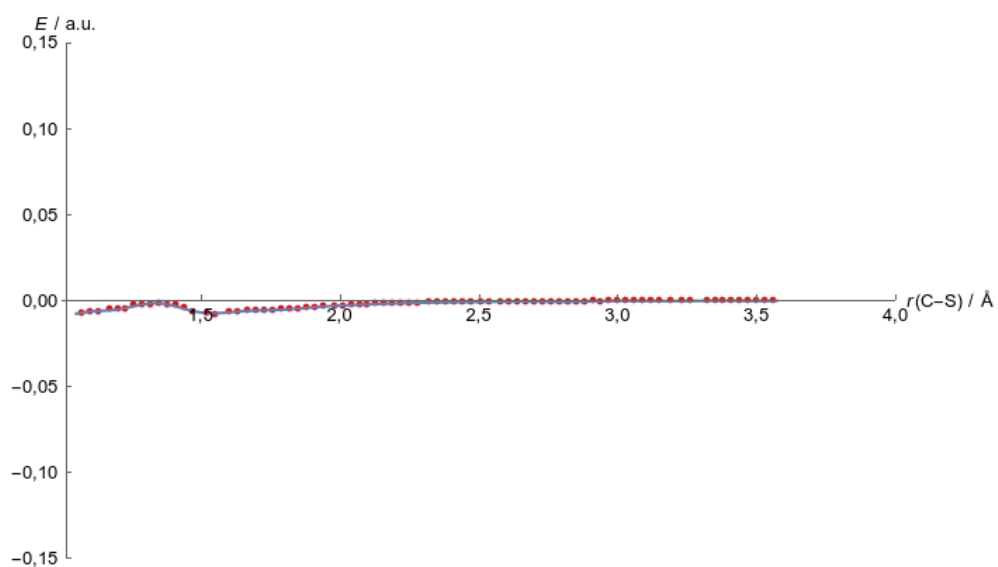
Slika D60. Element sprege između dijabatskih stanja  $3^1\Pi$  i  $4^1\Pi$  uz regresijsku krivulju.



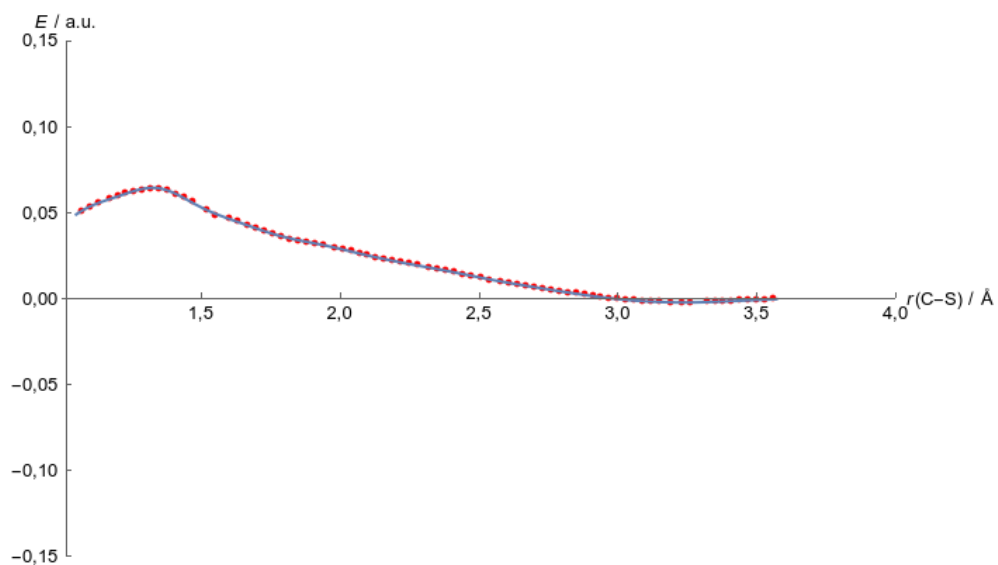
Slika D61. Element sprege između dijabatskih stanja  $3^1\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



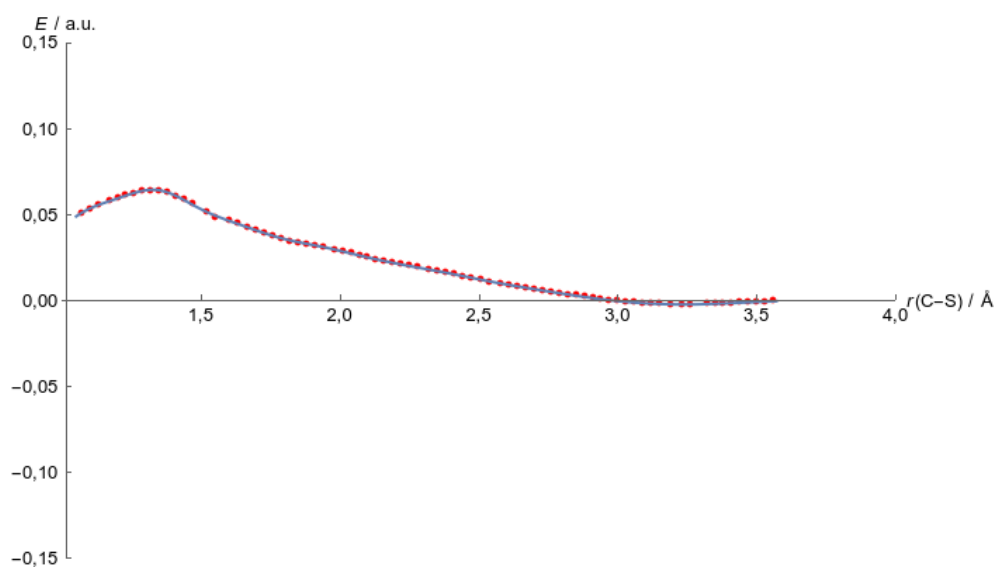
Slika D62. Element sprege između dijabatskih stanja  $3^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



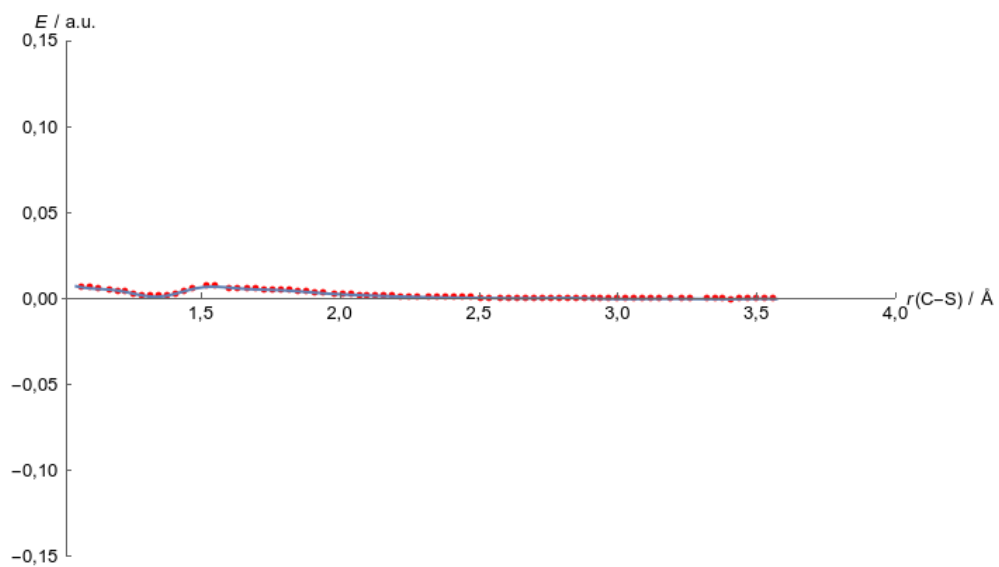
Slika D63. Element sprege između dijabatskih stanja  $4^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



Slika D64. Element sprege između dijabatskih stanja  $4^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



Slika D65. Element sprege između dijabatskih stanja  $4^1\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.



Slika D66. Element sprege između dijabatskih stanja  $4^2\Pi$  i  $5^2\Pi$  uz regresijsku krivulju.

Tablica D2. Energije vezanih vibracijskih stanja kationa  $CS^+$  pridružene pripadajućim dijabatskim  $^2\Pi$  plohama potencijalne energije.

$\nu$	$E / \text{cm}^{-1}$				
	$1^2\Pi$ i $1'^2\Pi$	$2^2\Pi$ i $2'^2\Pi$	$3^2\Pi$ i $3'^2\Pi$	$4^2\Pi$ i $4'^2\Pi$	$5^2\Pi$ i $5'^2\Pi$
0	207,85	242,66	345,14	216,74	298,61
1	594,15	720,40	1029,71	657,44	908,74
2	969,58	1182,54	1702,05	1118,79	1558,64
3	1333,66	1633,28	2352,85	1594,04	2242,92
4	1677,45	2080,04	2978,51	2073,11	2945,84
5	1981,67	2526,28	3579,75	2551,25	3656,19
6	2224,94	2972,02	4158,76	3026,94	4366,84
7	2438,19	3416,85	4716,48	3500,00	5073,26
8	2646,55	3860,41	5253,61	3970,88	5771,79
9	2859,00	4303,16	5770,33	4439,62	6460,83
10	3076,09	4745,22	6266,78	4905,98	7139,08
11	3292,30	5186,69	6742,96	5369,74	7806,17
12	3506,74	5626,89	7198,74	5830,68	8463,37
13	3723,33	6064,76	7633,67	6288,69	9113,05
14	3943,18	6498,91	8047,05	6743,52	9757,31
15	4161,83	6928,16	8437,24	7194,84	10397,50
16	4374,14	7351,76	8588,65	7642,34	11034,11
17	4579,38	7769,32	8709,69	8085,60	11666,90
18	4778,45	8180,86	8791,83	8524,18	12294,99
19	4968,65	8586,45	8800,06	8957,55	12917,76
20	5149,92	8986,23	8855,63	9385,09	13534,79
21	5321,56	9380,58	8897,20	9805,97	14145,83
22	5483,03	9769,73	8924,02	10219,12	14751,09
23	5633,96	10153,60	8939,74	10622,99	15351,18
24	5774,22	10531,69	-	11015,48	15946,65
25	5903,41	10903,17	-	11393,81	16537,84
26	6021,76	11267,54	-	11754,01	17124,99
27	6129,15	11625,31	-	12088,22	17708,08
28	6225,66	11977,91	-	12360,98	18286,85
29	6311,61	12326,43	-	12468,17	18860,89
30	6387,29	12670,14	-	12536,75	19429,92
31	6453,04	13006,56	-	12577,53	19993,66
32	6509,31	13333,63	-	12600,62	20551,93
33	6556,63	13651,29	-	-	21104,73
34	6595,62	13959,73	-	-	21652,20
35	6626,93	14257,76	-	-	22194,49
36	6651,29	14545,15	-	-	22731,63
37	6669,59	14821,87	-	-	23263,65
38	-	15087,21	-	-	23790,39
39	-	15341,38	-	-	24311,57
40	-	15583,84	-	-	24826,78
41	-	15814,75	-	-	25335,64
42	-	16033,81	-	-	25837,80
43	-	16241,08	-	-	26332,89

44	-	16436,55	-	-	26820,69
45	-	16620,15	-	-	27301,05
46	-	16792,04	-	-	27773,80
47	-	16952,31	-	-	28238,77
48	-	17101,04	-	-	28695,87
49	-	17238,45	-	-	29145,04
50	-	17364,76	-	-	29586,20
51	-	17480,21	-	-	30019,15
52	-	17585,06	-	-	30443,39
53	-	17679,66	-	-	30857,94
54	-	17764,35	-	-	31261,50
55	-	17839,55	-	-	31652,92
56	-	17905,67	-	-	32031,97
57	-	17963,16	-	-	32399,14
58	-	18012,54	-	-	32754,50
59	-	18054,32	-	-	33097,46
60	-	18089,05	-	-	33427,95
61	-	18117,33	-	-	33746,04
62	-	-	-	-	34051,39
63	-	-	-	-	34344,14
64	-	-	-	-	34624,08
65	-	-	-	-	34891,32
66	-	-	-	-	35145,75
67	-	-	-	-	35387,49
68	-	-	-	-	35616,54
69	-	-	-	-	35833,01
70	-	-	-	-	36037,00
71	-	-	-	-	36228,64
72	-	-	-	-	36408,09
73	-	-	-	-	36575,55
74	-	-	-	-	36731,23
75	-	-	-	-	36875,36
76	-	-	-	-	37008,22
77	-	-	-	-	37130,10
78	-	-	-	-	37241,32
79	-	-	-	-	37342,23
80	-	-	-	-	37433,20
81	-	-	-	-	37514,62
82	-	-	-	-	37586,93
83	-	-	-	-	37650,56
84	-	-	-	-	37705,99
85	-	-	-	-	37753,70
86	-	-	-	-	37794,22
87	-	-	-	-	37828,07

## § 10. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Mihael Eraković

Datum rođenja: 18. svibnja 1995.

Mjesto rođenja: Rijeka

### Obrazovanje

2002.–2010. Osnovna škola Škurinje, Rijeka

2010.–2014. Srednja škola Gimnazija Andrije Mohorovičića, Rijeka

2014.–2017. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet  
Zagreb, Sveučilište u Zagrebu

### Nagrade i priznanja

2013. Brončana medalja na 45. Međunarodnoj kemijskoj olimpijadi

2014. Brončana medalja na 46. Međunarodnoj kemijskoj olimpijadi

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015. 7. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2016. 8. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2017. 9. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2018. 10. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. M. Eraković; T. Lež; V. Stilinović; V. Nemeč; F. Topić; K. Rissanen; D. Cinčić, *Competition between halogen bond donors in the solid state*, The Twenty-fourth Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Bol, 2016, Book of Abstracts str. 64-64.

2. M. Eraković; T. Lež; V. Stilinović; V. Nemeč; F. Topić; K. Rissanen; D. Cinčić, *Kompeticija donora halogenske veze u čvrstom stanju*, 3. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2016, Knjiga sažetaka str. 34-34.



3. M. Eraković; T. Lež; I. Porupski; V. Nemeč; V. Stilinović; D. Cinčić, *N-bromftalimid kao donor halogenske veze*, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2016, Knjiga sažetaka str. 77-77.

4. M. Eraković; V. Stilinović; D. Cinčić, *N-bromocamphorimide as a chiral halogen bond donor*, Solid-State Science & Research, Zagreb, 2017, Knjiga sažetaka str. 97-97.

5. M. Eraković; V. Stilinović; D. Cinčić, *Modelling the position of halogen atoms in the crystals containing halonium ions*, Slovenian- Croatian Crystallographic Meeting, Ljubljana, 2017, Book of Abstracts str. 57-57.

## Publikacije

1. M. Eraković; V. Nemeč; T. Lež; I. Porupski; V. Stilinović; D. Cinčić, *Crystal Growth & Design* **18** (2018) 1182-1190.